técnicas de análise de superfícies

organizadores

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

Pedro Augusto de Paula Nascente

EDITORA UFRJ

técnicas de análise de superfícies

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Reitora Denise Pires de Carvalho

Vice-reitor Carlos Frederico Leão Rocha

Coordenadora do Fórum de Ciência e Cultura Tatiana Roque

Editora Universidade Federal do Rio de Janeiro

Diretor Marcelo Jacques de Moraes

Diretora adjunta Fernanda Ribeiro

Conselho editorial Marcelo Jacques de Moraes (presidente)
Cristiane Henriques Costa
David Man Wai Zee
Flávio dos Santos Gomes
João Camillo Barros de Oliveira Penna
Tania Cristina Rivera

TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES

organizadores
Maria Luiza Rocco Duarte Pereira
Pedro Augusto de Paula Nascente

© 2022 Maria Luiza Rocco Duarte Pereira e Pedro Augusto de Paula Nascente

Ficha catalográfica elaborada por Maria Luiza Cavalcanti Jardim (CRB7-1878)

T255 Técnicas de análise de superfícies / organizadores Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, Pedro Augusto de Paula Nascente. – Rio de Janeiro : Editora UFRJ, 2022.
240 p. ; 23 cm.

Inclui bibliografia.

ISBN: 978-85-7108-482-7

1. Superfícies de materiais. 2. Superfícies (Física). 3. Espectroscopia. I. Pereira, Maria Luiza Rocco Duarte. II. Nascente, Pedro Augusto de Paula.

CDD: 530.417

Coordenação editorial
Thiago de Morais Lins
Maíra Alves

Preparação de originais
Sonja Cavalcanti

Revisão
Vânia Garcia
Patrícia Vieira

Capa
Louise Xavier Dantas

Projeto gráfico e diagramação
Thiago de Morais Lins

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
FÓRUM DE CIÊNCIA E CULTURA

EDITORA UFRJ
Av. Pasteur, 250, Urca
Rio de Janeiro, RJ – CEP 22290-902
Tel./Fax: (21) 3938-5484 e 3938-5487

www.editora.ufrj.br

LIVRARIA EDITORA UFRJ
Rua Lauro Müller, 1A, Botafogo
Rio de Janeiro, RJ – CEP 22290-160
Tel.: (21) 3938-0624

www.facebook.com/editora.ufrj

Apoio: Fundação Universitária José Bonifácio

SUMÁRIO

Lista de figuras 7

Lista de tabelas 17

Prefácio

1. Tecnologia de vácuo 21
Marcelo Juni Ferreira e Pedro Augusto de Paula Nascente

2. Espectroscopias de fotoelétrons e de elétrons Auger 29
Pedro Augusto de Paula Nascente

3. Espectroscopia de fotoelétrons (UPS) 47
Roberto Paniago

4. Espectroscopia de absorção de raios X 67
Maria do Carmo Martins Alves, Fabiano Bernardi e Jonder Morais

5. Dessorção de íons estimulada por elétrons e fótons 91
Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

6. Difração de fotoelétrons 117
Abner de Siervo e Luis Henrique de Lima

7. Determinação estrutural de superfícies via difração de elétrons de baixa energia 165
Vagner E. de Carvalho, Mário L. V. Alvarenga, Edmar A. Soares e Caio M. C. de Castilho

8. Microscopia de força atômica aplicada ao estudo de materiais 209
Renata Antoun Simão e Monica Luiz Vicente Julio da Silva

Sobre os autores 237

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Caminho livre médio dos elétrons em função da sua energia cinética. Reimpresso de Seah; Dench, 1979. Permissão de John Wiley and Sons.	31
Figura 2.2	Diagrama dos níveis de energia envolvidos em XPS. Elaborada pelo autor.	32
Figura 2.3	Espectro exploratório da prata. Elaborada pelo autor.	34
Figura 2.4	Espectros Au 4f para a série de ligas Au_xPd_{1-x}. Reimpresso com permissão de Nascente *et al.*, 1991. Copyright © 1991 by American Physical Society.	39
Figura 2.5	Espectros Auger (a) Pd MVV e (b) LMM para Pd, Pd_3Ag_7 e Pd_5Au_5. Reimpresso com permissão de Kleiman *et al.*, 1992. Copyright © 1992 by American Physical Society.	39
Figura 2.6	Espectros Ti 2p para (a) $Ce_{0,45}Ti_{0,465}O_{1,91}Cu_{0,09}$; (b) $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$; (c) $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$; (d) $Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}$; e (e) TiO_2. Reimpresso com permissão de Francisco *et al.*, 2001. Copyright © 2001 by American Chemical Society.	40
Figura 2.7	Espectros Pt 4f para os eletrodos de Pt-SnO_2/Ti tratados a diferentes temperaturas: (a) 200 °C, (b) 300 °C e (c) 400 °C. Reimpresso de Electrochimica Acta, v. 49, n. 22-23, de Villullas *et al.*, 2004. Copyright © 2004 com permissão da Elsevier.	41
Figura 3.1	(a) Esquema de fotoemissão nos regimes de raios X (XPS) e luz ultravioleta (UPS); (b) representação do processo de fotoexcitação em um esquema de banda eletrônica $E(\vec{k})$ e espectro de intensidade×energia. Elaborada pelo autor.	47
Figura 3.2	(a) Representação esquemática de um experimento com resolução angular (ARUPS). ε_p, ε_s representam os componentes do vetor campo elétrico para luz polarizada *s* e *p*; θ_p e ϕ_p representam as direções de incidência do fóton e de emissão dos elétrons, respectivamente; (b) montagem experimental de um experimento ARUPS, contendo fonte de luz ultravioleta, amostra e analisador de elétrons. Elaborada pelo autor.	49
Figura 3.3	Transição ótica representada no esquema de zona reduzida ($\vec{k}_f = \vec{k}_i$) e da zona estendida ($\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$). Na absorção de um fóton ($\hbar\omega$) no cristal, o elétron é excitado a partir do estado inicial $\|i, k_i\rangle$ para o estado final $\|i, k_f\rangle$. Elaborada pelo autor.	51
Figura 3.4	Refração do elétron no potencial de superfície. Elaborada pelo autor.	52
Figura 3.5	Esquerda: Para uma energia do fóton $\eta\nu$, elétrons são excitados a partir de uma banda ocupada para uma banda desocupada. Direita: a largura de linha medida no espectro UPS (Γ_{medido}) dependerá do tempo de vida do buraco ($\tau_h = \hbar/\Gamma_h$) e do elétron no estado final ($\tau_e = \hbar/\Gamma_e$), conforme a equação (3.23). Elaborada pelo autor.	55
Figura 3.6	(a) Espectro de Au(111) para T = 41 K e T = 300 K; (b) distribuição (Canto) de Fermi em espectros de Cu(111) para T = 51, 322 e 692 K. Elaborada pelo autor.	56

Figura 3.7 Ilustração de uma lâmpada de descarga em gás para UPS. O gás de descarga (p. ex., He, $h\nu = 21.2$ eV) é admitido através do catodo e vários estágios de bombeamento diminuem a pressão ao longo do capilar que vai até o interior da câmara de UHV. Elaborada pelo autor. 57

Figura 3.8 Espectros de Be(0001) com diferentes energias de fóton utilizando radiação síncrotron. Reimpresso com permissão de Jensen *et al.*, 1984. Copyright © 1984 by American Physical Society. 57

Figura 3.9 Espectros ARUPS de Ag(111), medidos com energia do fóton hν = 21.2 eV, para ângulo de emissão entre $\theta = 0°$ e $\theta = 65°$ na direção ΓLUX da zona de Brillouin, revelando a dispersão dos estados da banda de valência. Em destaque a banda 4. Elaborada pelo autor. 58

Figura 3.10 Estrutura de bandas obtida para Bi(110). Os dados experimentais são o logaritmo da intensidade de fotoemissão ao longo de várias linhas de simetria da zona de Brillouin de superfície. A escala de cinza é definida de tal forma que preto significa baixa intensidade, e branco indica alta intensidade. As estruturas A, B, C, D e E são os estados eletrônicos de superfície. Reimpresso de Agergaard *et al.*, 2001. Copyright © 2001 IOP Publishing & Deutsche PhysikalischeGesellschaft. CC BY-NC-SA. 59

Figura 3.11 ARUPS com resolução angular em Au(111), revelando a dispersão do estado de superfície do tipo Shockley bem próximo à energia de Fermi. Reimpresso com permissão de Kevan; Gaylord, 1987. Copyright © 1987 by American Physical Society. 60

Figura 3.12 (a) Espectros ARUPS de $Cu_3Au(100)$ do estado Tamm (S_1) medidos com radiação NeI (16.8 eV), He I (21.2 eV), He II (40.8 eV) no ponto $\overline{M}$ da zona de Brillouin; (b) espectros com resolução angular ($\hbar\omega = 21.2$ eV) em $Cu_3Au(100)$ ao longo da direção (100) (ΓXWK); (c) dispersão $E_i(k_{\parallel})$ das bandas de superfície S_1 e S_2. Elaborada pelo autor. 61

Figura 3.13 Efeito da adsorção de uma camada atômica de gases nobres (Xe, Kr, Ar) na energia do estado de superfície tipo Shockley em Cu(111). Elaborada pelo autor. 61

Figura 3.14 (a) Fotoemissão (ARUPS) de Ni(100) limpo e com adsorção (3 L) de CO em emissão normal e 30° fora da normal. Reimpresso com permissão de Smith; Anderson; Lapeyre, 1976. Copyright © 1976 by American Physical Society. (b) Dispersão dos picos induzidos pela adsorção de CO sobre Cu(111) em duas direções da superfície de cobre. Os dados foram acumulados com duas energias de fóton ($h\nu = 40$ e 50 eV). Reimpresso com permissão de Freund *et al.*, 1983. Copyright © 1983 by American Physical Society. 62

Figura 3.15 (a) Montagem de experimento SR-ARUPS com detector Mott montado após o analisador de elétrons; (b) ARUPS com resolução em *spin* de Fe(100), mostrando a intensidade para *spin-up* e *spin-down*, para $\tau = T/T_c = 0.3$ e 0.85 em emissão normal e utilizando luz polarizada tipo s. Reimpresso com permissão de Kisker *et al.* 1984. Copyright © 1984 by American Physical Society. 63

Figura 3.16 Estrutura de bandas de uma monocamadas (a) e de uma bicamada (b) de grafeno ao longo das direções de alta simetria Γ–K–M–Γ como determinado por ARUPS para grafeno sobre substrato SiC(0001). As linhas pontilhadas são cálculos DFT de filmes livre, ou seja, não suportados sobre substrato. Reimpresso com permissão de Ohta *et al.*, 2007. Copyright © 2007 by American Physical Society. 64

Figura 4.1 Espectro de uma amostra de PtO_2 na borda L_3 da Pt. O gráfico complementar ilustra a região de XANES. Elaborado pelo autor. 70

Figura 4.2 Representação do processo de absorção de um fóton incidente com energia hν e emissão de um fotoelétron com energia cinética E_k, considerando o caso de um átomo isolado (a) com o espectro de absorção correspondente (b). Retroespalhamento da onda associada ao fotoelétron ejetado pelos átomos que estão ao redor do absorvedor (c), (d) Espectro de absorção correspondente ao caso (c). Reimpresso e adaptado com a permissão de Niemantsverdriet, 2007. Copyright © 2007 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 73

Figura 4.3 (a) Espectro de EXAFS da borda L_3 da Pt para uma amostra de PtO_2, mostrando a subtração do *background* e a obtenção de μ_0; (b) oscilações de EXAFS ($\chi(k)$); (c) transformada de Fourier (TF) das oscilações ($\chi(k)$) obtidas em (b) (pontos pretos) e o ajuste da TF (linha contínua). Extraído de Koningsberger; Prins, 1988, v. 92. Copyright © 1988 by John Wiley & Sons. 75

Figura 4.4 Comparação dos espectros XANES da borda K do N para os sistemas (a) cobre-polipirrol e (b) cobalto-polipirrol. Elaborada pelo autor. 79

Figura 4.5 Comparação dos espectros XANES da borda K do O para os sistemas (a) cobre-polipirrol e (b) cobalto-polipirrol. Elaborada pelo autor. 80

Figura 4.6 Número de átomos na superfície em função do tamanho da nanopartícula. O valor do raio da nanopartícula é estimado considerando uma nanopartícula de Pt ou de Pd, já que ambas possuem essencialmente o mesmo parâmetro de rede. Reimpresso e adaptado com a permissão de Frenkel; Hills; Nuzzo, 2001. Copyright © 2001 by American Chemical Society. 82

Figura 4.7 (a) Imagem de TEM e o respectivo histograma (em detalhe) para nanopartículas de $Pt_{0,7}Pd_{0,3}$. A linha contínua no histograma representa a função monomodal utilizada para ajustar a distribuição de diâmetros das nanopartículas. (b) Imagem de HRTEM das nanopartículas ilustradas em (a). Reimpresso e adaptado com a permissão de Bernardi *et al.*, 2010. Copyright © 2010 the American Chemical Society. 83

Figura 4.8 (i) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C. Os pontos pretos representam os dados experimentais, e a linha cinza, o ajuste. Reimpresso e adaptado com permissão de Bernardi *et al.*, 2009. Copyright © 2009 by American Chemical Society. 84

Figura 4.9 Comparação dos sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt após o processo de sulfetação a 150 °C e a 300 °C. O ajuste é representado pela linha cinza. Reimpresso e adaptado com permissão de Bernardi *et al.*, 2009. Copyright © 2009 by American Chemical Society. 87

Figura 5.1 Seção de choque de ionização por elétron em função da energia reduzida, U. Extraído de Feldman; Mayer, 1986. Reimpresso com permissão da Pearson Education, Inc., Nova York. 93

Figura 5.2 Modelo Knotek e Feibelmann (KF) de decaimento Auger para explicar a dessorção de íons O^+ do TiO_2. Reimpresso com permissão de Knotek; Feibelman, 1978. Copyright © (1978 by American Physical Society. 95

Figura 5.3 Comparação entre as probabilidades de ocorrência dos processos de emissão Auger e de fluorescência de raios X da camada K. Reproduzido com permissão de Jenkins, 1999. Copyright © 1999 by John Wileyand Sons. 96

Figura 5.4 Tipos de processos Auger: (a) normal; (b) participante; e (c) espectador. Reimpresso com permissão de Baba, 2003. Copyright © 2003 by AIP Publishing LLC. 97

Figura 5.5 (a) Esquema da ruptura seletiva de ligações em uma molécula constituída por diferentes átomos hipotéticos; (b) Diagrama do experimento utilizando a radiação síncrotron como "tesoura" para ruptura/quebra seletiva de ligações químicas em moléculas. Reimpresso com permissão de Ueno; Tanaka, 1997. Copyright © 1997 by The Japan Society of Applied Physics. 98

Figura 5.6 Configuração experimental do sistema do LaQuiS para realização de estudos de ESID de amostras sólidas. Reproduzido de Arantes *et. al.*, 2008. Com permissão da Sociedade Brasileira de Química. 100

Figura 5.7 Configuração experimental utilizada no LNLS para experiências de PSID no modo *multi-bunch*. Reimpresso de Rocco et. al., 2005. Com permissão da Elsevier. 102

Figura 5.8 Configuração experimental para estudos de PSID no modo *single-bunch* no LNLS. Elaborada pelo autor. 103

Figura 5.9 Espectro de tempo de voo de argônio e PMMA, obtidos com fótons de 250 eV. Reimpresso de Rocco *et al.*, 2004. Com permissão da Elsevier. 105

Figura 5.10 Espectro típico de ESID de filmes de PT obtidos a partir de um potencial de extração de +1200 V e energia nominal do feixe de elétrons de +500 eV. No detalhe, íons de enxofre. Adaptado de Santa Rita *et al.*, 2013. Com permissão de Brazilian Chemical Society. 106

Figura 5.11 Curvas de rendimento iônico relativo em função da energia do feixe de elétrons para alguns íons do poli(tiofeno). Adaptado de Santa Rita *et al.*, 2013. Com permissão de Brazilian Chemical Society. 107

Figura 5.12 Espectros de PSID do PVC para diferentes energias do fóton: (a) região de valência; (b) camada 2p do cloro. A estrutura química do PVC é dada no detalhe. Adaptado de Rocco *et al.*, 2004. Com permissão da Elsevier. 108

Figura 5.13 (a) Espectros de PSID do PVC cobrindo a borda 1s do carbono; (b) curvas de rendimento iônico parcial para diferentes fragmentos do PVC. Adaptado de Rocco *et al.*, 2004. Com permissão da Elsevier. 110

Figura 5.14 Espectros de NEXAFS na borda 1s do cloro para filmes de PVC (linha pontilhada) e PVDC (linha sólida). Em detalhe, a estrutura molecular do PVC e PVDC. Reimpresso de Arantes *et al.*, 2013. Com permissão da Elsevier. 111

Figura 5.15 Espectros de PSID obtidos para (a) PVC em 2800 eV; (b) PVC em 2822 eV; (c) PVDC em 2800 eV; e (d) PVDC em 2822 eV. Reimpresso de Arantes *et al.*, 2013. Com permissão da Elsevier. 112

Figura 5.16 Curvas de rendimento iônico para a dessorção de Cl^+ para filmes de PVC e PVDC em função da energia do fóton. Reimpresso de Arantes *et al.*, 2013. Com permissão da Elsevier. 112

Figura 6.1 Representação esquemática dos processos físicos envolvidos em PED. Extraído de Fadley, 1992. 120

Figura 6.2 Amplitude de espalhamento e fase (*phase shift*) para átomos de alumínio como função do ângulo de espalhamento e diferentes energias cinéticas do elétron. Os valores nulos na amplitude de espalhamento para certos ângulos são conhecidos como efeito Ramsauer-Townsend, que pode influenciar na análise dos dados. Reimpresso de Bailey; Townsend, 1923. 124

Figura 6.3 Ilustração do efeito de espalhamento frontal para altas energias. Extraído de Westphal, 2003. 126

Figura 6.4 Projeto mecânico e montagem de um manipulador simples para PED que permite transferência de amostras e tratamento térmico (temperatura ambiente à 1600K). Elaborado pelos autores. 127

Figura 6.5 Representação dos diferentes caminhos considerados no cálculo de espalhamento. Elaborado pelos autores. 131

Figura 6.6 Representação do propagador G para espalhamentos múltiplos desde o emissor até o detector. Elaborado pelos autores. 133

Figura 6.7 Cone de meia abertura θ, utilizado no cálculo da resolução angular do analisador. Elaborado pelos autores. 135

Figura 6.8 Tratamento de dados para PED. (a) Ajuste das contribuições de superfície e volume do Ir 4f (detalhes no texto); (b) varredura azimutal para $\theta = 53.5°$ do Ir $4f_{7/2}$; (c) $I(\varphi)$ e $I_0(\varphi)$ para cada contribuição ajustada a partir dos dados em (b); (d) intensidade normalizada χ. Elaborado pelos autores. 140

Figura 6.9 Simetrização de dados para a varredura azimutal, $\theta = 53.5° \cong$ do Ir $4f_{7/2}$ (componente de volume). Elaborado pelos autores. 143

Figura 6.10 (a) Projeção planar do padrão PED de Ir 4f excitado com $h\nu = 1253.6$ eV (Mg Kα) para a superfície de Ir(111); (b) representação correspondente dos planos de difração de baixo índice de Miller; (c) principais centros espalhadores no regime de espalhamento frontal para um emissor na quarta camada. Elaborado pelos autores. 144

Figura 6.11 Padrões experimental (Exp.) e teóricos de PED para Ir 4f emitidos da superfície do Ir(111) excitados por MgKα. São apresentados os padrões teóricos utilizando a aproximação de espalhamento múltiplo respectivamente para a 1ª camada emitindo (1L-MS), as duas primeiras camadas emitindo (2L-MS), as três primeiras camadas emitindo (3L-MS), e as seis primeiras camadas emitindo (6L-MS). Também é apresentado o padrão de difração para as seis primeiras camadas emitindo na aproximação de espalhamento simples (6L-SS). Ao lado, a comparação teoria-experimento para uma varredura azimutal correspondente a $\theta = 35.5°$. 145

Figura 6.12 Representação dos modos de crescimento Frank-van der Merwe, Volmer-Weber e Stranski-Krastanov. Elaborado pelos autores. 147

Figura 6.13. Padrões PED experimentais e teóricos para 5ML de Pd sobre W(100) obtidos a partir da emissão de fotoelétrons W 4f (coluna à esquerda) e do Pd 3d (coluna a direita) excitados com $h\nu = 1840$ eV. Emissores W4f: (a) experimento; (b) modelo bcc; (c) modelo fcc[100]; (d) modelo fcc[110]; e (e) modelo hcp [11-20]. Emissores Pd 3d: (f) experimento; (g) modelo bcc; (h) modelo fcc[100]; (i) modelo fcc[110]; e (j) modelo hcp [11-20]. O modelo bcc indica a melhor comparação entre teoria experimento pela análise do fator *R*. Reimpresso de Lussani *et al.*, 2011. Com permissão da Elsevier. 149

Figura 6.14 (a) *Fator* R_a como função do ângulo polar de emissão (curvas azimutais) para diferentes modelos de empacotamento do Pd/W(100); (b) *Fator* R_a como função da porcentagem da superfície de W(100) coberto por ilhas de Pd-bcc. Reimpresso de Lussani *et al.*, 2011. Com permissão da Elsevier. 150

Figura 6.15 Imagens de AFM de nanoilhas de $HfSi_2$ formadas sobre Si(100) após decomposição térmica de um filme de HfO_2 à temperatura de 750 °C. Reimpresso de Flüchter *et al.*, 2008. Com permissão da Elsevier. 151

Figura 6.16 Padrões de PED experimental (coluna da esquerda) e teórico (coluna da direita) para fotoelétrons do Si 2p e Hf 4f excitados com fótons de 180 eV. Sinal do Si 2p da superfície limpa de Si(100) (a) e após a formação do $HfSi_2$ (b) com respectiva simulação teórica considerando um volume não modificado do $HfSi_2$ na estrutura C49. Sinal do Hf 4f para baixa (d) e alta (f) coberturas do filme inicial de HfO_2 e correspondentes simulações teóricas, em (e) considerando uma superfície com *missing-rows* e em (g) considerando uma estrutura nanoilha alongada terminada em Si (conforme figura 6.17b). Reimpresso de Flüchter *et al.*, 2008. Com permissão da Elsevier. 153

Figura 6.17 (a) Estrutura do $HfSi_2$ C49 (protótipo do siliceto de zircônico); (b) estrutura otimizada terminando em dupla camada de Si que melhor representou os padrões de difração de alta cobertura da figura 6.15; (c) ilustração esquemática do formato das ilhas de $HfSi_2$ na superfície. Reimpresso de Flüchter *et al.*, 2008. Com permissão da Elsevier. 153

Figura 6.18 Representação esquemática para o modelo AOC de ligas aleatórias de superfície. Reimpresso de Soares *et al.*, 2002. Com permissão da Elsevier. 154

Figura 6.19 Comparação entre dados experimentais (pontos) e os modelos AOC média sobre cinquenta configurações e ATA. Reimpresso de Soares *et al.*, 2002. Com permissão da Elsevier. 155

Figura 6.20 (a) Visão lateral de três camadas duplas de C-Si e de uma camada de átomos de C na estrutura *honeycomb* na superfície; (b) visão superior da estrutura *honeycomb*. Elaborado pelos autores. 156

Figura 6.21 Espectros de XPS para o carbono 1s, excitados com $h\nu = 450$ eV (radiação síncrotron) e emissão a 30° com a normal. (a) *buffer layer*/SiC(0001); (b) grafeno/*buffer layer*/SiC(0001). Reimpresso de Lima *et al.*, 2013. Copyright © 2013 by American Physical Society. 157

Figura 6.22 Padrões de difração de fotoelétrons para o C 1s, excitados com 450 eV (radiação síncrotron). Elaborado pelos autores. 158

Figura 6.23 (a) Padrão de difração de fotoelétrons para o sistema Grafeno/Ir(111), excitado com Mg-Kα (1253.6 eV), com destaque para os cones de difração devido ao espalhamento de 1ª ordem; (b) diagrama esquemático mostrando a intensidade de espalhamento coerente elástico em torno da direção de ligação entre um átomo emissor e seu vizinho espalhador. O pico de 1ª ordem corresponde a um cone em torno do eixo de ligação emissor-espalhador em três dimensões. Elaborado pelos autores. 159

Figura 6.24 Padrões de difração simulados considerando espalhamento simples para uma camada de átomos de carbono com estrutura *honeycomb* sobre a superfície do SiC(0001) com diferentes energias cinéticas do fotoelétron. Elaborado pelos autores. 160

Figura 7.1	Modificações estruturais que podem ocorrer quando uma superfície é criada ou submetida a um processo de limpeza ou de exposição a outro ambiente. Elaborado pelos autores.	166
Figura 7.2	Principais defeitos que podem ocorrer em uma superfície real. Elaborado pelos autores.	167
Figura 7.3	(a) Arranjo regular de átomos em uma rede tridimensional de um monocristal; (b) conjunto de planos atômicos paralelos formando um sólido. A posição $\vec{d}$ do plano (020) é mostrada. Elaborado pelos autores.	169
Figura 7.4	Exemplos de planos cristalinos. À esquerda, o caso da estrutura cúbica de face centrada (fcc, do ingles Face centered cube). À direita, o caso da estrutura hexagonal. Elaborado pelos autores.	170
Figura 7.5	As cinco possíveis redes de Bravais em duas dimensões. Elaborado pelos autores.	170
Figura 7.6	Alguns exemplos de possíveis geometrias que um determinado adsorvato pode exibir ao ser depositado sobre uma superfície, seja num processo onde este resulta simplesmente adsorvido sobre o substrato ou quando assume uma posição substitucional. Elaborado pelos autores.	172
Figura 7.7	Geometria de uma superfície vicinal $p(hkl)\times(h'k'l')$. Elaborado pelos autores.	172
Figura 7.8	(a) Representação esquemática da interação de um feixe de elétrons com a superfície de um sólido cristalino; (b) geometria de difração de um feixe incidente de elétrons com energia E_p e momento k_0. No detalhe, pode se ver a variação (típica) da intensidade de um feixe difratado em função da energia dos elétrons incidentes. Elaborado pelos autores.	175
Figura 7.9	Esquema do arranjo experimental utilizado na coleta das curvas I(V), no caso de uma ótica LEED reversa, onde os "pontos" de difração são vistos através da tela fluorescente. Elaborado pelos autores.	179
Figura 7.10	Exemplos de padrão LEED: (a) superfície (100) do composto InSb reconstruída mostrando uma terminação em antimônio: InSb(100)c(4x4)-Sb; e (b) mesma superfície com outro tipo de reconstrução, agora mostrando uma terminação em índio: InSb(100)c(2x8)-In. Elaborada pelo autor.	180
Figura 7.11	Modelo *muffin-tin* para o potencial: (a) esquema de cálculo do "zero *muffin-tin*": média do potencial entre r_{mt} e r_o; (b) representação do potencial *muffin-tin* em que pode ser visualizado o pequeno degrau entre os potenciais na região entre duas esferas. Reimpresso de Soares; De Castilho; De Carvalho, 2011. Copyright © IOP Publishing. Reproduzido com permissão. Todos os direitos reservados.	182
Figura 7.12	Sequência de possíveis eventos de espalhamento entre dois átomos. Elaborado pelos autores.	187
Figura 7.13	Esquema de cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas. Elaborado pelos autores.	189
Figura 7.14	Método de agrupamento de camadas (*Layer Doubling*), no qual é levada em conta a associação, de duas em duas camadas atômicas, no cálculo do espalhamento múltiplo. Elaborado pelos autores.	190
Figura 7.15	Esquema ilustrativo da sequência de eventos em que o processo de espalhamento é aproximado no método RFS. Elaborado pelos autores.	190

Figura 7.16 Curva típica das variações do fator R em função das variações de um determinado parâmetro na análise LEED. O processo em que a incerteza Δx pode ser estimada é ilustrado na figura. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society. 193

Figura 7.17 Fluxograma representando as etapas em que uma análise LEED é realizada. A etapa relativa aos cálculos está dividida em duas cores: em azul escuro, o cálculo das intensidades difratadas usando espalhamento múltiplo; em amarelo, a rotina representando parte do processo de otimização. Elaborado pelos autores. 199

Figura 7.18 Padrão de difração da superfície Ag(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sb. a) Ep = 65 eV; b) Ep = 229 eV). Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society. 200

Figura 7.19 Comparação entre as curvas I(V)'s teóricas e experimentais para o melhor modelo encontrado para o sistema Ag(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sb. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society. 202

Figura 7.20 Representação da estrutura final encontrada para o sistema Ag(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R300-Sb: (a) visão frontal; (b) visão lateral mostrando os deslocamentos relativos dos átomos e a falha de empilhamento. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society. 203

Figura 8.1 Princípio básico do SPM. Uma sonda extremamente fina é varrida na superfície de uma amostra. Caso essa sonda seja composta de apenas um átomo em sua extremidade, a interação sonda-amostra será uma interação entre poucos átomos. Elaborada pelo autor. 209

Figura 8.2 Representação esquemática de um microscópio de força atômica (AFM). A cerâmica piezoelétrica está localizada sob a amostra. A haste pode ser movimentada pela cerâmica. Elaborada pelo autor. 212

Figura 8.3 Algumas hastes usadas em AFM como observadas por microscopia óptica. Os pontos pretos na extremidade da haste são as pontas de prova: (a) haste triangular com $k = 0{,}35$ N/m, $f = 40$ kHz e ponta de base quadrada; (b) haste retangular com $k = 5$ N/m, $f = 160$ kHz e ponta de base piramidal; (c) visão lateral da ponta de prova de base piramidal mostrada em (b): o diâmetro é menor que 5 nm no ápice. Elaborada pelo autor. 214

Figura 8.4 Imagem de uma ponta de prova de AFM obtida por MEV. Elaborada pelo autor. 214

Figura 8.5 Representação esquemática do titanato zirconato de chumbo. Esta vista da célula unitária do PZT mostra que ela é composta por átomos de chumbo localizados nos vértices da célula, átomos de oxigênio localizados no centro das faces e um átomo de Ti ou de Zr localizado no centro da célula unitária. A altas temperaturas, a estrutura é cúbica, conforme mostrado em (a), e o átomo de Ti ou o átomo de Zr está no centro de um octaedro definido pelos átomos de oxigênio a baixas temperaturas. O átomo central é deslocado na direção de alongamento da célula, o que pode ser observado comparando-se a posição do átomo em (a) com a sua localização em (b). Elaborada pelo autor. 215

Figura 8.6 Representação esquemática de um sistema de detecção de força por deflexão de um feixe de laser incidindo sobre a haste: (a) ajuste inicial do laser para (T-B) = 0 e (L-R) = 0 quando a força sobre a ponteira é zero e a haste não está defletida; (b) deflexão do laser quando as forças na haste são atrativas. Elaborada pelo autor. 216

Figura 8.7 (a) Ajuste inicial do laser para (T-B) = 0 e (L-R) = 0 quando a força aplicada sobre a ponteira é zero e a haste não está defletida; (b) deflexão do laser por forças laterais. O comprimento da haste não está apresentado por simplificação. Quando a haste é torcida lateralmente, o laser atinge o sensor em uma posição tal que (L-R) é diferente de zero. Elaborada pelo autor. 217

Figura 8.8 Controle PID usado em AFM. A função erro $e(t)$ é a diferença entre o valor de T-B medido e o valor prefixado. A função resposta corresponde à soma das respostas dos circuitos proporcional (P), integral (I) e derivativo (D). Elaborada pelo autor. 218

Figura 8.9 Ajuste de PID para uma amostra contendo protuberâncias quadradas. Varredura de 50 µm: (a) P = 2, I = 0,5 e velocidade de varredura de 150 µm/s; (b) P = 2, I = 1,5 e velocidade de varredura de 150 µm/s; (c) P = 2, I = 0,05 e velocidade de varredura de 150 µm; (d) P = 2, I = 0,1 e velocidade de varredura de 25 µm/s. Elaborada pelo autor. 219

Figura 8.10 (a) Modos de operação de um microscópio de força atômica; (b) representação desses modos em um gráfico representativo da variação da força com a distância. Elaborada pelo autor. 221

Figura 8.11 Imagem de microscopia de força atômica em modo de contato de um cone utilizado em endodontia: (a) topografia; (b) imagem de erro; (c) detalhe da imagem de força lateral para varredura em um sentido; (d) força lateral para varredura no sentido oposto. Elaborada pelo autor. 223

Figura 8.12 Forças de arraste em AFM operando em modo de contato em ar: (a) quando a ponta entra em contato com a amostra, a camada de água envolve a ponta formando um menisco; (b) quando a ponta é arrastada sobre a superfície, a camada de água é deslocada e os átomos da superfície também podem se mover; (c) o deslocamento dos átomos ocorre tanto nos átomos à frente da ponta quanto nos que ficam para trás; (d) a força de capilaridade pode ser suficiente para romper as ligações entre os átomos da superfície. Elaborada pelo autor. 224

Figura 8.13 Imagem de uma amostra danificada por análise em AFM em modo contato. A região marcada com um quadrado foi varrida em modo contato algumas vezes. Como a imagem mudava com o tempo, uma imagem maior foi realizada para confirmar o dano na superfície. (a) imagem da função erro; (b) representação tridimensional de (a). Elaborada pelo autor. 225

Figura 8.14 Filme de carbono amorfo contendo silício. Uma região com dimensão aproximada de 5×5 µm² foi varrida várias vezes. Uma imagem de 10×10 µm² da mesma região foi obtida. Observa-se claramente a modificação da superfície tanto na imagem de erro (a) quanto na topografia (b). Elaborada pelo autor. 225

Figura 8.15 Determinação da frequência de ressonância da haste. A haste foi vibrada entre as frequências de 25 kHz e 250 kHz. O gráfico mostra a variação da amplitude de vibração em função da frequência, com valores próximos aos da frequência de ressonância da haste (~140 kHz). A variação de fase da onda também está apresentada e esta apresenta uma variação máxima na frequência de ressonância. Elaborada pelo autor. 227

Figura 8.16 Representação esquemática da haste fixa a uma base. Enquanto a base tem posição u(t), a ponta de prova tem posição dada por z(t). Elaborada pelo autor. 228

Figura 8.17 Topografia e contraste de fase de microfibrilas de quitina extraídas de casca de camarão: (a) contraste de fase; (b) topografia. Elaborada pelo autor. 230

Figura 8.18 (a) Um grânulo de amido é composto por lamelas cristalinas e amorfas alternadas; a degradação do grânulo de amido expõe as lamelas e estas podem ser observadas em microscopia de força atômica. Nessa imagem a topografia está pintada com as cores relacionadas à imagem de contraste de fase; (b) imagem de contraste de fase, apresentada em detalhes, das lamelas cristalinas e amorfas. Extraído de Peroni-Okita *et al.*, 2010. 231

Figura 8.19 Curva de força por distância obtida para um filme de amido gelatinizado. A ida representa a curva obtida quando a ponta se aproxima da amostra e a volta durante o afastamento. Os pontos mais importantes da curva estão marcados. Elaborada pelo autor. 232

Figura 8.20 Representação esquemática do sistema ponta-amostra. Elaborada pelo autor. 233

Figura 8.21 Curva apresentada na figura 8.18 corrigida para: (a) deformação da haste e da amostra; (b) deformação apenas da amostra. Elaborada pelo autor. 234

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Características típicas de técnicas de análise de superfícies. 21

Tabela 1.2 Nomenclatura das faixas de vácuo. 22

Tabela 1.3 Comparação da densidade de impacto molecular, tempo de monocamada e livre caminho médio para N_2, a 293 K, em várias pressões. 25

Tabela 4.1 Resultados quantitativos da análise da esfera de coordenação da Pt fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300\,^{\circ}C$) e sulfetada ($T = 300\,^{\circ}C$). 86

Tabela 7.1 Características estruturais de quatro tipos diferentes de superfícies vicinais. A geometria da borda do degrau é representada pela distância entre dois átomos consecutivos: primeiros vizinhos (NN) ou segundos vizinhos (NNN). A célula unitária de superfície é retangular, podendo ser primitiva (PR) ou centrada (CR), dependendo do número de átomos no terraço. 173

Tabela 7.2 Valores do fator R_p para os seis modelos investigados para a superfície Ag(111) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Sb antes (Inicial) e depois (Final) de otimização das distâncias interplanares, sendo estes últimos os valores mostrados na tabela. 201

Tabela 7.3 Valores das variações dos parâmetros estruturais relativos aos valos do cristal de Ag. Para definições, veja texto. 201

PREFÁCIO

Técnicas de análise de superfícies surgiu da ideia de se ter um livro em língua portuguesa que apresente técnicas espectroscópicas e estruturais para estudo de superfícies, com aplicação em diversas áreas e empregadas por grupos atuantes no país. Dessa forma, reunimos algumas técnicas importantes de caracterização de superfícies, cobrindo desde fotoemissão, fotoabsorção, fotodessorção e dessorção de espécies induzida por impacto de elétrons, até técnicas de análise estrutural, como difração de fotoelétrons, difração de elétrons de baixa energia e microscopia de força atômica. Este é certamente o primeiro livro escrito no Brasil que reúne esse conjunto tão amplo de técnicas.

Este projeto somente se tornou possível graças ao apoio dado por seus vários autores, que acolheram a ideia e ajudaram a torná-lo realidade, contribuindo com capítulos de alta qualidade em suas especialidades. A eles, o nosso mais sincero agradecimento.

Este foi um processo que, por várias razões, demorou demasiadamente, mas concluí-lo nos traz uma grande satisfação. Esperamos que este material seja útil a alunos, docentes e pesquisadores, enfim a todos aqueles interessados nessa fascinante área de Ciência de Superfícies.

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira
Pedro Augusto de Paula Nascente

1

TECNOLOGIA DE VÁCUO

Marcelo Juni Ferreira
Pedro Augusto de Paula Nascente

1.1 Introdução

A física de superfície começou como uma subárea que ao longo dos anos evoluiu para se tornar um ramo completo de pesquisa. Neste ramo de pesquisa, o objetivo é compreender os processos eletromagnéticos, óticos, químicos e físicos que ocorrem nas superfícies dos materiais e assim poder explorar suas características e funcionalidades, o que inclui semicondutores, metais puros e ligas, cerâmicas, polímeros e até mesmo proteínas.

As técnicas de análise de superfícies exigem que a amostra da região a ser estudada esteja livre de interferências externas e em condições estáveis e controladas durante o processo de medida. Neste ponto precisamos definir o que chamamos de superfície. É relativamente simples imaginar que ela possa ser a interface com alguma outra fase, sólido/líquido com o vácuo, por exemplo, mas só isso não é suficiente. Para o entendimento das técnicas descritas neste livro, superfície abrange desde a primeira camada de átomos a partir da superfície até a profundidade das primeiras dezenas de camadas de átomos. As técnicas de análise de superfícies possuem sensibilidades típicas de 10^{-3} a 10^{-5} (*i.e.*, um átomo de um elemento químico pode ser encontrado entre outros 10^5 átomos diversos) e precisam usar formas de excitação ou detecção com "dimensões" compatíveis com as dimensões da superfície a ser estudada. A tabela 1.1 apresenta as características das técnicas apresentadas neste livro.

Tabela 1.1 – Características típicas de técnicas de análise de superfícies

Técnica	Excitação	Detecção	Profundidade
XPS e Auger	Fótons	Elétrons	<10 nm
UPS	Fótons	Elétrons	1 nm

Técnica	Excitação	Detecção	Profundidade
Fotoabsorção	Fótons	Fótons	1 nm
LEED	Elétrons	Elétrons	1 nm
Fotodessorção	Fótons	Íons	1 nm
Difração de fotoelétrons	Fótons	Fótons	1 nm
AFM	Elétrico	Mecânico	<0.1 nm

Do ponto de vista da fonte de excitação e de detecção, podemos ver que, na maioria das técnicas, se usam elétrons e/ou íons como ferramenta de análise da superfície, o que implica a necessidade do uso de vácuo para minimizar os efeitos de interação com o gás circundante. A definição dada pela norma internacional [1] denomina o termo *vácuo* para descrever o estado de rarefação de uma região com condição de pressão ou densidade gasosa menor que a pressão circundante. A unidade de medida internacional é o Pascal [$N.m^{-2}$], mas é de uso comum o mbar (1 mbar = 100 Pa) ou Torr (1 Torr = 133,32 Pa). A tabela 1.2 apresenta as denominações das faixas de pressão descritas na norma.

Tabela 1.2 – Nomenclatura das faixas de vácuo

Faixa de pressão	Designação
100 kPa – 100 Pa (1000 mbar – 1 mbar)	vácuo primário
100 Pa – 0,1 Pa (1 mbar – 10^{-3} mbar)	médio vácuo
0,1 Pa – 10 µPa (10^{-3} mbar – 10^{-7} mbar)	alto vácuo (AV)
Abaixo de 10 µPa (abaixo de 10^{-7} mbar)	ultra-alto vácuo (UAV)
Abaixo de 10^{-10} Pa (abaixo de 10^{-12} mbar)	extremo alto vácuo (EAV)*

*Nota: Designação não normatizada, mas de uso frequente na literatura.

Mesmo as técnicas que usam fótons podem estar sujeitas às mesmas restrições, como no caso da faixa de energia do ultravioleta de vácuo (comprimento de onda entre 100 a 280 nm), facilmente absorvido pelo ar. Mas a principal razão para o uso de vácuo é a possibilidade de se obterem superfícies atomicamente limpas e estáveis pelo período necessário para as medidas.

Os equipamentos comerciais para a análise de superfícies são desenhados para permitir superfícies atomicamente limpas, o que é possível na faixa de UAV. Usualmente os espectrômetros possuem sensibilidade suficiente para que monocamadas de gases adsorvidas na superfície da amostra possam contribuir para os resultados de forma significativa. Para atingir a condição de UAV, faz-se uso de

bombas turbomoleculares com o auxílio de bombas secas para o bombeamento a partir da atmosfera. Bombas iônicas, sublimadores de Ti, bombas criogênicas ou bombas de aprisionamento químico (usualmente chamadas pelo termo inglês *non-evaporable getter* ou NEG) são os tipos de bombas mais usados para manter os espectrômetros em UAV. Os sistemas podem ter a opção de aquecimento (entre 100 °C e 150 °C), já incorporado, facilitando a remoção de água e de outros gases adsorvidos à superfície da câmara de vácuo, e os suportes de amostras podem possuir sistemas independentes de aquecimento indo até a faixa de 500 °C a 800 °C. Para que tudo isso seja possível, é largamente usado nas câmaras o padrão de flanges tipo ConFlat® (ISO 3996), com anéis de cobre para a vedação das conexões. Sistemas para carregar as amostras no sistema ou transporte *in vacuum* fazem uso de vedações com anéis de Viton® para simplificar a abertura e fechamento da câmara, apesar de limitar a pressão final possível (na faixa de 10^{-6} Pa). Medidores de vácuo do tipo Pirani, termopar, convecção, ionização de catodo frio e ionização de catodo quente são os mais comuns nesses sistemas. O gás residual pode ser analisado por espectrômetros de massa tipo quadrupolo ou aprisionamento de íons. Mais detalhes sobre o funcionamento e as características dos componentes de vácuo podem ser encontrados na literatura.

1.2 Fundamentos da teoria de gases rarefeitos

O comportamento de um gás real pode ser descrito razoavelmente pelo modelo de gás ideal para pressões abaixo da pressão atmosférica, que assume as seguintes condições: constituído de moléculas idênticas; com um potencial de interação com simetria esférica; ocupando um volume desprezível comparado com o volume total onde está contido; sem interação entre moléculas; colisão entre moléculas e superfícies do tipo inelásticas; e com movimento retilíneo e caótico.

Assim, podemos fazer uso da equação de estado para gás ideal [2]:

$$P\,V = \frac{m}{M}\,R\,T, \tag{1.1}$$

onde:

P = pressão [Pa];

V = volume [m^3];

m = massa do gás [g];

M = massa molar do gás [g. mol^{-1}];

R = constante universal dos gases 8,314 4621 [Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}];

T = temperatura do gás [K].

Sabendo que as moléculas de um gás seguem a distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzman, podemos calcular alguns conceitos de ordem prática importantes para a determinação de quanto tempo uma superfície pode ser mantida limpa ou, de forma inversa, quanto tempo é necessário para a formação de certa concentração de gás na superfície estudada. A "densidade de impacto molecular", ν [2], que representa o bombardeamento de uma superfície pelo gás contido nele, pode ser calculada por:

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi\, m\, k\, T}}, \tag{1.2}$$

onde:

ν = densidade de impacto molecular [colisões $m^{-2}\ s^{-1}$];

m = massa molecular do gás [kg mol^{-1}];

P = pressão [Pa];

k = constante de Boltzman $1{,}3806488 \times 10^{-23}$ [s^{-2} kg m^2 K^{-1}];

T = temperatura do gás [K].

Expandindo o conceito de densidade de impacto molecular, temos o "coeficiente de adesão", S [2], que mede a fração dessa densidade que fica adsorvida à superfície, isto é, uma probabilidade que vai de 0 a 1. Uma adsorção completa das moléculas que colidem com uma superfície seria representada por 1. Esse coeficiente pode depender de vários parâmetros, como temperatura, quantidade de gás já adsorvida, tipo de superfície e de gás.

Usando esses conceitos, podemos estimar o tempo mínimo de formação de uma camada de átomos (monocamada) em uma superfície exposta a um ν específico e S = 1. Em essência, o "tempo de monocamada", Tm [2], é o inverso da densidade de impacto molecular pelo número de átomos na superfície:

$$t_m = \frac{As}{\nu}, \tag{1.3}$$

onde:

t_m = tempo de monocamada [s];

ν = densidade de impacto molecular [colisões $m^{-2}\ s^{-1}$];

As = átomos na superfície [$\approx 10^{19}$ átomos/m^2].

Outro conceito é o de "livre caminho médio", λ [2], que representa a distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas com uma superfície ou por outras moléculas, o que pode dar uma indicação de quão rarefeito está o gás:

$$\lambda = \frac{k\ T}{\sqrt{2}\pi\ d^2\ P}\ , \tag{1.4}$$

onde:

λ = livre caminho médio [m];

d = diâmetro da molécula [m];

P = pressão [Pa];

$k = 1{,}3806488 \times 10^{-23}$ [s^{-2} kg m^2 K^{-1}];

T = temperatura do gás [K].

Se a menor dimensão de uma câmara de vácuo é muito maior que λ, dizemos que o sistema está em regime molecular, e as moléculas só interagem com as paredes do recipiente, e não com outras moléculas. Isso quer dizer também que o comportamento de cada espécie de gás pode ser considerado independente do das outras. Na tabela 1.3 é apresentada uma lista comparativa das grandezas aqui explicadas para várias pressões.

Uma forma ainda não normatizada, mas de uso comum na área de superfície, é expressar a quantidade de gás exposta a uma superfície em *Lagmuir*, L, onde 1 L representa o equivalente à exposição de uma pressão de $1{,}0 \times 10^{-6}$ Torr ($1{,}33 \times 10^{-4}$ Pa) durante o período de 1 s, ou 1×10^{-6} Torr.s (pressão integrada necessária para a formação de uma monocamada em 1 s, assumindo S = 1). Assim, a exposição de uma superfície à pressão de 1×10^{-9} Torr por 1 hora ($\approx$ 3600 s) equivale a 3,6 L.

Tabela 1.3 – Comparação da densidade de impacto molecular, tempo de monocamada e livre caminho médio para N_2, a 293 K, em várias pressões

Pressão (Pa)	Densidade de impacto molecular colisões ν (m^{-2} s^{-1})	Tempo de monocamada t_m (s)	Livre caminho médio λ (m)
100×10^3	$2{,}86 \times 10^{27}$	$3{,}5 \times 10^{-9}$	$6{,}7 \times 10^{-8}$
100	$2{,}86 \times 10^{24}$	$3{,}5 \times 10^{-6}$	$6{,}7 \times 10^{-5}$
$1{,}0 \times 10^{-1}$	$2{,}86 \times 10^{21}$	$3{,}5 \times 10^{-3}$	$6{,}7 \times 10^{-2}$
$1{,}0 \times 10^{-4}$	$2{,}86 \times 10^{18}$	3,5	6,7
$1{,}0 \times 10^{-7}$	$2{,}86 \times 10^{15}$	$3{,}5 \times 10^{3}$	$6{,}7 \times 10^{4}$
$1{,}0 \times 10^{-10}$	$2{,}86 \times 10^{12}$	$3{,}5 \times 10^{6}$	$6{,}7 \times 10^{-7}$

1.3 Quantidade de átomos: superfície e volume

É interessante termos uma referência comparativa da quantidade de átomos em diferentes condições [3]: sobre uma superfície ideal de um volume e a quantidade de gás dissolvida em um material no mesmo volume.

Utilizemos o volume de 1 litro como exemplo e calculemos o número de moléculas de nitrogênio (diâmetro aproximado por coeficiente viral $3{,}70\times10^{-10}$ m) em uma monocamada sobre a superfície do volume. Primeiro estimemos o número de moléculas numa área de 1 m² dividindo-a pela área ocupada por uma molécula, supondo que as moléculas se tocam em um único ponto:

$$\frac{1}{3{,}70\times10^{-10}\times3{,}70\times10^{-10}} = 7{,}3\times10^{18}\ \text{moléculas/m}^2. \tag{1.5}$$

Calculando a superfície de um cubo com 0,1 m de aresta (volume equivalente a 1 litro):

$$\text{Área superficial} = 6{,}0\times0{,}1\times0{,}1 = 6{,}0\times10^{-2}\ \text{m}^2 \tag{1.6}$$

$\therefore$ 1 monocamada de gás serão: $6{,}0\times10^{-2}\times7.3\times10^{18} = 4{,}38\times10^{17}$ moléculas.

Sabendo que, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), temos 1 mol ($6{,}02214\times10^{23}$ moléculas) em 22,710953 l, podemos estimar a pressão formada no volume de 1 litro com a estimativa do número de moléculas da superfície:

$$2{,}65\times10^{22}\ \text{moléculas/l a 100.000 Pa, 273,15 K} \tag{1.7}$$

$$\therefore \frac{4{,}38\times10^{17}\times100.000}{2{,}65\times10^{22}} = 1{,}65\text{Pa}\ \ (1{,}65\times10^{-2}\text{mbar}).$$

A quantidade de nitrogênio dissolvido em solução sólida de aços inoxidáveis (neste exemplo usaremos a liga ABNT 304N) é de, no mínimo, 0,1% da composição química (≈ 0,05% em peso). Tomando a densidade de 8000 g/l, a quantidade de gás é:

$$0{,}05\%\ \text{de nitrogênio em peso} = \frac{0{,}05}{100}\times8000 = 4{,}0\ \text{g/l}. \tag{1.8}$$

Aplicando a CNTP, supondo nitrogênio como gás, temos:

$$\frac{28{,}01\ \text{g}}{22{,}71\ \text{l}} = 1{,}23\,\text{g/l} = 100.000\,\text{Pa a } 273{,}15\,\text{K} \tag{1.9}$$

$$\therefore \frac{4{,}0\ \text{g/l}\times1{,}00\times10^5\ \text{Pa}}{1{,}3\ \text{g/l}} = 3{,}07\times10^5\ \text{Pa} \approx 3\text{atmosferas}.$$

Analisando esses números, podemos verificar que a quantidade de gás adsorvido no material pode ser considerável, o que indica que mesmo pequenas amostras devem ser limpas e/ou desgaseificadas antes do uso. Lembrando que os cálculos mostrados aqui para a superfície não levaram em consideração outras características da superfície real, como rugosidade, porosidade e afinidade com gases ou vapores. A quantidade de gás dissolvido em metais pode ser superior à quantidade de gás

contida na atmosfera, além de outros fatores como inclusões, afinidade química e processo de produção. No caso do nitrogênio em aços austeníticos, os átomos maiores que o de hidrogênio têm uma mobilidade na estrutura do material muito reduzida, e a possibilidade de permeação ou difusão são reduzidos à temperatura ambiente. Dependendo da necessidade, pode-se usar a técnica de aquecimento a altas temperaturas (1000 K) em alto-vácuo para a remoção de gases do interior dos metais, um processo conhecido pelo termo inglês *vacuum-fire*. Vapores como o da água adsorvidos na superfície estão mais ligados a sua afinidade com a superfície do material que a difusão e dessorção de gases provenientes do material. Essas moléculas podem ser removidas por aquecimento a vácuo (≈ 420 K), também conhecida pelo termo inglês *baking*, ou mesmo por bombardeamento com elétrons ou íons ou a combinação destes. Outros materiais como os cerâmicos, polímeros e biológicos (proteínas) têm preparações e procedimentos de análises específicos devido às suas características termomecânicas (exemplos: porosidade ou pouca tolerância à temperatura).

1.4 Preparação de amostras

A preparação da amostra é uma etapa crítica na caracterização de superfície e envolve a limpeza (remoção da quantidade de contaminantes em um nível aceitável), a modificação das propriedades físicas e químicas da superfície, a ativação das espécies de superfície ou a sensitização (adição de espécies nucleantes) [5].

A limpeza pode ocorrer *ex situ* e *in situ*. Primeiramente, os contaminantes devem ser removidos por solventes, saponáceos, emulsificantes, ácidos ou abrasivos [5]; depois, certos tipos de contaminantes como particulados, camadas orgânicas e camadas de óxidos podem ser removidos; e, finalmente, uma limpeza *in situ* pode ser efetuada.

A superfície de uma amostra geralmente está coberta por uma camada de contaminantes quando é colocada na câmara de análise. O carbono é o principal contaminante, mas também podem estar presentes o oxigênio, o cloro, o enxofre, o cálcio e o nitrogênio. A limpeza da amostra *in situ* pode ser feita pelo bombardeamento de íons inertes (o argônio é o mais usado), seguido de aquecimento [3, 4]. Outros métodos de limpeza envolvem a fratura de materiais frágeis em UHV e tratamentos químicos a temperaturas elevadas com atmosfera de O_2 ou H_2. Os materiais poliméricos não podem sofrer bombardeamento de íons, nem os tratamentos químicos supramencionados. Em alguns casos, a superfície de um polímero pode ser raspada antes da sua inserção na câmara de UHV.

Aqui fica claro que, dependendo das amostras, um procedimento específico deve ser adotado, de acordo com o tipo de análise e da informação em questão. Portanto, em termos práticos, não há uma superfície perfeitamente limpa para qualquer análise, mas sim um compromisso entre a medida a ser feita e o resultado procurado.

Referências

[1] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO 3529-1:1981. *Vacuum technology*: vocabulary. Part 1: general terms, Suíça, 1981.
[2] JOUSTEN, K. *Handbook of vacuum technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 1.002 p.
[3] MATHESON, A. G. Vacuum system design. *In*: TURNER, S. (ed.). *Cern accelerator school*: 5th General Accelerator Physics Course. Genebra: Cern, 1994. p. 717-729.
[4] MUSKET, R. G. *et al.* Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: a review. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdã, v. 10, n. 2, p. 143-207, 1982.
[5] SILVA, J. J.; SANTOS, A. K. *J. Pharm. Sci.*, v. 15, p. 225, 2001.

2

ESPECTROSCOPIAS DE FOTOELÉTRONS E DE ELÉTRONS AUGER

Pedro Augusto de Paula Nascente

2.1 Introdução

A compreensão das propriedades físicas e químicas das superfícies dos materiais apresenta considerável interesse, tanto em ciência básica como em tecnologia, e é importante em várias áreas: catálise heterogênea, crescimento de filmes finos, segregação superficial, corrosão, adesão e tribologia [1-8]. Há de se considerar que apenas uma proporção muito pequena de átomos dos materiais encontra-se na superfície. Por exemplo, para um cubo de níquel com aresta de 1 cm, há aproximadamente 10^{23} átomos, dos quais apenas aproximadamente 10^{16} estão na superfície, ou seja, uma proporção de 100 ppb [8]. Atualmente existem várias técnicas de análise de superfícies que empregam fótons, elétrons, íons ou átomos como sonda. As duas técnicas analíticas mais usadas na caracterização de superfícies são a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) e a espectroscopia de elétrons Auger (*Auger electron spectroscopy* – AES) [1-8].

A espectroscopia de fotoelétrons foi desenvolvida pelo grupo do professor Kai Siegbahn, em Uppsala, Suécia, nas décadas de 1940 e 1950, tendo sido denominada ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) [9]. Pelo desenvolvimento dessa técnica, Siegbahn recebeu o prêmio Nobel de Física em 1981. Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons são usados: uma lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultravioleta ($h\nu = 21{,}2$ e 40,8 eV para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (*Ultraviolet photoelectron spectroscopy* – UPS) [1, 2] e raios X moles ($h\nu = 1253{,}6$ e 1486,6 eV para as linhas Kα do magnésio e do alumínio, respectivamente), usados em XPS. Para a análise de superfícies, XPS é muito mais importante que UPS, pois esta é mais específica aos elétrons de valência, enquanto XPS pode ser usada na caracterização de vários tipos de amostras: metais, polímeros, cerâmicas,

compósitos, semicondutores e amostras biológicas; e na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes [1-8].

Em 1923, o físico francês Pierre Auger foi o pioneiro na interpretação do processo de emissão de elétrons que leva o seu nome, quando estava estudando o efeito fotoelétrico em gases usando uma câmara de nuvens. Porém, foi só no final dos anos 1960 que a técnica AES tornou-se viável, com o advento de câmaras de ultra-alto vácuo (*Ultra-high vacuum* – UHV) e com o registro da distribuição da energia dos elétrons emitidos diferenciada eletronicamente, uma vez que apenas picos muito pequenos aparecem sobrepostos a um grande fundo de elétrons secundários [4, 5]. Uma das vantagens de AES é a sua melhor resolução espacial, enquanto que XPS apresenta várias vantagens, sendo que a principal delas é a sua habilidade em identificar os estados químicos dos elementos analisados [8].

2.2 Conceitos básicos

2.2.1 Ultra-alto vácuo

Existem duas razões principais que justificam a necessidade da manutenção de ultra-alto vácuo no ambiente da amostra durante uma análise de superfícies [2-4]: é desejável começar a investigação com uma superfície que esteja livre de moléculas adsorvidas; e, além disso, os elétrons usados como partículas de prova precisam ter um caminho livre médio suficientemente longo (> 10 cm) para atingir a amostra ou chegar ao detector, sem colidir com as moléculas do gás residual. Consequentemente, pressões menores que 10^{-3} Torr são requeridas; na prática, a primeira das razões mencionadas é que exige UHV. A 10^{-10} Torr se levam aproximadamente 10^4 segundos até que uma monocamada seja adsorvida sobre uma superfície.

Existem várias bombas de vácuo para se atingir o regime de UHV na câmara de análise; as mais usadas são a bomba de difusão, a turbomolecular e a iônica [10, 11]. A pressão em câmaras de UHV é normalmente medida em equipamentos comerciais, em unidades de Torr (1 Torr = 1,333 mbar = 133,3 Pa). Um único sistema de UHV pode incorporar várias técnicas de análise de superfícies, e os equipamentos comerciais dispõem de um dispositivo para a inserção rápida de amostras.

A limpeza de amostras *in situ* é crítica na análise de superfícies, como já foi mencionada no capítulo 1, sendo que o método mais usado envolve o bombardeamento de íons inertes como Ar^+, seguido de aquecimento [12].

2.2.2 Profundidade de análise

Os elétrons com energia cinética entre 10 e 1500 eV possuem caminhos livres médios inelásticos (Inelastic mean free paths – IMFP) de 0,5 a 3,0 nm [13], sendo, portanto, ideais ao estudo de superfícies. A chamada "curva universal", mostrada na figura 2.1, representa a dependência de IMFP para diferentes materiais em função da sua energia cinética. Tanto XPS como AES fazem uso desses elétrons de baixa energia como sonda.

De modo geral, o comprimento de atenuação dos elétrons (λ) é aproximadamente 10% menor que IMFP [8]. Há vários bancos de dados que fornecem os valores de IMFP e λ. Considerando-se os elétrons que emergem a 90° da superfície da amostra, aproximadamente 65% do sinal usado em XPS serão provenientes de uma profundidade menor que λ, 85% de uma profundidade menor que 2λ e 95% de uma profundidade menor que 3λ [8].

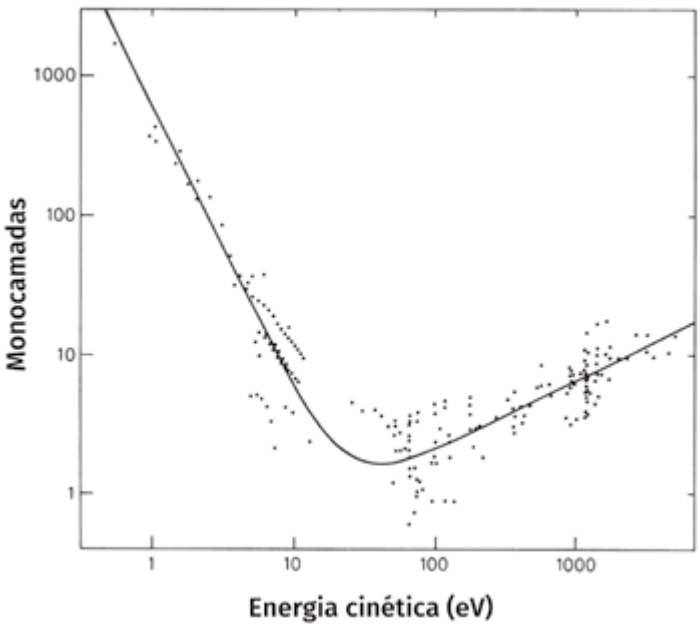


Figura 2.1 – Caminho livre médio dos elétrons em função da sua energia cinética. Reimpresso de Seah; Dench, 1979. Permissão de John Wiley and Sons.

2.2.3 Processo de fotoemissão

A figura 2.2 mostra um diagrama dos níveis de energia do processo de fotoemissão. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A energia cinética de um fotoelétron é dada por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi,$$

onde E_B é a energia de ligação desse elétron em relação ao nível de vácuo, hν é a energia do fóton incidente e ϕ é a função-trabalho. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias dos picos dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo a obtenção de informações sobre a composição da superfície [1, 2, 4].

A notação espectroscópica usada em XPS está relacionada aos números quânticos. O número quântico principal *n* aparece primeiro, seguido do número quântico *l*, designado como s, p, d, f, etc. O terceiro índice leva em conta a separação *spin*-órbita nos dubletos [14]. Para um elétron desemparelhado em um orbital (p, d, f, etc.), o momento angular de *spin*, S, e o momento angular orbital, L, podem combinar-se de várias maneiras e produzir novos estados caracterizados pelo momento angular total do elétron, J, dado por

$$J = |L \pm S|,$$

onde L = 0, 1, 2, ...; S = 1/2; J = 1/2, 3/2, 5/2, ...

As energias dos novos estados são assim diferentes porque os momentos magnéticos devidos ao *spin* do elétron e ao momento orbital podem opor-se ou reforçar-se mutuamente. As degenerescências desses estados são 2J + 1, e as intensidades relativas desses picos separados são dadas pela razão das degenerescências. Por exemplo, para um orbital 4f (L = 3), temos $J = |3 \pm 1/2| = 7/2, 5/2$, originando dois componentes, $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$, cujas intensidades relativas são: $(2\times7/2 + 1):(2\times5/2 + 1) = 4:3$.

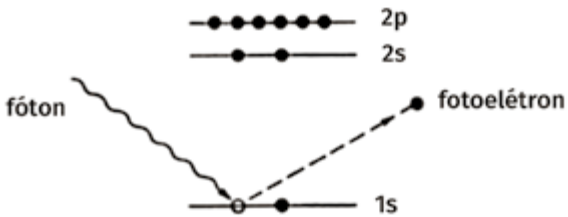


Figura 2.2 – Diagrama dos níveis de energia envolvidos em XPS. Elaborada pelo autor.

2.2.4 Processo de emissão dos elétrons Auger

A emissão dos elétrons Auger é um processo de três níveis envolvendo a ejeção de um elétron de nível interno pela incidência de um feixe de partículas (fótons, elétrons, íons ou átomos; comumente elétrons são usados) [1, 4, 5].

Os elétrons Auger são denominados de acordo com a notação de raios X, na qual os números quânticos principais são designados pelas letras K, L, M, etc., e os subíndices representam os termos parciais para o momento angular; por exemplo, 1, 2 e 3 correspondem a s, $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, respectivamente. Como o processo Auger envolve três níveis, um pico no espectro Auger pode ser designado, por exemplo, por KL_1L_3. Por conveniência, os subíndices são comumente omitidos [4, 8].

A energia cinética de um elétron Auger $KL_1L_{2,3}$ é dada por [4]:

$$E_{KL1L2,3} \cong E_K - E_{L1} - E_{L2,3},$$

onde E_K é a energia do elétron de caroço e E_{L1} e $E_{L2,3}$ representam os níveis de energia dos elétrons mais externos. Para elementos leves, os níveis L_2 e L_3 não podem ser resolvidos, então o termo $L_{2,3}$ é empregado [4, 8].

2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um fundo de elétrons secundários, e a presença de um buraco de caroço após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando aos deslocamentos, à separação dos picos e ao surgimento de picos satélites [1, 2, 14, 15]. A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico, que provoca um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Esses deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos [2, 9]. Considerando-se o mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas.

Após a fotoionização, há sempre uma probabilidade finita que o íon resultante permaneça em um estado excitado poucos eVs acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre, assim, uma perda em energia cinética, correspondendo à diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento no espectro de uma linha satélite a uma energia de ligação um pouco maior que aquela do pico principal [14].

As linhas fantasmas resultam dos raios X de outros elementos que não o da fonte excitadora. Por exemplo, linhas fantasmas surgem do alumínio em uma fonte de magnésio, e vice-versa, em um anodo dual Al/Mg [2, 14].

As linhas de perda de plásmons surgem devido à interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície do material analisado. Os elétrons, ao atravessar um sólido, podem excitar oscilações coletivas dos elétrons. As perdas de plásmons resultam em uma série de linhas no espectro espaçadas igualmente [14].

Todas essas estruturas do estado final em XPS podem fornecer valiosas informações sobre a superfície do material analisado. Além dos picos fotoelétricos, fantasmas e de plásmons, o espectro pode ainda conter os elétrons Auger excitados pelo feixe incidente de raios X. A figura 2.3 apresenta um espectro exploratório da prata em que são observados os picos fotoelétricos e as transições Auger MNN.

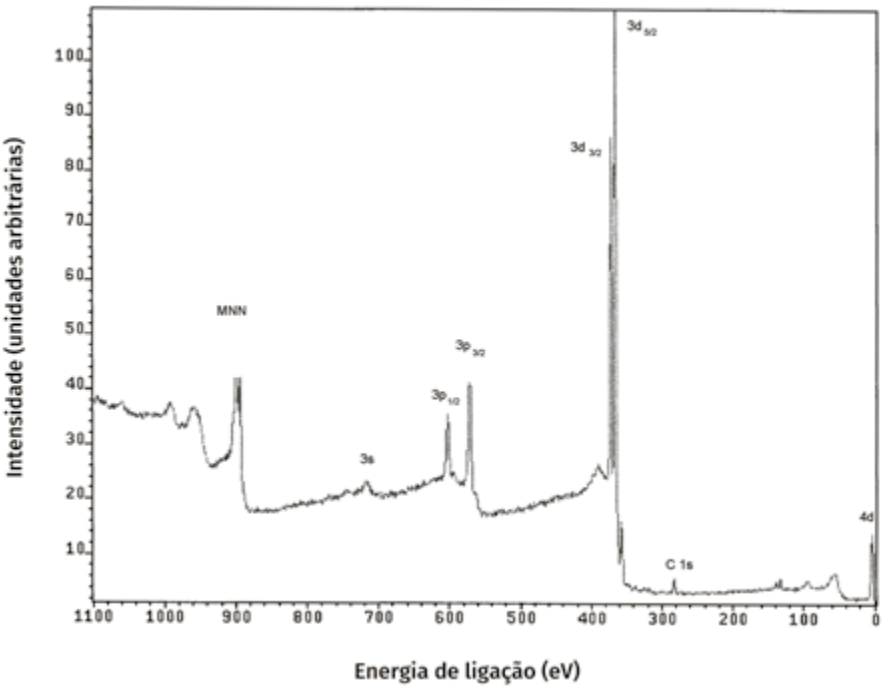


Figura 2.3 – Espectro exploratório da prata. Elaborada pelo autor.

Após a inserção da amostra na câmara de análise, procede-se à obtenção de um espectro exploratório para inspecionar a presença de impurezas na superfície. Se for possível, é feita a limpeza *in situ*, como mencionado na seção 1.4. Quando o estado de limpeza da superfície estiver satisfatório, as análises de alta resolução em energia e boa relação sinal-ruído (obtida com várias varreduras) são feitas nas faixas de energia de ligação das linhas de interesse. Cuidado deve ser tomado com a presença dos picos satélites, dos picos Auger e dos picos fantasmas.

Os picos têm de ser separados do fundo de elétrons que sofreram várias perdas inelásticas de energia antes de serem detectados. Um pico fotoelétrico consiste, geralmente, de um envelope com vários componentes. As funções gaussianas e/ou lorentzianas são ajustadas aos espectros experimentais usando rotinas de mínimos quadrados. Os deslocamentos químicos de cada pico são então medidos. Para os metais, a posição da energia de ligação correspondente ao elemento metálico puro serve como referência.

Os materiais isolantes podem sofrer carregamento eletrostático de até 10 eV. Os elétrons de baixa energia originários de um filamento próximo à amostra podem ser usados para compensar o carregamento. Como referência de energia de ligação, normalmente é empregado o valor 284,8 eV para C 1s referente a C-C e/ou C-H presentes nos hidrocarbonetos que sempre estão na superfície.

Uma das grandes vantagens de XPS é a facilidade com que uma análise semi-quantitativa pode ser feita de modo rotineiro [6, 15]. Isto é feito pela determinação das áreas sob os picos fotoelétricos e aplicando os fatores de sensibilidade previamente determinados. A integração do pico de interesse é feita após a subtração do fundo dos elétrons secundários. Normalmente é escolhido o pico mais intenso de cada elemento no espectro. Para uma amostra homogênea, supondo que o fluxo de fótons seja constante e a geometria fixa, o número de fotoelétrons por segundo em certo pico é dado por [15]:

$$I = K\, N\, \sigma\, \lambda\, A\, T,$$

onde K é a constante, N corresponde ao número de átomos do elemento por cm^3, σ é a seção de choque de fotoionização para o elemento, λ é o comprimento de atenuação, A representa a área da amostra da qual os fotoelétrons são emitidos e T é a função de transmissão do analisador de elétrons. Definindo-se o fator de sensibilidade para um elemento x como

$$S_x = K\, \sigma\, \lambda\, A\, T,$$

então,

$$I_x = N_x\, S_x$$

ou

$$N_x = I_x / S_x.$$

Para se conhecer as quantidades relativas dos elementos em uma amostra, é então necessário saber os fatores de sensibilidade para os elementos e medir as suas intensidades, ou seja, as áreas dos picos.

2.4 Espectroscopia de elétrons Auger (AES)

Quando se emprega um feixe de elétrons para causar a ionização inicial, os picos devidos aos elétrons Auger encontram-se sobrepostos em um fundo de elétrons retroespalhados no espectro da distribuição da energia dos elétrons, N(E). Para dirimir quaisquer ambiguidades na identificação dos picos, é empregado o espectro derivado dN(E)/dE para discriminar os picos Auger [1, 2].

A intensidade do pico diferencial é medida pela altura pico a pico, e o mínimo desse pico é usado para definir a energia da transição. A intensidade do pico informa sobre a concentração atômica do elemento na superfície [1-8].

Do mesmo modo, em XPS, após a inserção da amostra na câmara de análise, um espectro exploratório é obtido para verificar a presença de impurezas na superfície. O espectro é comumente adquirido na faixa de energia cinética entre 0 e 2 kV, já que todos os elementos com número atômico maior ou igual ao do lítio produzem linhas Auger nessa faixa. A limpeza *in situ* é feita da maneira descrita na seção 1.4. A identificação dos picos em um espectro derivado Auger é feita diretamente pela comparação entre as energias cinéticas dos picos e os valores tabelados.

O perfilamento em profundidade é uma das mais importantes aplicações de AES, principalmente em filmes finos. Medições das intensidades dos elétrons Auger são feitas em combinação com o bombardeamento de íons de argônio. Conhecendo-se a taxa de bombardeamento e as sensibilidades dos elementos, obtêm-se as concentrações em função da profundidade [3-5].

O feixe de elétrons incidentes pode ser focalizado de modo que atinja uma alta resolução espacial, permitindo o mapeamento químico da superfície. Essa técnica é conhecida como microscopia de elétrons Auger (Scanning Auger electron microscopy – SAM) [3-5, 8].

2.5 Instrumentação

Um equipamento para análise de XPS é composto por uma câmara de UHV, uma fonte de raios X, um canhão de elétrons para neutralização de carregamento eletrostático, um canhão de íons, um manipulador de amostra, um analisador de elétrons, um detector de elétrons e um computador. O canhão de íons, além de ser útil na limpeza das amostras, é usado no perfilamento de composição. Um dispositivo para inserção rápida de amostras é utilizado para introduzir a amostra da atmosfera para a câmara de análise sem quebra de vácuo. O computador emprega *softwares* específicos para a aquisição e o tratamento dos dados. No caso de AES, a fonte de raios X é substituída por um canhão de elétrons (tipicamente com energia de 3 a 5 keV).

O analisador de elétrons mais usado em XPS é do tipo hemisférico concêntrico [1, 6]. Uma alta resolução em energia dos elétrons (menor que 0,1 eV) é necessária na análise de materiais em que o deslocamento químico precisa ser medido com precisão. No caso de AES, o analisador de espelho cilíndrico é o mais usado. A sua resolução em energia de elétrons não é tão boa quanto a do hemisférico, mas sua resolução espacial é significativamente menor (< 1 mm) [4, 8].

Até pouco mais de uma década, a resolução espacial do feixe de raios X era da ordem de milímetros, o que impedia a análise de microestruturas por XPS. Atualmente existem dois métodos para melhorar a resolução espacial [16-18]: a focalização do feixe de fótons e o imageamento dos fótons emitidos.

2.6 Estudos feitos pelo grupo de física de superfícies

O espectrômetro de XPS instalado há mais tempo no país foi fabricado pela companhia americana McPherson, modelo ESCA-36 e, em 1976, foi obtido o primeiro espectro na Unicamp. No final dos anos 1970 e nos anos 1980, foram estudadas as estruturas eletrônicas de ligas de metais de transição.

Uma série de medidas feitas por XPS no sistema $Pt_{1-x}Cu_x$ indicou que não houve transferência de carga entre os elementos constituintes. A estrutura da banda de valência de Pt pareceu não ter sofrido alteração com a adição de cobre, enquanto que a estrutura da banda de valência de Cu exibiu dehibridização [19, 20].

Medidas dos deslocamentos da energia Auger feitas pela espectroscopia de elétrons Auger excitados por raios X (XAES) em ligas de metais nobres, $Pt_{1-x}Cu_x$, Au_xCu_{1-x} e Au_xAg_{1-x}, permitiram a obtenção das energias de Fermi relativas [21].

Uma série de medidas feitas por XPS no sistema $Pd_{1-x}Cu_x$ demonstrou que, para concentrações atômicas menores que 60% de Cu, o comportamento das energias de ligação dos níveis de caroço é muito similar ao sistema $Pt_{1-x}Cu_x$, ou seja, não há transferência de carga entre os elementos constituintes, e que o nível de Fermi da liga é igual ao de Pd puro [22]. Para concentrações atômicas maiores que 60% de Cu, os autores inferiram uma contínua mudança do nível de Fermi entre aquele de Pd puro e aquele de Cu puro, com pouca transferência de carga [22]. Para o mesmo sistema de ligas $Pd_{1-x}Cu_x$, medidas obtidas por XAES e pela espectroscopia de elétrons Auger excitados por elétrons (EAES) mostraram que as mudanças nas formas das linhas Auger podiam estar relacionadas às variações na estrutura eletrônica de superfície [23].

Os níveis de caroço dos metais *5d* são inacessíveis à radiação das fontes convencionais de XPS (Al Kα e Mg Kα), porém a espectroscopia Auger excitada por Bremsstrahlung permite a obtenção de espectros Auger com energias cinéticas da ordem de 2.0 kV [24, 25]. Medidas do parâmetro Auger em metais *5d* (Ir, Pt e Au) corroboram a validade do modelo quase atômico de blindagem nesses metais, de modo similar à série *3d* [26, 27]. A técnica XAES foi também empregada no estudo da série *4d*, e a contribuição da blindagem foi obtida dos dados experimentais por meio de uma versão de átomo excitado do modelo quase atômico, indicando que os buracos da banda *d* comportam-se como se fossem de caroço [28, 29].

XPS e XAES foram empregadas para obter informações sobre a estrutura eletrônica de diferentes composições do sistema de ligas bimetálicas Au_xPd_{1-x} [30]. Usando a versão de átomo excitado do modelo quase atômico para ligas com baixo teor de ouro, concluímos que são pequenas as correções de transferência de carga ao deslocamento de energia cinética Auger do ouro. Há pouca transferência de carga para o ouro nesse sistema; os átomos de Au parecem ganhar aproximadamente 0,2 dos elétrons *sp*, compensados pelo mesmo número de elétrons *d*. Os átomos de paládio sofrem pequena transferência de carga, com um pequeno ganho de elétrons *d*. A figura 2.4 mostra os espectros Au 4f para a série de ligas Au_xPd_{1-x}.

Os espectros Auger de banda de valência em ligas Cu_xPd_{1-x}, Ag_xPd_{1-x} e Au_xPd_{1-x} podem trazer imprecisões nos deslocamentos de energia cinética [31], assim os espectros de caroço $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ de Pd excitados por XAES devem ser utilizados. A figura 2.5 mostra a comparação entre os espectros Auger (a) Pd MVV e (b) Pd LMM, onde se pode observar que as formas dos picos diferem para diferentes ligas no caso (a) e são semelhantes no caso (b).

Espectros Auger LMM e LMN de alta resolução foram obtidos por XAES para os metais puros Nb, Mo, Pd e Ag [32, 33], bem como os espectros $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$, para In, Sn e Sb [34]. Os mecanismos de blindagem para os átomos *4d* e *5d* são discutidos nos termos do esquema de acoplamento intermediário [35].

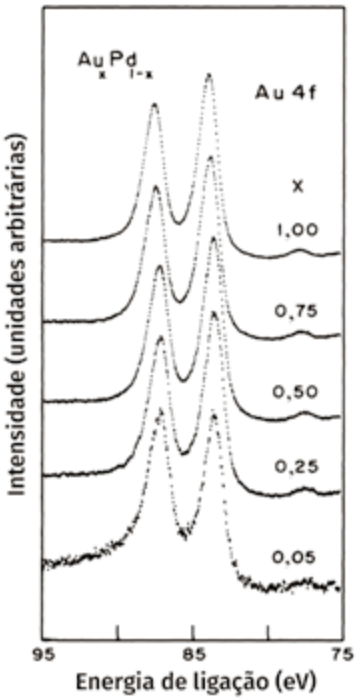


Figura 2.4 – Espectros Au 4 f para a série de ligas Au_xPd_{1-x}. Reimpresso com permissão de Nascente *et al.*, 1991. Copyright © 1991 by American Physical Society.

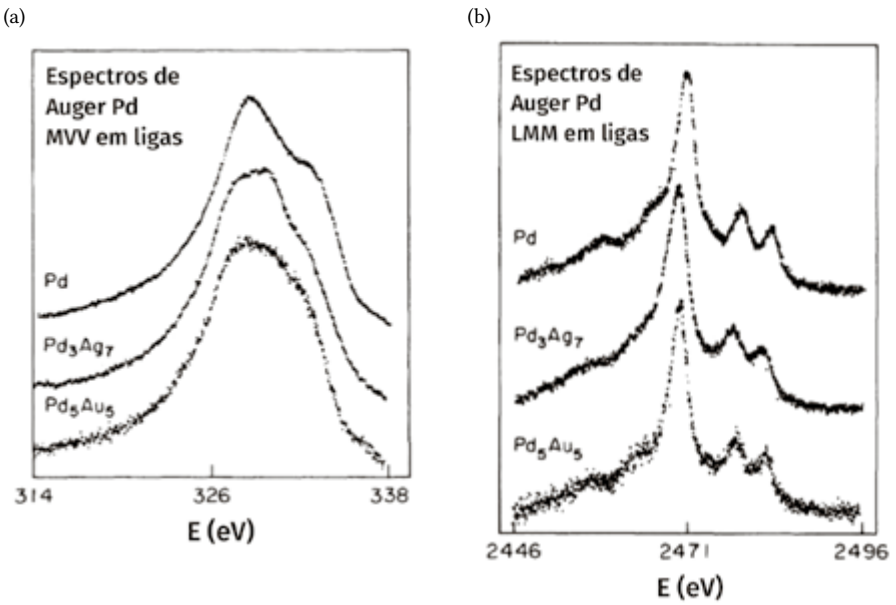


Figura 2.5 – Espectros Auger (a) Pd MVV e (b) LMM para Pd, Pd_3Ag_7 e Pd_5Au_5. Reimpresso com permissão de Kleiman *et al.*, 1992. Copyright © 1992 by American Physical Society.

2.7 Estudos feitos pelo grupo de superfícies, interfaces e filmes finos

O espectrômetro de XPS, fabricado pela firma inglesa Kratos Analytical, modelo XSAM HS, está instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, (DEMa/UFSCar) desde julho de 1995 e foi adquirido com recursos de um convênio PADCT/Finep. Desde a sua instalação, o espectrômetro tem sido empregado na análise de superfícies de vários tipos de materiais (metais, óxidos, semicondutores e polímeros). Apresentamos alguns exemplos de aplicações de XPS em catalisadores, filmes finos (metálicos, de óxidos e poliméricos) e ligas ferrosas resistentes à corrosão.

Os catalisadores de CuO/TiO_2 modificados por CeO_2 foram caracterizados por XPS, espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Difração de raios X (XRD) e Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) [36, 37]. Os espectros de XPS Ti 2p das amostras sem a adição de CeO_2 apresentaram apenas um componente para cada pico ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$), associado a Ti^{4+} em uma estrutura tetragonal, como visto na figura 2.6. A adição de CeO_2 causou o aparecimento de um segundo componente, a uma energia de ligação mais alta, associado a Ti^{4+} em uma estrutura tetragonal distorcida, e o teor dessa espécie cresceu com o aumento de CeO_2. Os espectros Ce *3d* apresentaram contribuições referentes a Ce^{4+} e Ce^{3+}; a redução dos íons de cério deveu-se provavelmente à longa exposição aos raios X durante a análise. Os espectros Cu 2p indicaram que as espécies de cobre estavam dispersas como Cu^{2+}.

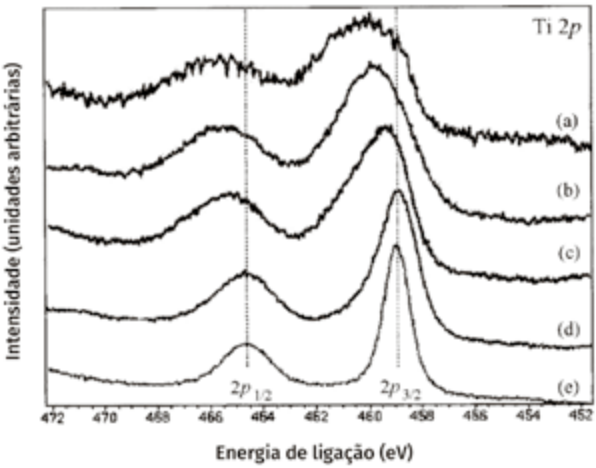


Figura 2.6 – Espectros Ti 2p para (a) $Ce_{0,45}Ti_{0,465}O_{1,91}Cu_{0,09}$; (b) $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$; (c) $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$; (d) $Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}$; e (e) TiO_2. Reimpresso com permissão de Francisco *et al.*, 2001. Copyright © 2001 by American Chemical Society.

Os catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2 foram preparados pelo método sol-gel e caracterizados por XPS, XRD, espectroscopia Raman e Espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) [38]. Os resultados de XPS indicaram que os íons Ti^{4+} ocupavam as posições octaédricas por íons de oxigênio. As razões atômicas V/Ti indicaram que os íons V^{5+} estavam dispersos na superfície.

Filmes finos de óxido de titânio foram crescidos em solução de fosfato e caracterizados por XPS [39]. Os picos Ti $2p_{3/2}$ foram ajustados por cinco componentes associados a Ti (454,0 eV), TiO (455,2 eV), Ti_2O_3 (456,5 eV), Ti-OH (457,5 eV) e TiO_2 (458,8 eV). A estrutura de bicamada para os filmes de óxido de titânio pode ser vista como uma camada interna não estequiométrica sob outra camada externa formada principalmente por TiO_2 com uma alta concentração de espécies de fósforo.

Filmes finos de óxido de estanho modificado por platina foram crescidos sobre o substrato de TiO_2 pelo método sol-gel e caracterizado por XPS, XRD e Microscopia eletrônica de varredura (SEM) [40]. Os resultados obtidos por XPS indicaram a presença de Sn^{4+}. A figura 2.7 apresenta os espectros Pt 4f para os eletrodos de Pt-SnO_2/Ti tratados a diferentes temperaturas: (a) 200 °C; (b) 300 °C; e (c) 400 °C. O ajuste dos dubletos Pt 4f resultou em três componentes com energias de ligação a 71,2 eV, 72,6 eV e aproximadamente 74 eV, que estão associadas a Pt^0, $Pt(OH)_2$ e PtO, respectivamente.

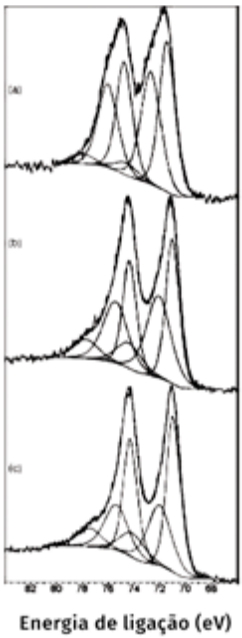


Figura 2.7 – Espectros Pt 4f para os eletrodos de Pt-SnO_2/Ti tratados a diferentes temperaturas: (a) 200 °C; (b) 300 °C; e (c) 400 °C. Reimpresso de Electrochimica Acta, v. 49, n. 22-23, de Villullas *et al.*, 2004. Copyright © 2004 com permissão da Elsevier.

As superfícies de Poli(ácido láctico) (PLLA) e Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) foram modificadas por tratamentos a plasma de oxigênio e nitrogênio e caracterizadas por XPS, SEM e Microscopia de força atômica (AFM) [41]. Os resultados obtidos por XPS indicaram um aumento nos grupos COO e C-O e um decréscimo nos grupos C-H para ambos os polímeros, principalmente o PLLA, indicando que os tratamentos a plasma de O_2 e N_2 causaram um aumento na hidrofilicidade e no componente polar das superfícies.

Filmes de carbono amorfo hidrogenado foram crescidos por deposição a plasma por radiofrequência (RF-PECVD), modificados por SF_6 e caracterizados por XPS e espectroscopia Raman [42]. Os espectros F 1s foram ajustados com três picos a 686,5 eV; 688,0 eV; e 689,5 eV, que foram atribuídos a $(-CHFCH_2-)_n$, $(-CF_2CH_2-)_n$ e $(-CF_2CF_2-)_n$, respectivamente.

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis com memória de forma foi estudada por XPS e ensaios de imersão e polarização [43, 44]. Os resultados obtidos por XPS indicam uma alta concentração de silício na superfície. Os filmes passivos formados nas superfícies são constituídos por um óxido/hidróxido de Cr^{3+}.

Referências

[1] ERTL, G.; KÜPPERS, J. *Low energy electrons and surface chemistry*. Weinheim, Alemanha: VHC, 1985. 374 p.

[2] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. *Modern techniques of surface science*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 1986. 453 p.

[3] WALLS, J. M. (ed.). *Methods of surface analysis*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 1989. 342 p.

[4] BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (eds.). *Practical surface analysis*. 2. ed. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 1990. v. 1. 657 p.

[5] O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. St. C. (eds.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim, Alemanha: Springer-Verlag, 1992. 453 p.

[6] SMITH, G. C. *Surface analysis by electron spectroscopy*. Nova York, Estados Unidos da América: Plenum Press, 1994. 156 p.

[7] CHUNG, Y. *Practical guide to surface science and spectroscopy*. San Diego, CA, Estados Unidos da América: Academic Press, 2001. 160 p.

[8] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 2003. 212 p.

[9] SIEGBAHN, K. *et al. ESCA*: atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Uppsala, Suécia: Almquist & Wiksells, 1967. 283 p.

[10] RIVIÈRE, J. C. Instrumentation. *In*: BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (eds.). *Practical surface analysis*. 2. ed. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 1990. v. 1. cap. 2. p. 19-83.

[11] KLAUBER, C. UHV Basis. *In*: O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. St. C. (eds.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim, Alemanha: Springer-Verlag, 1992. cap. 2. p. 67-76.
[12] MUSKET, R. G. *et al.* Preparation of atomically clean surfaces of selected elements – a review. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdã, Holanda, Países Baixos, v. 10, p. 143-207, 1982.
[13] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, Chichester, Reino Unido, v. 1, p. 2-11, 1979.
[14] FADLEY, C. S. Basic concepts of X-Ray photoelectron spectroscopy. *In*: BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D. (eds.). *Electron spectroscopy, theory, techniques and applications*. Londres, Reino Unido: Academic Press, 1978. cap. 1. p. 1-156.
[15] KIBEL, M. H. X-Ray photoelectron spectroscopy. *In*: O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. St. C. (eds.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim, Alemanha: Springer-Verlag, 1992. cap. 7. p. 165-186.
[16] CHRISTIE, A. B. X-Ray photoelectron spectroscopy. *In*: WALLS, J. M. (ed.). *Methods of surface analysis*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 1989. cap. 5. p. 127-168.
[17] CAZAUX, J. *Prospects in high-resolution X-ray photoelectron microscopy*. Ultramicroscopy. Amsterdã, Holanda, Países Baixos, v. 17, p. 43-49, 1985.
[18] DESTASIO, G.; MARGARITONDO, G. Photoemission spectromiscroscopy. *In*: SCHACHTER, A. S.; WUILLEUMIER, F. J. (eds.). *New directions in research with third--generation soft X-ray synchrotron radiation source*s. Dordrecht, Países Baixos: Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 299-313. (NATO Advanced Science Institutes Series, Series E, Applied Sciences, v. 254).
[19] KLEIMAN, G. G. *et al.* ESCA: determination of the electronic structure of Pt-Cu alloys. *Sol. State Comm.*, Oxford, Reino Unido, v. 32, n. 11, p. 919-923, 1979.
[20] KLEIMAN, G. G. *et al.* X-ray photoemission spectroscopy of Pt-Cu: a canonical alloy. *Phys. Rev. B*, College Park, MD, Estados Unidos da América, v. 23, n. 7, p. 3.177-3.185, 1981.
[21] KLEIMAN, G. G.; SUNDARAM, V. S.; ROGERS, J. D. On directly measuring relative Fermi energies of noble metals and their alloys. *Sol. State Comm.*, Oxford, Reino Unido, v. 39, n. 11, p. 1.171-1.174, 1981.
[22] SUNDARAM, V. S. *et al.* X-ray photoemission lineshapes and energies in Pd_xCu_{1-x}. *J. Phys. F*: *Metal Phys.*, Bristol, Reino Unido, v. 11, n. 5, p. 1.151-1.157, 1981.
[23] SUNDARAM, V. S. *et al.* Effects of alloying and chemisorption on Auger line shapes in Cu-Pd. *J. Vac. Sci. Technol.*, Woodbury, Nova York, Estados Unidos da América, v. 20, n. 3, p. 855-858, 1982.
[24] SUNDARAM, V. S.; ROGERS, J. D.; LANDERS, R. Bremstrahlung excited Auger spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, Woodbury, Nova York, Estados Unidos da América, v. 19, n. 1, p. 117-118, 1981.
[25] KLEIMAN, G. G. X-ray excited Auger studies of metals and alloys. *Appl. Surf. Sci.* Amsterdã, Holanda, Países Baixos, v. 11-12, p. 730-760, 1982.

[26] KLEIMAN, G. G. *et al.* Systematics of final state screening in 5d metals. *Sol. State Comm.*, Oxford, Reino Unido, v. 43, n. 4, p. 257-260, 1982.
[27] ROGERS, J. D. *et al.* High resolution study of the $M_{45}N_{67}N_{67}$ and $M_{45}N_{45}N_{67}$ Auger transitions in the 5d series. *J. Phys. F*: *Metal Phys.*, Bristol, Reino Unido, v. 12, n. 9, p. 2.097-2.102, 1982.
[28] KLEIMAN, G. G. *et al.* Final-state screening contributions to the $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ and $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ Auger transitions in the 4d metals. *Phys. Rev. B*, College Park, MD, Estados Unidos da América, v. 44, n.7, p. 3.383-3.386, 1991.
[29] KLEIMAN, G. G. *et al.* $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger transitions and valence hole screening of the 4d metals. *J. Vac. Sci. Technol.* A, Woodbury, NY, Estados Unidos da América, v. 10, n. 4, p. 2.839-2.842, 1992.
[30] NASCENTE, P. A. P. *et al.* X-ray photoemission and Auger energy shifts in some gold-palladium alloys. *Phys. Rev. B*, College Park, MD, Estados Unidos da América, v. 43, n. 6, p. 4.659-4.666, 1991.
[31] KLEIMAN, G. G. *et al.* Corelike nature of the Pd MVV shift in Pd-based alloys. *Phys. Rev. B*, College Park, MD, Estados Unidos da América, v. 45, n. 24, p. 13.899-13.903, 1992.
[32] LANDERS, R. *et al.* LMM and LMN Auger spectra of Nb, Mo, Pd and Ag: an investigation by X-ray-excited Auger electron spectroscopy. *J. Phys.*: *Condens. Matter*, Bristol, Reino Unido, v. 4, n. 27, p. 5.881-5.890, 1992.
[33] LANDERS, R. *et al.* Bremsstrahlung-excited LMN and LMM Auger spectra of Nb, Mo, Pd, and Ag. *Surf. Sci.*, Amsterdã, Países Baixos, v. 287, 288, p. 802-805, 1993.
[34] KLEIMAN, G. G. *et al.* $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ X-ray-excited Auger-electron spectra of In, Sn, and Sb. *Phys. Rev. B*, College Park, MD, Estados Unidos da América, v. 46, n. 4, p. 1.970-1.974, 1992.
[35] KLEIMAN, G. G. *et al.* Auger parameters and screening mechanisms in the 4d and 5d metals. *Phys. Rev. B*, College Park, MD, Estados Unidos da América, v. 46, n. 8, p. 4.405-4.413, 1992.
[36] FRANCISCO, M. S. P. *et al.* Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO_2-TiO_2 catalysts. *J. Phys. Chem. B*, Washington, DC, Estados Unidos da América, v. 105, n. 43, p. 10.515-10.522, 2001.
[37] FRANCISCO, M. S. P. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, and X-ray diffraction characterization of CuO-TiO_2-CeO_2 catalyst system. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Melville, NY, Estados Unidos da América, v. 19, n. 4, p. 1.150-1.157, 2001.
[38] RODELLA, C. B. *et al.* Chemical and structural characterization of V_2O_5/TiO_2 catalysts. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Melville, Nova York, Estados Unidos da América, v. 19, n. 4, p. 1.158-1.163, 2001.
[39] MARINO, C. E. B. *et al.* XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions. *Thin Solid Films*, Lausanne, Suíça, v. 468, n. 1-2, p. 109-112, 2004.
[40] VILLULLAS, H. M. *et al.* Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO_2 thin film electrodes prepared by a sol-gel method. *Electroch. Acta*, Oxford, Reino Unido, v. 49, n. 22-23, p. 3.909-3.916, 2004.

[41] FERREIRA, B. M. P. *et al.* Plasma surface treatments of poly(L-lactic acid) (PLLA) and poly(hudroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV). *Mater. Sci. Eng. C*, Amsterdã, Holanda, Países Baixos, v. 29, n. 3, p. 806-813, 2009.
[42] MARINS, N. M. S. *et al.* Properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited by PECVD and modified by SF_6 plasma. *Surf. Coat. Technol.*, Lausanne, Suíça, v. 206, n. 4, p. 640-645, 2011.
[43] DELLA ROVERE, C. A. *et al.* Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels. *Mater. Chem. Phys.*, Lausanne, Suíça, v. 133, n. 2-3, p. 668-673, 2012.
[44] DELLA ROVERE, C. A. *et al.* Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corr. Sci.*, Oxford, Reino Unido, v. 57, p. 154-161, 2012.

3

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS (UPS)

Roberto Paniago

3.1 Introdução

A espectroscopia de fotoelétrons caracteriza-se pelo registro dos elétrons emitidos por um sólido, por um líquido ou por um gás, quando este é iluminado por uma fonte de fótons. No processo de fotoemissão, quanto maior a energia de um fóton, maior será o acesso aos níveis mais ligados do átomo. Utilizando-se raios X (XPS), os níveis de caroço com energia de ligação até a energia do fóton serão analisados. Ao se utilizar luz ultravioleta (10-100 eV), teremos acesso apenas à banda de valência (fig. 3.1(a)). A espectroscopia de fotoelétrons por luz ultravioleta foi originalmente desenvolvida no início dos anos 1960 para a investigação de moléculas na fase gasosa, e posteriormente estendida para sólidos.

(a) (b)

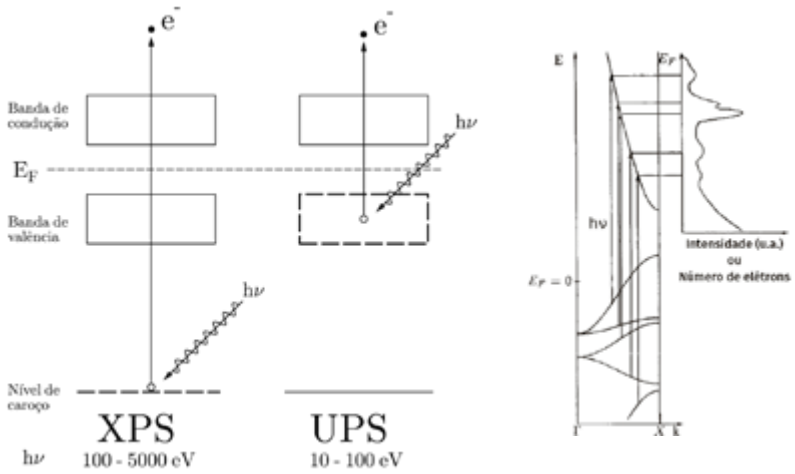


Figura 3.1 – (a) Esquema de fotoemissão nos regimes de raios X (XPS) e luz ultravioleta (UPS); (b) representação do processo de fotoexcitação em um esquema de banda eletrônica $E(\vec{k})$ e espectro de intensidade × energia. Elaborada pelo autor.

Na Espectroscopia de fotoelétrons por ultravioleta (UPS) em um sólido, a densidade de estados próxima à energia de Fermi poderá ser estudada com uma melhor resolução em energia comparada à obtida utilizando-se raios X. A resolução experimental é fundamentalmente determinada pela fonte de luz utilizada, em geral menor que 5 meV ao se utilizarem fontes convencionais, e até mesmo luz síncrotron.

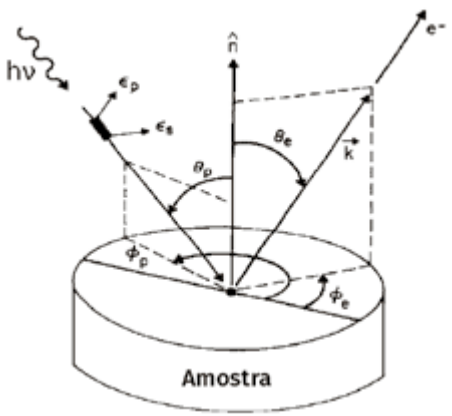
Uma das grandes vantagens dessa técnica é a possibilidade de se determinar a estrutura de bandas $E(\vec{k})$ em sólidos. Nesse caso são utilizados monocristais e filmes epitaxiais, e o experimento deve ser realizado com resolução angular.

3.2 Princípios da espectroscopia de fotoelétrons

3.2.1 ARUPS em sólidos

Na fotoemissão por ultravioleta com resolução angular (Angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy, ARUPS), é medida a distribuição de energia dos elétrons em função da direção de emissão, definindo assim o módulo e a direção do vetor de onda do estado final do elétron. A direção de emissão, representada na figura 3.2(a) pelo vetor de onda $\vec{k}$, pode ser variada girando-se o analisador de elétrons ou a amostra (mais comum) (fig. 3.2(b)). O módulo do vetor de onda é calculado a partir da energia cinética dos elétrons ($|k| = p/\hbar = \sqrt{2mE_{kin}}/\hbar$).

(a)



(b)

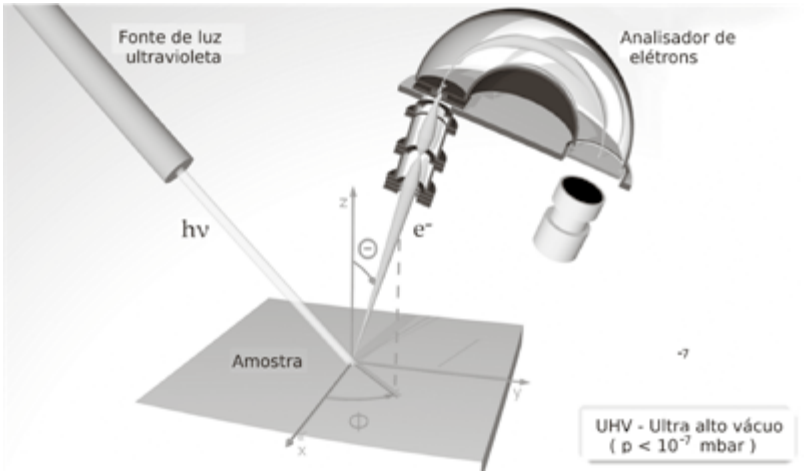


Figura 3.2 – (a) Representação esquemática de um experimento com resolução angular (ARUPS). ε_p, ε_s representam os componentes do vetor campo elétrico para luz polarizada s e p; θ_p e ϕ_p representam as direções de incidência do fóton e de emissão dos elétrons, respectivamente; (b) montagem experimental de um experimento ARUPS, contendo fonte de luz ultravioleta, amostra e analisador de elétrons. Elaborada pelo autor.

A descrição teórica do processo de fotoemissão de um corpo sólido requer um tratamento de mecânica quântica em que o elétron é removido de um estado ocupado no sólido (estado inicial) e transferido para o detector (estado final), o que representa um problema bastante complexo. Ao invés da solução exata de mecânica quântica ("processo de um passo"), frequentemente se utiliza um modelo semiclássico, conhecido como "modelo de três passos", em que o processo de fotoemissão é dividido em três etapas:

a) 1º passo: Transição ótica no cristal.
b) 2º passo: Transporte do elétron até a superfície.
c) 3º passo: Transmissão do elétron através da superfície.

Apesar de menos precisa, essa abordagem é bastante mais simples e instrutiva, como veremos a seguir.

3.2.2 Transição ótica

Um fóton de energia $h\nu$ provoca transição ótica em um cristal a partir de um estado eletrônico inicial $\vec{k}$ de energia E_i para um estado excitado $\vec{k}$ de energia E_f acima do nível do vácuo (fig. 3.3), de forma que

$$E_f = E_i + h\nu \tag{3.1}$$

e

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q} + \vec{G}. \tag{3.2}$$

A última equação representa a conservação de *momentum*, onde $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_f$ são os vetores de onda do elétron respectivamente do estado inicial e final, $\vec{q}$ é o *momentum* do fóton e $\vec{G}$ um vetor da rede recíproca. O impulso adicional $\vec{G}$ é fornecido pelo cristal para garantir a conservação de *momentum*. O *momentum* do fóton $\vec{q}$ é muito pequeno comparado a $\vec{G}$. No esquema de zona reduzida, as transições são consideradas como diretas ($\vec{k}_f = \vec{k}_i$).

O efeito fotoelétrico é causado por uma perturbação do hamiltoniano cristalino (energia cinética mais energia potencial). A interação entre fóton e elétron é dada por

$$H^{int} = \frac{1}{2mc}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}), \tag{3.3}$$

onde

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_o e^{(-i\omega t + i\vec{q}\cdot\vec{r})} \tag{3.4}$$

e onde $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ é o operador *momentum* e $\vec{A}$ é o vetor potencial da luz incidente.

A probabilidade de transição é dada pela regra de ouro de Fermi no cristal:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f, \vec{k}_f | H^{int} | i, \vec{k}_i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \tag{3.5}$$

Já que o comprimento de onda da luz em ARUPS (200Å < λ < 1200Å) é grande comparativamente às distâncias típicas entre átomos ($a \approx 5$Å), o vetor potencial (eq. 3.4) pode ser considerado uma constante (aproximação de dipolo), de forma que

$$W_{fi} \propto \left|\vec{A}_o \cdot \langle f, \vec{k}_f | \vec{p} | i, \vec{k}_i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \tag{3.6}$$

Como $[H, \vec{p}] = i\hbar\vec{\nabla}V$, a equação (3.6) é equivalente a [1]

$$W_{fi} \propto \left|\langle f, \vec{k}_f | \vec{\nabla}V | i, \vec{k}_i\rangle \cdot \vec{A}_o\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \tag{3.7}$$

Em um cristal o potencial é periódico, da forma

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad , \quad \vec{R} = N_1\vec{a}_1 + N_2\vec{a}_2 + N_3\vec{a}_3, \tag{3.8}$$

onde $\vec{a}_i$ são os vetores primitivos da rede recíproca e N_i são inteiros. Pode-se desenvolver $V(\vec{r})$ em uma série de Fourier:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\, e^{i\vec{G}\vec{r}}. \tag{3.9}$$

$\vec{G}$ são os vetores da rede recíproca:

$$\vec{G} = M_1\vec{g}_1 + M_2\vec{g}_2 + M_3\vec{g}_3, \tag{3.10}$$

onde os M_is são inteiros e os g_is os vetores base da rede recíproca. Os $V_{\vec{G}}$s em (3.9) são as componentes de Fourier correspondentes de V (Ω é o volume da célula unitária):

$$V_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} V(\vec{r})e^{-i\vec{G}\vec{r}}d^3r \tag{3.11}$$

Substituindo (3.9) em (3.7), obtém-se

$$W_{fi} \propto \left|\sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\,\langle f,\vec{k}_f|\,\vec{A}_o\cdot\vec{G}\,|i,\vec{k}_i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \tag{3.12}$$

Normalmente apenas um vetor da rede recíproca $\vec{G}$ contribui na equação (3.12) [2], de forma que o elétron é emitido na direção $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$ ("cone primário" [3] (fig. 3.3)). O *momentum* transferido pelo cristal $\vec{G}$ significa que na fotoemissão o elétron é difratado pelo cristal, ou seja, no esquema de zona estendida ocorre uma transição da primeira zona de *Brillouin* para a segunda zona de *Brillouin*. No esquema de zona reduzida, a transição é direta na primeira zona de *Brillouin*.

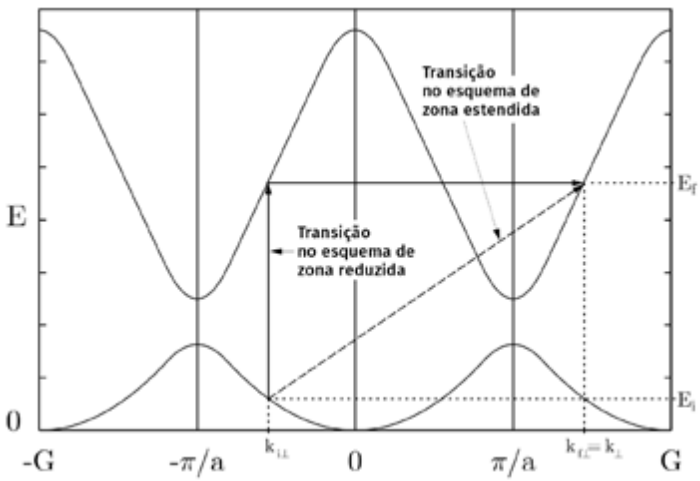


Figura 3.3 – Transição ótica representada no esquema de zona reduzida ($\vec{k}_f = \vec{k}_i$) e de zona estendida ($\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$). Na absorção de um fóton ($\hbar\omega$) no cristal, o elétron é excitado a partir do estado inicial $|i,k_i\rangle$ para o estado final $|i,k_f\rangle$. Elaborada pelo autor.

3.2.3 Transporte do elétron até a superfície

O livre caminho médio $\lambda(E, \vec{k})$, que está entre 10 e 20Å em experimentos ARUPS, limita o número de elétrons que chegam à superfície sem experimentar algum tipo de espalhamento. A profundidade de penetração dos fótons ($\lambda_{\hbar\omega}$) é tipicamente entre 100-1000 Å, ou seja, muito maior que o livre caminho médio dos elétrons $\lambda(E, \vec{k})$. Como consequência, a maioria dos elétrons que sofreram fotoemissão no interior do cristal sofre espalhamentos.

Os elétrons que, apesar de sofrerem espalhamentos, ainda assim atingem a superfície contribuem para um *background* de elétrons secundários no espectro de fotoelétrons.

A interação elétron-elétron é o principal mecanismo de espalhamento no estado final [2]. Supondo que a frequência de espalhamento $[1/\tau(E)]$ é isotrópica e que apenas depende da energia E, o livre caminho médio será então dado por

$$\lambda(E,k) = \tau(E)v_g = \frac{\tau(E)}{\hbar}\left(\frac{dE}{dk}\right), \tag{3.13}$$

onde v_g é a velocidade de grupo e $\tau(E)$ é o tempo de vida do elétron no estado final.

3.2.4 Transmissão do elétron através da superfície

Ao atravessar a interface do cristal, o elétron se tornará um elétron livre no vácuo. Dentro do cristal o *momentum* do elétron é $\vec{k} = (k_{\|}, k_{\perp})$ e no vácuo $\vec{k^o} = (k^o_{\|}, k^o_{\perp})$.

Ao transitar na interface cristal-vácuo, o elétron percebe o potencial de superfície e refrata. Em outras palavras, o vetor k paralelo à interface $k_{\|}$ se conserva, mas o perpendicular $k_{\perp}$ não (fig. 3.4).

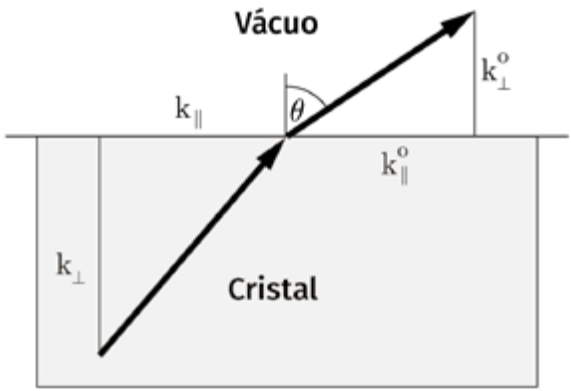


Figura 3.4 – Refração do elétron no potencial de superfície. Elaborada pelo autor.

Na espectroscopia de fotoelétrons, a energia cinética dos elétrons é medida e a posição do analisador de elétrons em relação à superfície da amostra determina as componentes do vetor k ($k^o_{\|}$, $k^o_{\perp}$) dos elétrons emergentes no vácuo. A energia medida pelo analisador E_{kin} é dada por

$$E_{kin} = E_f(\vec{k}) - E_{vac} = \frac{\hbar^2}{2m}\,(k_{\|}^{o\,2} + k_{\perp}^{o\,2}), \tag{3.14}$$

onde $E_f(\vec{k})$ é a energia dos elétrons e E_{vac} a energia do vácuo. Como $k_{\|}$ é o mesmo no cristal e no vácuo, pode-se diretamente determinar o seu valor, a saber,

$$k_{\|} = k^o_{\|} = \sqrt{\frac{2m\,E_{kin}}{\hbar^2}}\,\sin\theta, \tag{3.15}$$

onde θ é o ângulo de emissão dos elétrons em relação à normal da interface (fig. 3.4).

Em um corpo sólido no qual o estado final de elétron pode ser descrito como um elétron livre ($E_f = \hbar^2\,k^2/2m$), pode-se então definir a profundidade do potencial cristalino (E_{vac}-V_o). O elétron supera o potencial de superfície apenas quando

$$(\hbar^2/2m)k_{\perp}^{\,2} \geq E_{vac} - V_o. \tag{3.16}$$

Os elétrons que não preenchem essa condição são refletidos pelo potencial de superfície.

A função de onda do estado final do elétron pode ser escrita em uma série de ondas planas ($e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$), ou seja,

$$\psi_f(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}} u_f(\vec{k},\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, \tag{3.17}$$

onde $\vec{G}$ são vetores da rede recíproca. Componentes de ondas planas com energia E_f e *momentum* paralelo $\vec{k}^o_{\|} = \vec{k}_{\|} + \vec{G}_{\|}$ são emitidos do cristal na mesma direção. O fator de transmissão $|T(E_f, k_{\|})|^2$ é dado por [2],

$$|T(E_f,k_{\|})|^2 = |t(E_f,k_{\|})|^2 \left|\sum_{(\vec{k}+\vec{G})_{\perp}>0} u_f(\vec{k},\vec{G})\right|^2, \tag{3.18}$$

com

$$|t\,(E_f,k_{\|})|^2 = \begin{cases} 1 \text{ quando } E_f\,(\vec{k}) - E_{vac} > \hbar^2\,(k_{\|}+G_{\|})^2\,/2m \\ 0 \text{ quando } E_f\,(\vec{k}) - E_{vac} \leq \hbar^2\,(k_{\|}+G_{\|})^2\,/2m \end{cases} \tag{3.19}$$

Em muitos casos o estado final no estado sólido é praticamente uma onda plana ($\Psi_f(\vec{k}) \cong e^{i\vec{k}_{\|}}$), de forma que o fator de transmissão pode ser dado pela equação (3.19).

3.2.5 Largura de linha em espectroscopia de fotoelétrons

Em espectros de sólidos, a forma e a largura de linha são determinadas tanto pela resolução experimental do aparelho quanto pelos mecanismos de alargamento.

A fotoemissão gera um elétron e um buraco, ambos no estado excitado, e ambos decaem após certo tempo, com tempos de vida τ_e e τ_h, respectivamente. Um buraco em uma banda ocupada pode ser preenchido por meio de um processo Auger, e um elétron em uma banda desocupada pode perder sua energia através de um espalhamento elétron-elétron produzindo elétrons secundários. A largura de linha é então determinada pelos tempos de vida do elétron e do buraco e a forma de linha será do tipo lorentziana, a menos que outros processos de alargamento ocorram.

A intensidade do estado final $|\Psi_f(t)|^2$ decai exponencialmente $|\Psi_f(t)|^2 = |\Psi_f(0)|^2 e^{-(t/\tau_e)}$. Como estado final tomemos uma onda plana decaindo exponencialmente:

$$\Psi_f(k,t) = e^{(ikz - iw_o t)} e^{-\frac{t}{2\tau_e}}. \tag{3.20}$$

O espectro $F(\omega)$ pode ser calculado na forma

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(k,t) e^{-iwt}\, dt\,, \tag{3.21}$$

onde $\omega = E/\hbar$. Para a intensidade $I(E) = |F(E)|^2$ resulta uma distribuição lorentziana

$$I(E) = I\left(E_o\right) \frac{\left(\frac{\Gamma_e}{2}\right)^2}{\left(E - E_o\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_e}{2}\right)^2} \tag{3.22}$$

com a largura a meia altura (FWHW: Full width at half maximum), dada por $\Gamma_e = \frac{\hbar}{\tau_e}$.

O tempo de vida no estado final $\tau_e\left(E_f\right)$ determina a largura natural de linha na banda desocupada $\Gamma_e\left(E_f\right) = \hbar/\tau_e\left(E_f\right)$. O tempo de vida do buraco $\tau_h\left(E_i\right)$ leva a um alargamento na banda do estado inicial $\Gamma_h\left(E_i\right) = \hbar/\tau_h\left(E_i\right)$. A largura de linha em um espectro UPS (fig. 3.5 à direita) é dada por [4, 5],

$$\Delta E = \Gamma_{medido} = \frac{\left(v_i/v_f\right)\Gamma_e + \Gamma_h}{1 - v_i/v_f}\,, \tag{3.23}$$

onde

$$v_i = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_i}{\partial k_\perp}\right) \text{e} \qquad\qquad v_f = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_f}{\partial k_\perp}\right) \tag{3.24}$$

são as velocidades de grupo do estado inicial e final, respectivamente.

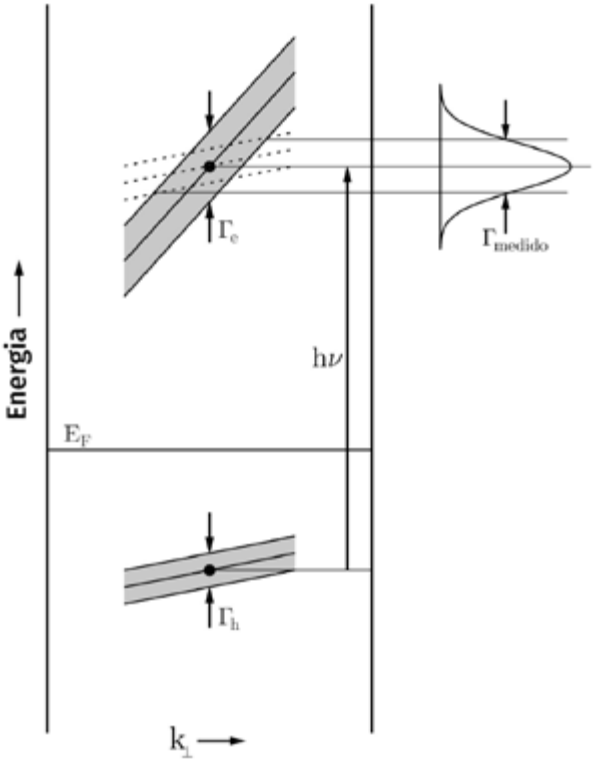


Figura 3.5 – Esquerda: para uma energia do fóton $\eta\nu$, elétrons são excitados a partir de uma banda ocupada para uma banda desocupada. Direita: a largura de linha medida no espectro UPS (Γ_{medido}) dependerá do tempo de vida do buraco ($\tau_h = \hbar/\Gamma_h$) e do elétron no estado final ($\tau_e = \hbar/\Gamma_e$), conforme a equação (3.23). Elaborada pelo autor.

3.2.6 Efeitos da temperatura

É conhecido que as desordens estrutural e térmica influenciam a difração. Tal efeito é observado em experimentos de difração de nêutrons, raios X e de elétrons (LEED), de forma que a intensidade decai com o aumento da desordem ou da temperatura. A diminuição da intensidade é dada pelo fator de Debye-Waller [6],

$$I/I_o = e^{-\frac{1}{3}\Delta\vec{k}^2\langle\vec{u}^2\rangle}, \tag{3.25}$$

onde $\langle\vec{u}^2\rangle = \langle x^2\rangle + \langle y^2\rangle + \langle z^2\rangle = 3\langle x^2\rangle$ é a deflexão quadrática média dos átomos a partir do ponto de equilíbrio na rede e $\Delta\vec{k}$ é a diferença entre os vetores k inicial e final. A partir do modelo de Debye, pode-se calcular o desvio quadrático médio, a saber [7],

$$\langle x^2\rangle = \frac{3\hbar^2}{\Theta_D \cdot k_B \cdot M_A}\left\{\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1}dx\right\}, \tag{3.26}$$

onde M_A é a massa dos átomos, k_B a constante de Boltzmann e Θ_D a temperatura de Debye. Em experimentos de difração, $\Delta\vec{k}$ é igual a um vetor da rede recíproca $\vec{G}$. Como já comentado, o cristal provê o impulso $\vec{G}$ de forma que a fotoemissão pode ser também considerada um processo de difração. Portanto, os espectros UPS também devem mostrar um efeito da desordem estrutural ou térmica, como de fato é observado (fig. 3.6(a)), ou seja, diminuição da intensidade dos picos com aumento da temperatura [8].

Em experimentos UPS, a medida próxima ao nível de Fermi ($E_{Fermi} = 0$) resultará na distribuição do tipo Fermi. Esse é outro importante efeito da temperatura como demonstrado na figura 3.6(b) para um cristal de Cu(111) medido a várias temperaturas.

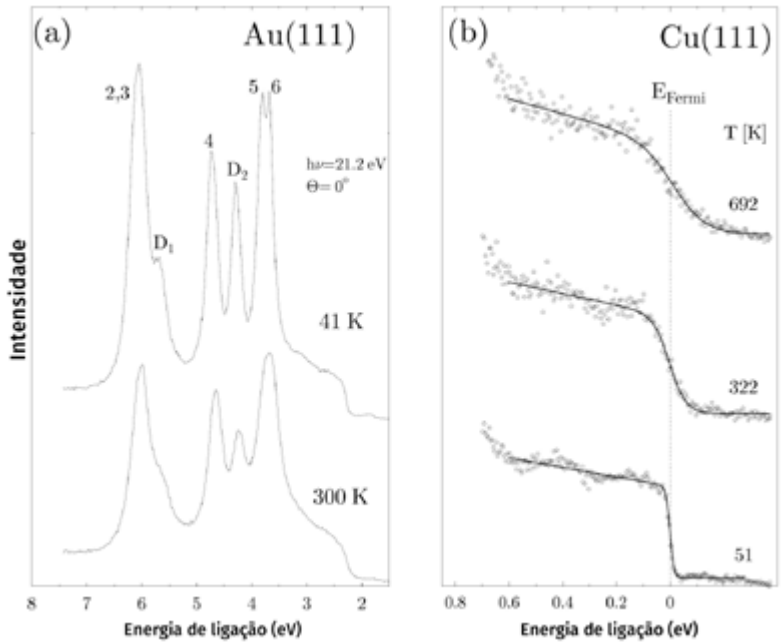


Figura 3.6 – (a) Espectro de Au(111) para T = 41K e T = 300K; (b) distribuição (Canto) de Fermi em espectros de Cu(111) para T = 51, 322 e 692 K. Elaborada pelo autor.

3.3 Instrumentação

Em experimentos de fotoemissão com radiação ultravioleta, duas fontes de luz são utilizadas: lâmpadas de descarga de gás e luz síncrotron. Na lâmpada de descarga de gás (fig. 3.7), um gás nobre é submetido a um campo elétrico pela aplicação de uma alta tensão no catodo (500-1200V). A luz emitida é guiada através de um capilar de quartzo até a câmara de análise. O pequeno diâmetro interno desse capilar e os estágios de bombeamento diferencial através dele garantem uma baixa

pressão (UHV) na câmara de análise. A energia mais utilizada em lâmpadas UPS é em primeiro lugar He I (21.217 eV) e depois He II (40.812 eV). Outras energias são Ar I (11.623 eV; 11.828 eV), Ne I (16.670 eV; 16.848 eV), Kr I (10.643 eV), Xe I (8.436 eV).

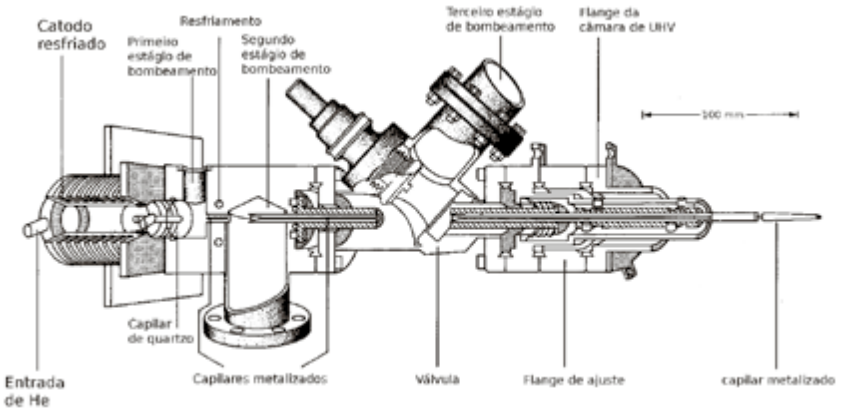


Figura 3.7 – Ilustração de uma lâmpada de descarga em gás para UPS. O gás de descarga (p. ex., He, $h\nu = 21.2$ eV) é admitido através do catodo e vários estágios de bombeamento diminuem a pressão ao longo do capilar que vai até o interior da câmara de UHV. Elaborada pelo autor.

A outra fonte de luz é a radiação síncrotron, na qual a energia do fóton e a polarização da luz possam ser ajustadas, características estas que representam enorme vantagem. Na figura 3.8 está demonstrada a evolução dos espectros em função de $h\nu$ para um cristal de Be(0001), que permite, entre outras coisas, a determinação da dispersão dos estados ($E(\vec{k})$).

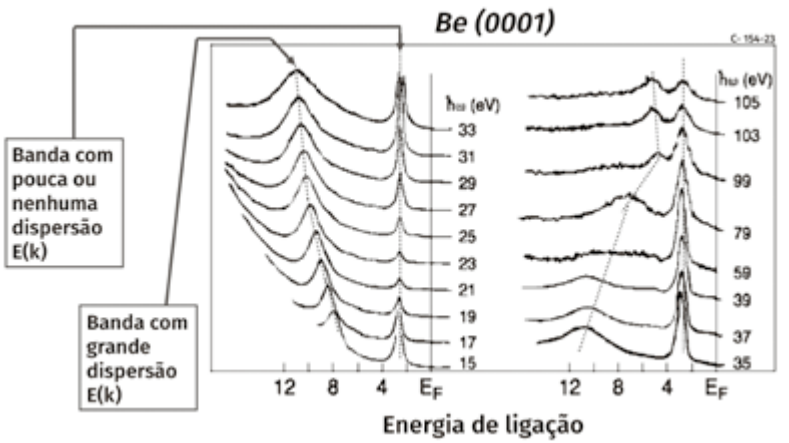


Figura 3.8 – Espectros de Be(0001) com diferentes energias de fóton utilizando radiação síncrotron. Reimpresso com permissão de Jensen *et al.*, 1984. Copyright © 1984 by American Physical Society.

O analisador de elétrons mais comumente usado é o analisador hemisférico eletrostático com contagem de elétrons por um ou mais *channeltrons*. A resolução angular é realizada através de pequenos orifícios na entrada e na saída do analisador, ou ainda com o auxílio de lentes eletrostáticas. O ajuste do ângulo de emissão pode ser feito pelo movimento do analisador, porém é bastante mais comum o posicionamento da amostra com o auxílio de goniômetros (θ,ϕ). Os espectros em função do ângulo de emissão dos elétrons permitem a determinação da dispersão em energia dos estados de volume e de superfície [10], como mostrado na figura 3.9 para Ag(111).

A resolução teórica de um analisador esférico é dada aproximadamente por

$$\Delta E \approx \frac{E_{Pass}}{2R_o}\frac{(\Delta S_1 + \Delta S_2)}{2}, \tag{3.27}$$

onde E_{Pass} é a energia de passagem, R_o, o raio do analisador, e ΔS_1 e ΔS_2 são os diâmetros das fendas de entrada e saída, respectivamente.

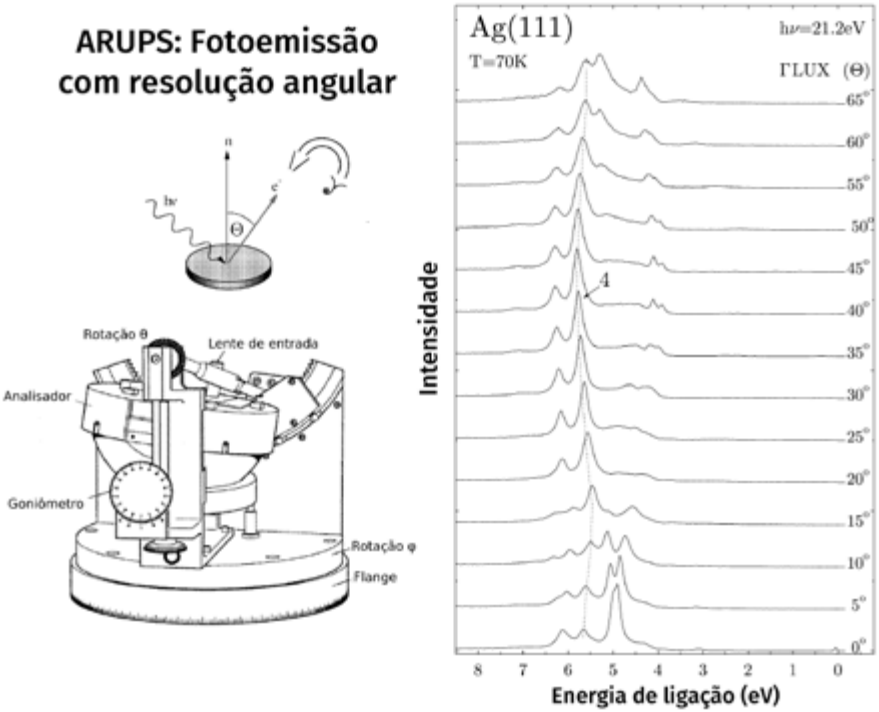


Figura 3.9 – Espectros ARUPS de Ag(111), medidos com energia do fóton hν = 21.2 eV, para ângulo de emissão entre θ = 0° e θ = 65° na direção ΓLUX da zona de Brillouin, revelando a dispersão dos estados da banda de valência. Em destaque a banda 4 [12]. Elaborada pelo autor.

Mais recentemente, os fabricantes de analisadores de elétrons introduziram o uso de MCPs (Multi-channel plates) e CCDs (Charge-coupled devices) para imageamento 2D dos elétrons [11]. Esse sistema permite simultaneamente a resolução tanto em energia quanto em ângulo, sem a necessidade de giro da amostra, o que acelera em muito as medidas de ARUPS. A utilização de detectores 2D possibilita a visualização quase direta da estrutura de bandas, como, por exemplo, a demonstrada na figura 3.10 para Bi(110).

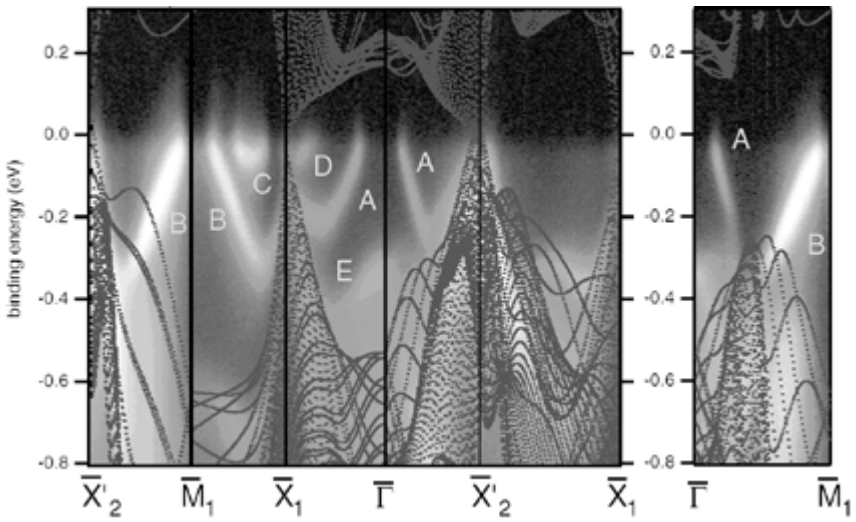


Figura 3.10 – Estrutura de bandas obtida para Bi(110). Os dados experimentais são o logaritmo da intensidade de fotoemissão ao longo de várias linhas de simetria da zona de Brillouin de superfície. A escala de cinza é definida de tal forma que preto significa baixa intensidade, e branco indica alta intensidade. As estruturas A, B, C, D e E são os estados eletrônicos de superfície. Reimpresso de Agergaard *et al.*, 2001. Copyright © 2001 IOP Publishing & Deutsche PhysikalischeGesellschaft. CC BY-NC-SA.

3.4 Aplicações

3.4.1 Estrutura eletrônica de superfície

Estados de superfície, em geral, como o nome já diz, são fortemente localizados na superfície (primeiras camadas) e decorrem da quebra da periodicidade pela presença da interface cristal-vácuo. Estados de superfície são classificados em tipo Tamm- (tipo-d) ou Shockley- (tipo-sp), de acordo com o caráter de seu estado de momento angular orbital. Estados Shockley aparecem em *gaps* s-p e sua energia dependerá da forma do potencial de superfície e da presença ou não de adsorbatos na superfície do cristal. Um estado de superfície do tipo Tamm aparece também em um *gap*, porém deriva de um estado de volume. Estados tipo Tamm são em

geral bem mais localizados nas primeiras camadas da superfície em comparação aos estados Shockley [13].

Em experimentos ARUPS, observa-se uma dependência da posição de linha dos estados com o ângulo de coleta. Com respeito a certa direção da zona de Brillouin de superfície, a dispersão em energia $E(k_\parallel)$ pode ser inferida, onde $k_\parallel$ é dado pela equação (3.15). Através da relação de um elétron quase-livre ($E = \hbar^2 k_\parallel^2 / 2m^*$) determina-se ainda a massa efetiva m^* do elétron naquele estado. As superfícies Cu(111), Ag(111), e Au(111) (fig. 3.11), por exemplo, exibem estados de superfície do tipo Shockley [14] com dispersão parabólica até a energia de Fermi.

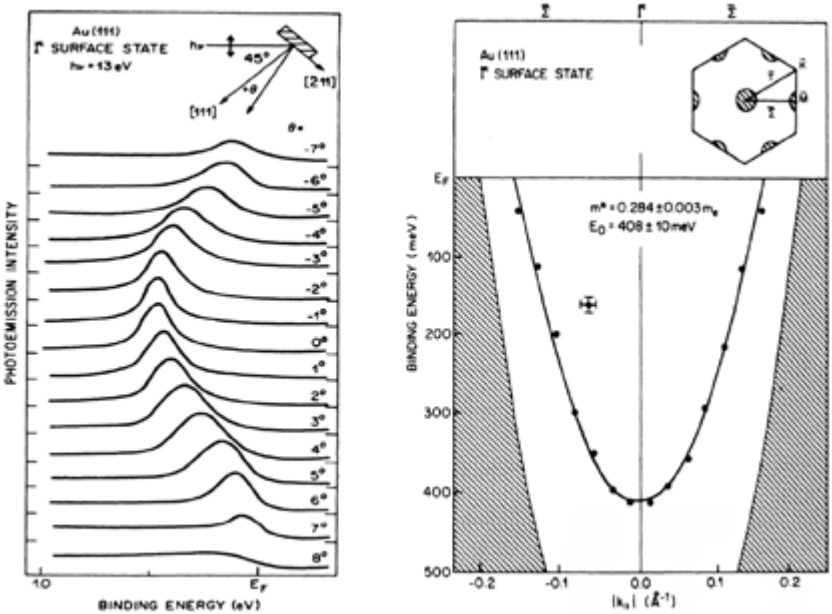


Figura 3.11– ARUPS com resolução angular em Au(111), revelando a dispersão do estado de superfície do tipo Shockley bem próximo à energia de Fermi. Reimpresso com permissão de Kevan; Gaylord, 1987. Copyright © 1987 by American Physical Society.

A superfície Cu(100), por sua vez, exibe um estado do tipo Tamm no ponto $\overline{M}$ da zona de Brillouin de superfície [15]. Também foi identificado em $Cu_3Au(100)$ um estado desse tipo [16, 17]. Veja na figura 3.12(a) o estado Tamm (pico S_1) medido na superfície $Cu_3Au(100)$ no ponto $\overline{M}$ com diferentes energias de fóton. A dispersão do estado S_1 (e S_2) na direção ΓXWK da zona de Brillouin de volume [18], ou seja, na direção $\overline{\Gamma M}$ da zona de Brillouin de superfície, é mostrada na figura 3.12(b-c).

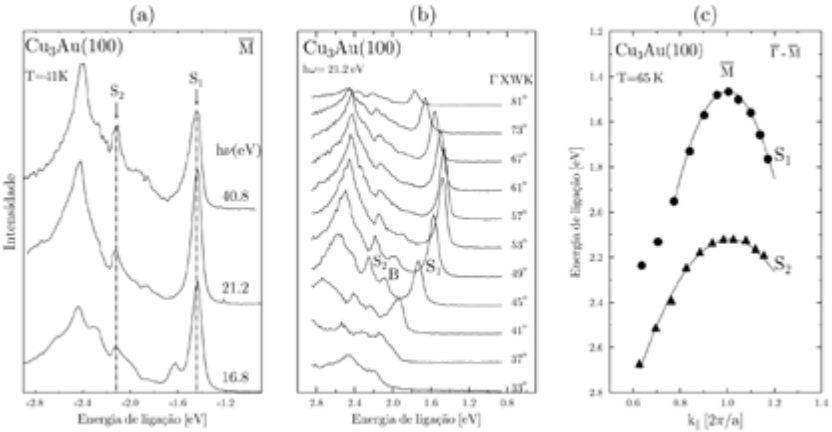


Figura 3.12 – (a) Espectros ARUPS de $Cu_3Au(100)$ do estado Tamm (S1) medidos com radiação NeI (16.8 eV), He I (21.2 eV), He II (40.8 eV) no ponto $\overline{M}$ da zona de Brillouin; (b) espectros com resolução angular ($\hbar\omega = 21.2$ eV) em $Cu_3Au(100)$ ao longo da direção (100) (ΓXWK); (c) dispersão $E_i(k_{\parallel})$ das bandas de superfície S1 e S2. Elaborada pelo autor.

Mesmo a fraca interação produzida por adsorção física (força de van der Walls) de uma monocamada de um gás nobre pode alterar a energia de estados de superfície [19]. Na figura 3.13, pode-se observar o deslocamento do estado de superfície tipo Shockley em direção à energia de Fermi.

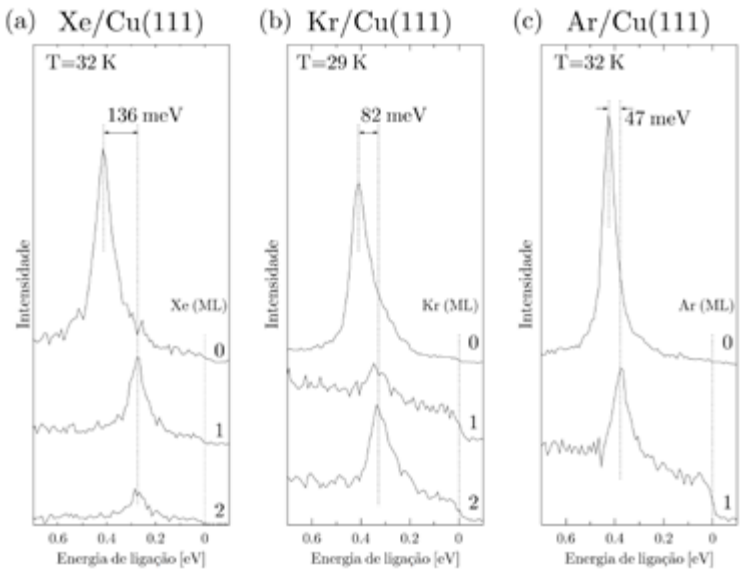


Figura 3.13 – Efeito da adsorção de uma camada atômica de gases nobres (Xe, Kr, Ar) na energia do estado de superfície tipo Shockley em Cu(111). Elaborada pelo autor.

3.4.2 Adsorbatos sobre superfícies

ARUPS também pode ser utilizado para sondar a modificação da estrutura de superfície induzido por adsorção química. Os estados eletrônicos de átomos e moléculas sobre superfícies são alterados a partir da fase gasosa em função da ligação. Esses estados podem ser vistos como de superfície do tipo extrínsecos. A figura 3.14(a) mostra um exemplo da adsorção de moléculas de CO sobre Ni(100) [20]. Os espectros foram tomados a emissão normal e com dois tipos de polarização da luz. A adsorção de CO em metais se faz pela ligação do nível 5σ, enquanto os orbitais 4σ e 1π são pouco afetados pela adsorção química. Também é observado que, em alguns casos, átomos e moléculas se ordenam sobre substratos monocristalinos, o que em geral é comprovado por experimentos de difração de elétrons (LEED) à baixa temperatura. Nesse caso, observa-se ainda a dispersão em energia de suas bandas com respeito a $k_{\parallel}$ em determinadas direções de alta simetria. Veja, por exemplo, para o sistema CO($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)/Cu(111), mostrado na figura 3.14(b), a dispersão periódica das bandas 4σ e 5σ. Nesse caso, essa superestrutura de CO tem uma distância entre as moléculas, CO-CO, de 3.61Å.

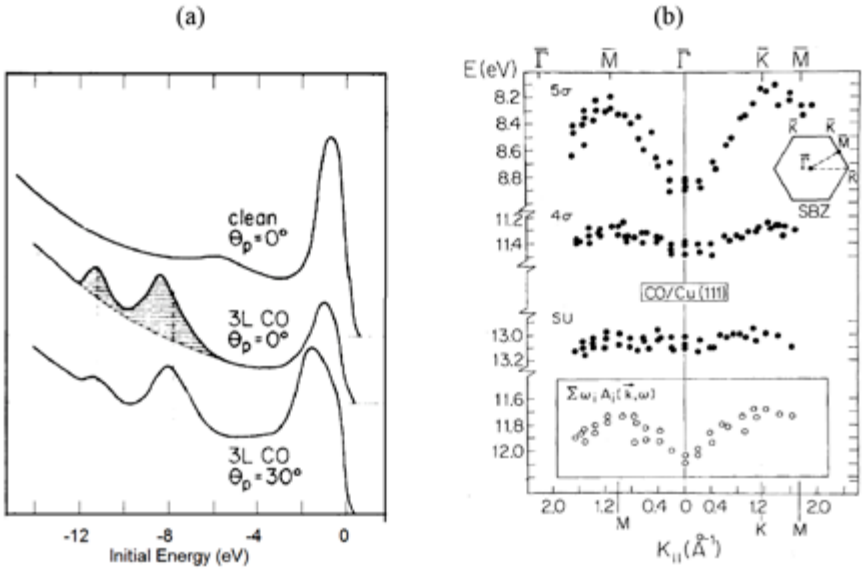


Figura 3.14 – (a) Fotoemissão (ARUPS) de Ni(100) limpo e com adsorção (3 L) de CO em emissão normal e 30° fora da normal. Reimpresso com permissão de Smith; Anderson; Lapeyre, 1976. Copyright © 1976 by American Physical Society. (b) Dispersão dos picos induzidos pela adsorção de CO sobre Cu(111) em duas direções da superfície de cobre. Os dados foram acumulados com duas energias de fóton ($h\nu$ = 40 e 50 eV). Reimpresso com permissão de Freund *et al.*, 1983. Copyright © 1983 by American Physical Society.

3.4.3 Estados eletrônicos com resolução de *spin*

De forma geral, em experimentos ARUPS, sonda-se a estrutura eletrônica-energia em função do *momentum*. Entretanto, de acordo com a mecânica quântica, os estados eletrônicos no estado sólido devem conter três parâmetros (energia, impulso e *spin*), ou seja, ainda podemos extrair informação do magnetismo de superfície da amostra se formos capazes de medir também o *spin* do elétron. Para a detecção do *spin* eletrônico, utiliza-se um detector Mott [22]. Em função do acoplamento *spin*-órbita, o espalhamento por núcleos pesados é anisotrópico dependente do *spin* do elétron (espalhamento Mott), e o detector que se baseia em tal efeito é posicionado na saída do detector de elétron para a detecção do *spin* (fig. 3.15(a)).

Curvas ARUPS com resolução em *spin* (SR-ARUPS) tomadas a $h\nu = 60$ eV foram obtidas por Kisker *et al.* [23] para Fe(100) (fig. 3.15(b)) para duas diferentes temperaturas. Para temperaturas bem abaixo da de Curie ($T/T_C = 0.3$), são identificados picos a diferentes energias de ligação, para *spin-down* ($\cong$0.4 eV) e *spin-up* ($\cong$1.2 eV, 2.6 eV), em razão da abertura das bandas que ocorre em materiais ferromagnéticos. Chegando próximo à temperatura de Curie ($T/T_C = 0.8$), observa-se uma drástica redução no efeito de abertura das bandas, tendendo para um espectro paramagnético, quando as bandas *spin-up* e *spin-down* se equivalem.

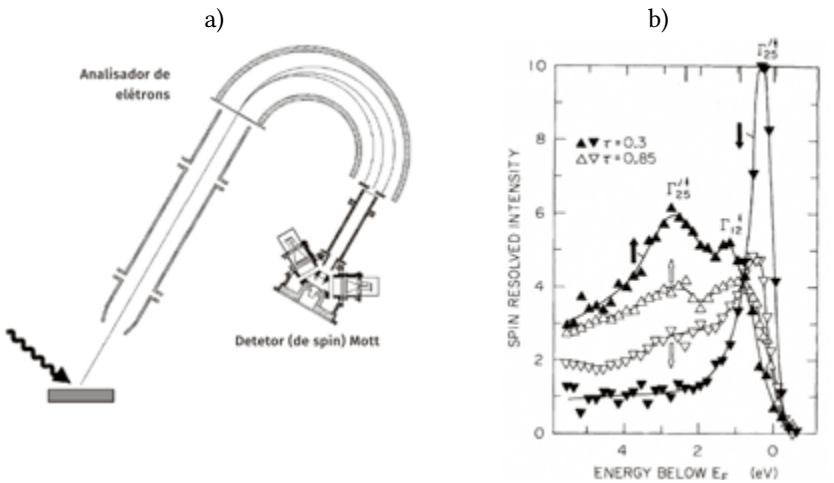


Figura 3.15 – (a) Montagem de experimento SR-ARUPS com detector Mott montado após o analisador de elétrons; (b) ARUPS com resolução em *spin* de Fe(100), mostrando a intensidade para *spin-up* e *spin-down*, para $\tau = T/T_c = 0.3$ e 0.85 em emissão normal e utilizando luz polarizada tipo s. Reimpresso com permissão de Kisker *et al.* 1984. Copyright © 1984 by American Physical Society.

3.4.4 Estrutura eletrônica do grafeno

O progresso recente da síntese e do isolamento de multicamadas de grafeno tem propiciado a investigação das propriedades físicas desse material. A evolução da estrutura de bandas de uma ou mais camadas de grafeno pode ser investigada por ARUPS, e tem sido demonstrado que a interação entre as camadas e a sequência de empilhamento das camadas afetam a topologia da banda π [24]. A figura 3.16 revela imagens de fotoemissão da estrutura de bandas de uma monocamada (a) e de uma bicamada (b) de grafeno ao longo das direções de alta simetria. As linhas pontilhadas são cálculos DFT (Density functional theory), demonstrando a ótima concordância teórico-experimental da dispersão das bandas, assim como o desdobramento da banda π.

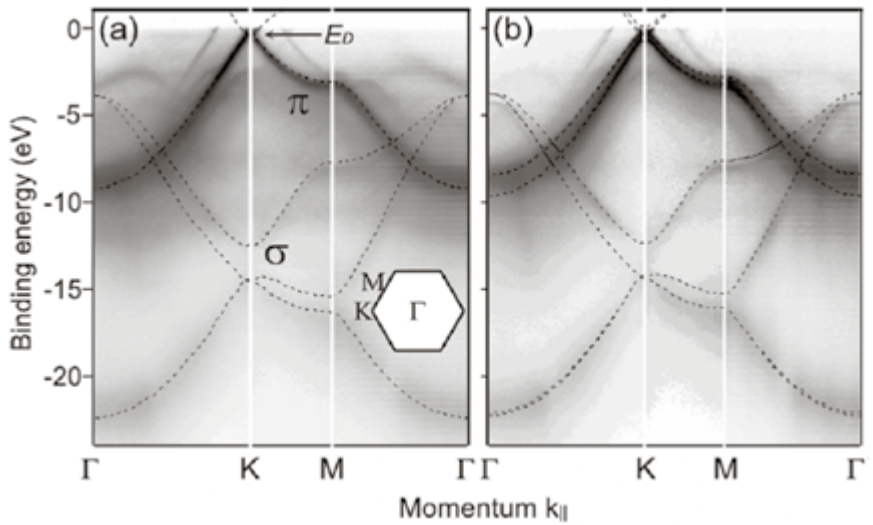


Figura 3.16 – Estrutura de bandas de uma monocamada (a) e de uma bicamada (b) de grafeno ao longo das direções de alta simetria Γ–*K*–*M*–Γ como determinado por ARUPS para grafeno sobre substrato SiC(0001). As linhas pontilhadas são cálculos DFT de filmes livres, ou seja, não suportados sobre substrato. Reimpresso com permissão de Ohta *et al.*, 2007. Copyright © 2007 by American Physical Society.

Referências

[1] PLUMMER, E. W.; EBERHARDT, W. Angle-resolved photoemision as a tool for the study of surfaces. *Advances in Chemical Physics*, v. 49, p. 533, 1982.

[2] HÜFNER, S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. *Solid-State Sciences*, v. 82, Springer-Verlag, 1995.

[3] MAHAN, G. D. *Physical Review B.*, v. 2, p. 4.334, 1970.

[4] SMITH, N. V.; THIRTY, P.; PETROFF, Y. *Physical Review B.*, nov. 47, p. 15.476, 1993.

[5] SMITH, N. V. *Comments Cond. Mat. Phys.*, v. 15, p. 263, 1992.
[6] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Nova York: John Wiley & Sons, 1978.
[7] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A. *Nukleare Festkörperphysik*. Stuttgart: Teubner, 1992.
[8] SHEVCHIK, N. J. *Physical Review B.*, v. 16, p. 3.428, 1977.
[9] JENSEN, E. *et al. Phys. Rev. B*, v. 30, p. 5.500, 1984.
[10] COURTHS, R.; HÜFNER, S. Photoemission experiments on copper. *Phys. Rep.*, v. 112, p. 53-171, 1984.
[11] SPECS Surface Nano Analysis GmbH. *PHOIBOS 150 WAL*: hemispherical energy analyzer with wide angle lens. Manual do produto. Disponível em: http://www.specs.de/cm s/upload/PDFs/SPECS_Prospxekte/2010_08_PHOIBOS_150_WAL_product_brochure_final_web.pdf.
[12] AGERGAARD, S. *et al.* The effect of reduced dimensionality on a semimetal: the electronic structure of the Bi(110) surface. *New Journal of Physics*, v. 3, p. 15.1-15.10, 2001.
[13] KEVAN, S. D. Angle-resolved photoemission: theory and current applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdã: Elsevier, v. 74, 1992.
[14] KEVAN, S. D.; GAYLORD, R. H. *Phys. Rev. B.*, v. 36, p. 5.809, 1987.
[15] PURDIE, D. *et al. Surface Science*, v. 407, L671, 1998.
[16] HANSEN, J. C. *et al. Physical Review B.*, v. 36, p. 6.186, 1987.
[17] LÖBUS, S. *et al. Surface Science*, v. 287-288, p. 568, 1993.
[18] PANIAGO, R. *et al. Journal of Physics*, v. 7, p. 2.095, 1995.
[19] FORSTER, F. *et al.* Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces. *Surface Science*, v. 532-535, p. 160-165, 2003.
[20] SMITH, R. J.; ANDERSON, J. G.; LAPEYRE, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 37, p. 1.081, 1976.
[21] FREUND, H.-J. *et al.* Influence of multielectron excitations on the band structure of adsorbate overlayers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 50, n. 10, p. 768-770, 1983.
[22] KISKER, E.; CLAUBERG, R.; GUDAT, W. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 53, n. 8, p. 1.137, 1982.
[23] KISKER, E. *et al. Phys. Rev. Lett.*, v. 52, p. 2.285, 1984.
[24] OHTA, T. *et al. Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 206.802-1, 2007.

4

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X*

Maria do Carmo Martins Alves
Fabiano Bernardi
Jonder Morais

4.1 Introdução

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS – X-ray absorption spectroscopy) [1] permite estudar, na escala atômica e molecular, a estrutura atômica local ao redor de um átomo selecionado em um material. Uma análise adequada dos espectros de XAS pode fornecer a simetria e o estado de oxidação do elemento sondado, bem como o número de coordenação, os tipos e as distâncias dos átomos presentes ao redor desse elemento.

A seletividade do processo de absorção possibilita o estudo de sistemas diluídos, com concentração na faixa de parte por milhão. Dessa forma, XAS é utilizada em diferentes áreas do conhecimento científico, como a física da matéria condensada, a química, a geologia, a biologia, as ciências dos materiais e do meio ambiente, entre outras. A maioria dos elementos da tabela periódica pode ser estudada por XAS em fases diferentes, como sólidos cristalinos, semicristalinos ou amorfos, líquidos e gases.

As primeiras observações publicadas sobre as estruturas finas em espectros de absorção ocorreram em 1920, sete anos depois de Broglie (1913) [2] ter medido pela primeira vez uma borda de absorção, a qual aparece quando um fóton de raio X tem energia suficiente para arrancar um elétron de um nível profundo do átomo. A explicação básica para o fenômeno foi fornecida por Kronig, em 1931, ao formular que as estruturas observadas devem-se à modificação do estado final do fotoelétron pelo cristal ou, no caso de moléculas gasosas, pelos átomos vizinhos que rodeiam o átomo excitado [3].

* Gostaríamos de agradecer ao LNLS (CNPEM) por toda a infraestrutura disponibilizada para a realização dos experimentos aqui descritos, assim como a todas as suas equipes técnicas e administrativas que sempre foram extremamente prestativas. Agradecemos também às agências de financiamento CNPq, Capes, Finep, INCT-INES e FAPERGS pelo apoio financeiro aos nossos projetos e bolsas concedidas.

O começo da era moderna de XAS coincide com uma publicação, em 1971, de Sayers, Stern e Lytle [4], que demonstra que XAS permite a determinação de dados estruturais. Os avanços dessa técnica, ocorridos a partir dos anos 1970, devem-se ao concomitante desenvolvimento das fontes de luz síncrotron, que fornecem fótons de alta intensidade e de energia variável em uma ampla faixa espectral (do infravermelho ($E < 1$ eV) ao raio X duro ($E \leq 100$ keV).

Os espectros de XAS caracterizam-se pela presença de estruturas finas, e por isso XAS é comumente chamada de XAFS (X-ray absorption fine structure). Esses dois termos são gerais e compreendem várias técnicas diferentes, que são XANES (X-ray absorption near edge structure), NEXAFS (Near-edge X-ray absorption fine structure), EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), DXAS (Dispersive XAS) e SEXAFS (Surface EXAFS). O termo XANES é mais utilizado para sólidos e compostos inorgânicos, enquanto NEXAFS é geralmente usado para estudos em compostos orgânicos ou adsorbatos.

Este capítulo apresenta uma abordagem introdutória à técnica de XAS. Um maior exame dos fundamentos dessa técnica é encontrado nas referências citadas neste capítulo. Inicialmente, serão descritos os fundamentos de XAS com a introdução dos aspectos teóricos, juntamente com uma breve descrição do experimento e do tratamento dos dados. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos em dois tipos de estudos: 1) a investigação da interação metal-polímero em agregados metálicos de cobre e de cobalto em filmes de polipirrol; e 2) o estudo da sulfetação de nanopartículas bimetálicas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1$, 0,7, 0,5).

4.2 O processo físico

O fenômeno físico envolvido em XAS é intrinsecamente quântico. Nele, um fóton incide em um átomo e transfere toda a sua energia para um elétron, o qual transita de um nível de energia mais baixo para níveis mais altos (efeito fotoelétrico). Os elétrons de um átomo possuem valores de energia de ligação bem definidos (E_L), e as bordas de absorção são nomeadas de acordo com o elétron que é excitado ($K = 1s$; $L_1 = 2s$; L_2, $L_3 = 2p$, etc.). Existem duas bordas L para o estado inicial 2p, em função do acoplamento *spin*-órbita que desdobra os estados em $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$.

No intervalo de energia utilizado em XAS (tipicamente de 50 a 40.000 eV), o efeito fotoelétrico é dominante em relação aos demais fenômenos produzidos pela interação fóton-matéria, como os espalhamentos Thompson, Compton, ou as interações com o núcleo do átomo [5].

As transições eletrônicas são regidas pela regra de ouro de Fermi, que fornece a probabilidade de uma transição eletrônica de um elétron no estado inicial $| i >$ para um estado final desocupado $| f >$:

$$T_{i\to f}(E) \propto \sum_{f}^{E_f > E_F} \left| \langle f|\hat{D}|i\rangle \right|^2 \delta(E - E_F), \tag{4.1}$$

onde $\hat{D} = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$ é o operador dipolo para a onda eletromagnética incidente ($\vec{\varepsilon}$ representa o vetor polarização e $\vec{r}$, o vetor posição), δ é a função delta de Dirac e a soma é realizada sobre todas as energias acima da energia de Fermi E_F.

As consequentes regras de seleção na aproximação dipolar são:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0, \pm 1 \\ \Delta s &= 0, \end{aligned} \tag{4.2}$$

onde l é o momento angular orbital, m é a componente z do momento angular total e s é o número quântico de *spin*. As regras de seleção de dipolo informam quais são as transições eletrônicas de dipolo elétrico permitidas. Os critérios representados em (4.2) para um dado nível eletrônico inicial e final definem se uma transição dipolar pode ou não ocorrer.

Um experimento de XAS consiste na medida do coeficiente de absorção em função da energia dos raios X incidentes. No caso de experimentos feitos no modo transmissão, o processo é descrito pela fórmula:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}, \tag{4.3}$$

onde I é a intensidade do feixe transmitido;
I_0, a do feixe incidente;
μ é o coeficiente de absorção linear (cm^{-1}) do material; e
x é a espessura da amostra.

Consideremos a platina (Z = 78), que possui as seguintes bordas de absorção: (K = 78395 eV, L_1 = 13880 eV, L_2 = 13273 eV, L_3 = 11564 eV, além dos níveis mais externos M e N) [6]. A figura 4.1 apresenta o espectro de absorção de uma amostra de PtO_2 medido na borda L_3 da Pt. Nesse espectro, observa-se inicialmente um decréscimo monotônico do coeficiente de absorção, cuja energia dos fótons incidentes ($h\nu$) permite excitar somente os elétrons dos níveis mais externos da Pt, das camadas M e N, além dos elétrons dos átomos de oxigênio.

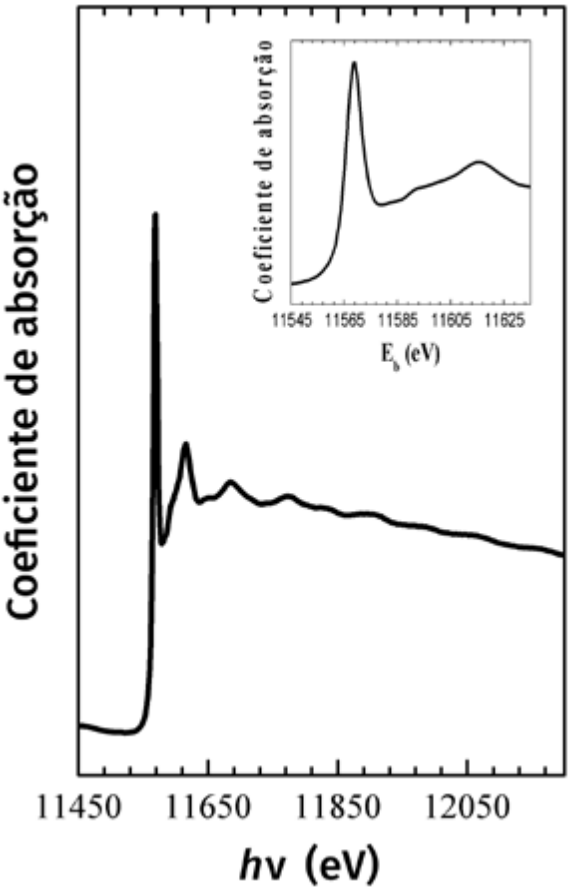


Figura 4.1 – Espectro de uma amostra de PtO_2 na borda L_3 da Pt. O gráfico complementar ilustra a região de XANES. Elaborada pelo autor.

Quando os fótons incidentes têm energia igual à energia de ligação (E_L) do nível $2p_{3/2}$, observa-se um brusco aumento no coeficiente de absorção que está associado à transição eletrônica $2p_{3/2} \longrightarrow 5d$ (segundo as regras de seleção de dipolo). Somente a transição $p \longrightarrow d$ é levada em consideração, pois a transição $p \longrightarrow s$, também permitida pela regra de seleção, tem probabilidade muito mais baixa [7].

Para qualquer valor de energia incidente superior a E_L, o fotoelétron possui energia cinética (E_k) que é dada por:

$$E_K = h\nu - E_L. \tag{4.4}$$

O fotoelétron ejetado pode ser representado quanticamente como uma onda esférica com comprimento de onda λ:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \tag{4.5}$$

onde k é o vetor de onda do fotoelétron e é escrito como:

$$k = \frac{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot (h \cdot \upsilon - E_L)}}{\hbar}, \tag{4.6}$$

onde m_e é a massa do elétron e h é a constante de Planck.

De acordo com a regra de ouro de Fermi, a probabilidade de transição na aproximação dipolar depende das funções de onda associadas aos estados inicial e final do fotoelétron. O estado final consiste de duas partes, que são a função de onda do fotoelétron emitido e a pequena fração da onda que foi retroespalhada pelos átomos vizinhos.

$$\Psi_f = \Psi_{emitida} + \Psi_{retroespalhada}. \tag{4.7}$$

A interferência entre essas duas funções de onda no estado final causa uma modulação na probabilidade de absorção, a qual varia com a energia dos fótons e é proporcional ao coeficiente de absorção medido.

4.2.1 XANES e EXAFS

Na figura 4.1 está indicada a separação entre as regiões de XANES e de EXAFS. XANES compreende a pré-borda e os primeiros 30 a 50 eV acima da borda de absorção. Na região de XANES, os fotoelétrons ejetados possuem baixa energia cinética e um caminho livre médio correspondente na faixa de 5 a 100 Å [8]. Essa região é dominada por transições localizadas dos fotoelétrons excitados para níveis eletrônicos desocupados, bem como eventos de espalhamento múltiplo entre o fotoelétron e os átomos vizinhos.

O processo de espalhamento múltiplo confere sensibilidade às correlações multiátomos e aos detalhes do arranjo espacial do átomo absorvedor, tais como distâncias interatômicas, ângulos de ligação e ambiente químico. XANES fornece informações como o estado de oxidação, a densidade parcial de estados desocupados e a simetria do sítio. A interpretação quantitativa, por ser mais complexa nessa região, vem sendo aperfeiçoada com o melhoramento dos programas de cálculo [9].

As energias dos fótons que se estendem de 50 a 1000-1500 eV acima da borda de absorção correspondem à emissão de fotoelétrons para estados do contínuo, com energia cinética muito mais alta. O caminho livre médio é menor entre 5-15 Å [8], e o fotoelétron está envolvido majoritariamente em fenômenos de espalhamento simples com os átomos ligados ao átomo absorvedor. Dessa forma, o fotoelétron se

comporta como elétron livre, tornando a interpretação dos resultados mais direta. As modulações nessa faixa de energia são sensíveis à estrutura do material e em particular à ordem de curto alcance.

Um experimento bastante ilustrativo realizado mais recentemente exemplifica diferenças no espectro de XAS obtidos para o kriptônio na forma gasosa que foi solidificado por efeito da pressão [10]. Esse exemplo demonstra claramente que o aparecimento das oscilações no espectro de absorção se deve à formação de uma fase condensada.

As oscilações presentes após a borda de absorção estão associadas ao entorno químico do átomo sondado e consistem numa soma de ondas senoidais, com amplitudes que dependem do tipo de átomo e de como eles estão distribuídos (fig. 4.2). Um padrão de interferência com grande amplitude de oscilação é indicativo de uma estrutura bem ordenada. A temperatura da amostra durante a medida também desempenha um papel importante na amplitude das oscilações, observadas mais amortecidas para temperaturas maiores (maior desordem térmica).

O sinal de EXAFS χ(k) é definido como:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \tag{4.8}$$

onde μ(E) é o coeficiente de absorção e μ_0(E) é o coeficiente de absorção do átomo isolado.

A figura 4.2 mostra uma representação esquemática da interação de um fóton de raio X com um átomo isolado (a) e com um átomo rodeado por outros átomos do material (c). Em b e d estão representados os espectros de absorção correspondentes [11].

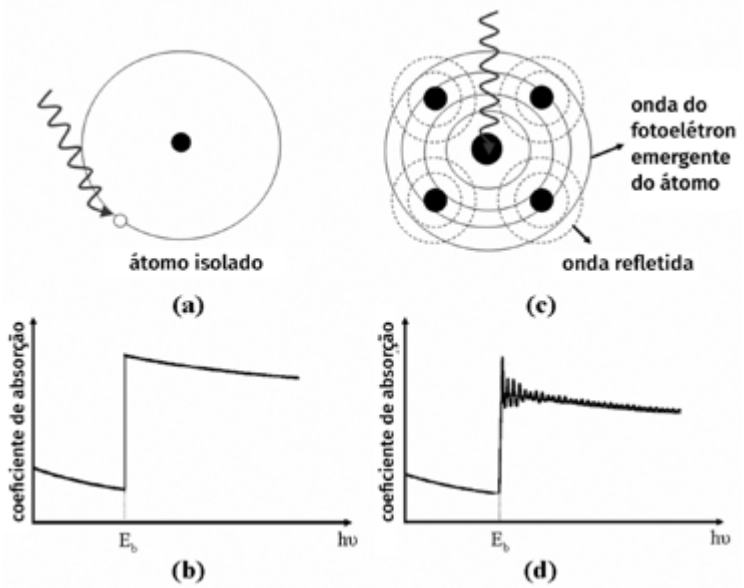


Figura 4.2 – Representação do processo de absorção de um fóton incidente com energia hν e emissão de um fotoelétron com energia cinética E_k, considerando o caso de um átomo isolado (a) com o espectro de absorção correspondente (b). Retroespalhamento da onda associada ao fotoelétron ejetado pelos átomos que estão ao redor do absorvedor (c), (d) Espectro de absorção correspondente ao caso (c). Copyright © 2007 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

O tratamento apropriado das oscilações de EXAFS fornece informação estrutural sobre o sistema. As oscilações da região EXAFS χ(k) para um sistema policristalino são descritas teoricamente, em 1988, por Koningsberger e Prins [1]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \cdot S_0^2 \cdot e^{-2\cdot k^2 \cdot \sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2\cdot R_j}{\lambda(k)}} \cdot f_j(k,\Theta)}{k \cdot R_j^2} \cdot \sin(2 \cdot k \cdot R_j + \Phi_j(k)) \quad (4.9)$$

onde a soma é feita sobre diferentes camadas *j* e onde:

N_j é o número de vizinhos da camada *j*;

S_0^2 é a correção para efeitos de relaxação do átomo emissor (fator de redução de amplitude);

σ é a flutuação em R_j, devido à agitação térmica e à desordem estrutural (comumente chamado na literatura de fator de Debye-Waller);

R_j é a distância do espalhador da camada *j* para o átomo central para um espalhamento simples;

$f_j(k,\Theta)$ é a amplitude de retroespalhamento do fotoelétron com vetor de onda *k* e ângulo de espalhamento Θ;

λ é o caminho livre médio do fotoelétron; leva em conta o tempo de vida finito do estado excitado; e
$\Phi_j(k)$ é o deslocamento de fase do espalhamento.

Para extrair as oscilações de EXAFS (χ(k)) do espectro experimental, são realizadas as seguintes etapas: 1) remoção do *background* na região anterior à borda de absorção; 2) determinação do valor da borda de absorção (E_0), que é tipicamente a energia do máximo da derivada de μ(E); 3) remoção de uma função *background* após a borda de absorção – visto que $\mu_0(E)$ não é acessível experimentalmente, essa contribuição é aproximada por uma linha mediana que corta simetricamente as oscilações em todo o espectro – a curva χ(k) é, na verdade, obtida a partir de $(\mu_{exp} - \mu_0)/\Delta\mu_{exp}$, onde μ_{exp} é a absorção medida experimentalmente, μ_0, a mediana e $\Delta\mu_{exp}$ é uma estimativa da altura do salto de absorção; 4) obtenção de χ(k), onde $k = \sqrt{2 \cdot m_e \cdot (h \cdot v - E_L)}/\hbar^2$; e 5) realização da transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS χ(k) que separa as diferentes frequências em distâncias (R) [4].

Na figura 4.3, está representado o espectro obtido na borda L_3 da Pt de uma amostra de PtO_2 (a), as oscilações de EXAFS $k^2 \cdot \chi(k)$ (b) e a correspondente TF (c). Usando a equação (4.9), é possível modelar os dados experimentais e obter os valores de N_j, R_j e σ_j das diferentes camadas de átomos. Na TF (c) está representado também o ajuste (linha) dos dados obtidos (pontos pretos). As oscilações de EXAFS χ(k) podem ser apresentadas na forma $k^n \cdot \chi(k)$, com n = 1, 2 e 3 – o valor de n depende do tipo de átomo vizinho do absorvedor.

Para determinar os valores de N_j, R_j e σ_j, é necessário ter valores acurados de amplitude de retroespalhamento $f_j(k,\Theta)$, defasagem $\Phi_j(k)$, fator de redução de amplitude S_0^2 e de caminho livre médio $\lambda(k)$. Essas funções podem ser obtidas a partir do espectro de um composto padrão com estrutura bem conhecida. Atualmente, programas *ab initio* como o FEFF [12], Excurve [13], GNXAS [14], FDMNES [15], entre outros, permitem calcular essas funções.

Para realizar a análise quantitativa dos dados, é necessário um modelo estrutural que esteja em concordância com os espectros das amostras analisadas. A seguir, é feito um ajuste não linear das oscilações de EXAFS até que se obtenha um bom acordo entre o espectro teórico e o experimental. A partir desse ajuste, são obtidos os parâmetros estruturais (N, R e σ). É possível determinar esses parâmetros para várias camadas de átomos na TF e até mesmo levar em conta efeitos de espalhamentos múltiplos para as distâncias maiores que a da esfera de coordenação (primeira camada de átomos ao redor do átomo absorvedor) [1, 9].

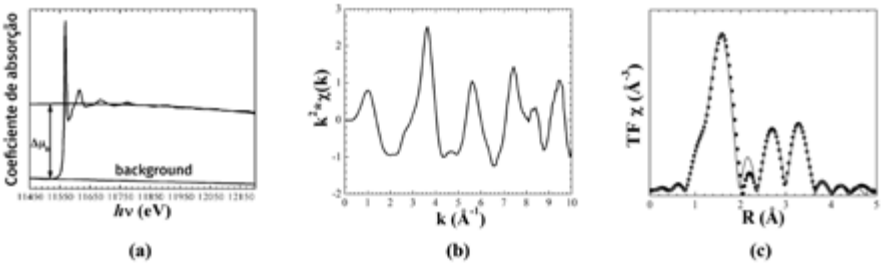


Figura 4.3 – (a) Espectro de EXAFS da borda L_3 da Pt para uma amostra de PtO_2, mostrando a subtração do *background* e a obtenção de μ_0; (b) oscilações de EXAFS (χ(k)); (c) transformada de Fourier (TF) das oscilações (χ(k)) obtidas em (b) (pontos pretos) e o ajuste da TF (linha contínua). Extraído de Koningsberger; Prins, 1988, v. 92. Copyright © 1988 by John Wiley & Sons.

Cabe ressaltar que a identificação química dos átomos vizinhos requer uma análise mais sofisticada, visto que as dependências em energia de $f_j(k,\Theta)$ e de $\Phi_j(k)$ são específicas para cada elemento. A distinção entre dois possíveis tipos de átomos vizinhos é mais fácil quanto maior for a diferença entre seus números atômicos [1].

A incerteza na determinação da altura do salto de absorção pode ser da ordem de 10%; consequentemente, os números de coordenação não podem ser determinados com maior precisão do que esse valor. Para sistemas cristalinos ou moléculas com alta simetria, as distâncias podem ser determinadas com precisão de 0,01 Å.

Um dos pacotes existentes para o tratamento de dados é o IFEFFIT [16]; outros programas que realizam esse tipo de análise são encontrados na internet.*

Bordwehr, em 1989, fornece um detalhamento histórico sobre a evolução na interpretação dos fenômenos físicos envolvidos em XAS [17]. Já Rehr e Albers, em 2000, apresentam o desenvolvimento no entendimento teórico das medidas de EXAFS e XANES e dos métodos computacionais existentes para o cálculo dos espectros teóricos e o tratamento dos dados [9].

4.3 O experimento

A energia para uma dada borda de absorção (K, L, etc.) aumenta com o número atômico e está associada à energia de ligação dos elétrons dos níveis profundos do átomo. Essa técnica requer o uso de radiação policromática, como a encontrada em laboratórios síncrotron, onde elétrons ou pósitrons circulam em anéis de armazenamento com velocidade relativística [18].

As linhas de luz de uma fonte de luz síncrotron dedicadas a XAS entram em duas categorias: aquelas nas quais as bordas de absorção de baixa energia são acessíveis

* Disponível em: http://www.esrf.eu/computing/scientific/exafs/.

(bordas K do C (284,2 eV), do N (409,9 eV) e do O (543,1 eV)) – as linhas de raios X moles; e as de energias mais altas – as linhas de raios X duros. A diferença entre elas está no monocromador, que, no caso de fótons de baixa energia, utiliza grades refletoras, enquanto as linhas de luz de altas energias requerem a utilização de monocristais (Si e Ge) na condição de difração de Bragg em duplo cristal [19]. Outra diferença fundamental é o tipo de estação experimental, que requer ou não o uso de alto vácuo na posição da amostra.

Cabe lembrar que a radiação síncrotron é polarizada linearmente no plano da órbita, permitindo realizar medidas em função da polarização e assim determinar qual sítio está envolvido em interações adsorbato-superfície [20].

O processo de fotoabsorção gera vacâncias de elétrons nos níveis de energia mais baixos, e em aproximadamente um femtosegundo (10^{-15} s) essas vacâncias são preenchidas, devido a transições de elétrons provenientes de níveis superiores. Essa transição é acompanhada pela liberação de energia na forma de emissão de fluorescência (fótons de raios X), produção de elétrons Auger ou de elétrons secundários [1]. Os experimentos de XAS podem ser realizados no modo transmissão, detecção de elétrons ou de fluorescência nas linhas de raios X duros; nas de raios X moles, o modo transmissão não é realizado.

Uma variação da técnica de XAS convencional é a técnica de DXAS (Dispersive XAS), em que a variação angular do monocromador não é realizada passo a passo e acelera a aquisição de um espectro. O feixe incide em um cristal curvo do monocromador, que proporciona um ângulo de incidência da radiação com uma variação contínua ao longo do cristal e fornece uma faixa contínua de energia dos fótons [1, 21]. O monocromador permite selecionar uma faixa em energia de fótons da ordem de algumas centenas de eV focalizada na posição da amostra. O experimento é realizado no modo transmissão, com um detector CCD (Charge-coupled detector) sensível à posição. Dessa forma, são realizadas medidas de absorção com resolução temporal, que pode ser da ordem de 10^{-5} s. Na prática, dependendo do fluxo de fótons e da concentração do elemento sondado, a aquisição de um espectro DXAS pode durar alguns segundos, tendo em vista a necessidade de uma boa razão sinal-ruído [22].

As características da fonte de luz síncrotron e da estação experimental usada limitam a faixa de energia, o tamanho do feixe e a intensidade dos fótons disponíveis. Esses fatores delimitam os elementos, suas concentrações mínimas e as bordas de absorção possíveis de investigar. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas (SP), possui oito estações experimentais que permitem realizar experimentos de absorção de raios X. As linhas de luz e suas respectivas faixas de

energia são: TGM (12-310 eV), SGM (250-1000 eV), PGM (100-1500 eV), SXS (900-5500 eV), XAFS1 (4500-22000 eV), XAFS2 (4000-15000 eV), DXAS (4500-12000 eV) e XDS (5000-30000 eV).

A capacidade de penetração dos raios X na matéria é alta e dependente da energia desses raios; no entanto, a sensibilidade à superfície pode ser aumentada pelo uso de técnicas de medida específicas. Na faixa de raios X duros, é possível aumentar a sensibilidade à superfície pela utilização do modo de Detecção de elétrons total (TEY). Nesse caso, a espessura sondada, que depende do caminho livre médio dos elétrons – função da energia de trabalho –, é da ordem de 10-100 nm [23, 24]. Em alguns estudos [6], a técnica torna-se sensível às últimas monocamadas do material. Quando coletadas com TEY, as medidas de XAS na borda K do O sondam uma espessura da ordem de 1,9 nm [25].

Outra oportunidade de analisar superfícies por XAS é o estudo de nanopartículas, que são sistemas com dimensões tipicamente inferiores a 100 nm ($1\,nm = 10^{-9}$ m), segundo a definição da National Science Foundation [26]. As nanopartículas caracterizam-se por terem uma grande fração de seus átomos na superfície, em relação ao número total de átomos. Dessa forma, os espectros de XAS sondarão majoritariamente a superfície das nanopartículas.

4.4 Resultados

A seguir, serão apresentados dois exemplos do uso da técnica de XAS no estudo de superfícies. O primeiro deles permitiu investigar a interação de agregados metálicos de cobre e de cobalto com matrizes poliméricas à base de polipirrol. O segundo se refere ao entendimento da interação de nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd com atmosferas gasosas contendo H_2 e H_2S.

4.4.1 Agregados metálicos dispersos em filmes de polipirrol (PPI)

A incorporação de agregados metálicos em filmes poliméricos condutores [27, 28] torna esses sistemas atrativos para aplicações em catalisadores, sensores ou dispositivos magnéticos [29]. A técnica de XAS pode ser utilizada nesses sistemas para estudar as propriedades eletrônicas e estruturais do metal e também para acessar a interação do metal com a rede polimérica. XANES sonda a densidade parcial de estados vazios e permite verificar modificações na distribuição energética dos orbitais moleculares e fenômenos de transferência de carga [30].

O polipirrol é um polímero semicondutor cuja largura da banda proibida (E_g) é da ordem de 3,2 eV e pode ser preparado pela oxidação eletroquímica do pirrol. Quando

a reação de oxidação é feita na presença ânions de alta massa molecular, como o dodecilsulfato de sódio (DS), o ânion da molécula do surfactante fica aprisionado na rede polimérica (PPI/DS). Quando esse filme (PPI/DS) é por sua vez polarizado catodicamente em uma solução contendo íons metálicos, os metais são incorporados na forma reduzida na rede polimérica. Neste estudo foram preparados filmes de polipirrol (PPI/DS) com espessuras da ordem de 0,4 μm, onde foram incorporados agregados de cobre e de cobalto produzidos em diferentes potenciais de redução. A descrição completa do método de preparação e de caracterização dos filmes é apresentada por Watanabe, Morais e Alves [27, 28].

Experimentos de XANES nas bordas K do O e do N foram realizados na linha SGM do LNLS. A intensidade do feixe incidente (I_0), utilizada para a normalização dos espectros, foi medida por meio de uma grade de ouro de transparência de 95%, posicionada a 15 cm da amostra. Os espectros foram obtidos no modo detecção de elétrons, medindo-se diretamente a corrente na amostra através de um eletrômetro. Os experimentos foram feitos com a superfície da amostra em posição normal ao feixe. As dimensões do feixe eram de cerca de 1×1 mm na amostra, e as medidas foram feitas em ultra-alto vácuo (10^{-8}–10^{-9} mbar). A borda K do C não foi investigada em razão da forte contaminação dos elementos ópticos da linha por carbono.

Os espectros da borda K dos elementos leves de moléculas com orbitais desocupados π^*, ou semipreenchidos, apresentam transições denominadas de π^* e σ^*. As transições π^* correspondem a uma transição eletrônica de um nível 1s para um orbital antiligante de simetria π^*. A transição σ^* aparece em energia mais alta e resulta do processo de espalhamento múltiplo da onda associada ao fotoelétron. A posição dessa transição é sensível à distância interatômica [31].

Os resultados obtidos na borda K do N dos filmes de polipirrol com cobre e dos filmes com cobalto são bastante similares (fig. 4.4). O espectro do filme de polipirrol (PPI/DS) apresenta três transições bem definidas, a primeira $1s \longrightarrow 2p\pi^*$ (em torno de 401-402 eV) e duas σ^* em energias mais altas. Os espectros relativos aos filmes com partículas metálicas apresentam uma diminuição na intensidade das transições π^* e σ^*. As transições π^* estão ligeiramente deslocadas para energia mais baixa, e observa-se também uma nova transição (A) que aparece em energia mais baixa do que a transição π^*.

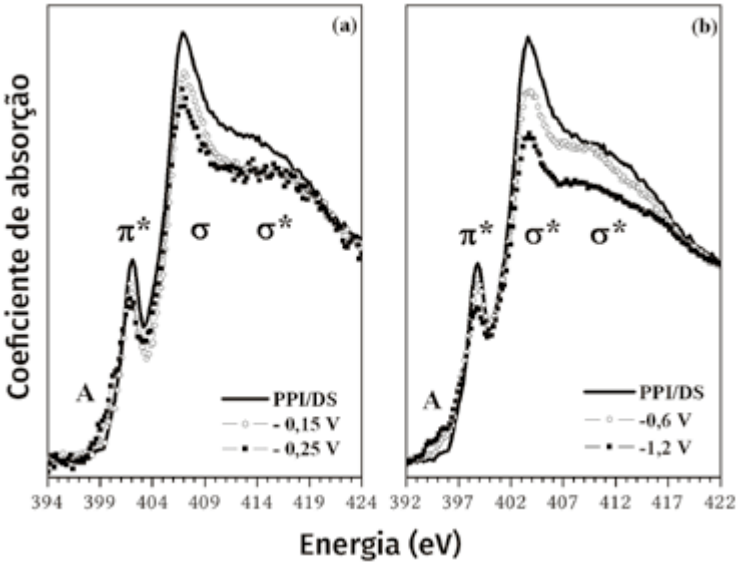


Figura 4.4 – Comparação dos espectros XANES da borda K do N para os sistemas (a) cobre-polipirrol e (b) cobalto-polipirrol. Elaborada pelo autor.

A intensidade da transição π* depende fortemente da carga parcial ou da densidade eletrônica no átomo de nitrogênio. A diminuição da intensidade dessa transição indica uma diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de nitrogênio. Esses resultados sugerem um processo de transferência de carga do nitrogênio para o metal [32], que resulta em uma ligação forte entre eles. O surgimento de uma transição eletrônica indica que estados vazios foram criados na banda proibida. A diminuição da intensidade das transições σ* deve-se provavelmente pelo aumento na desordem da rede polimérica com a inserção do metal, interferindo no processo de espalhamento múltiplo.

Os espectros da borda K do O do DS e do polímero (PPI/DS) para os sistemas cobre-polipirrol e cobalto-polipirrol (fig. 4.5) apresentam uma transição 1s $\longrightarrow$ 2pπ* pouco intensa, e duas σ* em mais alta energia. Pela similaridade dos dois espectros, podemos afirmar que o ânion do DS ($[(C_4H_2N)_3CH_3(CH_2)_{11}OSO_3\text{-}]$) está realmente incorporado ao filme de PPI. O deslocamento em energia das transições σ* no espectro do filme PPI/DS está associado a uma modificação nas distâncias interatômicas em relação ao DS puro pela sua incorporação no polímero (PPI).

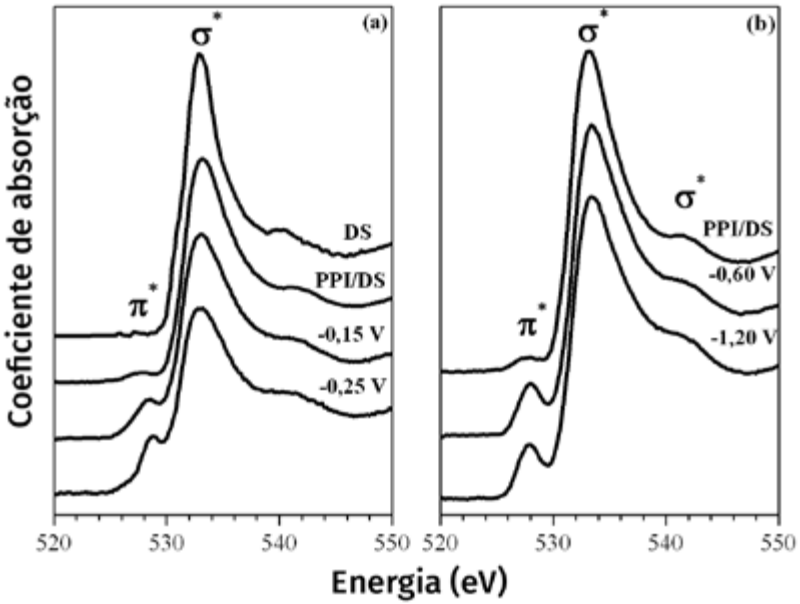


Figura 4.5 – Comparação dos espectros XANES da borda K do O para os sistemas (a) cobre-polipirrol e (b) cobalto-polipirrol. Elaborada pelo autor.

A incorporação dos metais causa um aumento na intensidade da transição π^* que, no caso do cobre, se intensifica para o filme obtido em −0,25 V (fig. 4.5(a)). No caso do cobalto, também ocorre um pequeno aumento na intensidade da transição π^* após a introdução do metal, permanecendo praticamente invariável para a amostra preparada no potencial mais negativo (−1,20 V).

As mudanças observadas na borda K do O dos filmes com cobre e dos filmes com cobalto podem estar associadas a uma interação do oxigênio do DS com o metal. Em óxidos de metais de transição, a transição eletrônica π^* é utilizada para determinar o grau de covalência da ligação metal-oxigênio. Essa transição não apareceria em um óxido puramente iônico, pois o íon O^{2-} não possui estados desocupados. A intensidade dessa transição deve aumentar quanto maior for a hibridização entre os orbitais nd do metal e 2p do oxigênio, ou maior a covalência da ligação [33]. No entanto, neste estudo, não podemos descartar uma eventual oxidação superficial do cobre e do cobalto nos filmes, já que as amostras foram momentaneamente expostas ao ar antes da realização das medidas em ultra-alto vácuo.

Os resultados apresentados mostraram que ocorreram modificações na estrutura eletrônica do nitrogênio e do oxigênio com a introdução dos metais na rede do polipirrol. Foi demonstrada a interação química entre o nitrogênio do polipirrol

com os dois metais estudados, com evidência de um mecanismo de transferência de carga do nitrogênio para o metal. As modificações observadas na borda do oxigênio também podem estar associadas a uma interação dos metais com a rede polimérica; no entanto, a possibilidade de uma ligação química de cobre com oxigênio quimissorvido não pode ser descartada. Experimentos adicionais de XANES devem ser realizados para complementar as informações obtidas neste estudo.

4.4.2 Interação de nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd com enxofre

Sistemas nanoestruturados são muito atraentes para aplicações em áreas da ciência em que os átomos da superfície desempenham um papel fundamental. Entre as possíveis aplicações, a área de catálise heterogênea tem crescido de forma significativa nas últimas décadas. Os processos catalíticos existem em diversos campos de pesquisa e de processos industriais, como a geração e o armazenamento de energia, a tecnologia ambiental e as células combustíveis. Parte desse crescimento ocorreu graças ao uso de materiais avançados, tais como nanopartículas de metais de transição com propriedades catalíticas inovadoras. A *performance* dos catalisadores heterogêneos é fortemente dependente das propriedades eletrônicas e estruturais da superfície em questão.

No caso de nanopartículas esféricas, a razão entre o número de átomos presentes na superfície (N_s) e no volume total (N_v) é dada por:

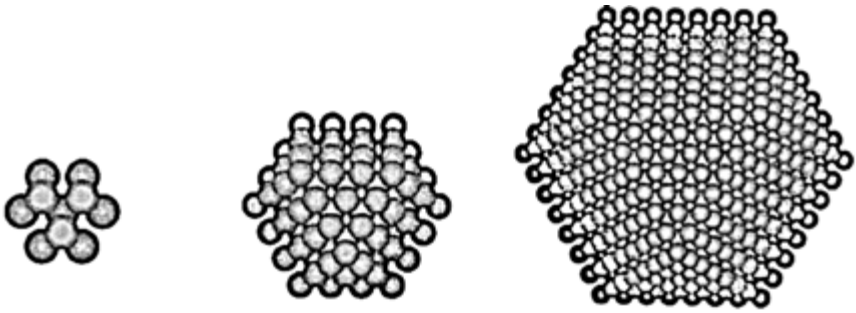
$$\frac{N_s}{N_v} = \frac{4 \cdot r_0}{r}, \tag{4.10}$$

onde r_0 é o raio atômico e r, o raio da nanopartícula. Quanto menor for o raio r, maior será a razão calculada em (4.10). Isso significa que o número de átomos na superfície é predominante nas nanopartículas, como é mostrado na figura 4.6 [34].

Estudos de EXAFS em nanopartículas mostram uma redução média no número de átomos presentes nas diferentes camadas. Alguns modelos na literatura permitem determinar o tamanho das nanopartículas [34].

Quando procuramos compreender as propriedades catalíticas de nanossistemas, deparamo-nos com limitações das técnicas de caracterização. A maioria das técnicas utilizadas para caracterizar superfícies, ou para sondar a natureza dos centros ativos dos catalisadores sólidos, é muito mais adequada para a análise de catalisadores-modelo do que de catalisadores reais. Técnicas como a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X ou por ultravioleta, espectroscopia de elétrons Auger e de perda de energia de elétrons, difração de fotoelétrons e microscopia eletrônica de alta resolução exigem muitas vezes que a superfície sob investigação seja

mantida em ultra-alto vácuo [35]. A espectrometria de massa de íons secundários e os métodos que utilizam o espalhamento de feixe de íons também demandam condições semelhantes. Uma investigação sob condições mais próximas daquelas às quais os catalisadores são submetidos na prática é de fundamental importância. As condições reais são bastante severas, já que reações catalíticas ocorrem tipicamente em temperaturas e pressões elevadas (700 °C e 100 bar, por exemplo). Dessa forma, o conhecimento das mudanças sofridas pelo catalisador durante processos de ativação (aquecimento em uma atmosfera redutora controlada), "envenenamento" (perda de atividade ou seletividade), regeneração por oxidação ou exposição a um gás é de grande relevância científica e tecnológica [36].



Total de átomos: 10	Total de átomos: 92	Total de átomos: 792
Átomos na superfície: 10	Átomos na superfície: 74	Átomos na superfície: 394
Porcentagem na superfície: 100%	Porcentagem na superfície: 80%	Porcentagem na superfície: 50%
Raio da nanopartícula: 2,2 Å	Raio da nanopartícula: 4,5 Å	Raio da nanopartícula: 9,3 Å

Figura 4.6 – Número de átomos na superfície em função do tamanho da nanopartícula. O valor do raio da nanopartícula é estimado considerando uma nanopartícula de Pt ou de Pd, já que ambas possuem essencialmente o mesmo parâmetro de rede. Reimpresso e adaptado com a permissão de Frenkel; Hills; Nuzzo, 2001. Copyright © 2001 by American Chemical Society.

A realização de medidas de XAS *in situ* necessita de um reator dedicado, no qual a amostra é exposta a um ambiente reacional que simula as condições de uma reação específica. Vários reatores foram descritos na literatura, sendo o primeiro deles construído por Lytle [37]. No caso de catalisadores sólidos submetidos à reação com atmosfera gasosa, as amostras em pó são compactadas na forma de uma pastilha, e o reator é construído de modo a permitir que os gases reagentes permeiem a amostra.

Como exemplo do emprego da técnica XAS *in situ*, podemos citar o estudo de nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd expostas à atmosfera contendo enxofre [38-42]. Esse sistema é muito utilizado no processo de refinamento de petróleo na reação de hidrogenação de aromáticos (HYD) em virtude de sua alta atividade catalítica.

No entanto, esse catalisador sofre "envenenamento" por compostos de enxofre durante o processo de refinamento, causando a perda de sua eficiência [43]. Assim, o melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na reatividade de nanopartículas Pt-Pd com o enxofre é de grande interesse, ao mesmo tempo que preserva sua alta atividade catalítica no processo HYD.

A seguir são apresentados os resultados do estudo da sulfetação de nanopartículas bimetálicas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1$, 0,7, 0,5) através de XAS *in situ*, realizados na linha de luz XAFS1 [44] do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [39]. As nanopartículas foram preparadas com precursores $Pt_2(dba)_3$ e $Pd(acac)_2$, líquido 1-n-butil-3-metilimidazolium hexaflurofosfato ($BMIPF_6$), com diâmetro médio de (4,5 ± 0,8) nm ($x = 1$), (5,3 ± 1,2) nm ($x = 0,7$) e (4,5 ± 0,7) nm ($x = 0,5$). A figura 4.7(a) mostra uma imagem típica de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission electron microscopy* – TEM) das nanopartículas de $Pt_{0.7}Pd_{0.3}$ e o respectivo histograma de distribuição de tamanhos. Na figura 4.7(b) está ilustrada a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High resolution transmission electron microscopy* – HRTEM) dessas nanopartículas.

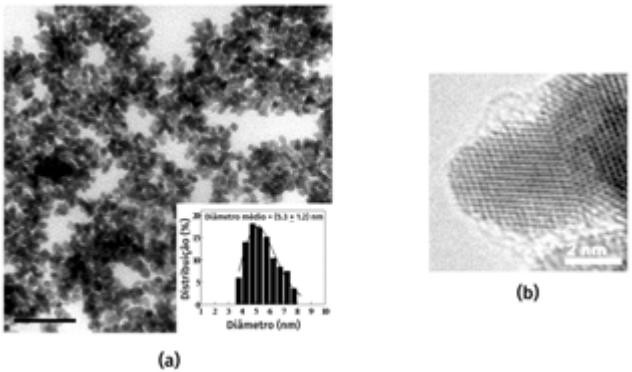


Figura 4.7 – (a) Imagem de TEM e o respectivo histograma (em detalhe) para nanopartículas de $Pt_{0,7}Pd_{0,3}$. A linha contínua no histograma representa a função monomodal utilizada para ajustar a distribuição de diâmetros das nanopartículas. (b) Imagem de HRTEM das nanopartículas ilustradas em (a). Reimpresso e adaptado com a permissão de Bernardi *et al.*, 2010. Copyright © 2010 the American Chemical Society.

As amostras foram inicialmente aquecidas até determinada temperatura (150 °C ou 300 °C), a uma taxa de 15 °C/min, sob fluxo de He de ~ 13 cm^3/min. Depois que a amostra atingiu a temperatura desejada, o sistema permaneceu em atmosfera de He durante vinte minutos. Ao final dessa etapa, foi introduzido H_2 de forma que o processo de redução se iniciasse. A redução ocorreu com um fluxo total de ~ 78% He (13 cm^3/min) + 22% H_2 (4 cm^3/min) durante vinte minutos. Após esse processo, a

temperatura foi mantida, e o sistema foi submetido à interação com enxofre (H_2S). A sulfetação foi realizada submetendo a amostra com fluxo de ~ 75% He (13 cm^3/min) + 21% H_2 (4 cm^3/min) + 4% H_2S (0,7 cm^3/min), durante trinta minutos, a 150 °C ou 300 °C. Ao final de cada um dos processos descritos, foram realizadas medidas de XAS na borda L_3 da Pt para $x = 1$ e $x = 0{,}5$, e em duas temperaturas de redução e de sulfetação (300 °C e 150 °C). Para $x = 0{,}7$, as medidas foram feitas para $T = 300$ °C. Os espectros de XAS das amostras como preparadas foram medidos à temperatura ambiente. A figura 4.8 compara resultados de diferentes composições de amostra para uma mesma etapa. A parte (i) mostra o sinal de EXAFS (χ(k)), e a parte (ii), a correspondente transformada de Fourier. Na figura 4.8(a), são comparadas diferentes amostras (como preparadas), juntamente com uma medida de uma folha de Pt padrão. Na figura 4.8(b), comparam-se as mesmas amostras após a etapa de redução em atmosfera de H_2 a 300 °C, e, na figura 4.8(c), após o processo de sulfetação na mesma temperatura. Os pontos representam a medida e a linha, o melhor ajuste dos dados obtido.

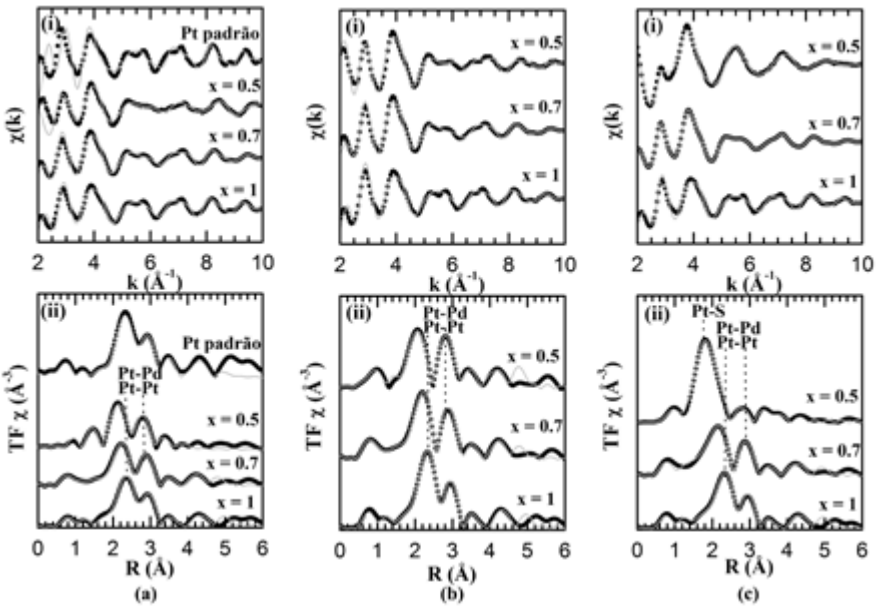


Figura 4.8 – (i) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C. Os pontos pretos representam os dados experimentais, e a linha cinza, o ajuste. Reimpresso e adaptado com permissão de Bernardi *et al.*, 2009. Copyright © 2009 by American Chemical Society.

Os sinais de EXAFS $\chi(k)$ das amostras são similares ao da Pt padrão, onde se observa a assinatura característica da estrutura cristalina *fcc* nas nanopartículas. A maior diferença está na oscilação em torno de 5,5 $Å^{-1}$, onde há um amortecimento das oscilações com o aumento de Pd (diminuição de x). Segundo a teoria de XAS, isso poderia significar que há uma redução no tamanho das nanopartículas ou que há um aumento da desordem atômica. Como não é observada – através de TEM – mudança significativa do tamanho das nanopartículas, em função da composição das nanopartículas [39], o amortecimento reflete uma maior desordem dos sistemas com menor x.

A TF possui um pico duplo em $R \approx 2{,}75$ Å. O desdobramento se deve ao mínimo presente na amplitude de retroespalhamento para átomos pesados como a Pt. Para $x = 0{,}7$ e 0,5, os dois picos são associados a espalhamentos Pt-Pt e Pt-Pd na esfera de coordenação. A intensidade das oscilações decai rapidamente com o aumento de R, o que é característico de sistemas com dimensões na escala nanométrica. Para $x = 1$, apenas contribuições Pt-Pt são observadas.

A redução empregada para $x = 0{,}5$ causa uma mudança das distâncias dos espalhamentos Pt-Pt e Pt-Pd para valores menores. Para $x = 0{,}7$ e $x = 1$, não ocorre nenhuma mudança.

A sulfetação muda dramaticamente o sinal de EXAFS $\chi(k)$ para nanopartículas de $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ ($x = 0{,}5$). Como consequência, aparece uma importante contribuição Pt-S na TF em distância menor ($R = 1{,}8$ Å). Para menores quantidades de Pd ($x = 0{,}7$ e 1), apenas se observa uma pequena assimetria no primeiro pico da TF. Isso indica a existência de uma contribuição Pt-S, porém menos relevante que o caso de $x = 0{,}5$. Em todos os casos analisados, foi necessário realizar a redução para ocorrer a sulfetação. Sem a redução, o enxofre não forma a ligação Pt-S, porque as nanopartículas não estão completamente metálicas e, dessa forma, os átomos de Pt possuem um caráter deficiente de elétrons por causa de sua ligação com outros elementos leves.

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros obtidos do processo de ajuste da TF referentes à esfera de coordenação, utilizando o programa IFEFFIT [16].

Para todas as amostras como preparadas, as distâncias metal-metal são próximas àquelas de uma rede fcc e concordam, dentro da incerteza, com aquela da Pt fcc pura (2,77 Å). Após a redução e para o caso de $x = 0{,}5$, há uma importante contração da ligação Pt-Pt de 2,75 Å para 2,71 Å. O número de coordenação referente ao espalhamento Pt-S das amostras sulfetadas é proporcional à quantidade de Pd existente na composição.

Na figura 4.9, são ilustradas medidas de XAS para uma mesma composição de amostra ($Pt_{0,5}Pd_{0,5}$), que foi sujeita a processos de redução e de sulfetação em diferentes temperaturas (150 e 300 °C). A 150 °C observa-se uma menor quantidade de átomos de enxofre ao redor da Pt. Para $T = 300$ °C, o número de coordenação encontrado foi de $N = (2,5 \pm 0,1)$, enquanto para $T = 150$ °C, obtém-se $N = (0,8 \pm 0,2)$. Isto ocorre para todos os casos analisados.

Tabela 4.1 – Resultados quantitativos da análise da esfera de coordenação da Pt fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C) [39].

x	Par	N	R (Å)	$\sigma^2(10^{-2}$ Å$^2)$
Como preparada				
0,5	Pt-Pt	5,8 ± 0,3	2,75 ± 0,01	0,46 ± 0,06
	Pt-Pd	4,0 ± 0,2	2,75 ± 0,01	0,86 ± 0,03
0,7	Pt-Pt	8,6 ± 0,3	2,74 ± 0,01	0,50 ± 0,03
	Pt-Pd	2,2 ± 0,2	2,74 ± 0,01	0,53 ± 0,07
1	Pt-Pt	10,8 ± 0,3	2,75 ± 0,01	0,44 ± 0,02
Reduzida				
0,5	Pt-Pt	5,9 ± 0,3	2,71 ± 0,01	0,63 ± 0,05
	Pt-Pd	4,3 ± 0,3	2,71 ± 0,01	0,83 ± 0,05
0,7	Pt-Pt	7,3 ± 0,4	2,73 ± 0,01	0,57 ± 0,04
	Pt-Pd	2,6 ± 0,3	2,73 ± 0,01	0,72 ± 0,08
1	Pt-Pt	11,6 ± 0,3	2,75 ± 0,01	0,89 ± 0,03
Sulfetada				
0,5	Pt-S	2,5 ± 0,1	2,26 ± 0,01	0,18 ± 0,04
	Pt-Pt	4,1 ± 0,6	2,76 ± 0,01	0,8 ± 0,1
	Pt-Pd	1,1 ± 0,1	2,76 ± 0,01	0,23 ± 0,08
0,7	Pt-S	0,63 ± 0,07	2,26 ± 0,02	0,3 ± 0,1
	Pt-Pt	8,4 ± 0,4	2,76 ± 0,01	0,92 ± 0,04
	Pt-Pd	2,0 ± 0,2	2,76 ± 0,01	0,43 ± 0,05
1	Pt-S	0,5 ± 0,2	2,21 ± 0,04	2,2 ± 0,9
	Pt-Pt	11,3 ± 0,3	2,75 ± 0,01	0,91 ± 0,06

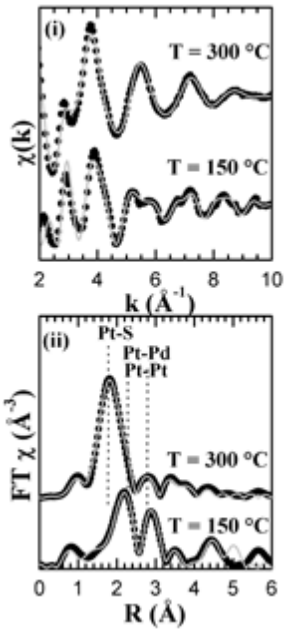


Figura 4.9 – Comparação dos sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt após o processo de sulfetação a 150 °C e a 300 °C. O ajuste é representado pela linha cinza. Reimpresso e adaptado com permissão de Bernardi *et al.*, 2009. Copyright © 2009 by American Chemical Society.

Podemos concluir com este estudo que, uma vez previamente submetida ao processo de redução, a quantidade de enxofre ligada ao sistema (para uma dada temperatura) aumenta proporcionalmente com a quantidade de Pd (x menor) no sistema Pt_xPd_{1-x} ($x = 1$, 0,7, 0,5). Ou seja, a probabilidade de ocorrer o "envenenamento" dos catalisadores Pt-Pd usados nos processos HYD aumenta quanto maior for a concentração de Pd na liga.

4.5 Conclusões

A espectroscopia de absorção de raios X se estabeleceu como uma ferramenta importante no estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de uma diversidade de materiais. Os exemplos apresentados mostraram que o estudo de superfícies pela técnica de XAS pode ser realizado tanto na faixa dos raios X moles quanto na faixa dos raios X duros. Essa técnica permite estudar processos de transferência de carga difíceis de serem verificados com outras técnicas. O mesmo raciocínio pode ser usado para o estudo de sistemas nanoestruturados, pois a ordem de curto alcance limita o número de técnicas que permitem a determinação da estrutura, assim como a ligação química dos átomos.

Referências

[1] KONINGSBERGER, D.; PRINS, R. X-ray absorption: principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in chemical analysis. *In*: VITHA, Mark F. (series ed.). *Chemical analysis*: a series of monographs on analytical chemistry and its applications. Berlim: John Wiley & Sons, 1988, v. 92.

[2] DE BROGLIE, M. Sur une nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, Paris, v. 157, p. 924-926, nov. 1913.

[3] KRONIG, R. D. L. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III. *Zeitschrift für physik a hadrons and nuclei*, Berlim, v. 75, n. 7, p. 468-475, jul. 1932.

[4] SAYERS, D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, F. W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray-absorption fine structure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 27, n. 18, p. 1.204-1.207, nov. 1971.

[5] CHANTLER, C. T. Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-ray (Z = 30–36, Z = 60–89, E = 0.1 keV–10 keV), addressing convergence issues of earlier work. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Maryland, v. 29, n. 4, p. 597-1.048, jul. 2000.

[6] THOMPSON, A.; VAUGHAN, D. *X-ray data booklet*. 2. ed. Berkeley: Center for X-ray optics – Advanced Light Source, 2001.

[7] SZMULOWICZ, F.; PEASE, D. M. Augmented-plane-wave calculation and measurements of K and L X-ray spectra for solid Ni. *Physical Review B*, Woodbury, v. 17, n. 8, p. 3.341-3.355, abr. 1978.

[8] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, New Jersey, v. 1, n. 1, p. 2-11, fev. 1979.

[9] REHR, J.; ALBERS, R. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, Melville, v. 72, n. 3, p. 621-654, jul.-set. 2000.

[10] DI CICCO, A. *et al.* High-pressure EXAFS measurements of solid and liquid Kr. *Physical Review B*, Woodbury, v. 54, n. 13, p. 9.086-9.098, out. 1996.

[11] NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Spectroscopy in catalysis*: *an introduction*. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.

[12] ZABINSKY, S. I. *et al.* Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 4, p. 2.995-3.009, jul. 1995.

[13] GURMAN, S. J.; BINSTED, N.; ROSS, I. A rapid, exact, curved-wave theory for EXAFS calculations. II. The multiple-scattering contributions. *Journal of Physics C*: *Solid State Physics*, Bristol, v. 19, n. 11, p. 1.845-1.861, abr. 1986.

[14] FILIPPONI, A.; DI CICCO, A.; NATOLI, C. R. X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. I. Theory. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 21, p. 15.122-15.134, dez. 1995.

[15] JOLY, Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review B*, Woodbury, v. 63, n. 12, p. 125.120-1-125.120-10, mar. 2001.
[16] NEWVILLE, M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, v. 8, p. 322-324, mar. 2001.
[17] BORDWEHR, R. S. V. A history of X-ray absorption fine structure. *Annales de Physique*, Paris, v. 14, n. 4, p. 377-465, jul. 1989.
[18] WIEDEMANN, H. *Synchrotron Radiation*. 1. ed. Heidelberg: Springer, 2003.
[19] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
[20] STOHR, J. Spectra of condensed, chemisorbed and polymeric molecules: an overview. *In*: STOHR, J. *NEXAFS Spectroscopy Springer Series in Surface Sciences*. Amsterdã: Springer Verlag, 1992. v. 25, cap. 6.
[21] TOLENTINO, H. *et al.* The dispersive X-ray absorption spectroscopy beamline at LNLS. *Physica Scripta*, Great Britain, t. 115, p. 977-979, 2005.
[22] SHIDO, T.; PRINS, R. Application of synchrotron radiation to *in situ* characterization of catalysts. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Amsterdã, v. 3, n. 4, p. 330-335, ago. 1998.
[23] KORDESCH, M. E.; HOFFMAN, R. W. Electron-yield extended X-ray absorption fine structure with the use of a gas-flow electron detector. *Physical Review B*, Woodbury, v. 29, n. 1, p. 491-492, jan. 1984.
[24] GIRARDEAU, T. *et al.* Sampling depth in conversion-electron detection used for X-ray absorption. *Physical Review B*, Woodbury, v. 46, n. 11, p. 7.144-7.152, set. 1992.
[25] ABBATE, M. *et al.* Probing depth of soft X-ray absorption spectroscopy measured in total-electron-yield mode. *Surface and Interface Analysis*, New Jersey, v. 18, n. 1, p. 65-69, jan. 1992.
[26] NATIONAL SCIENCE FOUNDATION Portal. Disponível em: http://www.nsf.gov/crssprgm/nano/reports/omb_nifty50.jsp. Acesso em: 28 out. 2013.
[27] WATANABE, N.; MORAIS, J.; ALVES, M. C. M. Chemical environment of Copper aggregates embedded in polypyrrole films: the nature of the Copper-polypyrrole interaction. *Journal of Physical Chemistry B*, Nova York, v. 106, n. 43, p. 11.102-11.107, out. 2002.
[28] WATANABE, N. *et al.* Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole. *Journal of Physical Chemistry B*, Nova York, v. 108, n. 13, p. 4.013-4.017, abr. 2004.
[29] JAGER, E. W. H.; SMELA, E.; INGANAS, O. Microfabricating conjugated polymer actuators. *Science*, Massachusetts, v. 290, p. 1.540-1.545, nov. 2000.
[30] TOURILLON, G. *et al.* Characterization of metal/organic molecule and metal/polymer interfaces by NEXAFS spectroscopy. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, Londres, v. 89, p. 275-290, 1990.
[31] HITCHCOCK, A. P. *et al.* Carbon *K*-shell electron energy loss spectra of 1- and 2-butenes, t r a n s-1,3-butadiene, and perfluoro-2-butene. Carbon-carbon bond lengths

from continuum shape resonances. *The Journal of Chemical Physics*, Maryland, v. 80, n. 9, p. 3.927-3.926, maio 1984.
[32] HENNING, C. *et al.* Influence of substituents on the N K X-ray absorption near-edge structure of pyrrole derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, Amsterdã, v. 52, n. 9, p. 1.079-1.083, ago. 1996.
[33] PEDIO, M. *et al.* Covalency in oxygen chemisorption as probed by X-ray absorption. *Physical Review B*, Woodbury, v. 40, n. 11, p. 7.924-7.927, out. 1989.
[34] FRENKEL, A.; HILLS, C.; NUZZO, J. A view from the inside: complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, Nova York, v. 105, n. 51, p. 12.689-12.703, dez. 2001.
[35] PAES, V.Z. C.; CASTEGNARO, M.V.; BAPTISTA, D. L.; GRANDE, P. L., MORAIS, J. Unveiling the inner structure of PtPd nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry* . C, Nova York, v. 121, n. 35, 19461-19466, ago. 2017.
[36] THOMAS, J.; GREAVES, G. Probing solid catalysts under operating conditions. *Science*, Massachusetts, v. 265, p. 1.675-1.676, jul. 1994.
[37] LYTLE, F. W. *et al.* Effect of chemical environment on magnitude of X-ray absorption resonance at L_{III} edges. Studies on metallic elements, compounds, and catalysts. *The Journal of Chemical Physics*, Maryland, v. 70, n. 11, p. 4.849-4.855, jun. 1979.
[38] BERNARDI, F. *et al. In situ* studies of nanoparticles under reaction with sulfur by XAS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Amsterdã, v. 156-158, p. 186-190, maio 2007.
[39] BERNARDI, F. *et al.* Monitoring atomic rearrangement in Pt_xPd_{1-x} (x = 1, 0.7, or 0.5) nanoparticles driven by reduction and sulfidation processes. *Journal of Physical Chemistry C*, Nova York, v. 113, n. 10, p. 3.909-3.916, mar. 2009.
[40] BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Monitoring of Pt nanoparticle formation by H2 reduction of PtO2: an *in situ* dispersive X-ray absorption spectroscopy study. *Journal of Physical Chemistry C*, Nova York, v. 114, n. 49, p. 21.434-21.438, dez. 2010.
[41] BERNARDI, F. *et al.* Unraveling the formation of core-shell structures in nanoparticles by S-XPS. *Journal of Physical Chemistry Letters*, Nova York, v. 1, n. 6, p. 912-917, mar. 2010.
[42] BERNARDI, F. *et al.* Correlating sulfur reactivity of PtxPd1–x nanoparticles with a bimetallic interaction effect. *Journal of Physical Chemistry C*, Nova York, v. 115, n. 25, p. 12.243-12.249, jun. 2011.
[43] BARBIER, J. *et al.* Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions. *Advances in Catalysis*, Nova York, v. 37, p. 279-318, 1990.
[44] TOLENTINO, H. *et al.* A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, v. 8, n. 3, p. 1.040-1.046, maio 2001.

5

DESSORÇÃO DE ÍONS ESTIMULADA POR ELÉTRONS E FÓTONS*

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira

5.1 Introdução

Um grande número de investigações em ciência de superfícies é realizado mediante ativação térmica de processos químicos elementares que ocorrem na superfície, sendo um deles a dessorção de espécies, uma área bastante conhecida dos químicos [1]. Outra forma de ativação de processos superficiais consiste na excitação eletrônica de espécies que se encontram na superfície, mediante o uso de fótons, elétrons ou bombardeio iônico [1-5]. Nesses casos, existe a oportunidade de se iniciarem processos de alta energia, não acessíveis termicamente, de tal maneira que, como resultado da excitação eletrônica, sejam emitidas diferentes espécies (neutras e iônicas) da superfície [1]. O conjunto de eventos de dessorção originados por excitações eletrônicas é conhecido por DIET (Desorption induced by electronic transitions) [2]. Neste capítulo, serão abordadas duas técnicas principais da dessorção de íons: a dessorção estimulada por elétrons (Electron stimulated ion desorption – ESID) e a dessorção estimulada por fótons (Photon stimulated ion desorption – PSID). O processo de dessorção induzido por impacto de íons, que foge ao propósito deste capítulo, é coberto com detalhes em Woodruff e Delchar [5], entre outras. Uma descrição detalhada dos princípios básicos envolvidos nessas técnicas, além de vários exemplos, pode ser encontrada em vasta literatura [1-33].

* Gostaria de agradecer imensamente a todos os alunos e colaboradores que participaram de diversas fases dos projetos aqui apresentados. Gostaria de agradecer especialmente aos professores Gerardo Gerson Bezerra de Souza (IQ-UFRJ) e Daniel Eduardo Weibel (IQ-UFRGS), bem como ao engenheiro dr. Frederico Celestino Pontes por me apresentarem a técnica de dessorção, pelo aprendizado na área de instrumentação e pelos vários projetos desenvolvidos em colaboração. Agradeço também ao CNPq, à Capes, Faperj e ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo apoio financeiro dado aos nossos projetos e estudantes e ao LNLS pelos tempos de feixe concedidos, bem como pelo suporte inestimável de suas equipes técnicas e administrativas.

Um tópico muito relevante em PSID refere-se à utilização de raios X moles em investigações de reações fotoquímicas de superfícies [33, 34]. Duas vantagens principais desse método são a seletividade elementar e a seletividade local. Como a energia de um processo de excitação ou ionização de camada interna é específica e característica para cada elemento investigado, e como a radiação síncrotron varre uma ampla faixa espectral, é possível excitar/ionizar diferentes elementos de um dado sistema químico simplesmente variando a energia do fóton. Além disso, o processo de fotoexcitação é geralmente localizado em torno de uma ligação química específica, podendo, dessa forma, acarretar na quebra seletiva dessa ligação. A utilização de radiação síncrotron monocromática acoplada à técnica de espectrometria de massas abre, dessa forma, novas perspectivas para o estudo da dessorção de íons de superfícies sólidas estimulada por fótons.

Nas próximas seções, serão apresentados os princípios básicos, os procedimentos experimentais e resultados envolvendo as técnicas de ESID e PSID na análise de polímeros.

5.2 Interação de elétrons e fótons

A interação de elétrons e fótons com a matéria apresenta diferenças importantes. No impacto de elétrons, parte da energia e momento do elétron é transferida para a amostra, enquanto, na interação com fótons, toda a energia e momento são fornecidos para o alvo. Dessa forma, elétrons de energia E_i podem induzir qualquer transição (ΔE) no intervalo $0 < \Delta E < E_i$. Já com fótons, a excitação ocorre somente para $h\nu = \Delta E$ [36-38].

A figura 5.1 apresenta a seção de choque de ionização por elétron em função da energia reduzida U, sendo $U = E/E_B$, onde $E = E_i$ e E_B é a energia de ligação de um elétron [36]. Esse gráfico mostra que a seção de choque máxima é alcançada quando a energia primária dos elétrons é de duas a três vezes a energia do limiar de ionização. Esse resultado é distinto do obtido com fótons, no qual a seção de choque é máxima quando a energia do fóton se iguala à energia do limiar de ionização [38].

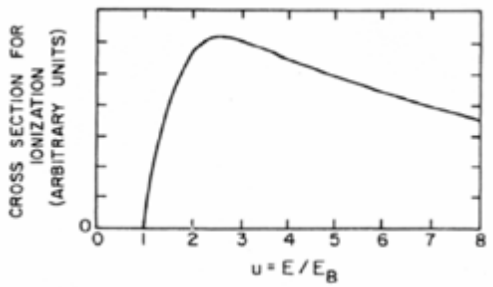


Figura 5.1 – Seção de choque de ionização por elétron em função da energia reduzida, U. Reimpresso com permissão da Pearson Education, Inc., Nova York.

5.3 Dessorção de íons estimulada por elétrons – ESID

Em experimentos de ESID, a interação entre elétrons e átomos/moléculas dá origem a íons e fragmentos moleculares com massa igual ou superior a 1 u.m.a. e com energia cinética em torno de 2 - 10 eV [1]. Pelas leis de conservação de energia e momento, é possível mostrar que a transferência de momento não é suficiente para explicar a formação dessas espécies em ESID e que esta deve ser explicada somente pela transferência de energia eletrônica [1-5].

Usando o exemplo de Ramsier e Yates [1], a partir da colisão entre uma partícula incidente de massa m e baixa energia ($E_i \approx 500$ eV) e uma partícula livre de massa M, é possível estimar a ordem de magnitude do máximo de energia transferida (ΔE) durante o processo [1]:

$$\Delta E/E_i = (2mM)\,[(1 - \cos\theta) / (m + M)^2], \tag{5.1}$$

onde θ é o ângulo de espalhamento.

Pode-se mostrar que, para $m << M$ (colisão de elétrons com átomos ou moléculas), a equação (5.1) reduz-se a [1]:

$$\Delta E/E_i \approx 2m/M, \tag{5.2}$$

onde a expressão foi obtida como uma média no intervalo $0 \leq \theta \leq \pi$.

Assim, podemos estimar que, para uma colisão elétron/hidrogênio, a energia transferida por energia incidente é da ordem de $2/1840 \approx 0{,}001$. Isto implica que menos de 0,5 eV é transferido para o átomo de hidrogênio a partir de um feixe incidente de 500 eV, ou seja, a transferência de momento não é o processo dominante em colisões elétron-átomos/moléculas [1].

Além disso, a interação elétron-átomos/moléculas deve ser considerada um evento isolado [1]. A densidade de fluxo de corrente média de elétrons incidentes

(J ~ 1 μA/cm²) é baixa, o que equivale a 10^{13} elétrons/cm².s. Como uma superfície possui em torno de 10^{15} espécies adsorvidas por cm² (S), a probabilidade de a espécie adsorvida interagir com mais de um elétron é baixa, já que J/S~10^{-2} elétrons/espécies adsorvidas.s [1]. No exemplo anterior da colisão de elétrons com o átomo de hidrogênio, supondo uma transferência de 5 eV obtida a partir da colisão de dez elétrons, precisaríamos de um tempo igual a 1000 segundos para observar esse íon, que é muito maior do que o tempo obtido experimentalmente para a detecção de íons em ESID.

Dessa forma, o fator que vai ser predominante nos processos de ESID é a transferência de energia eletrônica para as espécies da superfície através da colisão de um elétron. Isso faz dessa técnica uma poderosa ferramenta analítica para o estudo de processos em superfícies.

A interação de elétrons de baixa energia com átomos e moléculas foi inicialmente tratada pelo modelo MGR (Menzel-Gomer-Redhead), que parte de transições de Franck-Condon (FC) para diferentes estados excitados como responsáveis pela dessorção de espécies [1, 39, 40]. Nesse modelo, somente excitações envolvendo elétrons de valência são consideradas.

Para explicar o fato de átomos altamente eletronegativos dessorverem da superfície como íons positivos, como no caso da dessorção de O^+ de óxidos de valência máxima (TiO_2, V_2O_5, WO_3), envolvendo assim uma grande transferência de carga para gerar o íon O^+ a partir de O^{2-}, Knotek e Feibelmann [41, 42] desenvolveram o modelo KF, que sugere o processo Auger como responsável pela dessorção desses íons (fig. 5.2). Nesse processo, a formação de um buraco de caroço no nível 3p do Ti é seguida pelo decaimento Auger interatômico, com a participação de elétrons do oxigênio, causando a formação e a dessorção da espécie O^+ devido à forte repulsão coulombiana.

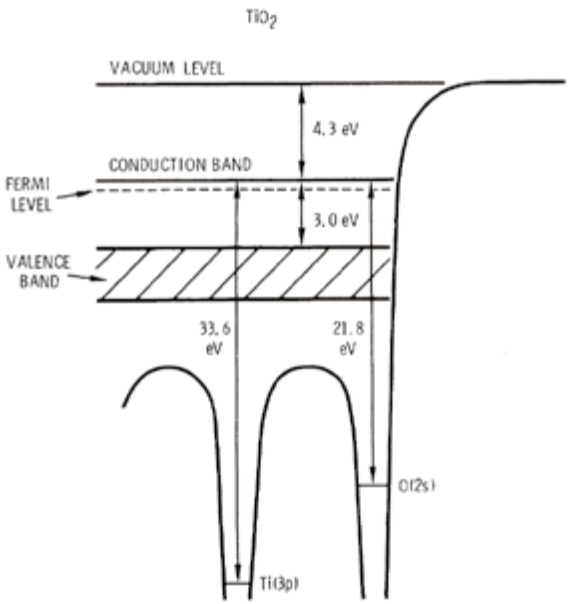


Figura 5.2 – Modelo Knotek e Feibelmann (KF) de decaimento Auger para explicar a dessorção de íons O^+ do TiO_2. Reimpresso com permissão de Knotek; Feibelman, 1978. Copyright © (1978 by American Physical Society.

Mais tarde esse conceito foi estendido a processos de ionização de camada interna induzidos por fótons de VUV e raios X moles como agentes responsáveis pela dessorção de espécies iônicas. Após ionização do caroço, processos Auger intra-atômicos ocorrem, acumulando cargas positivas múltiplas no átomo ionizado. A localização de múltiplos buracos em ligações químicas causa forte repulsão coulombiana, semelhante ao mecanismo de explosão coulombiana que ocorre nos processos de dissociação em fase gasosa, levando à ruptura da ligação. Esse mecanismo conhecido por ASID (Auger stimulated ion desorption) será tratado na próxima seção.

5.4 Dessorção iônica estimulada por fótons – PSID

A absorção de raios X moles resulta na criação de um buraco de camada interna (de caroço). O sistema relaxa segundo duas vias de decaimento principais: processo Auger (decaimento não radiativo) ou emissão de raios X por fluorescência (decaimento radiativo).

Como pode ser observado na figura 5.3, para elementos de baixo número atômico (Z), o decaimento radiativo é muitas ordens de magnitude menor e, consequentemente,

o processo Auger predomina [43]. No processo Auger normal, o buraco gerado no caroço é preenchido por um elétron de uma camada mais externa, sendo simultaneamente ejetado outro elétron, o elétron Auger, produzindo, dessa forma, como estado final, um íon duplamente carregado, como ilustrado na figura 5.4(a).

A dessorção de íons positivos estimulada por excitação eletrônica de camada interna é, então, explicada pela localização de dois ou mais buracos positivos em orbitais de valência, gerados em consequência do decaimento Auger. Em função de forte repulsão coulombiana, ligações podem ser rompidas em um mecanismo de explosão coulombiana semelhante ao que ocorre em fase gasosa. Esse mecanismo, como mencionado, é conhecido como dessorção iônica estimulada por processo Auger (Auger stimulated ion desorption – ASID) e tem sido amplamente empregado para explicar a dessorção de íons positivos de superfícies [34, 35].

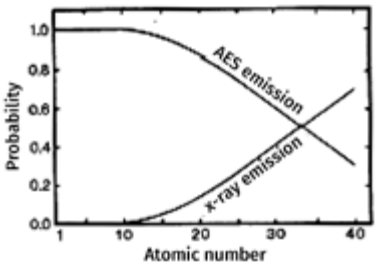


Figura 5.3 – Comparação entre as probabilidades de ocorrência dos processos de emissão Auger e de fluorescência de raios X da camada K. Reproduzido com permissão de Jenkins, 1999. Copyright © 1999 by John Wileyand Sons.

O decaimento Auger enfraquece a ligação química, podendo ocasionar a fragmentação iônica, ou seja, a quebra da ligação com a geração de fragmentos carregados. Pode-se mostrar que a probabilidade de fragmentação depende fortemente do tipo de processo de absorção, ou seja, se o elétron de caroço é excitado para um orbital molecular antiligante, um orbital de Rydberg difuso, uma ressonância de forma ou para o contínuo [35]. Esse fato parece surpreendente se levarmos em consideração a pequena diferença de energia envolvida nessas diferentes excitações, quando comparadas com o elevado valor de energia absoluta absorvida, por exemplo, em torno de 285 eV para a excitação da borda 1s do carbono. Todavia, o que se observa é que o valor da energia não é relevante para o decaimento com geração de fragmentos, mas sim quais os estados eletronicamente excitados do sistema que são gerados no decaimento da excitação eletrônica inicial. Isto imediatamente sugere que é preciso monitorar o decaimento eletrônico do buraco de caroço para entender as mudanças nas probabilidades iônicas. Dessa forma, um dos elementos-chave para entender os eventos que levam à fragmentação iônica é, sem dúvida, o decaimento não radiativo do tipo Auger, resultado do processo de absorção. Nesse sentido, devemos comparar

os processos de excitação que ocorrem para estados ligados, gerando decaimentos do tipo Auger ressonante (participante e espectador), e os processos de ionização que compreendem excitações para estados do contínuo, que geram decaimentos do tipo Auger normal (fig. 5.4(a)). No processo Auger participante, o elétron excitado participa do evento de decaimento, gerando um estado final monocarregado, enquanto no processo Auger espectador, o elétron excitado permanece como espectador do decaimento, dando origem a um estado final duplamente carregado com um elétron (fig. 5.4(b) e 5.4(c), respectivamente).

Estudos recentes mostram que o processo Auger ressonante do tipo espectador, esquematizado na figura 5.4(c), contribui decisivamente para a fragmentação iônica, através da quebra seletiva de ligações químicas. Uma vasta discussão sobre esse tópico pode ser encontrada em Y. Baba [35].

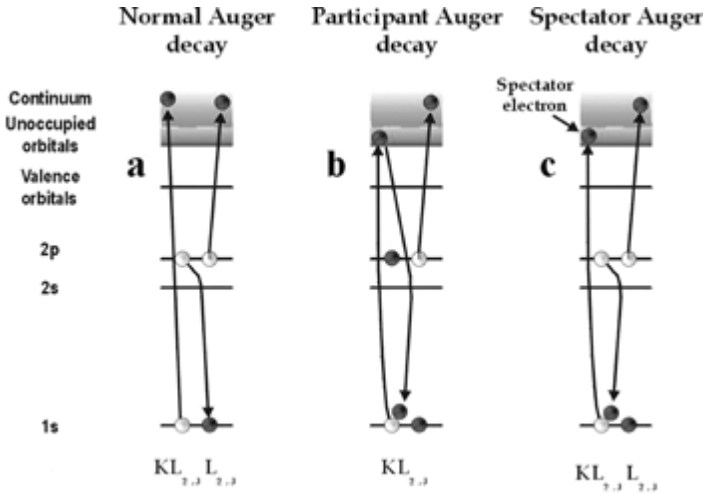


Figura 5.4 – Tipos de processos Auger: (a) normal; (b) participante; e (c) espectador. Reimpresso com permissão de Baba, 2003. Copyright © 2003 by AIP Publishing LLC.

Outro processo responsável pela dessorção de íons e que ocorre em consequência da absorção de radiação é o processo indireto de dessorção estimulada por elétrons induzida por raios X (X-ray electron stimulated desorption – XESD). Nesse processo, elétrons secundários, fotoelétrons ou elétrons Auger, de baixa energia, originados no *bulk* do material e espalhados inelasticamente, podem causar ionização de elétrons de valência, promovendo a dessorção de espécies [44, 45]. Nesse caso, a seletividade química é perdida. Ambos os processos (direto e indireto) competem, e a sua contribuição para a dessorção de íons é, muitas vezes, ambígua.

5.5 Fotofragmentação seletiva

Como mencionado anteriormente, uma grande potencialidade da técnica de PSID consiste na possibilidade de acessar, seletivamente, elétrons de camada interna de um dado elemento constituinte do sistema químico analisado. A ideia subjacente em muitos desses estudos é que a absorção dessa energia quantizada promove uma excitação eletrônica altamente localizada em átomos específicos do sistema. A diferença entre as energias de ligação dos elétrons nas diferentes camadas dos elementos que constituem o sistema é suficientemente grande para permitir a excitação de elementos diferentes ou de um mesmo elemento em ambientes químicos distintos [35]. Como as excitações de camada interna são altamente localizadas, existe a possibilidade de que o enfraquecimento da ligação química se origine ao redor do sítio de excitação do elemento acessado, causando assim uma ruptura altamente específica para uma dada ligação química do sistema investigado [35].

Após o trabalho pioneiro de Eberhardt e colaboradores [46] com a observação de processos de fotofragmentação seletiva em moléculas, muitos outros estudos foram conduzidos, não somente em fase gasosa, mas também em fase condensada [31-35]. Os primeiros estudos envolvendo polímeros, realizados por Tanaka e colaboradores [47-49], mostrou a possibilidade de utilizar a radiação síncrotron como uma "tesoura", cortando de forma controlada ligações químicas específicas da estrutura molecular do poli(metacrilato de metila) (PMMA), permitindo assim monitorar a quebra de ligações químicas em materiais (fig. 5.5). Alguns exemplos do estudo de filmes poliméricos por PSID serão apresentados na seção 5.7.2.

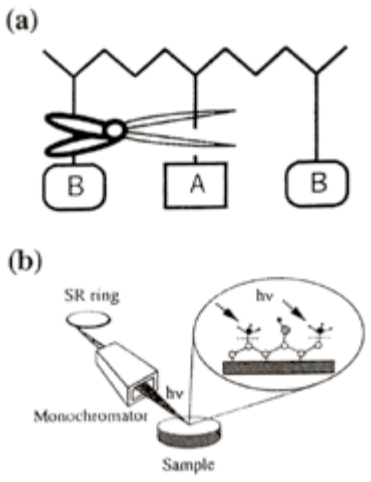


Figura 5.5 – (a) Esquema da ruptura seletiva de ligações em uma molécula constituída por diferentes átomos hipotéticos; (b) diagrama do experimento utilizando a radiação síncrotron como "tesoura" para ruptura/quebra seletiva de ligações químicas em moléculas. Reimpresso com permissão de Ueno; Tanaka, 1997. Copyright © 1997 by The Japan Society of Applied Physics.

5.6 Procedimento experimental

Em estudos de ESID e PSID, é utilizado um sistema experimental que emprega a espectrometria de massas para a detecção de fragmentos dessorvidos da superfície, originários da interação de elétrons ou fótons com superfícies sólidas. Nesse sistema, um feixe de elétrons ou fótons incide sobre a superfície de uma amostra sólida e, como resultado, diferentes fragmentos (espécies neutras, íons positivos e negativos) são formados. Os íons positivos ou negativos são geralmente analisados por um espectrômetro de massas do tipo tempo de voo, segundo suas relações massa/carga (m/*z*), com o emprego de um conversor tempo-digital (Time to digital converter – TDC). Na medida dos tempos de voo, o sinal de parada (*stop*), ou seja, o registro do tempo de voo de cada íon no espectro, é sempre fornecido pelos íons positivos (ou negativos) que alcançam o detector; por sua vez, o sinal de inicialização (*start*), ou seja, o sinal que aciona a placa de aquisição de dados para o registro dos espectros, vai depender da fonte incidente utilizada para a execução do experimento. Para experiências utilizando feixe de elétrons como fonte incidente, esse sinal de inicialização é gerado pelo canhão de elétrons, que é pulsado. Já para as experiências utilizando fótons, há duas possibilidades de geração desse sinal, dependendo do modo de operação da fonte de fótons, que serão abordadas de forma mais detalhada posteriormente.

5.6.1 Elétrons – ESID

Estudos de ESID de filmes moleculares e polímeros vêm sendo realizados no Laboratório de Química de Superfícies (LaQuiS) do IQ-UFRJ; o esquema experimental utilizado para a realização dessas experiências [50, 51] é apresentado na figura 5.6.

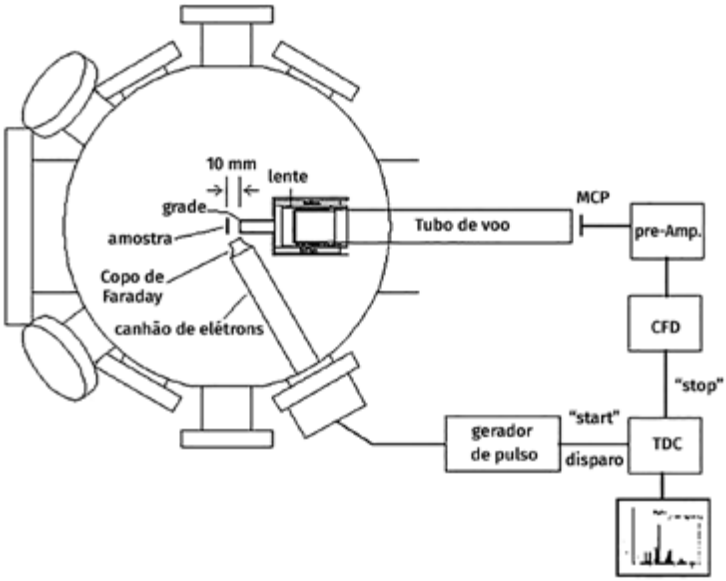


Figura 5.6 – Configuração experimental do sistema do LaQuiS para realização de estudos de ESID de amostras sólidas. Reproduzido de Arantes *et. al.*, 2008. Com permissão da Sociedade Brasileira de Química.

A instrumentação necessária para a execução dessa técnica, que foi implementada no LaQuiS, consiste de:

a) sistema experimental constituído por uma câmara de aço inoxidável, para a realização de experimentos em condição em ultra-alto vácuo (*Ultra-high vacuum* – UHV) com pressões de trabalho inferiores a 10^{-9} Torr;
b) sistema de bombeamento constituído por um conjunto de, pelo menos, uma bomba mecânica acoplada a uma bomba turbomolecular (*Turbomolecular pump* – TMP) e uma bomba sublimadora de titânio (*Titanium sublimation pump* – TSP) para a manutenção de pressões da ordem de 10^{-9}-10^{-10} Torr;
c) canhão de elétrons com intensidade do feixe de elétrons contínuo e variável entre 1-10 μA, tamanho de feixe ≥ 0,5 mm e energia, E_e = 5-1000 eV;
d) fonte pulsada de elétrons: largura do pulso de elétrons de ~ 20 ns, frequência de até 80 kHz – amplitude do pulso: 16 V;
e) manipulador de amostra com movimentação em X, Y, Z e rotação ao longo do eixo Z, com possibilidade de resfriamento e aquecimento da amostra;
f) espectrômetro de massas por tempo de voo linear (Time-of-flight mass spectrometer – TOF-MS), projetado e construído no LaQuiS;

g) fonte de tensão pulsada com pulso de extração de íons regulável entre 0 e 3000 V – largura do pulso de 200 ns e frequência de repetição de até 10 kHz;
h) espectrômetro de massas quadrupolar (Quadrupole mass spectrometer – QMS), para monitorar o ambiente da câmara de UHV e a medida de espécies neutras; e
i) componentes eletrônicos diversos, tais como pré-amplificador, discriminador (Constant fraction discriminator – CFD), etc.

Um espectrômetro de tempo de voo consiste basicamente de um sistema de extração de íons, um tubo de voo e um detector de íons. Íons provenientes da amostra são acelerados em direção à primeira grade do TOF-MS e, em seguida, atravessam uma segunda região de aceleração, antes de atingir o tubo de voo. Pode-se utilizar ainda nesse dispositivo uma lente eletrostática colimadora, para garantir a detecção eficiente de íons dotados de elevada energia cinética. O detector consiste de duas placas de microcanais (Microchannel plates – MCP), montadas na forma de divisa (*chevron*). Um programa de simulação de trajetórias de íons (Simion) [52] é usado na estimativa dos valores iniciais de tensões e aplicado nos diversos elementos do espectrômetro (grade, lente, tubo de voo e detector), procurando-se, dessa forma, melhorar a resolução em massa e a eficiência de detecção. O sinal de saída do detector é processado mediante um sistema padrão de contagem de pulsos, constituído de um pré-amplificador e de um discriminador.

5.6.2 Fótons – PSID

As experiências de fotodessorção que vêm sendo desenvolvidas por nosso grupo são realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, empregando-se um sistema experimental semelhante ao descrito anteriormente. Vale mencionar que o Brasil construiu uma nova fonte de luz, a fonte Sirius, de quarta geração, no *campus* do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), onde está localizado o LNLS.

A principal diferença na realização de estudos de fotodessorção consiste no meio de obtenção do sinal de inicialização. Há basicamente duas possibilidades: (i) feixe contínuo com a utilização de fontes convencionais de radiação ou a radiação síncrotron no modo *multi-bunch*. Nesse caso, o sinal de inicialização da experiência é obtido ao se pulsar o potencial de extração positivo aplicado na amostra (pode-se também pulsar a primeira grade do TOF-MS, por exemplo); e (ii) feixe pulsado com a utilização da estrutura temporal da radiação síncrotron (modo *single-bunch*). As

condições experimentais empregadas na realização de experimentos de PSID nos modos *multi-bunch* e *single-bunch* estão resumidas a seguir.

5.6.2.1 Radiação síncrotron no modo *multi-bunch*

Como características, o feixe de radiação síncrotron do LNLS para esse modo de operação do anel tem 148 pacotes de fótons com largura de 60 ps e intervalo de injeção de 2,1 ns. Esse modo de operação pode ser considerado um feixe contínuo de fótons.

Utilizando-se o sistema experimental descrito anteriormente e o modo de operação *multi-bunch*, foram realizados estudos da interação de fótons de ultravioleta de vácuo (UVV) e raios X moles com diversos filmes poliméricos. Resultados obtidos para o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloreto de vinilideno) serão apresentados na seção 5.7.2. Um esquema da configuração experimental utilizada no LNLS é apresentado na figura 5.7.

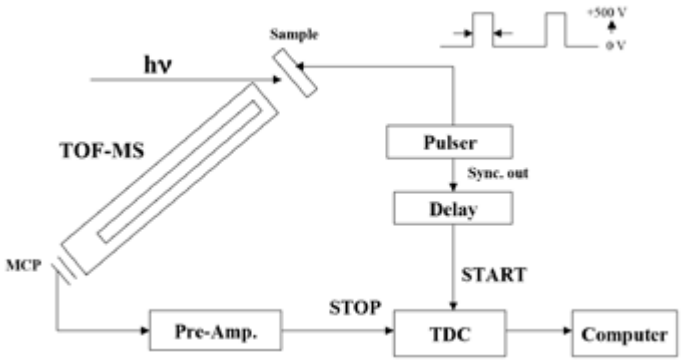


Figura 5.7 – Configuração experimental utilizada no LNLS para experiências de PSID no modo *multi-bunch*. Reimpresso de Rocco *et. al.*, 2005. Com permissão da Elsevier.

Nessa experiência, o sinal de inicialização (*start*) transmitido para a placa TDC para a aquisição de espectros de dessorção de íons positivos é dado por meio da aplicação de um potencial pulsado na amostra com amplitude de + 500 V, largura do pulso de 1,5 µs e frequência de 3 kHz.

5.6.2.2 Radiação síncrotron no modo *single-bunch*

Em março de 2003, o LNLS ofereceu pela primeira vez aos usuários o modo de operação *single-bunch*. As características do feixe de radiação síncrotron para esse modo de operação do anel de armazenamento são um pacote de fótons com largura de 60 ps e um intervalo de injeção de 310,88 ns. Esse modo de operação pode ser considerado similar a um feixe pulsado de fótons.

Um esquema da experiência implementada por nosso grupo no LNLS pode ser visto na figura 5.8. Resultados obtidos para o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloreto de vinilideno) serão apresentados na seção 5.7.2. Nessa experiência, a estrutura temporal da luz síncrotron é utilizada como sinal de inicialização da placa TDC para a aquisição de espectros de dessorção, sendo o potencial na amostra mantido constante.

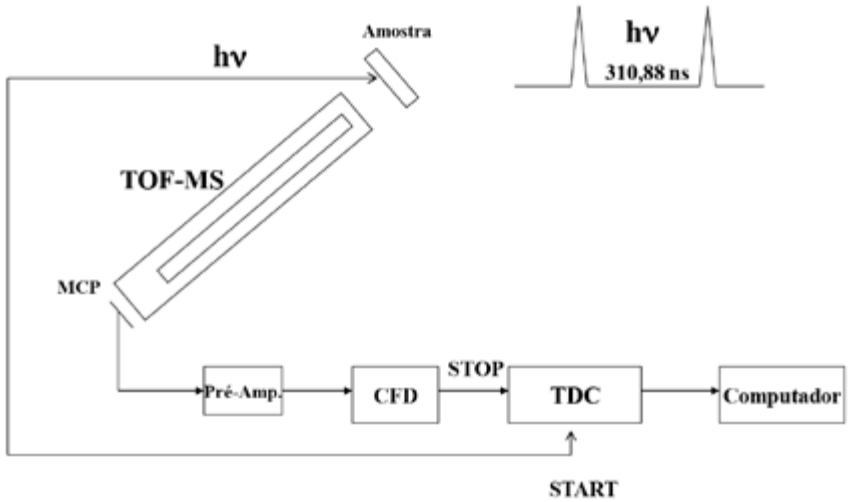


Figura 5.8 – Configuração experimental para estudos de PSID no modo *single-bunch* no LNLS. Elaborada pelo autor.

A identificação dos íons formados durante as medidas de PSID no modo *single--bunch* é realizada pela simulação dos tempos de voo dos possíveis íons no espectrômetro de massas configurado no programa Simion para determinação das suas respectivas massas, uma vez que, em virtude da janela temporal de 310,88 ns, os íons não são detectados em ordem crescente de massa, mas obedecendo à equação:

$$\mathrm{TOF(SB)} = ([\mathrm{TOF(Simion)}/310{,}88] - \mathrm{n}) \times 310{,}88, \tag{5.3}$$

onde TOF(SB) é o tempo de voo dos íons observados no espectro na janela temporal de 310,88 ns, TOF(Simion) é o tempo de voo experimental obtido pela simulação das trajetórias dos íons nas condições experimentais empregadas usando o programa Simion e (n) é o número de ciclos da radiação síncrotron que corresponde à parte inteira da razão [TOF(Simion)/310,88].

5.6.3 Calibração da escala de massa/carga (m/z)

Para estudos de ESID e PSID, usou-se um método de calibração da escala m/*z*, que emprega um gás nobre (em nosso caso, hélio ou argônio) como padrão interno, o qual é injetado na câmara de medida, elevando-se a pressão do sistema de 10^{-9} para 10^{-6}-10^{-5} Torr. Dessa forma, é possível a aquisição simultânea de fragmentos da amostra (polímero, filme molecular, etc.) e fragmentos do gás [54]. Trata-se de um procedimento simples de calibração, que elimina o uso de amostra-padrão ou medidas a diferentes potenciais de extração, associadas ao conhecimento prévio da amostra. Esse método de calibração foi empregado em vários estudos de ESID [54, 55] e PSID [56, 58].

Um exemplo desse procedimento de calibração pode ser visto na figura 5.9 para uma medida de PSID do polímero PMMA, poli(metacrilato de metila). Nessa figura, observa-se nitidamente a presença dos íons positivos Ar^{+}, Ar^{2+} e Ar^{3+} devido à introdução de argônio na câmara de UHV e que correspondem às relações m/*z* 40, 20 e 13,3, respectivamente, além dos íons referentes ao polímero.

Considerando que o tempo de voo para um dado íon em um espectrômetro de tempo de voo linear, desde a sua saída do alvo até a sua chegada ao detector, é proporcional à raiz quadrada da sua razão massa/carga, isto é,

$$tof = a(m/z)^{1/2} + b, \tag{5.4}$$

onde *tof* representa o tempo de voo do íon obtido experimentalmente (no nosso caso, em microssegundos), m/z é a razão massa/carga do íon, e a e b são constantes relacionadas ao espectrômetro de massas e às condições experimentais utilizadas [53], pode-se então realizar uma calibração apropriada dos espectros de tempo de voo, convertendo-os em espectros de massas.

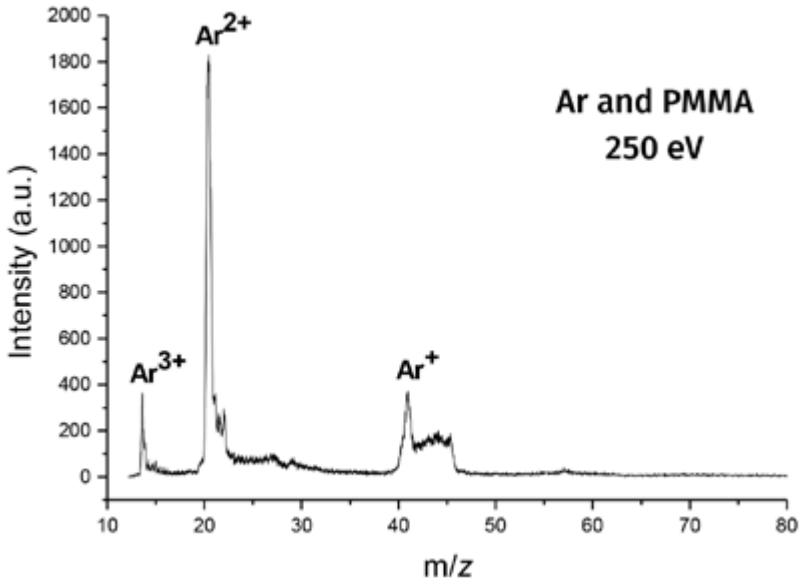


Figura 5.9 – Espectro de tempo de voo de argônio e PMMA, obtidos com fótons de 250 eV. Reimpresso de Rocco *et al.*, 2004. Com permissão da Elsevier.

5.7 Resultados e discussão

Polímeros vêm sendo empregados em diferentes aplicações, tais como em indústrias de embalagens de alimentos e medicamentos, de cosméticos, na fabricação de biocompósitos e sensores como filmes finos [59, 60], bem como em eletrônica flexível [61]. Assim, a interação de polímeros com fótons e elétrons pode fornecer informações relevantes para seu uso nessas diferentes aplicações.

Nesta seção, serão apresentados resultados de ESID obtidos para o poli(tiofeno) e resultados de fotodessorção para o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), em modo *multi-bunch* e em modo *single-bunch*, cobrindo a região de valência, bem como de camadas internas (C 1s, Cl 1s e Cl 2p), através da dessorção de íons positivos.

Estudos de ESID e PSID de diferentes filmes poliméricos, como poli(pirrol), derivados de poli(tiofeno), poli(anilina), entre outros, podem ser encontrados na literatura [62-68].

5.7.1 ESID – Poli(tiofeno)

Espectros de ESID de filmes de poli(tiofeno) (PT) foram obtidos em função da energia do feixe de elétrons, varrendo de 600 a 2200 eV [68]. A figura 5.10 apresenta um

espectro típico para o PT, para uma energia final do feixe de elétrons de 1700 eV. Esse espectro contém várias estruturas e é caracterizado pela presença dos íons H^+ e dos aglomerados de H_2^+ e H_3^+. Íons de hidrogênio estão sempre presentes em espectros de ESID e com intensidade elevada, tornando essa técnica extremamente sensível à detecção de hidrogênio. Em realce, observam-se íons de enxofre e seus isótopos: $^{32}S^+$ (D), $^{32}SH^+$ (E), $^{34}S^+$ (F). O íon $^{32}S^+$ (D) apresenta intensidade elevada, mostrando que a energia utilizada é capaz de quebrar a ligação C-S e permitindo a observação inclusive de alguns de seus isótopos. A abundância isotópica esperada para ^{32}S, ^{33}S e ^{34}S é, respectivamente, 94,99%, 0,75% e 4,25% [69], o que resulta em abundâncias relativas de, aproximadamente, $^{32}S/^{33}S = 126{,}65$ e $^{32}S/^{34}S = 22{,}35$. Após tratamento dos dados pelo cálculo das áreas dos respectivos picos com função gaussiana, obtém-se D/E e D/F igual a 43,68 e 24,89, respectivamente. Dessa forma, pode-se atribuir o pico F ao isótopo ^{34}S, enquanto o pico E é mais bem atribuído ao íon $^{32}SH^+$ [68].

Além disso, outros fragmentos podem ser observados no espectro da figura 5.10, atribuídos aos íons CH_3^+ (A), CH_4^+ (B), e F^+/H_3O^+ (C). Íons de flúor podem estar presentes em espectros de ESID em virtude da cola prata usada para melhorar o contato elétrico da amostra.

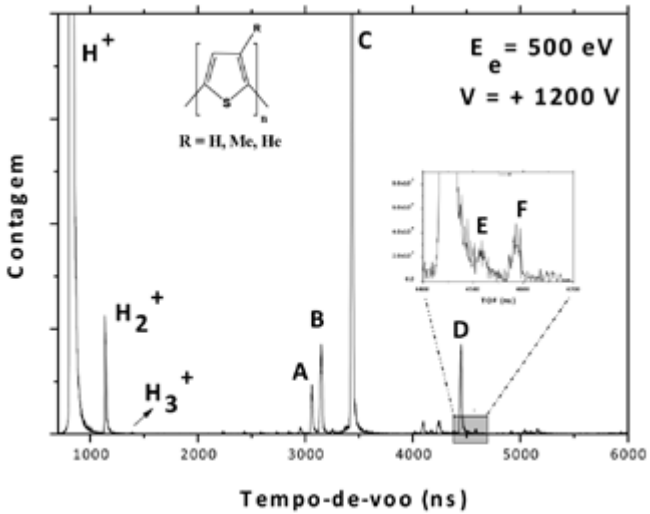


Figura 5.10 – Espectro típico de ESID de filmes de PT obtidos a partir de um potencial de extração de +1200 V e energia nominal do feixe de elétrons de +500 eV. No detalhe, íons de enxofre. Adaptado de Santa Rita *et al.*, 2013. Com permissão de Brazilian Chemical Society.

A figura 5.11 apresenta as curvas de rendimento iônico obtidas para a faixa de energia de 600 a 1500 eV e para os íons mais intensos observados no espectro da figura 5.10. Para todas elas, observa-se claramente um máximo acentuado em

torno de 900 eV, que deve ser atribuído ao mecanismo de dessorção induzida por processo Auger, conforme apresentado nas seções 5.2-5.4. Para impacto de elétrons, a seção de choque para o decaimento Auger varia em torno de três vezes a energia de ionização [38]. No presente caso, têm-se as seguintes energias de ionização a considerar: C1s (285 eV), S1s (2470 eV), S2s (230 eV) e S2p (170 eV). Dessa forma, o intervalo de energia empregado de 600 a 1500 eV irá cobrir principalmente processos decorrentes do C1s, mostrando mais uma vez a importância do mecanismo de ASID na formação de íons em ESID.

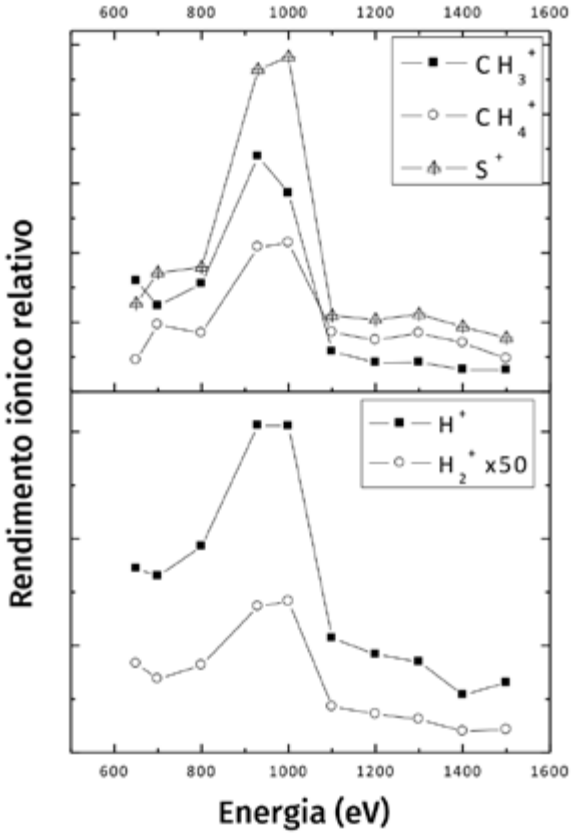


Figura 5.11 – Curvas de rendimento iônico relativo em função da energia do feixe de elétrons para alguns íons do poli(tiofeno). Adaptado de Santa Rita *et al.*, 2013. Com permissão de Brazilian Chemical Society.

5.7.2 PSID – Polímeros clorados (PVC e PVDC)

Espectros de PSID em modo *multi-bunch* e *single-bunch* foram medidos para o PVC e PVDC para diferentes energias do feixe de fótons, varrendo desde a região

espectral de valência até as regiões de camada interna do carbono (camada 1s) e do cloro (camadas 1s e 2p) [57, 58, 70]. Observou-se forte evidência para quebra seletiva da ligação C-Cl desses polímeros clorados em torno das bordas 2p e 1s do cloro, como será discutido a seguir.

5.7.2.1 Camada de valência

A figura 5.12(a) apresenta espectros de PSID do PVC obtidos para energias do fóton de 35, 40,8, 110 e 150 eV. Em todos esses espectros, o íon H^+ e íons de m/*z* menores que 25 não foram observados, em função do ruído presente no início do espectro (não apresentado), associado à utilização de um gerador de pulsos [57]. Geralmente, experiências que utilizam gerador de pulsos apresentam essa desvantagem, devido ao chaveamento do potencial de extração aplicado à amostra. Mediu-se, também, um espectro em 21,21 eV, mas nenhum íon foi detectado, provavelmente, em virtude do processo de neutralização, que é rápido e eficiente em superfícies [5, 26].

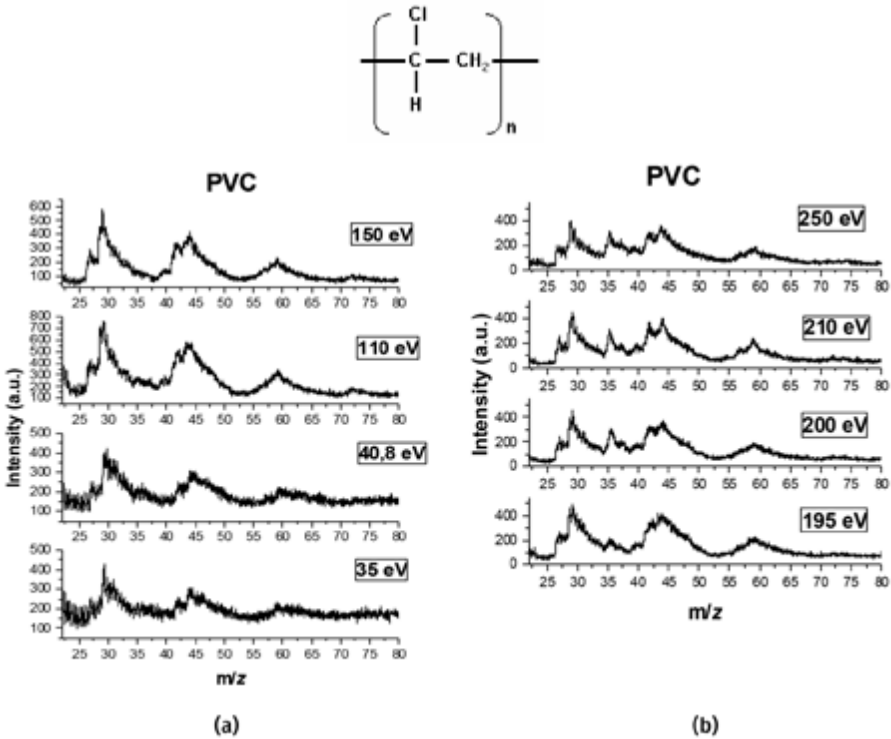


Figura 5.12 – Espectros de PSID do PVC para diferentes energias do fóton: (a) região de valência; (b) camada 2p do cloro. A estrutura química do PVC é dada no detalhe. Adaptado de Rocco *et al.*, 2004. Com permissão da Elsevier.

Três grupos principais de íons podem ser observados em todos os espectros da figura 5.12(a). As contribuições principais para o primeiro grupo estão centradas em m/z = 27 ($C_2H_3^+$) e m/z = 29 ($C_2H_5^+$). Esses fragmentos estão relacionados ao processo de quebra da ligação C-Cl, no qual radicais Cl são ejetados. O cátion $C_2H_5^+$ indica uma reação de rearranjo [57].

O segundo grupo de íons apresenta dois picos intensos em m/z = 41 ($C_3H_5^+$) e m/z = 44 ($C_3H_8^+$). Novamente, os fragmentos estão relacionados à perda de átomos de cloro e a reações de rearranjo. O alargamento dessa banda pode estar associada a contribuições dos íons CH_nCl^+ [57].

O terceiro grupo está centrado em m/z = 59. Essa banda larga pode, em princípio, ser atribuída a uma mistura dos fragmentos $C_2H_nCl^+$ e $C_4H_n^+$. Duas estruturas adicionais podem ser observadas em m/z = 40 ($C_3H_4^+$) e m/z = 72 ($C_5H_{12}^+$ ou C_3HCl^+). Íons com maiores valores de m/z não foram observados [57].

Para essa região de energia, os fragmentos positivos observados nos espectros podem estar associados somente com a ionização direta (simples, dupla ou até mesmo tripla) de elétrons de valência.

5.7.2.2 Camada interna

Espectros de PSID adquiridos com energias em torno da borda de absorção do cloro 2p (195-250 eV) são mostrados na figura 5.12(b). Enquanto 195 eV corresponde a uma energia do fóton abaixo da ressonância 2p do cloro, 200 eV corresponde a uma estrutura de pré-ionização e 210 e 250 eV estão energeticamente situadas acima do potencial de ionização. Observa-se que os mesmos grupos de íons que surgiram na região de valência novamente contribuem fortemente para o espectro de PSID na borda 2p do cloro. Todavia, picos intensos são observados pela primeira vez em m/z = 35 e 37, correspondendo à formação do cátion Cl^+. A abundância isotópica de 3:1, esperada para $^{35}Cl^+$ e $^{37}Cl^+$, pode ser claramente observada, especialmente para os espectros de dessorção medidos em 200 e 210 eV [57].

Espectros de PSID na borda 1s do carbono estão apresentados na figura 5.13(a). Basicamente as mesmas estruturas iônicas observadas na região de valência e da camada interna 2p do cloro podem ser observadas nessa figura, com exceção do íon Cl^+, cujo rendimento diminui consideravelmente com o aumento da energia do fóton. É importante ressaltar que, no espectro a 280 eV, ainda é possível observar o íon Cl^+ correspondendo à contribuição da borda 2s do cloro (~270 eV) na formação deste íon [57].

A figura 5.13(b) mostra os rendimentos iônicos parciais dos três principais grupos de fragmentos, juntamente com o do cátion de cloro, em função da energia do fóton. Enquanto a contribuição dos diferentes fragmentos é praticamente independente da energia do fóton no intervalo de energia estudado, a formação do íon de cloro, por sua vez, mostra um comportamento nitidamente ressonante, indicando quebra seletiva, já que a probabilidade relativa de formação desse cátion é claramente aumentada em torno da borda 2p do cloro [57]. Esse comportamento é explicado por meio do processo Auger ressonante (espectador) discutido anteriormente [35].

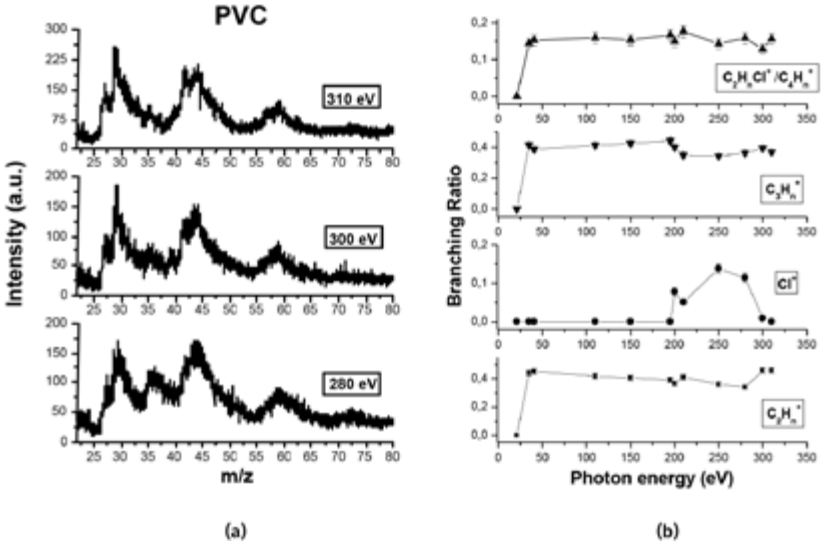


Figura 5.13 – (a) Espectros de PSID do PVC cobrindo a borda 1s do carbono; (b) curvas de rendimento iônico parcial para diferentes fragmentos do PVC. Adaptado de Rocco *et al.*, 2004. Com permissão da Elsevier.

Estudos de fotodessorção foram estendidos à borda 1s do cloro para o PVC e o PVDC. Na figura 5.14 estão apresentados os espectros de fotoabsorção (NEXAFS) para esses dois polímeros clorados, juntamente com as suas respectivas estruturas químicas. Esses espectros apresentam estruturas relacionadas à transição do elétron 1s do cloro para orbitais não ocupados e são caracterizados por um pico intenso (B), cuja intensidade é maior para o PVC. Essa diferença em intensidade é explicada em termos de resultados teóricos obtidos para os valores da força do oscilador dessas transições [70]. As energias marcadas de A-F no espectro de NEXAFS foram utilizadas na obtenção dos espectros de PSID. Na figura 5.15 são apresentados somente os espectros obtidos nas energias de 2800 eV (A) e 2822 eV (B). É importante mencionar

que as estruturas estreitas que aparecem nas extremidades dos espectros de PSID correspondem a fótons espalhados, demarcando a janela temporal de 310,88 ns, como discutido na seção 5.6.2.2. Esse sinal é usado para definir o zero da escala de tempo de voo.

Os espectros de PSID apresentam muitos fragmentos, sendo facilmente observado o íon H^+. Como em ESID, íons de hidrogênio estão presentes e em abundância em espectros de PSID. A atribuição desses fragmentos é discutida com detalhes em Arantes *et al.* [70], que segue o procedimento apresentado anteriormente. A partir desse tratamento, foi possível localizar nos espectros da figura 5.15 os cátions Cl^+ ($^{35}Cl^+$ e $^{37}Cl^+$), obtendo-se inclusive a abundância isotópica esperada de 3:1 para o PVC. A intensidade do íon $^{35}Cl^+$ é maior para o PVC, uma consequência da maior intensidade observada no espectro de fotoabsorção, bem como do caráter antiligante e localizado do orbital envolvido na transição referente ao pico (B), conforme obtido por cálculos teóricos [70].

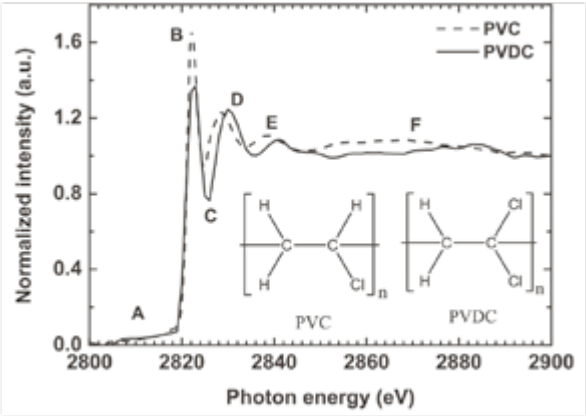


Figura 5.14 – Espectros de NEXAFS na borda 1s do cloro para filmes de PVC (linha pontilhada) e PVDC (linha sólida). Em detalhe, a estrutura molecular do PVC e PVDC. Reimpresso de Arantes *et al.*, 2013. Com permissão da Elsevier.

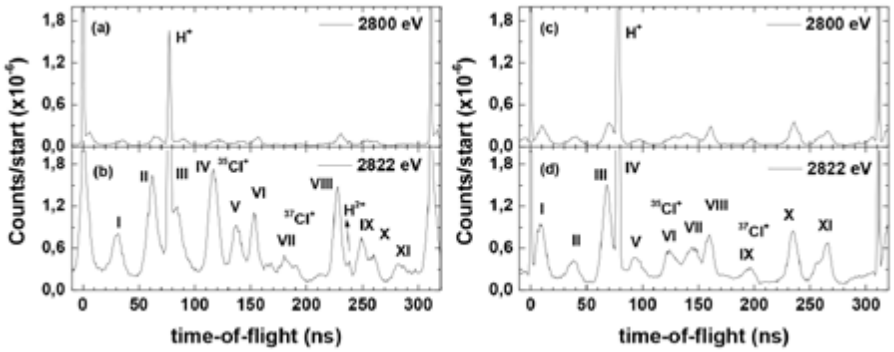


Figura 5.15 – Espectros de PSID obtidos para (a) PVC em 2800 eV; (b) PVC em 2822 eV; (c) PVDC em 2800 eV; e (d) PVDC em 2822 eV. Reimpresso de Arantes *et al.*, 2013. Com permissão da Elsevier.

Esse resultado reflete-se diretamente nas curvas de rendimento iônico do PVC e PVDC para o íon $^{35}Cl^+$ plotadas em função da energia do fóton e apresentadas na figura 5.16. Ambas as curvas apresentam um máximo na ressonância B, cuja intensidade é maior se comparada com a intensidade medida em NEXAFS [70], sendo ainda maior para o PVC. Esse resultado exemplifica mais uma vez a importância do processo Auger espectador na indução da quebra seletiva de ligações químicas.

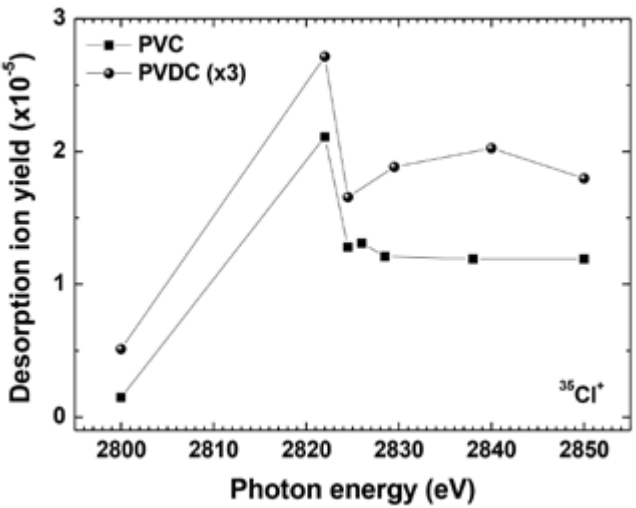


Figura 5.16 – Curvas de rendimento iônico para a dessorção de Cl^+ para filmes de PVC e PVDC em função da energia do fóton. Reimpresso de Arantes *et al.*, 2013. Com permissão da Elsevier.

REFERÊNCIAS

[1] RAMSIER, R. D.; YATES JR., J. T. Electron-stimulated desorption: principles and applications. *Surface Science Reports*, v. 12, n. 6-8, p. 246-378, 1991.
[2] BRENIG, W.; MENZEL, D. (ed.). *Desorption induced by electronic transitions* (*DIET I*). Berlim: Springer-Verlag, 1983.
[3] KNOTEK, M. L. Stimulated desorption from surfaces. *Physics Today*, v. 37, n. 9, p. 24, set. 1984.
[4] REHN, V.; ROSENBERG, R. A. *Photon-stimulated desorption.* Synchrotron radiation research: advances in surface and interface science. Berlim: Springer-Verlag, 1992. v. 1.
[5] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. O. *Modern techniques of surface science.* Cambridge: Cambridge University Press, 2003. Cambridge Solid State Science Series.
[6] LICHTMAN, D. *Surf. Sci.*, v. 90, p. 579-587, 1979.
[7] ANTONIEWICZ, P. R. Model for electron – and photon – stimulated desorption. *Phys. Rev. B*, v. 21, n. 9, p. 3.811-3.815, 1980.
[8] FIEBELMAN, P. *J. Surf. Sci.*, v. 102, p. L51-L53, 1981.
[9] MENZEL, D. J. *Vac. Sci. Tech.*, v. 20, p. 538-543, 1982.
[10] KNOTEK, M. L. *Phys. Scripta*, v. T6, p. 94-103, 1983.
[11] MADEY, T. E.; DOERING, D. L.; BERTEL, E.; STOCKBAUER, R. *Ultramicroscopy*, v. 11, p. 187-198, 1983.
[12] RAMAKER, D. E. J. *Vac. Sci. Tech. A*, v. 1, p. 1.137-1.144, 1983.
[13] KNOTEK, M. L. *Rep. Prog. Phys.*, v. 47, p. 1.499-1.561, 1984.
[14] MADEY, T. E.; RAMAKER, D. E.; STOCKBAUER, R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, v. 35, p. 215-240, 1984.
[15] STOCKBAUER, R. Nuclear Instruments and Methods. *Physics Research*, v. 222, p. 284-290, 1984.
[16] TOLK, N. H. *et al.* Nuclear Instruments and Methods. *Physics Research*, *B2*, v. 2, p. 457-460, 1984.
[17] CLINTON, W. L.; JUTILA, R. E. *Phys. Rev. B*, 31, p. 6.441-6.446, 1985.
[18] MADEY, T. E.; STOCKBAUER, R. *Methods in Experimental Physics*, v. 22, p. 465-513, 1985.
[19] MENZEL, D. J. Nuclear Instruments and Methods. *Physics Research B*, v. 13, p. 507-517, 1986.
[20] MADEY, T. E. *Science*, v. 234, p. 316-322, 1986.
[21] KOBARI, T. J. *Vac. Sci. Tech. A*, v. 5, p. 2.355-2.358, 1987.
[22] RAMAKER, D. E.; MADEY, T. E.; KURTZ, R. L.; SAMBE, H. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 2.099, 1988.
[23] AVOURIS, P.; WALKUP, R. E. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, v. 40, p. 173-206, 1989.
[24] YARMOFF, J. A.; JOYCE, S. A. J. *Vac. Sci. Tech. A*, v. 7, p. 2.445-2.448, 1989.
[25] TANAKA, K. *et al. Rev. Sci. Instrum.*, v. 66, p. 1.474-1.476, 1995.
[26] BABA, Y. *et al. Surf. Sci.*, v. 377-379, p. 699-704, 1997.
[27] FOERSTER, C. L. *Synchrotron Radiation News*, v. 11, p. 20-26, 1998.
[28] NAGASONO M. *et al. Chem. Phys. Lett.*, v. 298, n. 141, 1998.
[29] SEKIGUCHI, T.; BABA Y. *Surf. Sci.*, v. 435, n. 849, 1999.

[30] BABA, Y.; SEKIGUCHI, T. *Surf. Sci.*, v. 435, n. 843, 1999.
[31] SEKIGUCHI, T.; IKEURA-SEKIGUCHI, H.; BABA, Y. *Surf. Sci.*, v. 454, n. 363, 2000.
[32] WADA, S. *et al. Surf. Sci.*, v. 528, p. 242, 2003.
[33] SEKIGUCHI, T.; IKEURA-SEKIGUCHI, H.; BABA, Y. *Appl. Surf. Science*, v. 254, p. 7.812, 2008.
[34] MENZEL, D.; FEULNER, P. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 13, n. 49, p. 11.249, 2001.
[35] BABA, Y. *Low Temp. Phys.*, v. 29, n. 228, 2003.
[36] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Nova York: North-Holland, 1986.
[37] CARRON, N. J. *An introduction to the passage of energetic particles through matter*. Florida: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
[38] NETZER, F. P.; MATTHEW, J. A. D.; BERTEL, E. Electron-excited surface spectroscopies. *In*: CLARK, R. J. H.; HESTER, R. E. (eds.). *Advances in Spectroscopy*: Spectroscopy of Surfaces. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 1988. v. 16.
[39] MENZEL, D.; GOMER, R. J. *Chem. Phys.*, v. 41, p. 3.311, 1964.
[40] REDHEAD, F. A. *Can. J. Phys.*, v. 42, p. 886, 1964.
[41] KNOTEK, M. L.; FEIBELMAN, P. *J. Phys. Rev. Lett.*, v. 40, p. 964, 1978.
[42] FEIBELMANN, P. J.; KNOTEK, M. L. *Phys. Rev. B*, v. 18, p. 6.531, 1978.
[43] JENKINS, R. *X-ray fluorescence spectrometry*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
[44] RAMAKER, D. E. *et al. Phys. Rev. B*, v. 38, p. 2.099, 1988.
[45] PURDIE, D. *et al. Surf. Sci.*, v. 251, p. 546, 1991.
[46] EBERHARDT, W. *et al. Phys. Rev. Lett.*, v. 50, p. 1.038, 1983.
[47] TINONE, M. C. K. *et al. J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 5.988, 1994.
[48] UENO, N.; TANAKA, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 36, p. 7.605, 1997.
[49] SEKITANI, T. *et al. J. Electron Spec. Rel. Phenom.*, v. 101-103, p. 135, 1999.
[50] MENDES, L. A. V. *et al. Pol. Deg. Stab.*, v. 92, p. 741-746, 2007.
[51] ARANTES, C. *et al. Química Nova*, v. 31, p. 61-65, 2008.
[52] DAHL, D. A. *Simion 3D*. Version 6.0. User's Manual. Idaho National Engineering Laboratory, 1995.
[53] ROCCO, M. L. M. *et al.* Development of a pulsed system for ion desorption studies from polymers irradiated with multi-bunch synchrotron radiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, p. 213-216, 2005.
[54] ROCCO, M. L. M.; SOUZA, G. G. B. de; WEIBEL, D. E. *Rev. Sci Instrum.*, v. 72, p. 2.827, 2001.
[55] ROCCO, M. L. M. *et al. Pol. Deg. Stab.*, v. 80, p. 263, 2003.
[56] ROCCO, M. L. M. *et al.* Ionic desorption from PMMA irradiated with multi-bunch synchrotron radiation in the 21.21–300 eV photon energy range. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 327-330, 2004.
[57] ROCCO, M. L. M. *et al.* Ionic desorption in valence- and core-excited poly(vinyl chloride). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 141, p. 1-4, 2004.

[58] ROCCO, M. L. M. *et al. Chem. Phys. Lett.*, v. 393, p. 213, 2004.
[59] HAROUN, A. A.; AHMED, E. F.; EL-GHAFFAR, M. A. A. *J. Mater. Sci*: *Mater. Med.*, v. 22, p. 2.545, 2011.
[60] NURIMAN; KUSWANDI, B.; VERBOOM, W. Optical fiber chemical sensing of Hg(II) ions in aqueous samples using a microfluidic device containing a selective tripodal chromoionophore-PVC film. *Sens. Actuators B*: *Chem.*, v. 157, n. 2, p. 438-443, 2011.
[61] DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prg. Phys.*, v. 73, p. 096.401, 2010.
[62] ROCCO, M. L. M. *et al. Surf. Sci.*, v. 560, p. 45, 2004.
[63] ROCCO, M. L. M. *et al. Pol. Deg. Stab.*, n. 88, p. 213, 2005.
[64] ARANTES, C.; ROCCO, A. M.; ROCCO, M. L. M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 155, p. 136-140, 2007.
[65] ARANTES, C.; ROCCO, A. M.; ROCCO, M. L. M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 175, p. 66-71, 2009.
[66] ARAUJO, G. *et al. Surf. Sci.*, v. 603, p. 647-652, 2009.
[67] RODRIGUES, F. O. *et al.* M. *Journal of Molecular Structure*, v. 1.037, p. 93-98, 2013.
[68] SANTA RITA, J. R. *et al. J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, p. 615-620, 2013.
[69] LAETER, J. R. de *et al. Pure Appl. Chem.*, v. 75, p. 683, 2003.
[70] ARANTES, C. *et al.* Site-selective photofragmentation of chlorinated polymeric films observed around the chlorine K-edge. *Chemical Physics*, v. 415, p. 145-149, 2013.

6

DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS*

Abner de Siervo
Luis Henrique de Lima

6.1 Introdução

As propriedades físico-químicas de um material são determinadas globalmente pela sua estrutura eletrônica e atômica. A estrutura atômica resume-se à posição espacial ocupada pelos diferentes átomos, por exemplo, em um sólido. Por sua vez, a estrutura eletrônica é mais complexa e depende da própria estrutura atômica, composição elementar, densidade eletrônica de estados, tipo de ligações químicas formadas na estrutura, ordem de curto e longo alcance, etc. Atualmente é possível o acesso experimental a inúmeros aspectos da estrutura eletrônica dos materiais utilizando-se diferentes técnicas espectroscópicas, em particular as espectroscopias eletrônicas de absorção de raios X: X-ray absorption spectroscopy (XAS) e de emissão de elétrons: *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), *Ultraviolet photoelectron spectroscopy* (UPS) e *Auger electron spectroscopy* (AES) ou genericamente *Photoelectron spectroscopy* (PES) e AES, previamente descritas neste livro. Estas permitem obter informações detalhadas referentes à composição elementar, ligações químicas e densidade eletrônica de estados internos e da banda de valência, inclusive com a relação de dispersão em energia *versus* momento, quando consideramos técnicas como *Angle resolved UPS* (ARUPS), hoje denominada *Angle resolved PES* (ARPES). De forma complementar, é possível o uso de diferentes métodos teóricos de cálculo da estrutura eletrônica para uma interpretação melhor dos dados experimentais ou mesmo para predizer as propriedades dos materiais [1].

Como ressaltado anteriormente, conhecer a estrutura atômica é um ingrediente fundamental para a melhor compreensão e desenvolvimento de materiais com

* Agradecemos à Fapesp, ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro dado aos trabalhos reportados neste capítulo. As pesquisas também se beneficiaram de inúmeros tempos de linha no LNLS e DELTA – TU Dortmund. Também agradecemos a Caio César Silva pela leitura crítica deste capítulo e pela assistência na preparação de algumas figuras.

as propriedades adequadas a uma determinada aplicação. A difração de raios X é, sem sombra de dúvidas, uma das técnicas mais bem sucedidas para determinar a estrutura atômica do volume dos materiais. Igualmente importante é conhecer a identidade química, os tipos de ligações formadas e as posições dos átomos nas primeiras camadas da superfície dos materiais. Inúmeras técnicas sensíveis à determinação estrutural de superfícies foram desenvolvidas ou aprimoradas ao longo dos últimos cinquenta anos. Podemos dividi-las basicamente em duas categorias: 1ª) as técnicas de espaço real baseadas em diferentes microscopias de sonda local, tais como *Scanning tunneling microscopy* (STM), *Atomic force microscopy* (AFM) e *High-resolution scanning transmission electron microscopy* (HR-STEM); e 2ª) as técnicas de espaço recíproco, baseadas em fenômenos de espalhamento e interferência, comumente classificada como difração, tais como: *Low-energy electron diffraction* (LEED), *Reflection-high energy electron diffraction* (RHEED), *Grazing incidence X-ray scattering* (*diffraction*) (GIXS (D)), *Medium-energy ion scattering* (MEIS), *Photoelectron diffraction* (PED) ou mais comumente conhecida como *X-ray photoelectron diffraction* (XPD), entre inúmeras outras. Muitas dessas técnicas foram potencializadas com avanços tecnológicos, tais como melhores condições de vácuo e melhores detectores para coleta de dados (como as câmeras CCDs e MCPs*); eletrônicas mais estáveis; computadores mais rápidos para coletar e analisar dados e, particularmente, realizar cálculos mais precisos envolvendo estruturas complexas; ou ainda, beneficiaram-se do aparecimento de fontes modernas de radiação síncrotron. As novas linhas de luz em aceleradores de terceira e quarta geração (Free electron lasers – FELs – e Energy recovery linacs) permitem realizar experimentos desafiadores em novos materiais e em escalas de tempo e tamanhos não possíveis anteriormente. Cada uma dessas técnicas apresenta a sua particular vantagem, desvantagem e limitações, seja ela do ponto de vista da aplicabilidade em diferentes sistemas, tipo de informação que pode ser obtida direta ou indiretamente, dependência de simulações computacionais, etc. O ponto crucial a ser compreendido é que nenhuma técnica ou teoria pode por si só resolver todos os problemas; na verdade, todas são complementares. Neste capítulo, iremos explorar com maiores detalhes a técnica de PED, também conhecida como XPD, concentrando-se em seus aspectos experimentais e teóricos e na sua aplicação para determinar estruturas de superfícies em diferentes sistemas. Serão ressaltadas, através de exemplos, as vantagens e as desvantagens de PED em comparação com outras técnicas.

* *Charge-coupled device* (CCD); *Microchannel plate* (MCP).

6.2 Aspectos fundamentais de PED

6.2.1 Considerações gerais

De forma geral, além da difração de fotoelétrons (PED), também podemos considerar a Difração de elétrons Auger (AED). Um aspecto particularmente interessante de PED e AED é o fato de envolverem a emissão de elétrons, tipicamente de níveis internos dos átomos, que são localizados energeticamente na parte interna do potencial atômico, e que por isso mesmo apresentam especificidade elementar. Além disso, como a energia de níveis internos pode ser altamente influenciada pelas ligações químicas formadas por elétrons de valência, essas técnicas apresentam a característica única de seletividade química, podendo ser utilizadas para distinguir a estrutura de ambientes químicos diferentes para um mesmo elemento. Voltaremos a esse tópico com maior profundidade nos exemplos.

Um experimento básico de PED ou AED envolve a emissão de fotoelétrons ou elétrons Auger que se propagam desde o átomo emissor, atravessando o sólido até ser detectado em um analisador de elétrons. Ao contrário de LEED que usa uma fonte externa de elétrons monocromáticos como onda para difratar na estrutura de superfícies, em PED os fotoelétrons correspondem a ondas eletrônicas monocromáticas que se propagam a partir do centro de um potencial localizado. Esses elétrons podem ser considerados ondas que, ao se propagarem até o detector, contêm um termo direto que não sofreu espalhamento e várias outras ondas que sofreram espalhamentos (simples ou múltiplos) pelo potencial eletrônico dos átomos vizinhos. Tais ondas interferem de forma construtiva ou destrutiva produzindo um padrão de difração (rigorosamente deveria ser apenas interferência). A informação referente ao arranjo local dos centros espalhadores em torno do átomo emissor está contida na energia e na distribuição angular dos elétrons espalhados. Pela conservação do fluxo, vemos que a amplitude da função de onda do elétron que chega para ser espalhada nos átomos vizinhos decai com um fator $1/r$, onde r é a distância do elétron até o átomo emissor. Por esse motivo, principalmente, PED é uma técnica extremamente sensível à ordem de curto alcance em torno do átomo emissor; e também a razão pela qual as estruturas de periodicidade mais longas são pouco acessíveis nessa técnica. Em LEED o comprimento de coerência define a estrutura de maior periodicidade que pode ser resolvida pela ótica, valor este que depende da energia dos elétrons e da própria geometria do experimento, sendo tipicamente menor que 100 Å. O comprimento de coerência de PED pode ser estabelecido como menor que 20 Å. Adicionalmente a esse fator, existe o livre caminho médio inelástico inerente

a qualquer espectroscopia eletrônica, o que limita o alcance de PED. Obviamente, ambos os resultados podem ser convenientemente explorados para aumentar a sensibilidade às estruturas locais ou à superfície.

Na figura 6.1, resumimos esquematicamente os processos físicos envolvidos em PED. Primeiramente, fotoelétrons de níveis localizados internos são gerados pela absorção dos fótons incidentes, fótons estes com energia tipicamente de algumas dezenas de elétron-volts (eV) até poucos keV. Os fotoelétrons propagam-se a partir do emissor até o analisador de elétrons como ondas diretas (sem espalhamento) e ondas secundárias resultantes do espalhamento no potencial dos átomos vizinhos. O resultado final é um padrão de interferência entre essas ondas, o qual produz uma modulação na intensidade observada no analisador de elétrons como função da energia cinética e direção de emissão dos elétrons. A origem física dessa modulação está associada com as variações nas amplitudes e nas fases da onda emissora e das ondas secundárias espalhadas que interferem de forma construtiva ou destrutiva, gerando máximos e mínimos na intensidade dos fotoelétrons/e-Auger medidos. Ao analisar esse padrão de interferência, podemos determinar a posição dos centros espalhadores.

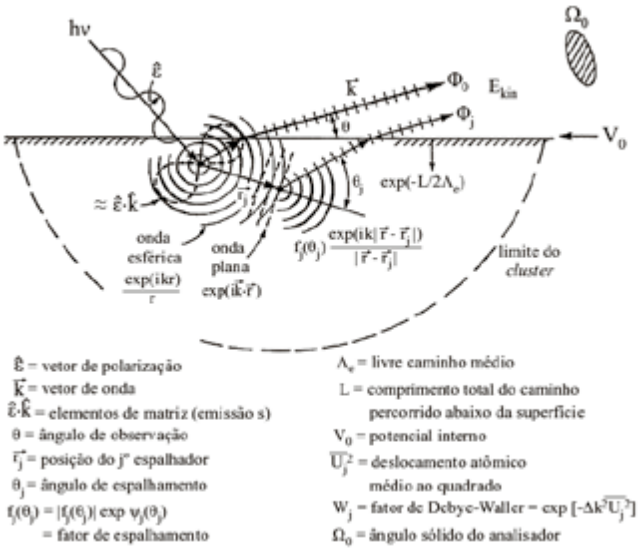


Figura 6.1 – Representação esquemática dos processos físicos envolvidos em PED. Extraído de Fadley, 1992.

Assim como em qualquer experimento de fotoemissão, a intensidade pode ser descrita na aproximação de dipolo pela regra de ouro de Fermi como:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \langle \psi(\vec{r},\vec{k}) | \, \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} \, | \psi_c(\vec{r}) \rangle \right|^2, \tag{6.1}$$

onde $\psi_c(\vec{r})$ é a função de onda do elétron no estado ligado de um nível interno ou de caroço; $\psi(\vec{r},\vec{k})$ é a função de onda do elétron no contínuo com vetor de onda $\vec{k}$; e $\hat{\varepsilon}$, o versor que representa a polarização da luz. Vale a pena comentar que o formalismo para descrever a intensidade em AES, portanto, também em AED, é muito similar ao de PES com algumas complicações adicionais. Em PES os estados inicial e final são de um corpo (tipicamente considerando a "aproximação de estados congelados"), e a transição eletrônica é descrita pela regra dipolar. Já em AES, os estados inicial e final são de dois ou mais corpos, e a transição é descrita pela interação de Coulomb. Em PES, os efeitos de estado final, tais como satélites de *shake-up*, entre outros, normalmente podem ser negligenciados ou apropriadamente isolados quando existir suficiente resolução em energia. Já em AED, os efeitos de estado inicial e final podem estar correlacionados de tal maneira que esta separação pode ser muito mais complicada.

A função de onda $\psi(\vec{r},\vec{k})$ do elétron emitido a partir da posição $\vec{r}$ é detectada muito longe do emissor com vetor de onda $\vec{k}$. Sem perda de generalidade, esta contém todos os termos referentes à componente da onda que se propaga diretamente até o detector e as componentes que sofreram espalhamentos simples ou múltiplos. Por simplicidade vamos considerar em primeira aproximação apenas um espalhamento simples por átomo. Nesse caso, podemos reescrever a equação (6.1) como:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \phi_0(\vec{r},\vec{k}) + \sum_j \; \phi_j(\vec{r},\vec{r}_j \to \vec{k}) \right|^2, \tag{6.2}$$

onde $\phi_0(\vec{r},\vec{k})$ corresponde à componente direta e $\phi_j(\vec{r},\vec{r}_j \to \vec{k})$, à componente de espalhamento simples no átomo *j*, que também é detectada com a mesma energia no detector. A intensidade final poderá então ser reescrita da forma:

$$I(\vec{k}) \propto \left|\phi_0(\vec{k})\right|^2 + \sum_j \; (\phi_0^*(\vec{k})\phi_j(\vec{k}) + \phi_0(\vec{k})\phi_j^*(\vec{k})) + \sum_j \; \sum_m \; \phi_j(\vec{k})\phi_m^*(\vec{k}), \tag{6.3}$$

onde suprimimos por simplicidade os vetores posição da notação. O termo $\left|\phi_0(\vec{k})\right|^2$ representa a intensidade que não sofreu difração, sendo esta proporcional à seção de choque para fotoemissão, que contém a dependência com a energia e o vetor de polarização da radiação incidente descrita pelos elementos de matriz na aproximação

de dipolo (regra de ouro de Fermi). Note que esse termo não possui informação relevante para o espalhamento. É importante perceber aqui que, obviamente, os eventos inelásticos também não contribuem coerentemente no processo de difração e aparecem como *background* no pico de fotoemissão. Este normalmente é removido durante a análise de dados por meio de um procedimento *ad-hoc* de subtração do *background* (tipicamente o método de Shirley [3]). Os outros termos na equação (6.3) correspondem a espalhamentos elásticos que são termos de interferência que permitem extrair informação estrutural. As propriedades de espalhamento de cada átomo vizinho ao emissor estarão contidas na função de onda que é ponderada através das amplitudes de espalhamento atômico $|f_j(\theta_j)|$ e das diferenças de fase $\delta_j(\theta_j)$, onde θ_j corresponde ao ângulo de espalhamento no átomo *j*. Veremos adiante que tanto $|f_j(\theta_j)|$ quanto $\delta_j(\theta_j)$ podem variar muito como função de $|\vec{k}|$ e θ_j. Como o detector encontra-se "infinitamente" longe dos centros emissores e espalhadores ao longo da direção definida por $\vec{k}$, podemos considerar o limite da forma esférica das funções de onda como $\phi_0 \propto \frac{e^{ikr}}{r}$ ou $\phi_j \propto \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_j|}}{|\vec{r}-\vec{r}_j|}$.

A diferença de caminho ótico entre duas ondas é dada por $|r_j\,(1-\cos\theta_j)|$, o que introduz uma diferença de fase, que para o segundo termo da equação (6.3) será escrito como $e^{ikr_j(1-\cos\theta_j)}$. Nesse fator exponencial vemos imediatamente a sensibilidade estrutural da técnica que pode ser explorada de várias maneiras: 1ª) variando-se o comprimento de onda dos fotoelétrons; 2ª) mantendo-se fixo o comprimento de onda e explorando-se a distribuição angular em θ_j; ou 3ª) variando ambos os parâmetros.

Portanto, uma medida de PED pode ser realizada em dois modos de varredura: varredura angular – em que coletamos elétrons emitidos em diferentes ângulos polares (varredura polar ou θ) e azimutais (varredura azimutal ou ϕ); ou varredura em energia – em que, para uma determinada direção de emissão (θ, ϕ) fixa, variamos a energia cinética dos fotoelétrons por meio da mudança da energia dos fótons. Obviamente, em AED só é possível realizar varredura angular, visto que a energia cinética dos elétrons Auger não depende da energia da fonte excitadora, que, aliás, poderão ser fótons, elétrons ou mesmo íons.

De fato, "o modo de varredura angular" é o mais abundantemente realizado em virtude de sua simplicidade experimental e de interpretação teórica dos dados. O experimento de PED no modo angular resume-se a um experimento de fotoemissão (PES) em que seja possível variar a posição relativa entre a amostra e o analisador. Dessa forma, basta ter um analisador de elétrons com suficiente resolução angular e em energia, em conjunto com manipulador simples, para realizar varreduras

polares. Com um manipulador mais complexo, é possível realizar varreduras angulares completas (2π esferorradianos em frente à amostra). Na maioria dos casos, a amostra se move em relação ao analisador e à fonte de radiação, que são mantidos fixos. Essa geometria é naturalmente mais fácil de ser realizada se comparada ao caso em que o analisador é movimentado. Apenas em alguns grupos o analisador e a amostra se movem. Um exemplo é a geometria existente no grupo do professor Fadley no *Advanced light source* (ALS), em Berkeley, no qual, além da movimentação da amostra, um analisador hemisférico de elétrons conectado por um flexível à câmara de análises pode rotacionar em torno de um eixo. Em outro exemplo, na linha Aloisa do síncrotron italiano Elettra, uma série de analisadores montados em um goniômetro, dentro da câmara de vácuo, pode movimentar-se em relação à amostra por meio de movimentos combinados do goniômetro, da própria câmara que gira axialmente em relação ao manipulador e do próprio manipulador de amostras. Atualmente, com o advento de analisadores de elétrons com grande aceitação angular e detectores bidimensionais, tornou-se usual a realização de experimentos em geometrias mais complexas.

Por sua vez, o "modo de varredura em energia" é muito mais complexo. Nesse caso, faz-se necessário variar a energia cinética dos fotoelétrons mudando a energia dos fótons de excitação com uma fonte de radiação síncrotron, normalizando o fluxo de fótons e a transmissão do analisador como função da energia. Além desses fatores, é necessário evitar a coincidência do pico de fotoelétrons de interesse com transições Auger durante a varredura, algo que pode ocorrer muito facilmente, limitando o número de sistemas a serem estudados. Finalmente, a simulação teórica é muito mais complicada no modo de varredura em energia, em que os termos necessários ao cálculo, tais como as diferenças de fase (*phase shifts*), as matrizes radiais (*radial matrix*) e o livre caminho médio inelástico (*Inelastic mean free path* – IMFP) também variam como função da energia. Em contrapartida, a direção do vetor campo elétrico, nesse caso, está fixa em relação à amostra e ao detector durante toda a varredura em energia, o que pode trazer algum benefício à descrição teórica do problema.

Difração de fotoelétrons tem recebido diferentes acrônimos, tais como PED, XPD, PD e PhD. Tais nomenclaturas estão originalmente associadas a diferentes grupos no mundo e são justificadas na maior parte das vezes pelo modo de varredura e energia dos fótons utilizados, indo desde o ultravioleta de vácuo (VUV) até os raios X. Talvez a mais conhecida seja XPD, em que os elétrons medidos são produzidos por fontes de raios X moles de 1.2 keV e 1.5 keV, tipicamente encontrados

em laboratórios de espectroscopia XPS. É perfeitamente possível realizar XPD no modo angular em laboratórios com fontes convencionais. No entanto, com mais síncrotrons e linhas de luz especializadas no mundo, é possível retirar vantagens únicas dos experimentos de PED utilizando tais fontes, como, por exemplo, a possibilidade de explorar o efeito de espalhamento para diferentes faixas de energia, indo desde poucas dezenas de eV até alguns poucos keV, ou ainda a polarização da luz, tamanho do feixe, entre outras vantagens.

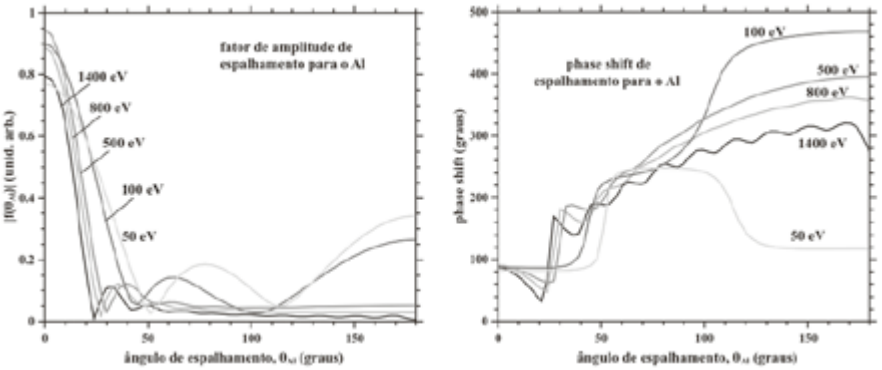


Figura 6.2 – Amplitude de espalhamento e fase (*phase shift*) para átomos de alumínio como função do ângulo de espalhamento e diferentes energias cinéticas do elétron. Os valores nulos na amplitude de espalhamento para certos ângulos são conhecidos como efeito Ramsauer-Townsend, que pode influenciar na análise dos dados. Reimpresso de Bailey; Townsend, 1923.

A mais óbvia vantagem ao utilizar-se radiação síncrotron é a possibilidade única de variar a energia cinética dos fotoelétrons e, portanto, de explorar diferentes regimes de espalhamento, além de ajustar o livre caminho médio dos elétrons para tornar o experimento mais ou menos sensível à superfície. Na figura 6.2 são apresentadas diferentes curvas para a amplitude de espalhamento $|f(\theta)|$ e para a diferença de fase $\delta(\theta)$ como função da energia e do ângulo de espalhamento. Fica evidente que, para energias mais altas (> 500 eV), a maior intensidade de espalhamento acontece para um pequeno intervalo de ângulos em torno de $\theta = 0°$, ou seja, a direção de espalhamento frontal (*forward scattering*). No entanto, para energias menores, entre 50 eV e 200 eV, contribuições significativas ao espalhamento também aparecem para ângulos intermediários e particularmente a $\theta = 180°$, retroespalhamento (*backscattering*). Cada situação é mais ou menos apropriada, dependendo de cada amostra específica. Por exemplo, o sinal de *forward scattering* é muito interessante para investigar a direção de ligação de moléculas adsorvidas em superfícies ou a estrutura cristalográfica e de empacotamento de filmes finos e monocristais, pois

os picos intensos que aparecem refletem em primeira aproximação na direção das ligações. Por esse motivo, esse regime também é conhecido como *forward focussing*. Na figura 6.3, ilustramos o efeito de focagem frontal. Já para monocamadas e reconstruções da superfície, o regime de baixa energia é mais recomendado, pois permite naturalmente restringir a região mostrada à superfície e aumentar a sensibilidade à estrutura e à interface em função das contribuições de espalhamento múltiplo e *backscattering*. Obviamente, nesse regime, a interpretação teórica é muito mais complexa. O espalhamento atômico de elétrons produzindo interferência construtiva ou destrutiva, seja graças ao efeito de *forward scattering* ou ao espalhamento múltiplo, é uma característica fundamental da natureza ondulatória da matéria e só pode ser corretamente interpretado utilizando-se a mecânica quântica. De fato, em 1990, um famoso artigo utilizou erroneamente uma interpretação clássica envolvendo mecanismos de "sombreamento ou eclipse", para explicar um experimento denominado *Angular distribution Auger microscopy* (ADAM) [6]. Tal proposição foi rápida e amplamente contestada na literatura. De fato, nesse particular experimento ADAM, os elétrons Auger têm baixa energia, 65 eV, e, além dos efeitos de *forward scattering*, os espalhamentos múltiplos e a grande variação na amplitude atômica de espalhamento como função do ângulo (em alguns casos, inclusive, com zeros de intensidade conhecidos como efeito Ramsauer-Townsend [4,5]) são fundamentais para uma correta interpretação do fenômeno. Uma discussão mais abrangente sobre os erros de interpretação em PED e AED, em particular para este exemplo, é discutida em uma série de comentários na referência.

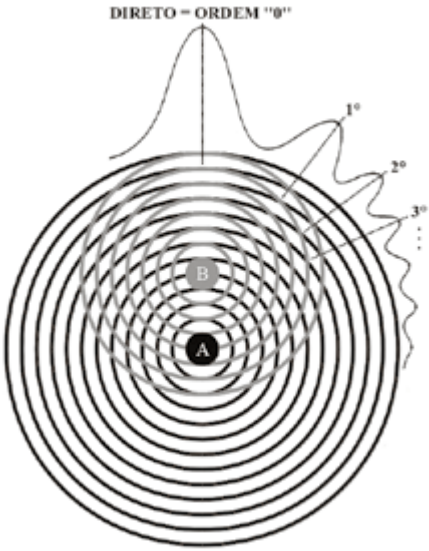


Figura 6.3 – Ilustração do efeito de espalhamento frontal para altas energias. Extraído de Westphal, 2003.

O grau de modulação da intensidade observada em PED é definido pela anisotropia, $(I_{max}-I_{min})/I_{max}$. Essa anisotropia pode ser superior a 50-70%, sendo facilmente observada como função da energia cinética ou ângulo de emissão dos elétrons em diferentes tipos de amostras. Para comparar com uma técnica muito similar, SEXAFS apresenta modulações ou oscilações com magnitudes da ordem de até 10% do sinal. Essa diferença pode ser facilmente compreendida: enquanto PED mede a variação da intensidade como função da energia e de uma particular direção de emissão dos elétrons, SEXAFS tipicamente integra todo o sinal utilizando o modo de detecção conhecido como *Total electron yield* (TEY), fazendo uma média para as várias fases, o que diminui o efeito. A anisotropia também é um parâmetro que reflete bem o grau de ordenamento de uma amostra. Em diferentes sistemas envolvendo filmes finos crescidos sobre diferentes substratos, pode ocorrer a coexistência de fases ordenadas e policristalinas ou mesmo amorfas. Nesse caso, apesar do sinal de fotoemissão eventualmente ser muito intenso, somente as regiões ordenadas da amostra é que contribuirão para a anisotropia do sinal. Nesse caso, são observadas anisotropias baixas, 2-10%.

6.2.2 Considerações experimentais

Como enfatizado anteriormente, a instrumentação necessária para PED é basicamente a mesma utilizada para fotoemissão. Atualmente utilizam-se câmaras de vácuo com pressões-base da ordem de 10^{-11} mbar para permitir realizar experimentos

em superfícies muito reativas ou diluídas. Os experimentos de PED em geral demandam muito tempo de medida. Padrões completos de difração no modo angular podem levar desde algumas poucas horas, quando o sinal é intenso e excitado com síncrotron, até vários dias para amostras diluídas e que utilizam fonte convencional. Tais câmaras são equipadas com um analisador de elétrons, tipicamente hemisférico de alta resolução em energia e resolução angular mínima de até ± 5°. Os detectores variam desde *channeltrons* em configurações de múltiplos canais, até, mais recentemente, Delay line detectors (DLD) e Microchannel plates (MCPs) com capacidade de detecção 2D. Outras facilidades para preparação e crescimento de amostras normalmente estão presentes, tais como: evaporadores, linhas de gases, ferramentas para clivagem *in situ*, canhão de íons de gás inerte (argônio, xenônio) para limpeza da amostra por bombardeamento, sistema de aquecimento e resfriamento da amostra (normalmente presente no próprio manipulador de amostras). Além disso, é muito comum estarem associadas na mesma instrumentação outras técnicas complementares de caracterização, tais como espectrômetro de massa, ótica LEED ou RHEED para verificar a qualidade cristalina da amostra e acompanhar em tempo real o crescimento de filmes finos e STM/AFM para investigar a topografia da superfície no espaço real e com sensibilidade local.

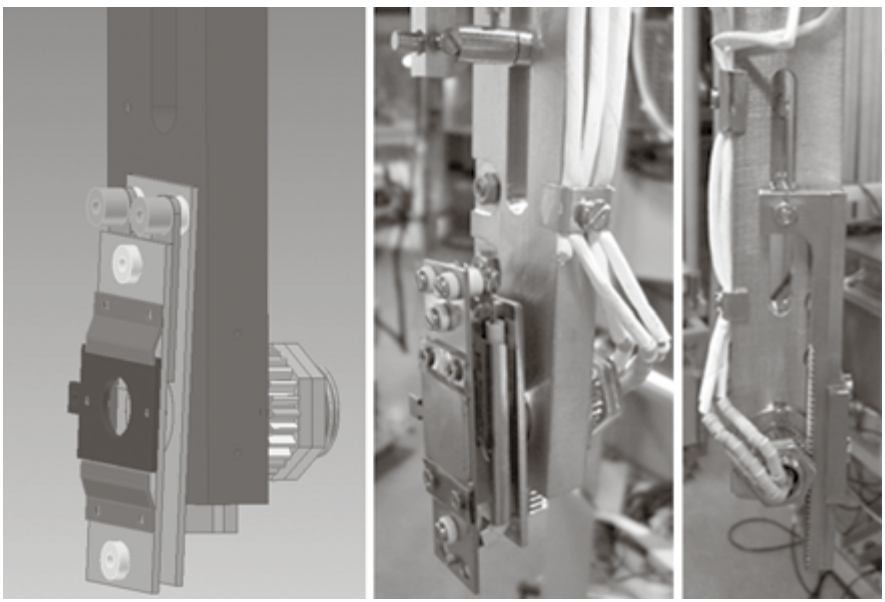


Figura 6.4 – Projeto mecânico e montagem de um manipulador simples para PED que permite transferência de amostras e tratamento térmico (temperatura ambiente a 1600K). Elaborada pelo autor.

Obviamente, o manipulador de amostra é uma peça fundamental para a realização de PED no modo angular. Ele deve ter a capacidade de movimentação para os eixos polar e azimutal, variando a posição da amostra com precisão melhor que ± 0.1° e no intervalo de $\theta = 0°$ (emissão normal) a $\theta = 90°$(emissão rasante) do ângulo polar. No ângulo azimutal, a variação contínua de 360° é desejável, pois permite verificar a simetria e melhorar a qualidade dos dados por meio da repetição dos picos equivalentes. Na prática, a variação do ângulo polar pode ser trivialmente resolvida por meio de um passante de rotação com bombeamento diferencial instalado no eixo z e que desacople completamente esse grau de liberdade dos outros. O mais complicado é naturalmente a movimentação azimutal ϕ em função da existência de conexões elétricas e mecânicas para aquecimento, refrigeração e polarização da amostra. As especificações para aquecimento e refrigeração acabam por restringir, no projeto do manipulador e porta-amostras, os materiais a serem utilizados. A possibilidade de transferência de amostras é extremamente desejável. Um projeto muito simples desenvolvido em nosso grupo está baseado em engrenagem e cremalheira (fig. 6.4). Nesse caso, é possível realizar transferência de amostras e movimentação de 360° em ϕ, além de aquecimento da amostra por radiação ou bombardeamento de elétrons até temperaturas da ordem de 1600 K. Por sua vez, o mesmo não conta com possibilidades de refrigeração da amostra. Existem projetos mais sofisticados e que permitem transferência de amostra e rotação contínua do eixo azimutal ($n\pi$ radianos) desenvolvidos por diferentes grupos [9] e também comerciais.

A automação da medida experimental é praticamente mandatória, seja ela no modo angular ou em energia. Neste último caso, é necessário estabelecer uma comunicação entre o sistema de aquisição de dados e o de controle da linha de luz para permitir variar precisamente a energia dos fótons (monocromador e eventualmente ondulador), além de adquirir ponto a ponto a variação da intensidade dos fótons como função da energia, que será utilizada para normalizar apropriadamente o sinal. Já no modo angular, é necessário integrar ao programa de aquisição o sistema de controle dos motores de passo do manipulador.

6.3 Aspectos teóricos e análise de dados

6.3.1 Desenvolvimentos históricos

Nesta seção iremos resumir brevemente alguns dos diferentes passos no desenvolvimento teórico de PED. Inicialmente, as primeiras análises qualitativas foram feitas para dados de alta energia baseando-se na chamada teoria das bandas de Kikuchi [10]. Uma das primeiras formulações teóricas detalhadas para PED foi apresentada

em 1974 por Liebsch [11]. Em poucos anos, Liebsch, Li, Pendry, Tong e outros aprimoraram tais modelos para incluir espalhamento múltiplo baseado no formalismo já utilizado em LEED. É importante observar que todos esses trabalhos originais eram baseados em um formalismo que necessitava de total simetria translacional paralela à superfície [12-14]. Esforços similares foram feitos por outros grupos, em particular, por Fadley [15], Barton e Shirley [16], que desenvolveram modelos baseados em aglomerados de átomos e espalhamento simples; inicialmente, na aproximação de ondas planas e, posteriormente, incluindo correções para ondas esféricas e espalhamentos múltiplos. É muito importante contextualizar as duas escolas de cálculo para PED. Enquanto os modelos baseados em super-redes com periodicidade translacional infinita da metodologia LEED podem ser bastante precisos e eventualmente rápidos para o cálculo computacional de sistemas simples, estes são um tanto artificiais para PED, visto que muitos problemas não exibem necessariamente periodicidade de longo alcance. De fato, como já comentado, as maiores contribuições em PED são de curto alcance. Por outro lado, o cálculo usando aglomerados de átomos é baseado no formalismo inicialmente usado para descrever EXAFS, onde as contribuições relevantes envolvem as duas ou três primeiras esferas de coordenação. De fato, os primeiros experimentos realizados com radiação provenientes de fontes convencionais e de alta energia podiam ser razoavelmente bem descritos considerando espalhamento simples na aproximação de ondas planas ou com alguma correção esférica e no formalismo de aglomerados Single scattering cluster model – plane(spherical)wave (SSC-P(S)W) [2, 17].

6.3.2 O espalhamento simples

Para exemplificar essa discussão e determinar as condições de validade de alguns desses primeiros formalismos, vale a pena relembrar os resultados descritos nos trabalhos de Saldin, Harp e Chen [17], Fadley [2] e outros.

A solução exata da equação de Schrödinger para um elétron espalhado no potencial exato que descreve a densidade eletrônica em torno dos átomos pode ser extremamente complicada. Eventualmente, a forma da função de onda poderia ser resolvida usando métodos perturbativos como o da aproximação *Wentzel-Kramers-Brillouin* (WKB) ou outra descrição ainda mais precisa, por exemplo, a *Density functional theory* (DFT) [18]. De fato, verifica-se que o espalhamento dos elétrons, particularmente para altas energias, é primeiramente sensível ao raio do átomo, e as propriedades de espalhamento podem ser razoavelmente bem descritas utilizando-se um potencial esfericamente simétrico e a aproximação de *muffin-tin*.

Consequentemente, podemos descrever a função de onda em coordenadas esféricas usando separação de variáveis elementar. Ainda assim, o cálculo do espalhamento para funções de onda com simetria esférica é computacionalmente maior. No limite de altas energias, e como o detector está muito longe do emissor e dos centros espalhadores, as frentes de onda direta e espalhadas podem ser aproximadas para ondas planas (*Plane wave approximation* – PWA). Nessa aproximação existe uma enorme simplificação nos cálculos, pois se eliminam todos os termos de acoplamento existentes para as ondas parciais. Dessa forma, sabemos que em boa aproximação a componente espalhada da onda $\phi_0(\vec{k})$ pelo potencial do *j-ésimo* átomo é descrita pela equação:

$$\phi_j(\vec{k}) = \phi_0(\vec{k})\, f_j(\theta_j)\, \frac{e^{ikr_j}}{r_j}, \tag{6.4}$$

onde o fator de espalhamento atômico pode ser calculado como:

$$f_j(\theta_j) = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1)\, e^{i\delta_l^j} \sin(\delta_l^j)\, P_l(\cos\theta_j), \tag{6.5}$$

sendo δ_l^j o deslocamento de fase atômico das ondas parciais sofrido pela onda com vetor $\vec{k}$ no *j-ésimo* átomo. Em várias formulações define-se a quantidade

$$t = e^{i\delta_l^j} \sin(\delta_l^j) \tag{6.6}$$

como a "matriz de espalhamento" de ondas parciais. É comum determinar δ_l^j não para um átomo isolado, mas sim utilizando o potencial na "aproximação de *muffin-tin*", que leva em conta uma primeira aproximação para a estrutura atômica em torno do emissor, em que os termos $P_l(\cos\theta_j)$ são os polinômios de Legendre. Para baixas energias cinéticas, ou seja, quando $|\vec{k}|$ é baixo, a curvatura da onda deve ser levada em conta, modificando o fator de espalhamento. No caso de onda tipo *s*, o fator de espalhamento da onda esfericamente distorcida pode ser reescrito como [19, 20]:

$$f_j^s(\theta_j, r_j)\, \frac{1}{k} \sum_l (2l+1)\, e^{i\delta_l^j} \sin(\delta_l^j)\, P_l \cos(\theta_j) \sqrt{1 + \frac{l(l+1)}{2(kr_j)^2}}\, e^{il(l+1)/2kr_j}. \tag{6.7}$$

Comparando as equações (6.5) e (6.7), verificamos que as diferenças são significativas exatamente para $|\vec{k}|$ e $\vec{r}_j$ pequenos. No caso mais simples, considerando espalhamento simples, a intensidade no experimento de difração poderia ser expressa como:

$$I(\vec{k}) = \left| \phi_0(\vec{k}) + \sum_j \left(f_j(\vec{k}, \vec{r}_j)\, \frac{exp(ikr_j - \vec{k}_j \cdot \vec{r}_j)}{r_j} \phi_j(\vec{r}_j \to \vec{k}) \right) \right|^2, \tag{6.8}$$

sendo $\phi_0(\vec{k})$ a onda de referência não espalhada e $\phi_j(\vec{r}_j \to \vec{k})$, a onda espalhada pelo átomo *j*. O fator atômico $f_j(\vec{k}, \vec{r}_j)$ poderá ser o de onda plana descrita em (6.5)

ou com correções esféricas, como o descrito em (6.6). Nesse formalismo, o cálculo pode ser realizado muito rapidamente considerando a soma sobre todos os centros espalhadores relevantes em torno de cada emissor, conforme representado no esquema da figura 6.5.

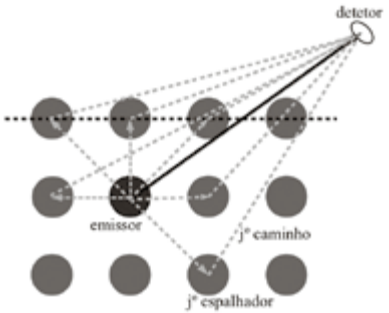


Figura 6.5 – Representação dos diferentes caminhos considerados no cálculo de espalhamento. Elaborada pelo autor.

Como já discutido, vemos que o formalismo de SSC na aproximação de onda plana, ou mesmo com correções esféricas, é muito simples; não demanda um poder computacional muito grande (memória, por exemplo) e é extremamente rápido e eficiente para descrever as intensidades de difração de fotoelétrons ou elétrons Auger em uma série de problemas. Ele obteve relativo sucesso nos primeiros anos de utilização da técnica. O espalhamento simples é facilmente justificado se considerarmos que, para altas energias, a direção relevante que chega ao analisador é a de espalhamento frontal, e outros ângulos contribuirão fracamente. Além disso, como existe a dependência $1/r$ de qualquer onda inicialmente espalhada, ao considerar um segundo espalhamento por um átomo ainda mais distante, essa contribuição escalaria com $1/r^2$, e assim sucessivamente. No entanto, existem situações onde tal aproximação falha consideravelmente:

a) Mesmo em altas energias, em direções de alinhamento de átomos, a intensidade obtida com espalhamento simples é muito maior do que a efetivamente observada. Nesse caso, é necessário levar em conta as contribuições de espalhamentos múltiplos sucessivos. Um exemplo nesse sentido será apresentado na seção 6.4.1.
b) A amplitude de retroespalhamento cresce monotonicamente com o número atômico e, em energias intermediárias, tais contribuições não podem ser desprezadas.

c) Para baixas energias, em que uma fração razoável da função de onda inicial que sofreu espalhamento pode ser novamente espalhada pelos outros centros espalhadores, é necessário incluir espalhamento múltiplo.

6.3.3 O espalhamento múltiplo

Rehr e Albers desenvolveram um eficiente formalismo para descrever o problema de espalhamento múltiplo que, inicialmente, foi utilizado em EXAFS [20, 21]. Nesse formalismo, centros espalhadores com simetria esférica são expandidos em termos de matrizes diagonais de espalhamento t e elementos de matrizes do propagador da partícula livre dado por:

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \langle L, \vec{R}|G|L', \vec{R}'\rangle\,, \tag{6.9}$$

onde $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ é o vetor adimensional entre dois átomos, $G_{L,L'}$ está definido em termos do par momento angular $L = (l, m)$ para uma base $|L, \vec{R}\rangle$ e

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \frac{-exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{4\pi k|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

é o propagador de onda livre descrito em torno dos centros fixos $\vec{R}$, onde $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ são deslocamentos arbitrários. De fato, procura-se descrever $G_{L,L'}$ como o propagador que leva o elétron desde um centro espalhador até o próximo. Finalmente, o propagador geral que descreve o elétron indo desde o átomo emissor em $\vec{R}_0$ até o detector em $\vec{R}_n$ por espalhamentos sucessivos é dado por:

$$G^{n-1}_{L_n,L_0}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots \vec{R}_n) = \sum_{\{L_i\}} G_{L_n,L_{n-1}}(\vec{\rho}_n)\, t_{l_{n-1}}(\vec{R}_{n-1})\, G_{L_{n-1},L_{n-2}}(\vec{\rho}_{n-1}) \ldots \tag{6.10}$$

$$t_{l_2}(\vec{R}_2)\, G_{L_2,L_1}(\vec{\rho}_2)\, t_{l_1}(\vec{R}_1)\, G_{L_1,L_0}(\vec{\rho}_1).$$

O resultado da equação (6.10) está representado esquematicamente na figura 6.6. Um fotoelétron excitado de um estado de caroço de um átomo emissor em $\vec{R}_0$ propaga até o detetor em $\vec{R}_n$ via n–1 espalhadores em $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_{n-1}$. Cada segmento de reta ligando átomos consecutivos representa uma função de Green $G_{L,L'}(k(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i))$. O leitor interessado nos detalhes para o desenvolvimento completo do formalismo *R-A* é convidado a ler o artigo de J. J. Rehr e R. C. Albers (1990).

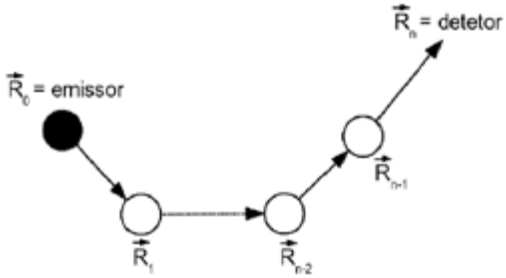


Figura 6.6 – Representação do propagador G para espalhamentos múltiplos desde o emissor até o detector. Elaborado pelos autores. Elaborada pelo autor.

Usando a expressão exata para o propagador de elétron livre, temos que a intensidade de difração de fotoelétrons pode ser finalmente escrita como:

$$I_{n_i l_i}^{(n_{max})}(k,\theta,\phi) \propto \sum_{emissor}\sum_{m_i}\left|\sum_{l_f=l_i\pm1} M_{l_f,c}\exp(i\delta_{l_f,c})\left[G^0_{00,l_f m_i}(\vec{R}_o,\vec{R}_d)\right.\right. \tag{6.11}$$
$$\left.\left. + G^1_{00,l_f m_i}(\vec{R}_o,\vec{R}_1,\vec{R}_d) + \sum_{n=3}^{n_{max}} G^{n-1}_{00,l_f m_i}(\vec{R}_o,\vec{R}_1,\ldots\vec{R}_{n-1},\vec{R}_d)\right]\right|^2 \exp\left(-\frac{a}{\lambda(E)}\right)\cdot W$$

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

Nessa aproximação, é considerada a regra de dipolo para o caso em que a polarização da luz é linear: $l_f - l_i = \pm 1$ e $m_f - m_i = 0$. $G^{n-1}_{00,l_f m_i}(\vec{R}_0,\vec{R}_1,\ldots\vec{R}_{n-1},\vec{R}_d)$ é o propagador de espalhamento de ordem n, que descreve (incluso a matriz t) a propagação do elétron desde o emissor $R_o = R_{emissor}$ até o detector $R_n = R_{detector}$. As quantidades $M_{lf,c}$ e $\delta_{lf,c}$ são a intensidade dos elementos de matriz na aproximação de dipolo e a diferença de fase, calculados para um potencial esfericamente simétrico. $M_{lf,c}$ é calculado a partir da equação (6.1). A quantidade $exp[-a/\lambda(E)]$ descreve a atenuação do sinal devido ao livre caminho médio quando o elétron percorre uma distância a dentro do material. λ(E) pode ser calculado, por exemplo, por meio de dados experimentais incluídos na fórmula *TTP-2* de Tanuma, Powell e Penn [22, 23]. A quantidade W inclui os efeitos de vibração térmica. O tipo de atenuação aqui considerada é o proposto por Kaduwella, Friedman e Fadley [24] e equivale ao fator de Debye-Waller [25] dado por:

$$W = \exp\left[\frac{-\Delta k_j U_j^2(T)}{2}\right] = \exp\left[-k^2\left(1-\cos(\theta_j)\right)U_j^2(T)\right], \tag{6.12}$$

onde $U_j^2(T)$ é o deslocamento médio quadrado relativo entre o átomo *j* e o emissor. Em uma dimensão, este pode ser escrito com

$$U_j^2(T) = \frac{\hbar^2 T}{m T_D^2 k_B},$$

onde T_D é a temperatura de Debye, $\hbar$, a constante de Planck e T, a temperatura da amostra. Fica clara a importância de medidas em baixas temperaturas no caso de amostras onde T_D é baixo.

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

$$E_{in} = E_{out} + V_0 \qquad k_{in} \sin(\theta_{in}) = k_{out} \sin(\theta_{out}), \tag{6.13}$$

onde V_o é a barreira de potencial (*inner potential*), e os índices *in* e *out* indicam a energia e o momento do elétron respectivamente dentro do material e no vácuo.

Pelo fato de os sistemas experimentais não apresentarem resolução angular infinita, é necessário simular teoricamente essa aceitação angular. Para pequenos ângulos, pode ser considerada uma média entre as intensidades calculadas em um cone de abertura total igual a 2θ por $I=(2I_a+I_b+I_c+I_d+I_e)/6$ (fig. 6.7). Dependendo da densidade de pontos medidos (passo na varredura polar e azimutal), é muito mais eficiente realizar o cálculo com resolução angular infinita, ou seja, θ = 0 na figura 6.7 e, posteriormente, incluir a aceitação angular por um alargamento gaussiano com um produto de convolução do padrão teórico e uma função distribuição "gaussiana normal", onde a largura a meia altura da função gaussiana representa a aceitação angular. De fato, em muitas simulações, a intensidade e a largura dos picos de difração simulados podem não corresponder perfeitamente aos dados experimentais em função da deficiência no modelo utilizado em um particular código para descrever tal aceitação angular.

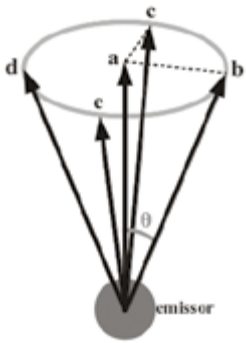


Figura 6.7 – Cone de meia abertura θ utilizado no cálculo da resolução angular do analisador. Elaborada pelo autor.

A comparação direta das intensidades experimentais com a simulação pode ser extremamente difícil em virtude das variáveis experimentais de difícil controle. Por exemplo, pequenas variações temporais no fluxo de fótons, diferente iluminação da amostra como função do ângulo, pequenas precessões e erro de alinhamento da amostra durante a movimentação, grau de ordenamento da amostra, entre outros fatores, podem introduzir variações na intensidade que são praticamente impossíveis de simular. Por esse motivo, é comum, em vez de utilizar a intensidade total de fotoemissão (teórica e experimental), definir a quantidade χ que representa de fato a difração

$$\chi\left(k,\theta_i,\phi_i\right)=\frac{I\left(k,\theta_i,\phi_i\right)-I_0\left(k,\theta_i,\phi_i\right)}{I_0\left(k,\theta_i,\phi_i\right)},$$

onde $I_0\left(k,\theta_i,\phi_i\right)$ idealmente seria representado pelo primeiro termo da equação (6.3), ou seja, $\left|\phi_0\left(k,\theta_i,\phi_i\right)\right|^2$. Mais adiante mostraremos como calcular I_0 teórico e, principalmente, experimental nos diferentes modos de aquisição de dados.

6.3.4 Códigos para PED

Um grande número de códigos foi desenvolvido por diferentes grupos, cada um com suas particularidades, vantagens e limitações. Estes utilizam deferentes formalismos e estratégias para as aproximações e a realização do cálculo propriamente dito. A seguir apresentamos alguns dos códigos existentes mais utilizados.

a) MSCD – Multiple scattering calculation of diffraction. CHEN, Y.; VAN HOVE, M. A.; FADLEY, C. S.; BONDINO, F.; DIEZ MUIÑO, R. Disponível em: http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/ mscd pack.html.

b) MSPHD – A code for full multiple scattering calculation of angular resolved photoemission from atomic core-levels. GUNNELLA R.; SOLAL, F.; SÉBILLEAU, D.; NATOLI ,C. R. *Comp. Phys. Comm.*, v. 132, p. 251, 2000.
c) MsSpec-1.0 – A multiple scattering package for electron spectroscopies in material science. SÉBILLEAU, D.; NATOLI, C. R.; GAVAZA, G. M.; ZHAO, H.; PIEVE, F. da; HATADA, K., v. 182, p. 2.567, 2012.
d) PAD (1,2,3) – Photoelectron and Auger electron diffraction programs. HARP, G. R.; CHEN, X.; UEDA, Y.; PAULI, M. D.; POON, H. C.; WANDER, A.; SALDIN, D. K. Disponível em: http://hermes.phys.uwm.edu/projects/pad/PED.html.
e) EDAC – Electron diffraction in atomic clusters. GARCIA DE ABAJO, F. J.; VAN HOVE, M.; FADLEY, C. S. Disponível em: http://nano photonics.csic.es/widgets/edac/index.html.
f) KSAP – Kieler Software for Angular Resolved Photoemission. SCHATTKE, W. Disponível em: http://www.itap.unikiel.de/theo-physik/schattke/. Grupo do professor Schattke.

Como já comentado anteriormente, a primeira diferença encontrada entre esses códigos está no tipo de estratégia adotada para resolver o problema: *cluster* versus "superestruturas periódicas". Um dos primeiros programas para PED, do grupo do professor Saldin, utilizou o chamado *Concentric shell approximation* (CSA), onde cascas de átomos espalhadores eram colocadas em torno do emissor em uma filosofia parecida à utilizada em programas de EXAFS. O mesmo grupo desenvolveu uma série de programas (PAD 1,2,3) que seguem a mesma filosofia e calculam AED e PED. O formalismo de *cluster* também é adotado para o MSCD, MSPHD, MS-Spec-1.0 e EDAC. Poucos programas de PED são baseados em modelos de estruturas periódicas de superfície do tipo camada sobre camada tal como em LEED. KSAP é um dos poucos códigos que utiliza esta abordagem.

Poucos códigos, entre eles o KSAP, são apropriados para tratar de emissão da banda de valência, ou seja, simular dados que antigamente eram denominados ARUPS, hoje conhecidos como ARPES. Os estados iniciais na fotoemissão de níveis de valência são provenientes de níveis moleculares ou de bandas que se estendem por vários átomos da rede ou por um número infinito de átomos. Dessa maneira, o formalismo que impõe condições periódicas infinitas do potencial e realiza cálculos da estrutura de banda tem vantagens óbvias sobre aqueles baseados em *clusters*. Os cálculos mais precisos para estrutura de banda são em geral baseados no formalismo DFT e potenciais completos (*full potential*). Dependendo do sistema considerado,

aproximações como *tight-binding* são suficientemente boas para descrever a estrutura de banda. No entanto, o potencial *muffin-tin* não é suficientemente preciso para descrever esse tipo de problema. Para níveis de caroço, é necessário considerar a energia do elétron no estado final. Alguns desses códigos são mais apropriados para o limite de baixa energia e realizam cálculos utilizando o formalismo de potencial completo (*full potential*) invertendo a matriz de espalhamento. Esse é o caso, por exemplo, do MSPHD. Outros permitem cálculos em um intervalo maior de energias, admitindo ainda a escolha da ordem de espalhamento a ser considerada, podendo assim ajustar o número de átomos do *cluster*, dependendo do problema.

Na maioria dos códigos, estão implementados os diferentes modos de aquisição (angular ou energia), com a amostra sendo rodada e o referencial fixo no analisador de elétrons, ou a amostra e o analisador rodando em relação à direção de propagação do feixe. Alguns programas, como o MSCD, simulam automaticamente a resolução angular experimental como descrito na seção anterior, outros necessitam que esse resultado seja realizado *a posteriori*. Os efeitos térmicos e a refração dos elétrons ao sair do sólido para o vácuo são incluídos automaticamente em alguns programas, como EDAC e MSCD, enquanto MSPHD e KSAP não o fazem. O efeito de atenuação devido ao livre caminho médio inelástico dos elétrons é incluído automaticamente em alguns códigos (MSCD) da forma descrita na seção anterior. Já o MSPHD e o MS-Spec-1.0 fazem isso calculando *phase-shifts* complexos e uma componente constante imaginária do potencial fora do átomo. Normalmente os códigos aceitam polarização linear da luz, sendo possível simular luz não polarizada (aplicando o princípio de superposição e considerando simulações com polarizações lineares perpendiculares entre si). Alguns poucos permitem polarização elíptica ou circular (MSCD e EDAC). Com exceção do KSAP, nenhum outro código considera efeitos da superfície na polarização, intensidade e direção da luz incidente (refração, polarização, atenuação, etc.). O EDAC é um dos poucos códigos que permite incluir efeitos relativísticos e magnéticos, como dependência de *spin* nos *phase-shifts* e amplitude de espalhamento. O MSPHD e o EDAC calculam internamente os *phase-shifts* e as matrizes radiais de fotoemissão de tal forma que eles podem ser otimizados juntamente com a estrutura, enquanto outros programas, como o MSCD, obtêm esses valores a partir de arquivos de entrada.

A maioria dos programas inclui rotinas especiais para a entrada de dados como posições atômicas e outros parâmetros não estruturais, bem como diferentes métodos de relaxação e otimização dessas quantidades pela comparação entre os dados experimentais e a simulação. Nesse ponto, vale ressaltar que uma das tarefas mais

trabalhosas da análise de dados de PED está exatamente na determinação estrutural – tarefa puramente de tentativa e erro. Utilizando argumentos de simetria, obtidos, por exemplo, dos padrões de difração de PED ou LEED, além da informação química obtida com XPS de alta resolução, é possível propor uma estrutura inicial para a superfície. Tipicamente, a primeira estrutura a ser testada é a do volume do material, ou de sistemas protótipos equivalentes onde a estrutura de superfície já é conhecida. Testa-se então a estrutura proposta simulando o padrão de difração e comparando-o com os dados experimentais. Se a simulação ajusta os dados experimentais, podemos supor que encontramos uma solução para a estrutura que provavelmente representa bem a superfície medida; caso contrário, propõe-se um novo modelo até encontrar o melhor ajuste. Convencionalmente, utiliza-se um fator de confiabilidade, conhecido como *fator-R* (do inglês *Reliability factor*) para avaliar a qualidade do ajuste. Existem vários fatores *R*, o mais comum em PED é o *fator-*R_a, definido como

$$R_a = \frac{\sum_i \left(\chi_i^e - \chi_i^t\right)^2}{\sum_i \left(\chi_i^e\right)^2 + \left(\chi_i^t\right)^2}, \tag{6.14}$$

onde os índices (e) e (t) indicam, respectivamente, experimento e teoria, e o índice (i) soma sobre todos os pontos (ângulos e passos em energia), com $0 \leq R_a \leq 2$. Quando $R_a \to 0$, o ajuste é considerado perfeito. Para $0.5 \leq R_a \leq 1$, temos uma situação em que provavelmente o modelo estrutural proposto não corresponde à estrutura experimental, ou as aproximações utilizadas no cálculo não permitem uma correta simulação do padrão experimental. $R_a \to 2$ indica anticorrelação. O fator R_a é particularmente sensível à posição dos picos e não necessariamente às suas intensidades. Existem outros fatores que ainda são mais sensíveis à posição do pico, como, por exemplo, o R_d:

$$R_d = \sum_j \sum_i \left(\frac{d\chi_i^e}{d\phi_i(\theta_j)} - \frac{d\chi_i^t}{d\phi_i(\theta_j)} \right)^2, \tag{6.15}$$

R_d considera a derivada do sinal função do ângulo de varredura. Na equação (6.15), representamos o caso típico em que, para cada ângulo polar (θ_j) fixo, variou-se o ângulo azimutal da amostra. R_d é inspirado no fator *R* de Pendry, o mais utilizado em LEED.

O processo de otimização de estruturas por tentativa e erro pode ser extremamente demorado, e uma série de algoritmos de busca podem ser aplicados para automatizar essa procura. Os algoritmos mais conhecidos são o Downhill-Simplex,

o Levenberg-Marquardt, o Grid, o *Genetic Algorithm* (GA) e o *Fast Simulating Annealing* (FSA), entre outros [26]. Esses algoritmos geralmente usam um parâmetro de avaliação como o R_a e modificam, segundo um método específico, determinados parâmetros da estrutura em busca do conjunto de parâmetros que minimize o valor do fator *R*. Muitos dos algoritmos, como Downhill e Marquardt, são apropriados para buscas em torno de um mínimo, mas pode ocorrer facilmente de este ficar preso a um mínimo local e não encontrar o mínimo global. Outros, como o Grid, podem variar mais o espaço de parâmetros para encontrar o mínimo global, mas pode ser muito demorado, dependendo do número de pontos na grade. Por exemplo, imagine que seja necessário determinar as quatro primeiras distâncias interplanares em uma determinada superfície. Podemos variar dez pontos em torno de um valor inicial, que poderia ser escolhido como a distância entre planos no volume do material. Fazendo isso para cada uma das quatro distâncias, verificamos que dez mil estruturas devem ser testadas. Em programas como o MSCD para *clusters* com cinco a dez emissores, de trezentos a quatrocentos átomos, usando espalhamento múltiplo com a melhor precisão da aproximação de Rehr-Albers, cada cálculo pode levar de dez a vinte minutos em processamento paralelo em um *cluster* de computadores XEON© com doze processadores. Nessas condições, chegaríamos à incrível marca de 138 dias de processamento ininterrupto para testar todas as dez mil estruturas. Para minimizar esse tempo, algumas estratégias podem ser adotadas, como a utilização de algoritmos inteligentes de busca, sendo um dos mais versáteis o GA, que é inspirado na evolução das espécies. O MSCD conta com uma rotina GA criada pelo grupo do professor Edmar A. Soares, da UFMG [27].

6.3.5 Tratamento de dados

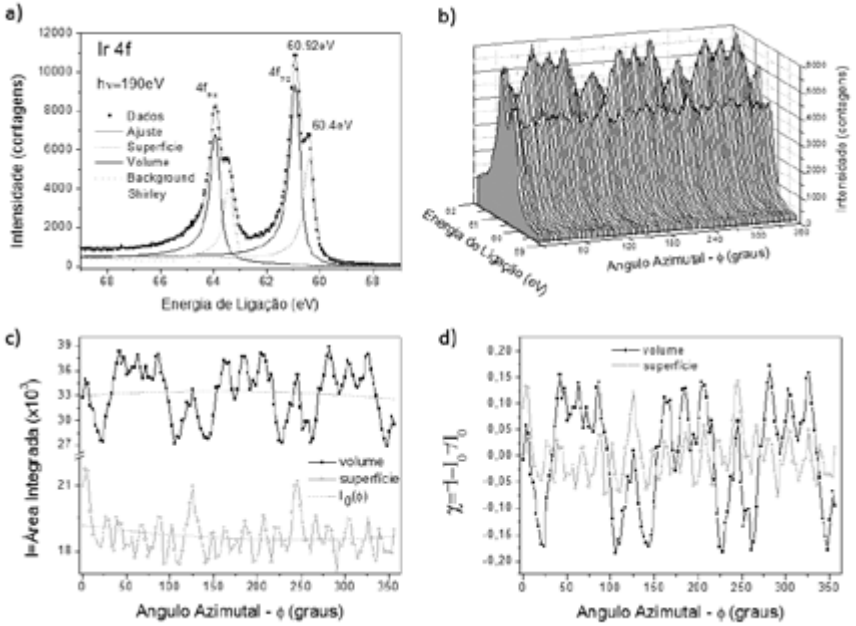


Figura 6.8 – Tratamento de dados para PED. (a) Ajuste das contribuições de superfície e volume do Ir 4f (detalhes no texto); (b) varredura azimutal para $\theta = 53.5°$ do Ir $4f_{7/2}$; (c) $I(\phi)$ e $I_0(\phi)$ para cada contribuição ajustada a partir dos dados em (b); (d) intensidade normalizada χ. Elaborada pelo autor.

A tarefa mais importante em um experimento de PED passa por um minucioso planejamento do experimento, analisando qual a informação se deseja obter. É necessário, portanto, verificar quais níveis eletrônicos serão investigados, as energias dos fótons a serem utilizadas, a resolução em energia, o modo de aquisição de dados (angular ou energia) e o intervalo e passo em energia a ser coletado (modo energético) ou o intervalo e passo angular (modo angular). Posteriormente, é importante escolher a resolução em energia que se deseja obter com os espectros de fotoemissão. Essa escolha tipicamente envolve um compromisso entre fluxo e resolução, que pode ser controlado pela abertura e pelo fechamento de fendas na linha de luz (quando se utiliza síncrotron), fendas de entrada e saída do analisador de elétrons, bem como a energia de passagem do analisador. A resolução em energia será determinante para resolver quimicamente diferentes contribuições do mesmo elemento químico. Na maioria dos analisadores, ainda é possível escolher a resolução angular que certamente é importante para evidenciar detalhes do processo de difração, que em alguns sistemas serão cruciais para determinar a estrutura correta de superfície.

Na figura 6.8 apresentamos um exemplo para uma superfície de Ir(111). Para sermos sensíveis à superfície e com a melhor resolução em energia, medimos o Ir 4f com fótons de $h\nu = 190$ eV e poder de resolução $\Delta E/E \sim 5000$ [28], provenientes da linha PGM do LNLS. Ajustamos a contribuição de superfície e volume para uma posição angular próxima à de interesse. No ajuste da figura 6.8(a), utilizamos um *background* do tipo Shirley [3] para ajustar a contribuição de espalhamentos inelásticos no pico de fotoemissão. Assim como em outros metais *3d*, *4d* e *5d* (tais como: Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au), o Ir também apresenta uma linha assimétrica devido a efeitos de muitos corpos envolvendo excitações de estados da banda de valência para a banda de condução (teoria de Mahan-Doniach-Sunjic) [29]. Funções simétricas como *lorentzianas*, *gaussianas* ou suas combinações são inapropriadas para esse tipo de problema. A forma de linha que melhor descreve esse tipo de sistema é conhecida como Doniach-Sunjich (DS) [29]. Impomos nesse ajuste que as larguras e as assimetrias da forma de linha eram iguais para todas as componentes. Por argumentos de simetria, verificamos que isso não é necessariamente verdade, mas, nesse caso, o ajuste com essa imposição não afeta o resultado de PED. Os parâmetros encontrados para o ajuste das componentes do Ir 4f foram: largura de linha $\Gamma_{Ir} = 0.147$ eV (FWHM), assimetria de linha de $\alpha = 0.139$ e alargamento gaussiano devido ao analisador de elétrons e linha de luz de $\Gamma_G = 0.223$ eV (FWHM), o qual foi convoluído numericamente com o ajuste DS encontrado. No Ir $4f_{7/2}$, verificamos uma componente de superfície em 60.40 eV e de volume em 60.92 eV, sendo possível resolver a estrutura desses dois ambientes do Ir por PED. Em seguida, as varreduras angulares desejadas foram coletadas. Na figura 6.8(b), apresentamos uma varredura azimutal $\phi = 0$ a 360° com $\Delta\phi = 3°$ para o ângulo polar $\theta = 51°$ em que se mediu apenas o $Ir_{7/2}$. Diretamente dos dados é possível perceber padrões com simetria C3 (repetem a cada 120°), o que é esperado para uma superfície (111) de um metal com empacotamento fcc (face-centered cubic) sem reconstruções. Identificamos também dois padrões de oscilações distintos para os elétrons provenientes da superfície (60.4 eV) e do volume (60.92 eV). Cada espectro é então ajustado utilizando os parâmetros (posição, largura de linha e assimetria) obtidos em (a), deixando variar apenas a intensidade (área) de cada contribuição. A intensidade proveniente do ajuste dos dados de cada contribuição é mostrada na figura 6.8(c). As curvas tracejadas na figura 6.8(c) representam $I_0(\phi)$. Nesse caso, $I_0(\phi)$ é um polinômio de baixa ordem (segundo grau), que leva em conta a variação da intensidade dos fótons incidentes, precessões do manipulador, entre outros fatores já discutidos na seção 6.3.3. Para uma varredura azimutal ideal, em que os efeitos acima podem ser

desprezados, uma boa aproximação para $I_0(\phi)$ é a média ponderada das intensidades (após subtração do *background* inelástico):

$$I_0(\phi) = I_0(\theta) = \frac{\sum_{i=1}^{N} I(\phi_i)}{N} = cte,$$

onde N é o número de pontos da varredura (nesse caso, 120). De fato, o $I_0(\phi)$ teórico é calculado dessa forma no programa MSCD.

Uma medida de alta qualidade em PED terá uma ótima relação sinal-ruído e suficiente resolução angular e em energia, todos os picos da simetria da superfície, além de poucas variações e/ou artefatos no valor de $I_0(\phi)$. Nesse exemplo, como a simetria do sistema é C3, em princípio, bastaria medir 120 graus. Isso economiza tempo, sendo condição necessária para sistemas reativos ou com baixa intensidade de sinal; no entanto, assim como em LEED, é sempre interessante medir os picos equivalentes de difração. Eles são importantes para confirmar a simetria do problema e podem ser utilizados para realizar médias que removam outros artefatos da medida, como, por exemplo, ruído ou variações na intensidade devido a erros no posicionamento da amostra. Existem muitas formas de se fazer isso, desde uma média simples das intensidades equivalente até procedimentos mais sofisticados como um filtro de Fourier (FFT). Na figura 6.9, apresentamos o resultado simetrizado por FFT para a contribuição de volume da figura 6.8(d). Em dados de alta qualidade, tais como o da figura 6.9, a simetrização pode ajudar a obter uma melhor comparação entre a teoria e o experimento, tornando a determinação estrutural, inclusive, mais precisa. No entanto, tal procedimento deve ser realizado com extremo critério e cuidado para que artefatos não sejam gerados nesse tratamento: picos não existentes nos dados originais serem gerados artificialmente ou picos existentes nos dados serem removidos.

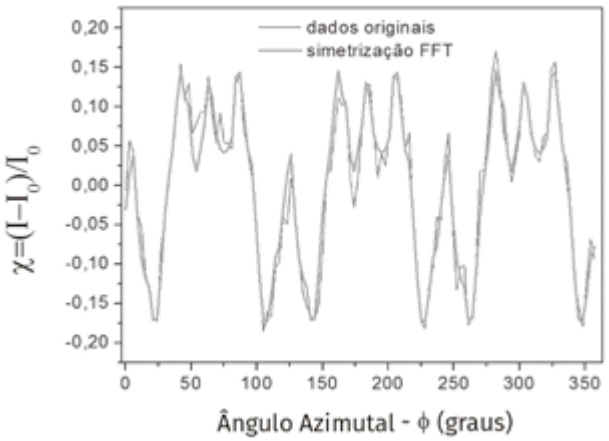


Figura 6.9 – Simetrização de dados para a varredura azimutal, $\theta = 53.5°$ do Ir $4f_{7/2}$ (componente de volume). Elaborada pelo autor.

6.4 Exemplos ilustrativos

6.4.1 Superfícies de monocristais

A determinação estrutural de superfícies de monocristais ou filmes finos representa uma classe de problemas que pode ser estudada pela técnica de PED e que tem grande importância para diferentes aplicações em ciência de superfícies, que vai desde catálise heterogênea a semicondutores e filmes ultrafinos em sistemas magnéticos. Atualmente, uma classe de materiais bidimensionais, tais como o grafeno, os isolantes topológicos e os compostos dicalcogenados, apresenta propriedades eletrônicas interessantes que são fenômenos exclusivamente de superfície. O conhecimento detalhado dessas superfícies é obviamente de enorme importância e interesse acadêmico e tecnológico. Para efeito de ilustração de alguns conceitos apresentados nas seções anteriores, consideremos inicialmente uma superfície de um metal fcc, neste caso o *Ir*(*111*), onde podemos explorar diferentes aspectos, como focagem frontal para altas energias, efeitos de espalhamento múltiplo, sensibilidade à superfície *versus* volume, etc.

Na figura 6.10, apresentamos uma projeção das intensidades de fotoelétrons emitidos em praticamente todo o hemisfério em frente à amostra. Imediatamente identificamos a a simetria de rotação de ordem 3 no padrão de difração, bem como "pontos" de alta intensidade relacionados às direções de alta simetria do cristal, como, por exemplo, três "pontos" correspondentes às direções equivalentes [110], [101] e [011] em $\theta = 35.3°$; e três "pontos" correspondentes às direções [100], [010] e

[001] em θ = 54.7°. Além disso, observamos linhas de difração com diversas outras estruturas secundárias menos intensas, conhecidas como bandas de Kikuchi.

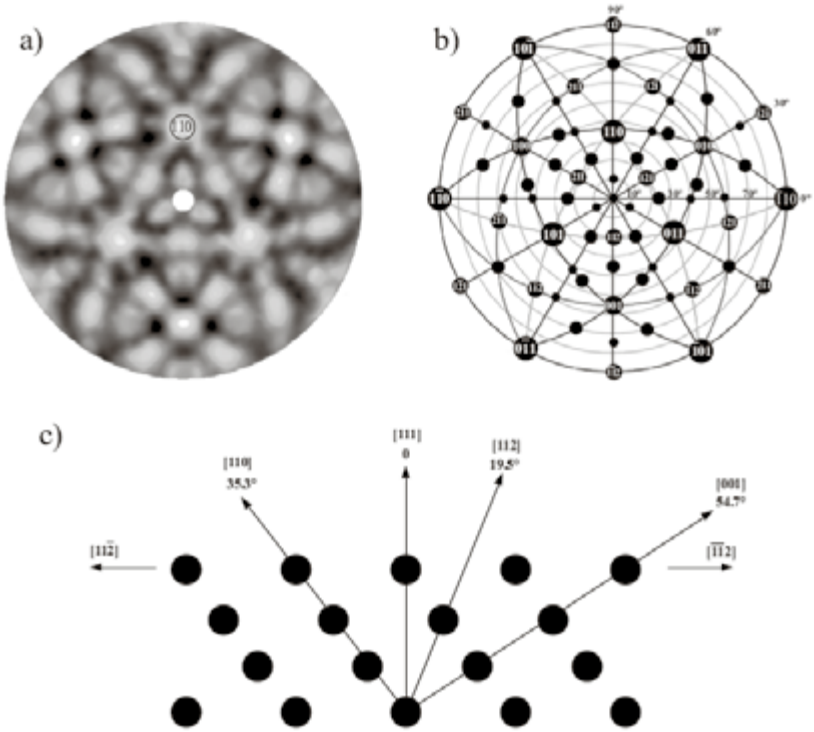


Figura 6.10 – (a) Projeção planar do padrão PED de Ir 4f excitado com hν = 1253.6 eV (Mg Kα) para a superfície de Ir(111); (b) representação correspondente dos planos de difração de baixo índice de Miller; (c) principais centros espalhadores no regime de espalhamento frontal para um emissor na quarta camada. Elaborada pelo autor.

Como comentado nas seções anteriores, no limite de alta energia (focagem frontal), a trajetória dos elétrons emitidos contém informação referente à localização dos vizinhos próximos a um emissor. No caso da superfície (111) de uma estrutura fcc, se considerarmos um emissor na 4ª camada e um elétron em direção ao vácuo, como ilustrado na figura 6.10(c), podemos ver que os espalhamentos devido aos primeiros vizinhos aparecerão nos seguintes ângulos:

a) 1os vizinhos: θ = 35.3° e ϕ = 90; 210; 330°;
b) 2os vizinhos: θ = 54.7° e ϕ = 30; 150; 270°; e
c) 3os vizinhos: θ = 19.5° e ϕ = 30; 150; 270°.

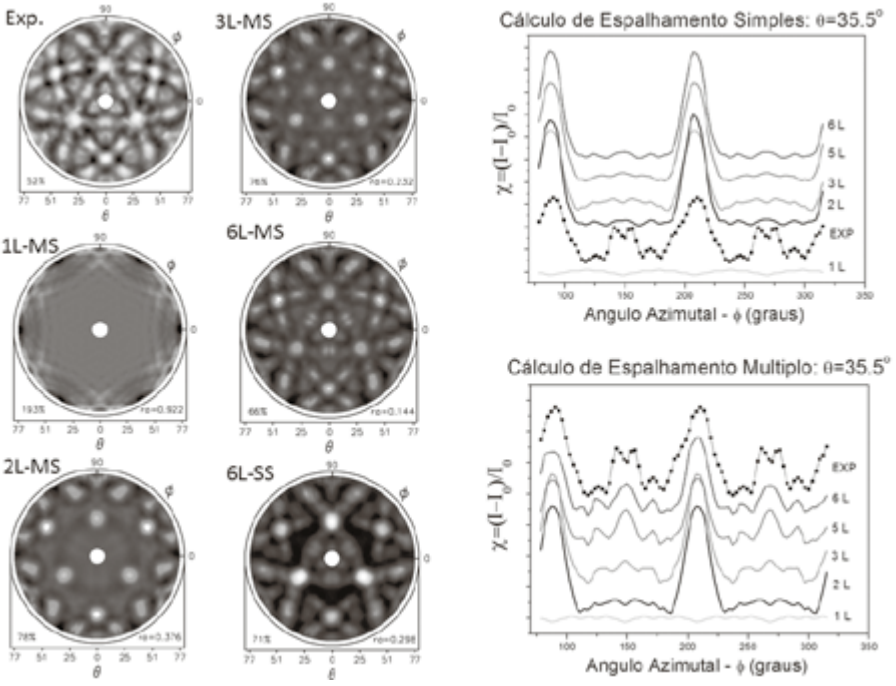


Figura 6.11 – Padrões experimental (Exp.) e teóricos de PED para *Ir 4f* emitidos da superfície do Ir(111) excitados por MgKα. São apresentados os padrões teóricos utilizando a aproximação de espalhamento múltiplo respectivamente para a 1ª camada emitindo (1L-MS), as duas primeiras camadas emitindo (2L-MS), as três primeiras camadas emitindo (3L-MS), e as seis primeiras camadas emitindo (6L-MS). Também é apresentado o padrão de difração para as seis primeiras camadas emitindo na aproximação de espalhamento simples (6L-SS). Ao lado, a comparação teoria-experimento para uma varredura azimutal correspondente a $\theta = 35.5°$.

Podemos ainda propor um *cluster* com a estrutura de empacotamento fcc e os parâmetros estruturais (parâmetro de rede, distância entre planos, etc.) esperados para o metal Ir e calcular o padrão de difração correspondente. Na figura 6.11, mostramos a comparação entre o padrão experimental (Exp.) e diferentes padrões calculados considerando espalhamento simples (SS) ou espalhamento múltiplo (MS) e incluindo sucessivamente mais camadas emissoras; ou seja, no caso 1L, apenas a primeira camada emite e, no caso 6L, as seis primeiras camadas emitem. Os cálculos foram realizados com a utilização do código MSCD e consideram um *cluster* com formato paraboloide com raio de 10Å e profundidade de 12Å contendo aproximadamente trezentos átomos e parâmetros referentes à estrutura de volume. Verificamos que o padrão devido à primeira camada emitindo não apresenta estruturas intensas de espalhamento para ângulos polares próximos à normal. Isso é

facilmente compreendido, pois não existem centros espalhadores na frente desse átomo emissor (regime de "espalhamento frontal") e as contribuições de "retro-espalhamento" (espalhamento nas camadas inferiores) são muito pequenas no limite de alta energia cinética dos elétrons. Já o padrão calculado com as duas primeiras camadas emitindo (2L) mostra três picos intensos em $\theta = 35.3°$ e outros três picos ainda mais intensos em $\theta = 54.7°$, referentes respectivamente aos espalhamentos nos primeiros e segundos vizinhos localizados na primeira camada. É interessante notar que, para esse limite de energia dos fotoelétrons, as contribuições de espalhamento múltiplo são pequenas, e o espalhamento frontal é dominante. Se analisarmos, por exemplo, as contribuições para o ângulo $\theta = 35.3°$, ambos os modelos descrevem problemas aproximadamente com a mesma qualidade, ou seja, mostrando fortes contribuições para $\phi = 90°$, 210° e 330°. Por outro lado, conforme incluímos mais e mais camadas emissoras, as contribuições devido a espalhamentos múltiplos começam a aparecer, e efeitos como o de desfocagem para direções com alinhamento de átomos não são descritos corretamente na aproximação de espalhamento simples. Vemos na varredura azimutal para $\theta = 35.5°$ que, ao adicionarmos mais camadas emissoras, as contribuições para $\phi = 90°$, 210° e 330° aumentam, e as estruturas existentes entre esses picos são muito pouco intensas na simulação teórica. Já no espalhamento múltiplo, o efeito de desfocagem (diferença de fase adquirida em espalhamentos múltiplos) reduz a intensidade dos picos principais, e as estruturas secundárias são mais bem representadas com a inclusão de mais camadas emissoras, até o limite onde a atenuação devido ao livre caminho médio inelástico (IMFP) torna as contribuições de camadas emissoras mais profundas desprezíveis. A melhor concordância global fica evidente visualmente e pelo menor fator R_a no cálculo considerando espalhamento múltiplo e seis camadas emissoras.

6.4.2 Filmes finos

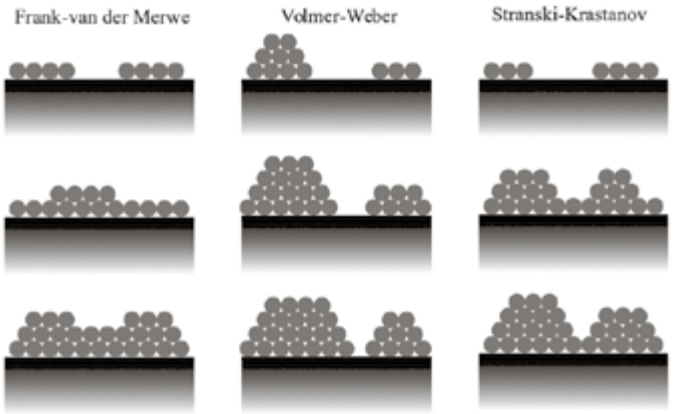


Figura 6.12 – Representação dos modos de crescimento Frank-Van der Merwe, Volmer-Weber e Stranski-Krastanov. Elaborada pelo autor.

Um problema relativamente complexo e de grande importância tecnológica é a determinação do modo de crescimento de filmes finos no seu estágio inicial. Por exemplo, é importante saber se um determinado filme cresce pseudomorficamente com o substrato, seguindo a mesma estrutura de empacotamento e parâmetro de rede ou se ele sofre uma quebra de empacotamento ou transição de fase. Em magnetismo de superfície, é conhecido que filmes ultrafinos de Fe (normalmente ferromagnético no volume em que apresenta uma fase bcc) crescem sobre Cu(100) e Ag(111) na fase fcc e paramagnética [30]. Outros sistemas, quando na forma de filme ultrafino, também podem apresentar propriedades distintas daquelas existentes no volume. Tipicamente classifica-se o modo de crescimento de filmes finos em três categorias: 1ª) Frank-Van der Merwer (FV), caracterizada pelo crescimento camada sobre camada; 2ª) Volmer-Weber (VW), em que o crescimento ocorre em ilhas tridimensionais desde o início; e 3ª) Stranski-Krastanov (SK), em que o crescimento ocorre camada sobre camada até uma determinada espessura crítica seguida por um crescimento de ilhas tridimensionais (veja ilustração na fig. 6.12). O modo de crescimento pode ser extremamente influenciado pela energia livre de superfície, que por sua vez define barreiras de difusão, que dependem da diferença entre os parâmetros de rede dos materiais, da direção cristalográfica e estrutura de empacotamento do material, da temperatura, da presença de elementos surfactantes, etc. Diferentes técnicas têm sido aplicadas para investigar esse tipo de problema, desde LEED e

RHEED até STM e AFM. É interessante notar que RHEED pode ser extremamente eficiente para determinar crescimento FV quando este ocorre – no entanto, pode não ser eficiente para a determinação estrutural no estágio inicial do crescimento. O mesmo pode ocorrer para LEED, principalmente quando não estão presentes no padrão de difração "pontos" relativos às reconstruções da superfície. STM e AFM são técnicas locais que podem responder imediatamente qual o modo de crescimento; contudo, dificilmente podem dizer qual a estrutura de empacotamento de camadas internas à superfície em uma ilha tridimensional, por exemplo. Nesse sentido, PED é extremamente eficiente para determinar a estrutura de superfície em filmes finos e ilhas até o limite de sistemas nanoestruturados em virtude da não necessidade de ordenamento de longo alcance da técnica e por ser elemento específico.

Pd é um metal considerado um paramagneto aumentado de Pauli, visto que sua densidade eletrônica próxima ao nível de Fermi quase satisfaz o critério de Stoner para ferromagnetismo. Recentemente vários resultados teóricos e alguns experimentais reportaram a possibilidade de induzir ferromagnetismo em Pd puramente por suas mudanças estruturais, por exemplo, induzindo empacotamento hcp com uma leve expansão do seu parâmetro de rede. Tal expansão e aumento da distância entre primeiros vizinhos de Pd resultariam em uma diminuição da interação de troca com consequente aumento da densidade de estados *d* próximo ao nível de Fermi, o suficiente para satisfazer o *critério de Stoner*. Segundo estudos experimentais na literatura [31-33], tal mudança estrutural poderia ocorrer para filmes de Pd crescidos sobre W(100) ou Nb(100). Na figura 6.13, mostramos os padrões experimentais e simulações teóricas para um filme de Pd crescido sobre W(100).

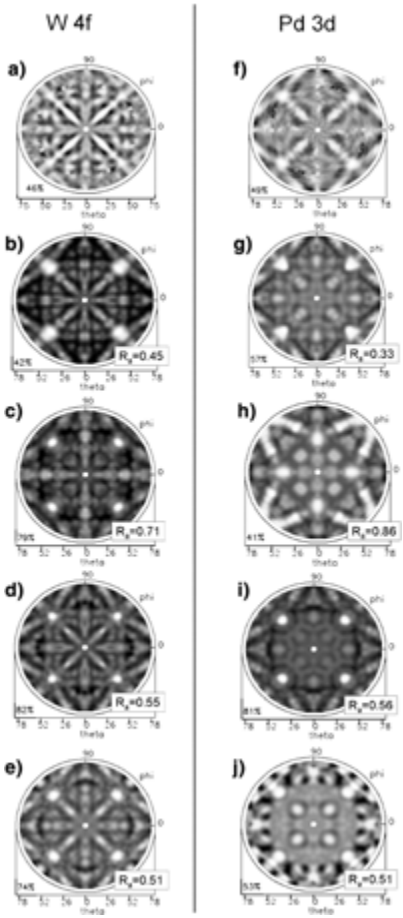


Figura 6.13 – Padrões PED experimentais e teóricos para 5ML de Pd sobre W(100) obtidos a partir da emissão de fotoelétrons W 4f (coluna à esquerda) e do Pd 3d (coluna à direita) excitados com hν = 1840 eV. Emissores W4f: (a) experimento, (b) modelo bcc, (c) modelo fcc[100], (d) modelo fcc[110] e (e) modelo hcp [11-20]. Emissores Pd 3d: (f) experimento, (g) modelo bcc, (h) modelo fcc[100], (i) modelo fcc[110] e (j) modelo hcp [11-20]. O modelo bcc indica a melhor comparação entre teoria e experimento pela análise do fator *R*. Reimpresso de Lussani *et al.*, 2011. Com permissão da Elsevier.

Os detalhes referentes a cada modelo testado podem ser encontrados em Lussani e colaboradores [34]. É interessante verificar que, em um trabalho anterior, Hüger e colaboradores encontraram com PED que a melhor estrutura de empacotamento para o Pd nesses substratos era a hcp. No entanto, naquele trabalho, os autores realizaram apenas algumas medidas para direções cristalográficas preferenciais do cristal, em particular para $\theta = 45°$, em que efeitos do tipo *channeling* podem estar presentes. Na figura 6.14(a), mostramos uma análise do fator R_a dos modelos fcc, bcc e hcp. Nota-se claramente que o modelo bcc apresenta os melhores fatores R_a para a maior parte dos ângulos polares. Somente para $\theta = 45°$, o modelo hcp apresenta um fator R_a ligeiramente melhor. Isto mostra a importância de um número grande de dados (curvas de difração) para evitar erros na determinação estrutural, equivalendo ao que, no LEED, é o intervalo total de energia coletada.

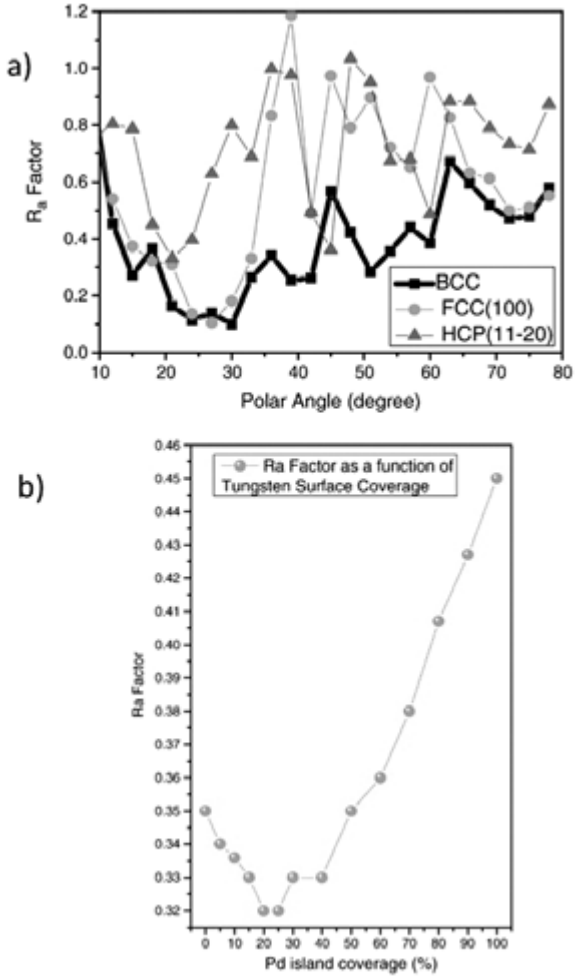


Figura 6.14 – (a) Fator R_a como função do ângulo polar de emissão (curvas azimutais) para diferentes modelos de empacotamento do Pd/W(100); (b) Fator R_a como função da porcentagem da superfície de W(100) coberto por ilhas de Pd-bcc. Reimpresso de Lussani *et al.*, 2011. Com permissão da Elsevier.

Finalmente, ao analisarmos os padrões de difração LEED e as intensidades relativas de XPS para o Pd e o W, verifica-se que a cobertura equivalente não poderia ser de 5ML de Pd. Para um filme homogêneo com essa cobertura sobre toda a superfície do W(100), é esperada uma atenuação muito grande do sinal de XPS proveniente do W, além de uma mudança acentuada nos padrões de difração (LEED e PED). É evidente que ilhas de Pd-bcc cresceram sobre o W(100). Foi possível verificar tal resultado através da comparação entre o padrão de difração a partir do W 4f, considerando um modelo que leva em conta a combinação linear entre superfície

limpa de W(100) e recoberta com ilhas de Pd-bcc com 5ML. A figura 6.14(b) mostra que o melhor fator *R* para o W 4f emitido ocorre para ~20% da superfície recoberta com ilhas de Pd-bcc. Esse resultado mostra que PED é uma técnica sensível à estrutura local de superfície, não necessitando de periodicidade de longo alcance. Em particular, permitiu determinar uma transição cristalográfica do Pd de fcc para bcc, quando crescido sobre W(100).

6.4.3 Nanoestruturas ordenadas em superfície

Conforme já comentado na seção anterior, a determinação da estrutura cristalográfica de nanoestruturas de superfície pode ser uma tarefa difícil para as técnicas de sonda local que tipicamente são sensíveis apenas à topografia da superfície. Outras técnicas como LEED, RHEED e GIXD podem não ser suficientemente sensíveis às nanoestruturas. No entanto, PED conta com a vantagem de ter especificidade elementar e sensibilidade à ordem local, tornando-se ideal para investigar a estrutura nesses sistemas.

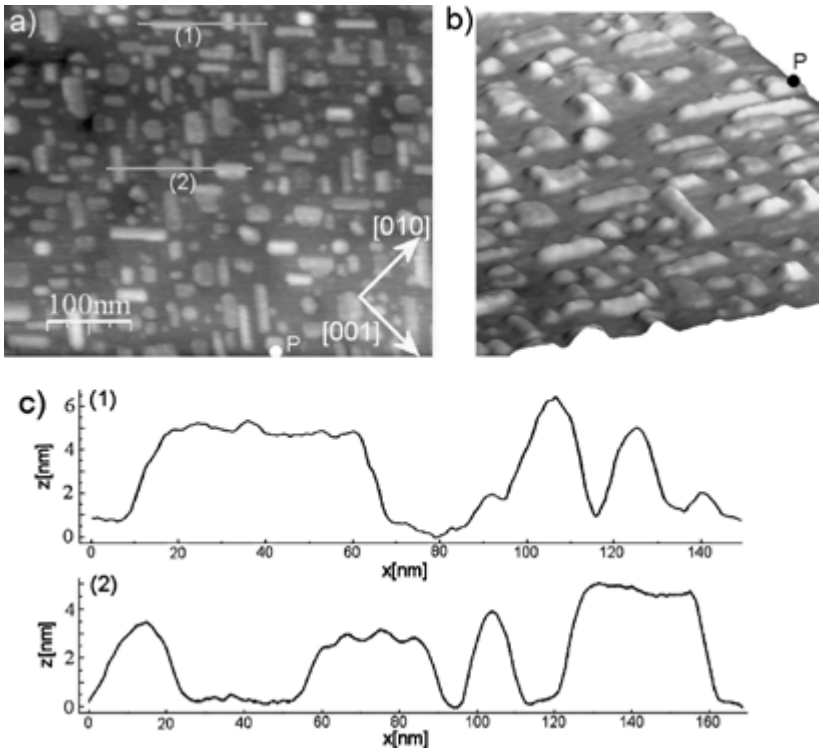


Figura 6.15 – Imagens de AFM de nanoilhas de $HfSi_2$ formadas sobre Si(100) após decomposição térmica de um filme de HfO_2 à temperatura de 750 °C. Reimpresso de Flüchter *et al.*, 2008. Com permissão da Elsevier.

O HfO_2 apresenta-se como um dielétrico com propriedades excelentes para substituir o SiO_2 em dispositivos baseados na tecnologia CMOS (Combined metal oxide-semiconductor). No entanto, ao aquecer o HfO_2 em contato com Si, ocorre a formação de siliceto de Hf na fase $HfSi_2$ para temperaturas superiores a 600 °C [35]. Para baixas coberturas (0.3 nm a ~3 nm) de HfO_2 sobre Si(100) e aquecido a temperaturas superiores a 600 °C, ocorre a formação de nanoestruturas de $HfSi_2$ na forma de nanoilhas orientadas na superfície, conforme mostrado na figura 6.15 [36]. Para coberturas menores que 0.3 nm de $HfSi_2$, verificou-se a formação de reconstruções do tipo *missing rows* na superfície das ilhas pelas análises de imagens STM [37]. No entanto, a estrutura cristalográfica interna das nanoestruturas ainda era questão de debate na literatura. Na figura 6.16, apresentamos a determinação estrutural de nanoilhas de siliceto de Háfnio crescidas sobre Si(100) utilizando difração de fotoelétrons.

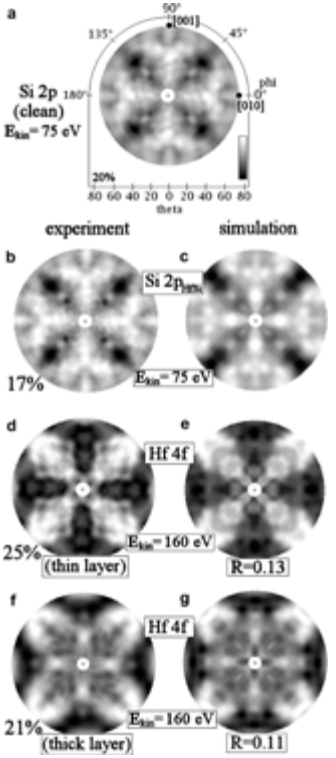


Figura 6.16 – Padrões de PED experimental (coluna da esquerda) e teórico (coluna da direita) para fotoelétrons do Si 2p e Hf 4f excitados com fótons de 180 eV. Sinal do Si 2p da superfície limpa de Si(100) (a) e após a formação do $HfSi_2$ (b) com respectiva simulação teórica, considerando um volume não modificado do $HfSi_2$ na estrutura C49. Sinal do Hf 4f para baixa (d) e alta (f) coberturas do filme inicial de HfO_2 e correspondentes simulações teóricas em (e), considerando uma superfície com *missing-rows* [37], e em (g), considerando uma estrutura nanoilha alongada terminada em Si (fig. 6.17(b)). Reimpresso de Flüchter *et al.*, 2008. Com permissão da Elsevier.

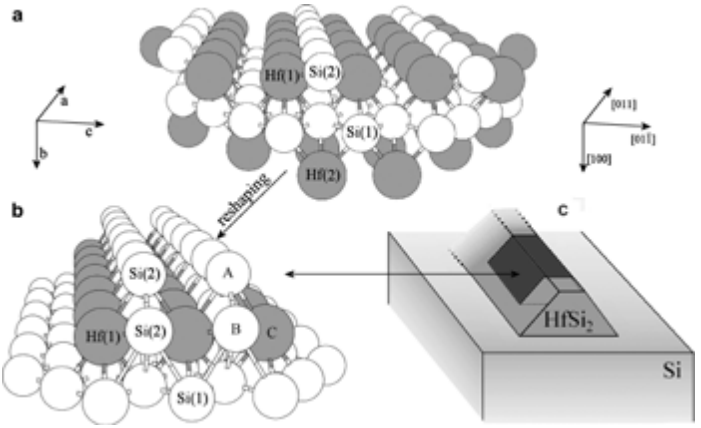


Figura 6.17 – (a) Estrutura do $HfSi_2$ C49 (protótipo do siliceto de zircônico); (b) estrutura otimizada terminando em dupla camada de Si que melhor representou os padrões de difração de alta cobertura da figura 6.15; (c) ilustração esquemática do formato das ilhas de $HfSi_2$ na superfície. Reimpresso de Flüchter *et al.*, 2008. Com permissão da Elsevier.

6.4.4 Ligas de superfície

A formação de ligas metálicas de superfície é muito comum quando filmes finos são crescidos sobre substratos metálicos e submetidos a tratamento térmicos, e a identificação da formação de liga é tradicionalmente feita utilizando-se o deslocamento em energia dos picos de XPS. No entanto, somente esse resultado não determina se esta ocorreu apenas na primeira camada, ou em outras camadas, e qual a concentração camada por camada; tampouco é possível conhecer os padrões estruturais dessa liga. Quando a estrutura apresenta uma ordem química além da cristalográfica, tal como a existente na liga Ni_3Al e outras, espera-se observar no padrão de difração LEED pontos adicionais equivalentes a uma reconstrução de superfície. Por exemplo, no caso do $Ni_3Al(111)$, observa-se uma reconstrução (2x2), pois, nessa concentração, cada átomo de Al tem somente átomos de Ni como primeiros vizinhos. Essa ordem local pode favorecer uma real reconstrução da superfície com pequenos deslocamentos verticais de um elemento em relação ao outro [38]. Tal reconstrução da superfície pode ser facilmente investigada por LEED e PED, ficando evidente também em imagens de STM. Em vários sistemas, porém, tais como PdCu(111) [39], PdNi(111) [40], PtRh(111) [41], entre outros, a liga não ocorre com ordenamento químico e sim aleatório. Mesmo assim é possível estudar a estrutura de superfície por LEED e PED. Em PED, duas metodologias para a simulação de ligas aleatórias podem ser adotadas. A primeira refere-se ao modelo conhecido como Média sobre configurações (ou *Average over configuration* – AOC). Nesse caso, é necessário utilizar um

número grande de configurações diferentes para as posições dos elementos distintos, controlando, por exemplo, a concentração total de cada átomo como a apresentada na figura 6.18, e realizar a média dos resultados.

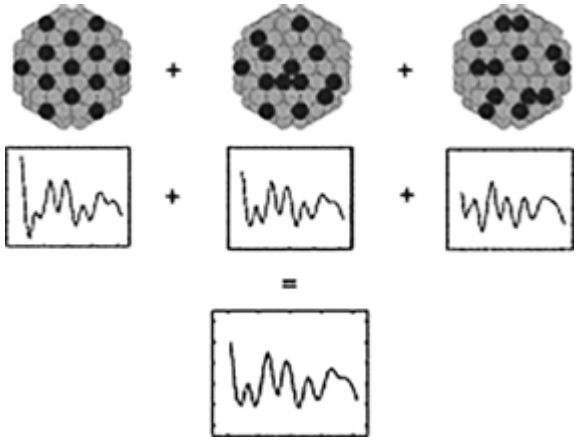


Figura 6.18 – Representação esquemática para o modelo AOC de ligas aleatórias de superfície. Reimpresso de Soares *et al.*, 2002. Com permissão da Elsevier.

A segunda forma utiliza o método ATA (Average t-matrix approximation). Nesse método, as propriedades de espalhamento para a liga são representadas pela média ponderada pela concentração na liga das matrizes de espalhamento individuais de cada elemento presente. Para uma liga binária do tipo $A_xB_{(1-x)}$, a matriz de espalhamento será escrita conforme a equação:

$$t_{ATA} = xt_A + (1 - x)t_B\,, \tag{6.16}$$

onde t_A e t_B são as matrizes de espalhamento para o elemento A e B escritas conforme definidas na equação (6.6). Ambos os modelos são aproximações que refletem muito bem o resultado experimental, inclusive indicando uma maior ordem química de curto alcance quando esta existir. Na figura 6.19, é apresentada uma comparação entre os dados experimentais e os modelos AOC e ATA para o ângulo polar 55° de uma liga aleatória PdCu/Cu(111).

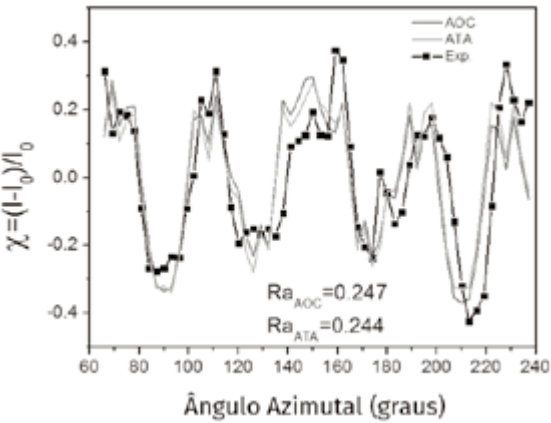


Figura 6.19 – Comparação entre dados experimentais (pontos) e os modelos AOC – média sobre 50 configurações e ATA. Reimpresso de Soares *et al.*, 2002. Com permissão da Elsevier.

6.4.5 Seletividade química em PED: o caso grafeno/SiC(0001)

Uma das características principais que fazem da difração de fotoelétrons uma importante técnica para a determinação estrutural de superfícies é a especificidade química. Quando um fotoelétron é ejetado de um determinado estado ligado ao átomo pela absorção de um fóton, sua energia cinética é simplesmente a diferença entre a energia absorvida do fóton e a energia de ligação desse elétron no átomo. Por exemplo, a energia de ligação de um elétron no estado 1s do carbono é de aproximadamente 280 eV, enquanto a energia de ligação de um elétron no estado 2p no silício é de aproximadamente 100 eV. Como em PED se utiliza um analisador de elétrons que pode medir o número de elétrons que chegam ao detector com energia cinética definida, é evidente que os elétrons ejetados dos átomos de C ou de Si em um material como o carbeto de silício possam ser diferenciados. Essa característica de poder diferenciar fotoelétrons provenientes de tipos diferentes de átomos é chamada de "especificidade elementar". Além disso, os estados eletrônicos internos são influenciados pelas ligações químicas realizadas pelos elétrons de valência, resultando em mudanças na energia de ligação desses estados (*chemical shifts*). Nesse caso, os fotoelétrons ejetados de um mesmo tipo de átomo, por exemplo, carbono, mas que realizam ligações químicas distintas podem ser resolvidos (separados). Essa característica é chamada de "especificidade química", que já foi discutida anteriormente neste livro. É importante salientar que a resolução em energia nem sempre é possível e depende do sistema em estudo, da resolução do analisador e da fonte de raios X. A seguir apresentamos o exemplo para o grafeno sobre o SiC.

O carbeto de silício hexagonal (SiC-6H) é formado por camadas duplas de C e Si em um arranjo hexagonal. Ao ser aquecido a temperaturas superiores a 1100-1150 °C, as ligações C-Si são quebradas e ocorre sublimação dos átomos de Si [43]. Por outro lado, os átomos de C se ligam entre si formando uma estrutura estável nessa temperatura e permanecem na superfície, tendo o mesmo arranjo *honeycomb* dos átomos no grafite ou no grafeno, quando se tem uma única camada de carbono nessa estrutura. Controlando os parâmetros de crescimento, que basicamente são a temperatura e o tempo de aquecimento, é possível controlar o número de camadas de carbono na superfície. Esse efeito ocorre simultaneamente nas faces (0001) e (000-1) do SiC-6H, porém o crescimento se desenvolve de maneira mais controlada na face (0001). A figura 6.20(a) mostra uma visão lateral da estrutura atômica do SiC (apresentando somente três camadas duplas de C-Si), assim como uma camada simples de carbono na superfície (estrutura *honeycomb*). A figura 6.20(b) mostra uma visão superior dos átomos de carbono na estrutura *honeycomb* (tipo grafite).

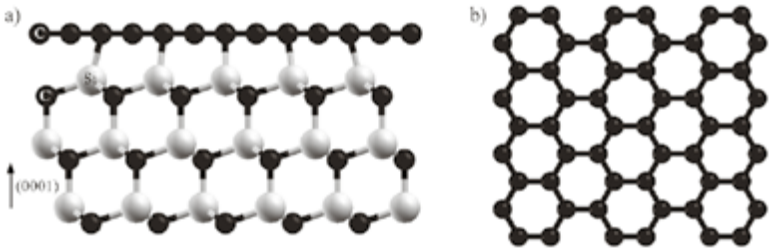


Figura 6.20 – (a) Visão lateral de três camadas duplas de C-Si e de uma camada de átomos de C na estrutura *honeycomb* na superfície; (b) visão superior da estrutura *honeycomb*. Elaborada pelo autor.

Como já citado, o grafeno é uma única camada de átomos de carbono ligados via orbitais hibridizados sp^2 em uma estrutura do tipo *honeycomb* (fig. 6.20(b)). Esse material apresenta características únicas, principalmente sua dispersão linear em energia dos elétrons em torno do ponto K da primeira zona de Brillouin (banda π); tais elétrons são tratados como partículas relativísticas sem massa, governados pela equação de Dirac. Existem diversas maneiras de se obter o grafeno, sendo as principais: a exfoliação do grafite, a deposição em superfícies metálicas pela decomposição de um gás precursor ou por difusão de contaminação de carbono do interior de alguns metais (por exemplo, platina), além do crescimento epitaxial no SiC por aquecimento. É possível crescer de maneira controlada, uma única camada de átomos de carbono na superfície do SiC(0001) na estrutura *honeycomb*, porém essa camada única não apresenta as mesmas características eletrônicas do grafeno

e é comumente chamada de *buffer layer*. Isto ocorre em virtude da forte interação da *buffer layer* com o substrato, através de ligações químicas covalentes. Ao crescer uma segunda camada de carbono na superfície, esta apresenta as características eletrônicas do grafeno (apesar de uma leve dopagem negativa). Interessante observar que, mesmo no crescimento de sucessivas camadas de grafeno na superfície, a *buffer layer* permanece na interface entre o substrato e as camadas de grafeno, inclusive como responsável pelo ordenamento azimutal dessas camadas.

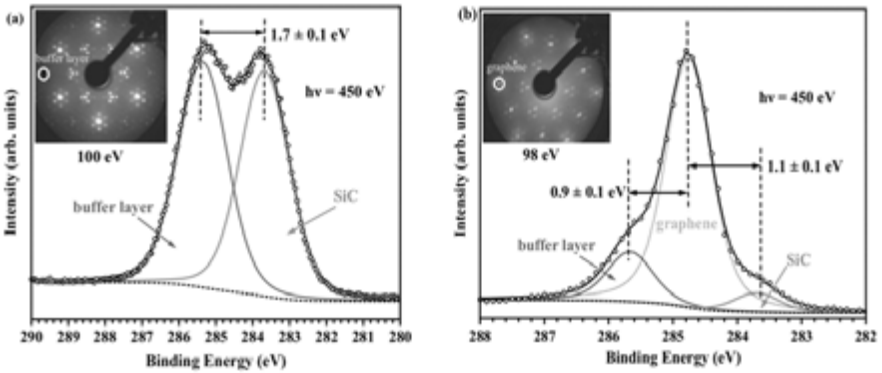


Figura 6.21 – Espectros de XPS para o carbono 1s, excitados com hν = 450 eV (radiação síncrotron) e emissão a 30° com a normal. (a) *Buffer layer*/SiC(0001); (b) grafeno/*buffer layer*/SiC(0001). Reimpresso de Lima *et al.*, 2013. Copyright © 2013 by American Physical Society.

A figura 6.21(a) mostra um espectro de XPS para a situação em que foi crescida uma única camada de carbono (*buffer layer*) na superfície do SiC(0001). Foram utilizados fótons de 450 eV, e o estado eletrônico sondado é o 1s do carbono. Observam-se duas componentes separadas de 1.7 eV (*chemical shifts*): a componente de menor energia de ligação corresponde aos elétrons provenientes do carbono ligado ao silício no substrato; enquanto a componente de maior energia de ligação corresponde aos elétrons ejetados dos átomos de carbono na superfície. A figura 6.21(b) mostra o caso em que duas camadas de carbono foram crescidas na superfície (grafeno + *buffer layer*), podendo ser observados três componentes no espectro de XPS.

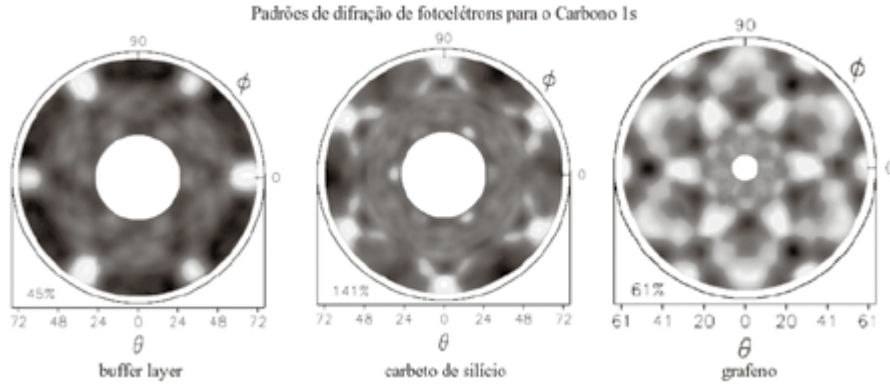


Figura 6.22 – Padrões de difração de fotoelétrons para o C 1s, excitados com 450 eV (radiação síncrotron). Elaborada pelo autor.

A figura 6.22 mostra os padrões de difração experimentais para o C 1s referentes aos espectros de XPS da figura 6.21. O padrão de difração para a *buffer layer* e para o carbeto de silício corresponde à situação em que se tem apenas uma camada de carbono na superfície (fig. 6.19(a)). Nessa situação, os fotoelétrons têm aproximadamente 165 eV de energia cinética, o que implica um livre caminho médio de poucos Angstrons (Å). Logo, o fato de cada componente de fotoemissão ser separada em energia permite que se obtenham padrões de difração distintos para cada componente, que carregam informação da estrutura atômica apenas em torno do seu átomo emissor. Para essa faixa de energia cinética, efeitos de *backscattering* passam a ser relevantes, assim como valores não nulos para a amplitude de espalhamento para ângulos diferentes dos daqueles referentes ao *forward scattering*. Isso permite que pequenos detalhes na estrutura atômica possam ser sondados, como fica aparente na distinção visual entre os padrões de difração da *buffer layer* e do grafeno, mesmo correspondendo a fotoelétrons com energias cinéticas próximas e ejetados de regiões estruturalmente similares: estrutura *honeycomb* e último plano atômico no sólido. Os resultados das simulações utilizando espalhamento múltiplo, essencial nessa faixa de energia, mostrou que o grafeno é uma estrutura totalmente plana, porém a *buffer layer* apresenta um *buckling*, que é o deslocamento entre átomos vizinhos na direção (0001), assim como um *ripple*, que é uma corrugação de longo alcance resultado da diferença entre parâmetros de rede do grafite e do SiC. O leitor interessado é convidado a ler a referência [44].

É importante notar que o regime de baixas energias cinéticas (< 200 eV), nesse caso, é essencial, já que, em mais altas energias, o *forward scattering* é dominante. Para o grafeno, é apenas um único plano atômico e, na interface entre o substrato

e o vácuo, isso implica que, em altas energias, somente espalhamentos em altos ângulos polares (emissão rasantes) serão detectados. A figura 6.23 mostra o padrão de difração experimental para os fotoelétrons 1s do carbono, excitados com fótons de 1253.6 eV (Mg-Kα) para o grafeno crescido sobre a superfície do Ir(111).

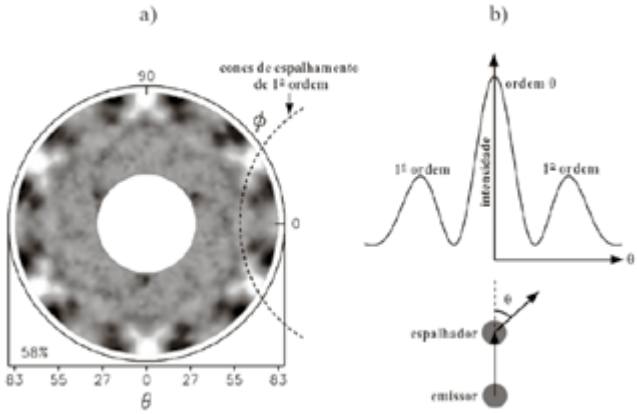


Figura 6.23 – (a) Padrão de difração de fotoelétrons para o sistema Grafeno/Ir(111), excitado com Mg-Kα (1253.6 eV), com destaque para os cones de difração devido ao espalhamento de 1ª ordem; (b) diagrama esquemático mostrando a intensidade de espalhamento coerente elástico em torno da direção de ligação entre um átomo emissor e seu vizinho espalhador. O pico de 1ª ordem corresponde a um cone em torno do eixo de ligação emissor-espalhador em três dimensões. Elaborada pelo autor.

Observa-se da figura 6.23(a) que não há pontos de alta intensidade em ângulos polares intermediários (< 80°). Porém, é esperado que os pontos de alta intensidade ocorressem no padrão de difração para ângulos em torno de 90°, mas devido a dificuldades experimentais, raramente é possível medir até ângulos tão rasantes. Para o padrão da figura 6.23(a), o ângulo polar máximo medido foi de 83°. São observados anéis que estão relacionados a cones de difração de 1ª ordem, ou seja, o próximo máximo de intensidade após o pico de espalhamento direto, que é observado em ângulos polares menores do que 90°. É evidente que o caso anterior do grafeno e da *buffer layer* sobre o SiC seria dificilmente resolvido caso fosse utilizado radiação de mais alta energia, por exemplo, Mg-Kα (1253.6 eV); provavelmente, neste caso, os padrões de difração teriam um aspecto muito similar, e detalhes seriam ignorados. Porém, é importante notar que uma comparação qualitativa direta, como foi feito para o grafeno e a *buffer layer* no SiC, só foi possível devido à energia cinética de os dois casos serem muito próximas.

Como último exemplo, é mostrado como o padrão de difração muda em função da energia cinética dos fotoelétrons no regime de baixas energias. Os padrões a seguir são simulações para uma camada de átomos de carbono com estrutura *honeycomb* sobre a superfície do SiC(0001), com dois átomos emissores apenas na última camada. Esta não apresenta nenhum tipo de *ripple* ou *buckling*, ou seja, a camada de carbono na superfície é totalmente plana.

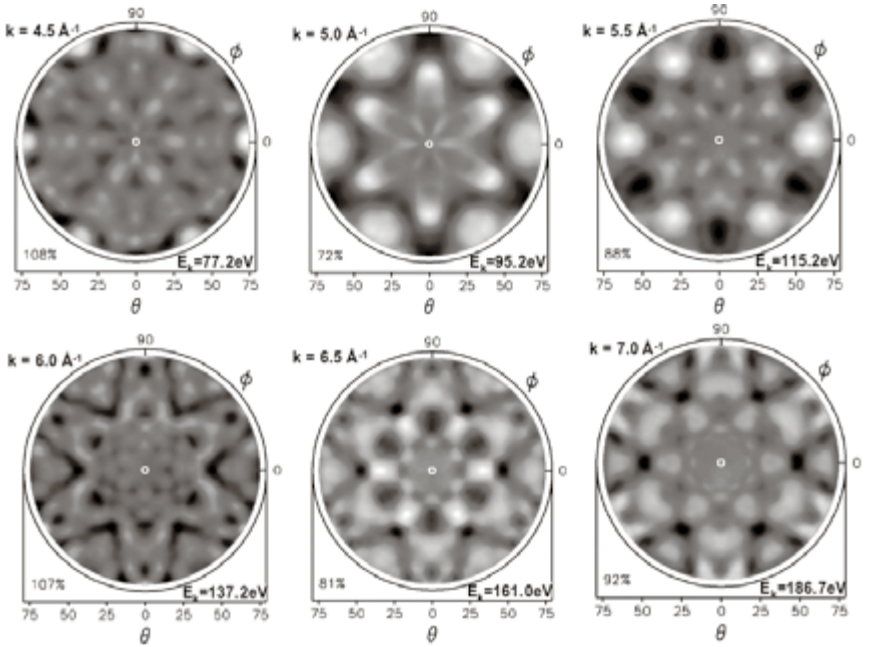


Figura 6.24 – Padrões de difração simulados considerando espalhamento simples para uma camada de átomos de carbono com estrutura *honeycomb* sobre a superfície do SiC(0001) com diferentes energias cinéticas do fotoelétron. Elaborada pelo autor.

Para os padrões da figura 6.24, foram considerados somente espalhamentos simples, ou seja, verificamos uma grande mudança nos padrões de difração ocorrendo puramente devido à dependência do fator de amplitude de espalhamento e da mudança de fase com a energia cinética dos fotoelétrons no regime de baixas energias (< 200 eV). No caso de uma medida experimental, será obviamente necessário incluir espalhamento múltiplo para descrever corretamente todas as estruturas de difração presentes no padrão.

6.5 Conclusões e perspectivas

PED é uma técnica extremamente poderosa para determinar a estrutura de superfície em uma série de sistemas como aqueles apresentados neste capítulo. Sua

principal vantagem é a seletividade elementar e química. No entanto, dependendo do sistema de interesse, a sensibilidade de curto alcance também é um fator importante. Obviamente, PED tem evoluído ao longo das últimas décadas para permitir explorar outros tipos de problemas; por exemplo, a difração de fotoelétrons *spin* polarizados vai além da resolução em energia e elementar. Em alguns sistemas, o ordenamento magnético com especificidade química e elementar pode ser explorado sem a necessidade de um analisador de elétrons com detector de *spin*. Em sistemas como o $KMnF_3$, é possível estudar a ordem de *spin* nos íons de manganês pelo desdobramento em energia dos estados finais do nível Mn 3s devido à interação LS. Tal efeito foi primeiramente discutido por Sinkovic e Fadley [45] e tem sido explorado em diferentes sistemas por outros autores. Da mesma forma, o dicroísmo circular (natural ou magnético) vem sendo explorado com PED para investigar diferentes sistemas que apresentem, por exemplo, ordenamento quiral [46].

Uma particular dificuldade de PED, assim como de LEED e outras técnicas de difração, é que estas não são técnicas de determinação estruturais diretas, ou seja, não permitem obter a posição dos átomos diretamente dos dados experimentais sem nenhum tipo de simulação e modelamento teórico. Inúmeros esforços foram continuamente feitos para se conseguir obter um método que permitisse inversão de um holograma de PED através de métodos equivalentes a uma transformada de Fourier. Um dos principais problemas existentes em qualquer técnica de holografia de elétrons proposta é o aparecimento de imagens não reais dos átomos (imagens gêmeas) devido a efeitos de espalhamento múltiplo que matematicamente se traduz em um conjugado complexo existente na integral de Fourier. Existem na literatura várias propostas de sucesso para solucionar tal problema, entre elas: pela utilização de um grande volume de dados no espaço *k* (vários padrões de PED no modo angular, para diferentes energias cinéticas dos fotoelétrons), proposto inicialmente por Barton [47]; ou ainda pelo uso de geometrias especiais tal como o *near-node*, proposto por T. Greber e J. Osterwalder [48]. No entanto, ainda não existe um método geral e experimentalmente viável em nossos dias capaz de determinar dezenas ou centenas de átomos na superfície por inversão holográfica de PED. Mas avanços na instrumentação científica, em particular com relação a analisadores de elétrons e linhas de luz em síncrotrons de terceira e quarta geração, abriram perspectivas interessantes na direção de determinação estrutural PED de uma única nanoestrutura (microscopia) – como a nova linha de luz Antares do síncrotron Soleil [49]. Da mesma forma, novas fontes de luz com maior brilho deverão no futuro próximo possibilitar PED em altas energias (alguns keV) com eficiência, de tal forma que um método universal para holografia de PED possa finalmente ser desenvolvido. E em

combinação com novos detectores (*time-of-flight*), abre-se a possibilidade de PED e ARPES com resolução temporal para investigar reações e transições de fase em superfície em tempo real. Citando C. Fadley em um memorável artigo de revisão [50]: "Os avanços atuais nas técnicas baseadas em fotoemissão atingiram um nível de possibilidades que mesmo Albert Einstein talvez jamais tenha imaginado".

Referências

[1] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. *Modern techniques of surface science*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. (Cambridge Solid State Science Series).
[2] FADLEY, C. S. Synchrotron radiation research: advances in surface and interface science. *In*: BACHRACH, R. Z. (ed.). *The study of surface structure by photoelectron diffraction and Auger electron diffraction*. Nova York: Plenum Press, 1992. v. 1, p. 421.
[3] SHIRLEY, D. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B.*, v. 5, n. 12, p. 4.709-4.714, 1972.
[4] BAILEY, V. A.; TOWNSEND, J. S. Motion of electrons in helium. *Philosophical Magazine*, S. 6, n. 46, p. 657-664, 1923.
[5] RAMSAUER, C. Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. *Annalen der Physik*, v. 6, n. 64, p. 513-540, 1921.
[6] FRANK, D. G. *et al. Imaging surface atomic structure by means of auger electrons science*, v. 247, n. 4.939, p. 182-188, 1990.
[7] CHAMBER, S. A. *et al.* In reply: Auger electron angular distributions from surfaces: forward focusing or silhouettes?. *Science*, v. 248, n. 4959, p. 1.129-1.131, 1990.
[8] WESTPHAL, C. The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science Reports*, v. 50, p.1-106, 2003.
[9] GREBER, T. *et al.* A photoelectron spectrometer for k-space mapping above the Fermi level. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 68, n. 12, p. 4.549-4.554, dez. 1997.
[10] SIEGBAHN, K. *et al.* Angular distribution of electrons in ESCA spectra from a single crystal. *Phys. Lett. A.*, v. 32, n. 4, p. 221-222, 1970.
[11] LIEBSCH, A. Theory of angular resolved photoemission from adsorbates. *Phys. Rev. Lett.*, v. 32, n. 21, p. 1.203-1.206, 1974.
[12] LIEBSCH, A. Theory of photoemission from localized adsorbate levels. *Phys. Rev. B.*, v. 13, n. 2, p. 544-555, 1976.
[13] LI, C. H.; TONG, S. Y. Binding-site determination from angle-resolved ultraviolet photoemission intensity modulations: classification of initial states into two types. *Phys. Rev. Lett.*, v. 42, n. 14, p. 901-904, 1979.
[14] PENDRY, J. B. Theory of photoemission. *Surface Science*, v. 57, n. 2, p. 679-705, 1976.
[15] KONO, S. *et al.* Azimuthal anisotropy in core-level x-ray photoemission from c(2x2) oxygen on Cu(001): experiment and single-scattering theory. *Phys. Rev. Lett.*, v. 41, n. 26, p. 1.831-1.835, 1978.

[16] BARTON, J. J.; SHIRLEY, D. A. Curved-wave-front corrections for photoelectron scattering. *Phys. Rev. B.*, v. 32, n. 4, p. 1.892-1.905, 1985.
[17] SALDIN, D. K.; HARP, G. R.; CHEN, X. Concentric-shell algorithm for Auger and core-level photoelectron diffraction: theory and applications. *Phys. Rev. B.*, v. 48, n. 11, p. 8.234-8.244, 1993.
[18] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*: simulação computacional. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
[19] CHEN, X. Theory and application of Auger and photoelectron diffraction and holography. (Ph.D. Thesis) – University of Wisconsin at Milwaukee, Milwaukee, 1994.
[20] REHR, J. J. *et al. Journal de Physique*, Colloque C8, suplemento ao n. 12, 1986.
[21] REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple--scattering theory: application to x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B.*, v. 41, n. 12, p. 8.139-8.149, 1990.
[22] TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surf. Interf. Anal.*, v. 20, n. 1, p. 77-89, 1993.
[23] POWELL, C. J. *et al. Journal of Elec. Spec. and Rel. Phenomena*. Effects of elastic and inelastic electron scattering on quantitative surface analyses by AES and XPS, v. 68, p. 605-616, 1994.
[24] KADUWELA, A. P.; FRIEDMAN, D. J.; FADLEY, C. S. Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction. *Journal of Elec. Spec. and Rel. Phenomena*, v. 57, n. 4-4, p. 223-278, 1991.
[25] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
[26] PRESS, W. T. *et al.* Section 10.5. Downhill Simplex Method in Multidimensions. *In*: PRESS, W. T. *et al. Numerical recipes*: the art of scientificcomputing. 3. ed. Nova York: Cambridge University Press, 2007.
[27] VIANA, M. L. *et al.* Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms. *Journal of Physics*: *Condens. Matter*, v. 19, n. 44, p. 44.6002, nov. 2007.
[28] CEZAR, J. C. *et al.* The U11 PGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory. *Journal of Physics Conference Series*, v. 425, n. 7, p. 7.2015, 2013.
[29] DONIACH, S.; SUNJIC, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C.*, v. 3, n. 2, p. 285, 1970.
[30] LI, D. *et al.* Magnetic phases of ultrathin Fe grown on Cu(100) as epitaxial wedges. *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, n. 19, p. 3.112-3.115, 1994.
[31] WORMEESTER, H.; HÜGER, E.; BAUER, E. Hexagonal metal modifications and thin--film ferromagnetism. *Surface Science*, v. 438, n. 1-3, p. 185-190, 1999.
[32] WORMEESTER, H.; HÜGER, E.; BAUER, E. Importance of the surface electronic structure in heteroepitaxy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, n. 4, p. 854-857, 1998.

[33] WORMEESTER, H.; HÜGER, E.; BAUER, E. Hcp and bcc Cu and Pd films. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 8, p. 1.540-1.543, 1996.
[34] LUSSANI, F. C. *et al.* Surface structure determination of Pd on W(100) using X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science*, v. 605, n. 21-22, p. 1.900-1.905, 2011.
[35] DE SIERVO, A. *et al.* Hafnium silicide formation on Si(100) upon annealing. *Phys. Rev. B.*, v. 74, n. 7, 2006.
[36] FLÜCHTER, C. R. *et al.* Structure determination of three-dimensional hafnium silicide nano structures on Si(1 0 0) by means of X-ray photoelectron diffraction. *Surface Science*, v. 602, n. 24, p. 3.647-3.653, 2008.
[37] FIORENTINI, G. A. *et al.* Reactive epitaxy of metallic hafnium silicide nanocrystals. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 1, 2008.
[38] VESSELLI, E. *et al.* The Ni 3 Al(111) surface structure: experiment and theory. *Journal of Physics*: *Condensed Matter*, v. 20, n. 19, p. 195.223, 2008.
[39] DE SIERVO, A. *et al.* Pd on Cu(111) studied by photoelectron diffraction. *Surface Science*, v. 504, p. 215-222, 2002.
[40] CARAZZOLLE, M. F. *et al.* Surface composition and structure of palladium ultra-thin films deposited on Ni(111). *Surface Science*, v. 600, n. 11, p. 2.268-2.274, 2006.
[41] GAUTHIER, Y. *et al.* Adsorption sites and ligand effect for CO on an alloy surface: a direct view. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, n. 3, p. 036.103, 2001.
[42] SOARES, E. A. *et al.* Photoelectron diffraction from random surface alloys: critique of calculational methods. *Surface Science*, v. 497, n. 1-3, p. 205-213, 2002.
[43] EMTSEV, K. V. *et al.* Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: a comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B.*, v. 77, n. 15, p. 155.303-155.312, 2008.
[44] LIMA, L. H. de *et al.* Atomic surface structure of graphene and its buffer layer on SiC(0001): a chemical-specific photoelectron diffraction approach. *Phys. Rev. B.*, v. 87, n. 8, p. 81.403 (R), 2013.
[45] SINKOVIĆ, B.; HERMSMEIER, B.; FADLEY, C. S. Observation of spin-polarized photoelectron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, v. 55, n. 11, p. 1.227-1.230, 1985.
[46] WIDMER, R. *et al.* Surface Chirality of CuO Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, n. 43, p. 14.103-14.108, 2006.
[47] BARTON, J. J. Removing multiple scattering and twin images from holographic images. *Phys. Rev. Lett.*, v. 67, n. 22, p. 3.106-3.109, 1991.
[48] WIDER, J. Atomically resolved images from near node photoelectron holography experiments on Al(111). *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 11, p. 2.337-2.340, 2001.
[49] AVILA, J. *et al.* ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL. *Journal of Physics*: *Conference Series*, n. 425, part. 19, p. 192.023, 2013.
[50] FADLEY, C. S. Atomic-level characterization of materials with core- and valence-level photoemission: basic phenomena and future directions. *Surface & Interface Analysis*, v. 40, n. 13, p. 1.579-1.605, 2008.

7

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE SUPERFÍCIES VIA DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA*

Vagner E. de Carvalho
Mário L. V. Alvarenga
Edmar A. Soares
Caio M. C. de Castilho

7.1 Introdução

O estudo das propriedades de superfícies é motivado pelo fato de que as interações entre os corpos, em particular no caso de sólidos cristalinos, com as suas vizinhanças, se dá através da sua superfície. Processos físicos e químicos de grande importância tecnológica, tais como emissão de elétrons, adsorção, corrosão, oxidação, fricção, catálise heterogênea e crescimento epitaxial, são fortemente dependentes das propriedades de superfície. Assim, o conhecimento detalhado das posições relativas dos átomos das primeiras camadas atômicas de um sólido, bem como da correspondente distribuição eletrônica, é crucial para se entender as propriedades que governam a ocorrência de tais processos.

Embora superfícies sólidas, em determinadas condições, possam parecer extremamente suaves e limpas a olho nu, quando examinadas microscopicamente com uma adequada resolução, o que se observa é a existência de uma topografia própria resultante do fato de a superfície ser formada por um grande número de átomos em arranjo estrutural com dimensões da ordem de 0,1 a 1,0 nanômetro. Para a maioria dos sólidos, a concentração de átomos na superfície é da ordem de 10^{15} átomos/cm^2. No caso de um sólido cristalino, o arranjo dos átomos na superfície depende das condições em que a superfície foi criada e do ambiente ao qual ela foi exposta. Contudo, algumas propriedades dos planos cristalinos internos ao cristal e paralelos

* Gostaríamos de deixar expressos aqui nossos agradecimentos a todos os alunos, tanto os de iniciação científica quanto os de mestrado e doutorado, que ao longo das duas últimas décadas trabalharam em nossos projetos de pesquisa e muito contribuíram para o estabelecimento do conhecimento apresentado no presente texto. Agradecemos também à Fapemig, ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro aos nossos projetos e aos estudantes.

à superfície são, em geral, preservadas, o que torna o estudo dessas superfícies mais facilitado.

A superfície de um sólido cristalino, por si só, constitui-se numa súbita quebra de periodicidade em umas das três direções do cristal, fato que lhe atribui grande interesse acadêmico. Essa quebra de periodicidade expõe as primeiras camadas atômicas a interações diferentes daquelas sofridas pelos átomos no interior do sólido, sendo essas interações, portanto, próprias da superfície. Ao se produzir uma superfície em um sólido, ligações químicas entre átomos são rompidas, provocando uma quebra do equilíbrio local entre as várias forças envolvidas. Para retornar ao equilíbrio, os átomos expostos passarão por processos que dependem da distribuição geométrica e da natureza química dos átomos envolvidos e, consequentemente, da distribuição eletrônica. Em geral, os átomos de superfície se organizam de maneira diferente, relativamente aos de volume, buscando novas posições de equilíbrio, o que pode acontecer de duas maneiras: por relaxação e/ou por reconstrução. Na relaxação, a separação entre os planos de átomos da superfície e aqueles imediatamente abaixo difere da distância interplanar no interior do cristal; entretanto, a simetria original, nas direções paralelas à superfície, é mantida. Na reconstrução, o rearranjo leva a uma estrutura cuja simetria planar da superfície difere daquela existente nos planos cristalográficos paralelos ao plano da superfície, mas situados no interior do cristal (simetria de volume). Em certos casos, essas distorções são relativamente fortes e podem propagar-se até algumas camadas atômicas abaixo da superfície. Portanto, do ponto de vista da física de superfícies, uma superfície consiste no conjunto de planos atômicos em que o processo de sua criação induziu modificações na simetria e/ou nas distâncias interplanares. Na figura 7.1, são mostrados alguns desses processos.

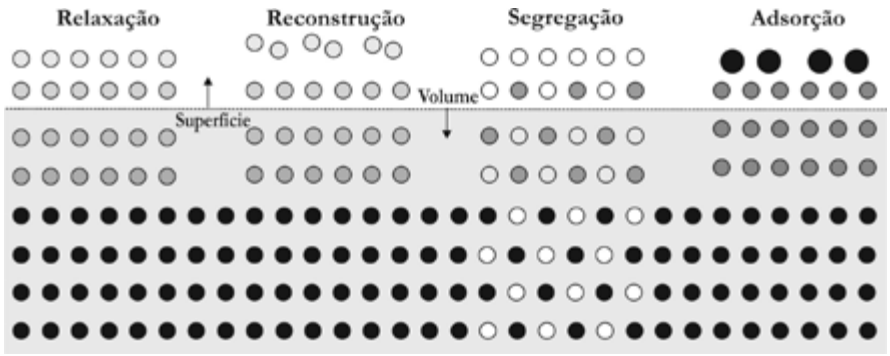


Figura 7.1 – Modificações estruturais que podem ocorrer quando uma superfície é criada ou submetida a um processo de limpeza ou de exposição a outro ambiente. Elaborada pelo autor.

Em princípio, a separação de um monocristal em duas partes, paralelas a um plano cristalográfico, tal como ocorre na clivagem, geraria uma superfície perfeita, isto é, sem defeitos estruturais (vacâncias, impurezas, terraços, discordâncias, falhas de empilhamento, etc.), mas, na prática, as superfícies reais possuem uma grande quantidade desses defeitos (fig. 7.2).

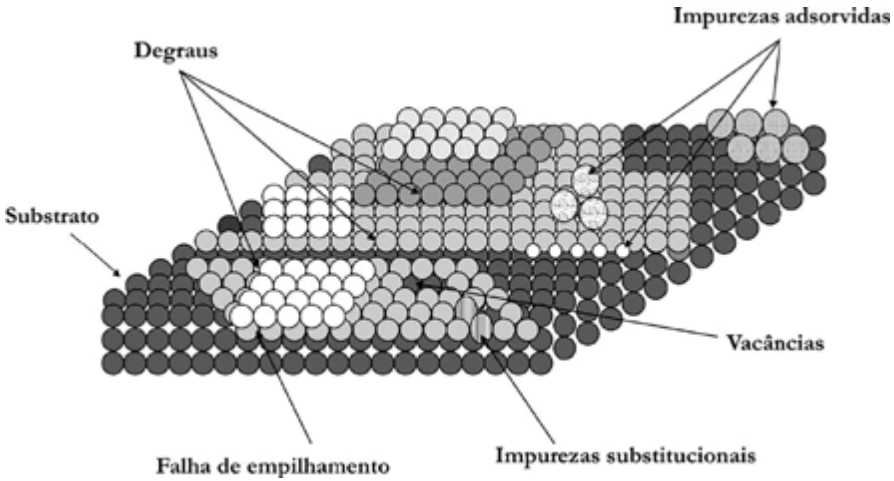


Figura 7.2 – Principais defeitos que podem ocorrer em uma superfície real. Elaborada pelo autor.

Do ponto de vista experimental, alguns cuidados são tomados para minimizar esses defeitos. Por exemplo, para evitar a contaminação por impurezas, as medidas são realizadas em ultra-alto vácuo, ou seja, em uma pressão de gás residual da ordem de 10^{-10} Torr ($\approx 10^{-8}$ Pa). Em pressões dessa ordem, o tempo em que a superfície permanece limpa aumenta significativamente. Assim, para uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr, é possível estimar que uma monocamada atômica pode formar-se por deposição do gás sobre o substrato a cada três segundos. Promovendo-se uma redução da pressão do gás para 10^{-10} Torr, essa taxa é reduzida para uma monocamada a cada oito horas [1]!

Para melhorar o ordenamento dos átomos da superfície, é usual fazer uma limpeza com um feixe de íons (*sputtering*) normalmente de argônio, seguido de um tratamento térmico (*annealing*) da amostra a uma temperatura e durante um tempo apropriados. Com esses procedimentos, é possível se obterem superfícies de qualidade cristalográfica suficiente para a realização de medidas, mesmo no caso em que a superfície não tenha sido produzida por clivagem. Vale mencionar que os tempos de tratamento por *sputtering* e *annealing* variam caso a caso.

7.2 Notação cristalográfica de superfícies

Como a superfície ideal de um cristal é, por definição, o plano atômico mais externo do cristal em uma determinada direção, é natural que a especificação de uma superfície seja feita usando-se a terminologia adotada na descrição dos planos atômicos cristalinos mais internos. Em um sólido cristalino ideal (monocristal), os átomos estão dispostos de maneira regular, formando uma rede tridimensional. Essa rede é descrita por três vetores de translação $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, tais que, a partir de um ponto da rede, definido por um vetor $\vec{R}$, qualquer outro ponto da rede pode ser alcançado por uma transformação do tipo (fig. 7.3(a))

$$\vec{R'} = \vec{R} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \tag{7.1}$$

onde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são vetores não coplanares e

$$n_i = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots, \quad i = 1, 2, 3. \tag{7.2}$$

O conjunto (tridimensional) de pontos gerado por todos os possíveis vetores $\vec{R'}$ é conhecido como "rede de Bravais" do cristal [2, 3]. O paralelepípedo, formado a partir dos vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, constitui a célula unitária do sistema. Se os vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os menores possíveis, o paralelepípedo é dito constituir a célula unitária primitiva, e os módulos dos vetores são os parâmetros de rede do cristal. Na prática, usa-se a célula unitária convencional, definida como a figura geométrica com a qual todo o espaço da rede de Bravais pode ser preenchido por apropriadas operações de translação aplicadas a essa célula.

Um cristal tridimensional pode ser imaginado como formado por conjuntos de planos atômicos paralelos, empilhados de maneira que cada conjunto de planos tenha uma determinada orientação no espaço (fig. 7.3(b)). Cada plano intercepta os eixos do cristal, definidos pelos vetores $a\hat{a}_1$, $b\hat{a}_2$ e $c\hat{a}_3$, em pontos cujas coordenadas são múltiplos inteiros, no caso de células primitivas, de a, b e c, ou seja, a posição $\vec{d}$ do j-ésimo plano é dada por

$$\vec{d}_j = m_j a\hat{a}_1 + p_j b\hat{a}_2 + q_j c\hat{a}_3, \tag{7.3}$$

onde $\hat{a}_1$, $\hat{a}_2$ e $\hat{a}_3$ são os vetores unitários nas respectivas direções $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, e m, p e q são inteiros. Tomando-se o inverso desses números, isto é, $\frac{1}{ma}$, $\frac{1}{pb}$ e $\frac{1}{qc}$, e, normalizando esses números (inclusive o zero) ao menor inteiro (numerador), obtêm-se três números h, k e l, os quais, quando escritos entre parênteses (h, k, l), especificam o conjunto de planos cristalográficos, chamados de "índices de Miller". Quando

escritos entre colchetes [*h*, *k*, *l*], indicam a direção perpendicular ao plano; um caso especial ocorre para um cristal hexagonal.

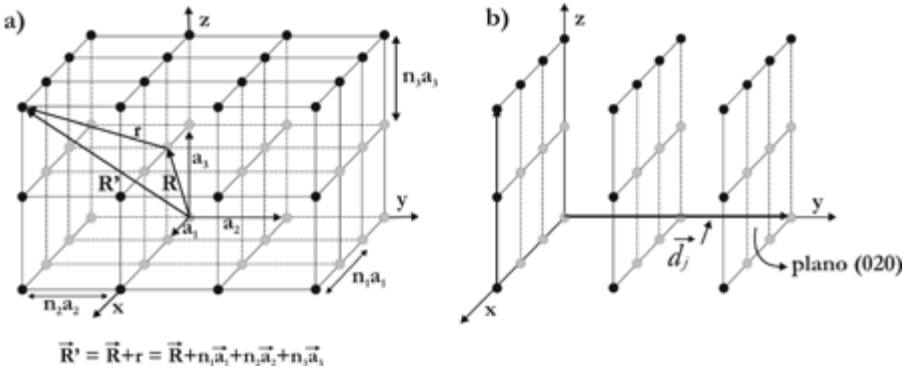


Figura 7.3 – (a) Arranjo regular de átomos em uma rede tridimensional de um monocristal; (b) conjunto de planos atômicos paralelos formando um sólido. A posição $\vec{d}$ do plano (020) é mostrada. Elaborada pelo autor.

Nesse caso, a estrutura é caracterizada pelo vetor ao longo do eixo (*c*) perpendicular à base do hexágono e pelos três vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ ao longo das três direções do hexágono (fig. 7.4). Uma quarta direção tem de ser considerada e, portanto, um índice extra deve ser incluído, de maneira que todas as coordenadas em que um determinado plano que intercepta os eixos da base do hexágono sejam especificadas. Dessa forma, um plano em uma estrutura hexagonal é descrito por (h, k, i, l), onde $i=-(h+k)$, e l é o índice de Miller na direção do eixo *c*.

A notação cristalográfica de uma superfície segue a mesma terminologia usada para descrever os planos cristalinos dentro do cristal, mas com algumas simplificações resultantes da quebra de simetria provocada pela criação da superfície. Esta pode ser idealizada como um processo em que dois planos cristalográficos são significativamente afastados um do outro, tornando a dimensão perpendicular aos planos como se fosse infinita.

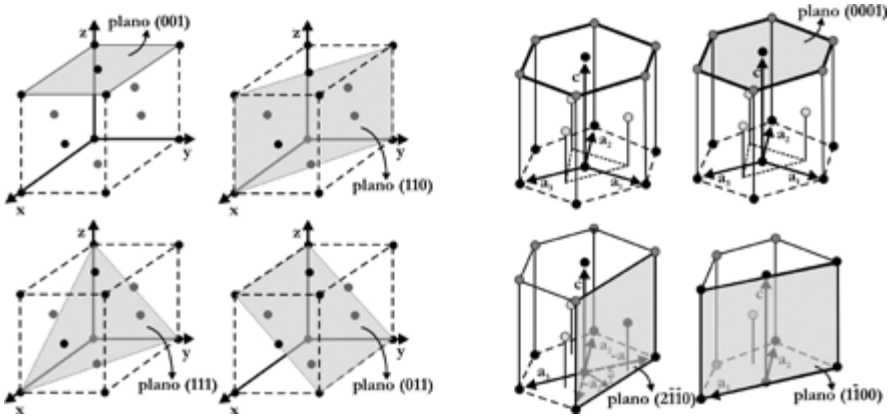


Figura 7.4 – Exemplos de planos cristalinos. À esquerda, o caso da estrutura cúbica de face centrada (fcc, do ingles Face centered cube). À direita, o caso da estrutura hexagonal. Elaborada pelo autor.

A periodicidade é assim quebrada nessa direção, e a posição dos átomos na superfície pode ser descrita apenas com dois vetores de translação, $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, tal que qualquer ponto da rede pode ser descrito por

$$\vec{R} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2, \tag{7.4}$$

com m_1 e m_2 inteiros (fig. 7.3). Outra simplificação é o fato de que, para um cristal tridimensional, existem catorze possíveis redes de Bravais, enquanto no caso bidimensional, apenas cinco redes de Bravais são possíveis (fig. 7.5) [1, 4-7].

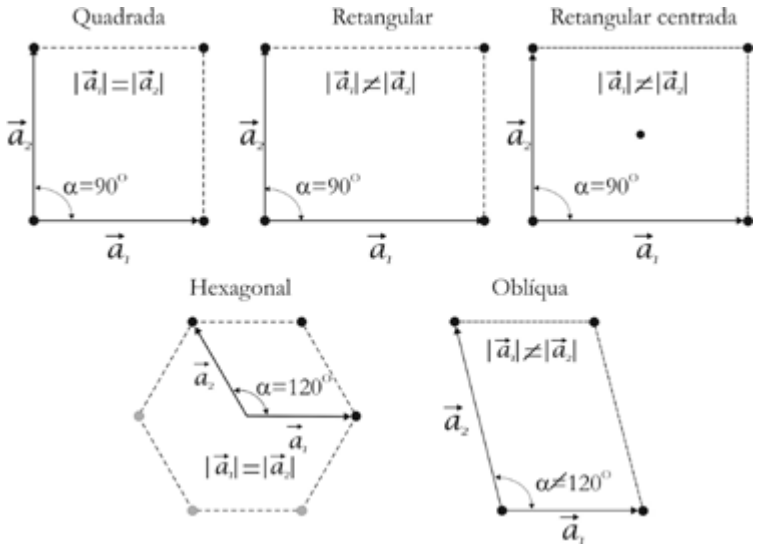


Figura 7.5 – As cinco possíveis redes de Bravais em duas dimensões. Elaborada pelo autor.

Devido ao processo de reconstrução que pode ocorrer com os átomos da superfície, ou devido à presença de átomos adsorvidos, a rede cristalográfica observada na superfície muitas vezes difere daquela que seria esperada pela simples projeção, no plano da superfície, da rede dos planos localizados abaixo mas paralelos à superfície (rede dos planos do substrato na direção perpendicular à superfície). Nesse caso, a periodicidade translacional na superfície é diferente daquela do substrato, mas a célula unitária de superfície pode ser expressa em função da célula do substrato (sem reconstrução). Assim, uma superfície reconstruída ou aquela formada como resultado de uma (ou mais) monocamada(s) adsorvida(s) pode ser caracterizada por

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 &= m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2. \end{aligned} \tag{7.5}$$

Na forma matricial, podemos escrever

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{m}_{11} & \vec{m}_{21} \\ \vec{m}_{12} & \vec{m}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \tag{7.6}$$

onde os coeficientes m_{ij} são inteiros. A matriz M define qualquer célula unitária sem ambiguidade, e o valor do seu determinante (det M) permite identificar como a rede da camada mais externa (superfície) está relacionada com a rede do substrato (volume), ou seja:

$$\begin{aligned} \det \mathrm{M} = \text{número inteiro} &\longrightarrow \textit{redes coincidentes} \\ \det \mathrm{M} = \text{número racional} &\longrightarrow \textit{redes comensuráveis} \\ \det \mathrm{M} = \text{número irracional} &\longrightarrow \textit{redes incomensuráveis.} \end{aligned}$$

Embora a notação matricial seja mais completa, tem sido comum o uso da notação proposta por Wood [8], em que um sistema consistindo de substrato mais a camada de superfície (incluindo a possibilidade de camadas adsorvidas), e onde os ângulos entre os vetores da rede da superfície e aqueles da rede do substrato são iguais, é representado pela seguinte notação:

$$P(hkl) - (p \text{ ou } c)\left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2}\right) R\phi - A, \tag{7.7}$$

onde:

- $P\,(h\ k\ l)$ define a orientação cristalográfica do plano da superfície;
- as letras p ou c especificam se a célula unitária de superfície é do tipo primitiva (p) ou centrada (c);
- as razões $\left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2}\right)$ expressam a relação entre os comprimentos dos vetores da rede da superfície e aqueles da rede do substrato;

- *Rø* indica o quanto a rede da superfície está rodada em relação à rede do substrato; e
- *A* representa a espécie química eventualmente adsorvida.

O caso mais simples consiste na situação em que a rede da camada da superfície coincide com a rede do substrato. Nesse caso, temos uma estrutura de superfície do tipo (1×1). Outras situações são ilustradas na figura 7.6 ou podem ser encontradas em Prutton [4] e em Somorjai [9].

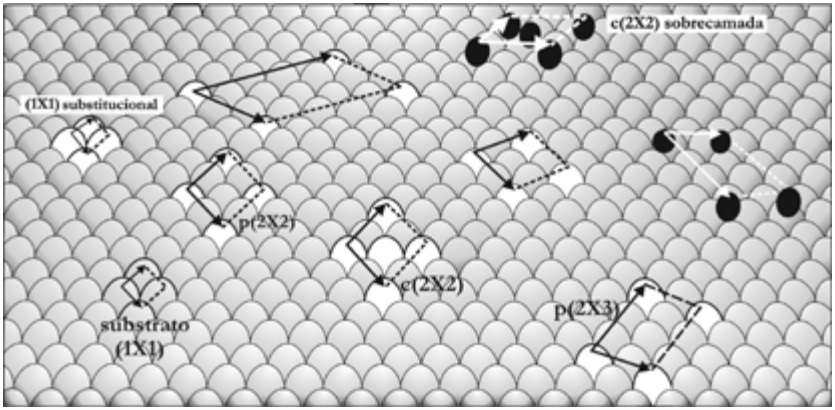


Figura 7.6 – Alguns exemplos de possíveis geometrias que um determinado adsorvato pode exibir ao ser depositado sobre uma superfície, seja num processo onde este resulta simplesmente adsorvido sobre o substrato ou quando assume uma posição substitucional. Elaborada pelo autor.

Um caso especial é o das denominadas superfícies vicinais, isto é, superfícies cujos planos cristalográficos correspondem a altos índices de Miller. Essas superfícies formam uma classe especial de superfícies, de grande interesse acadêmico e também tecnológico, e vêm sendo utilizadas, por exemplo, como "substratos" (*templates*) na tentativa de se induzir o crescimento auto-organizado de sistemas nanoestruturados [9, 10] e/ou o confinamento [11, 12] em uma ou duas dimensões dos estados eletrônicos de superfície. Por exemplo, Gambardella e colaboradores [10] foram capazes de crescer nanofios de Co ao longo dos degraus da Pt(997).

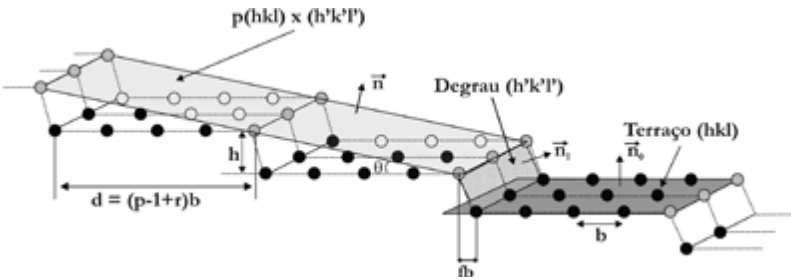


Figura 7.7 – Geometria de uma superfície vicinal $p(hkl)\times(h'k'l')$. Elaborada pelo autor.

Superfícies vicinais são produzidas cortando-se, deliberadamente, o cristal com um pequeno desvio em relação a um plano de alta simetria (baixo índice de Miller) como ilustrado na figura 7.7. Se a orientação azimutal for escolhida como uma direção de alta simetria, a superfície vicinal (definida pelo vetor unitário n normal à superfície) apresenta terraços planos de alta simetria (normais à direção n_0) separados por degraus monoatômicos (normais à direção n_1). Devido à interação repulsiva entre degraus, estes geralmente são igualmente espaçados (fig. 7.7). O comprimento do terraço é dado por $d=(p-1+f)b$, onde p é o número de linhas atômicas no terraço, f é um fator geométrico correspondente à projeção do degrau no terraço e b é a distância entre duas linhas atômicas consecutivas no terraço. Variando-se o ângulo de corte, altera-se a periodicidade dos degraus e a orientação dos terraços.

Tabela 7.1 – Características estruturais de quatro tipos diferentes de superfícies vicinais. A geometria da borda do degrau é representada pela distância entre dois átomos consecutivos: primeiros vizinhos (NN) ou segundos vizinhos (NNN). A célula unitária de superfície é retangular, podendo ser primitiva (PR) ou centrada (CR), dependendo do número de átomos no terraço.

Lang	Miller	f	Geometria da borda	Célula unitária (2D)
p(111) x (100) 8(111) x (100)	(p+1, p−1, p−1) (9, 7, 7)	2/3	NN	p ímpar : PR p par : CR
p(111) x (−111) 8(111) x (−111)	(p−2, p, p) (6, 8, 8)	1/3	NN	p ímpar : CR p par : PR
p(100) x (111) 8(100) x (111)	(1, 1, 2p−1) (1, 1, 15)	1/2	NN	CR
p(100) x (010) 8(100) x (010)	(0, 1, p−1) (0, 1, 7)	0	NNN (*kinks*)	p ímpar : CR p par : PR

Superfícies vicinais são caracterizadas por planos atômicos correspondentes a altos índices de Miller. Entretanto, a correspondência entre os índices de Miller que caracterizam a superfície e a geometria dos terraços e dos degraus não é imediata. Visando contornar esse problema, Lang e colaboradores [13] propuseram a notação de microfacetas $p(hkl)\times(h'k'l')$ onde (hkl) e $(h'k'l')$ representam, respectivamente, os índices de Miller do terraço e do degrau. Na tabela 7.1 apresentamos a correspondência entre as notações de Lang e Miller para algumas famílias de superfícies vicinais.

7.3 Determinação da estrutura de superfícies em escala atômica

O conhecimento das posições dos átomos na camada superficial de um sólido e a consequente distribuição dos elétrons no espaço entre os sítios ocupados pelos átomos é fundamental para o entendimento das propriedades que a superfície apresenta. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para esse fim, e a maioria delas utiliza como sonda elétrons, íons ou fótons. Para o estudo da distribuição eletrônica, as técnicas mais usadas são a espectroscopia de fotoelétrons, conhecida com XPS (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) [14, 15], espectroscopia de ultravioleta (ou *Ultraviolet photoelectron spectroscopy* – UPS) [16-18], espectroscopia de elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy* – AES) [19,20] e, mais recentemente, a microscopia de tunelamento (*Scanning tunnelling microscopy* – STM) [21-23]. Já no caso da determinação da estrutura atômica, as técnicas baseadas em difração, espalhamento e "imageamento" (STM) têm sido as mais usadas. Entre as técnicas que usam espalhamento, destacam-se o espalhamento de íons em baixa e média energia (*Low energy ion scattering* – LEIS – e *Medium energy ion scattering* – MEIS, respectivamente) [24-26] e o espalhamento de átomos [27, 28]. Das técnicas baseadas em difração, temos a difração de raios X em incidência rasante (*Grazing incidence X-ray scattering* – GIXS) [29, 30], a difração de fotoelétrons (*Photoelectron diffraction* – PED) [31, 32], a difração de elétrons de alta energia (*Reflection high-energy electron diffraction* – RHEED) [33] e a difração de elétrons de baixa energia (*Low energy electron diffraction* – LEED) [1, 34-37]. De todas essas técnicas, a que mais tem sido usada para o estudo da estrutura atômica de superfícies é a LEED, que é, sem dúvida, a mais consolidada para esse tipo de estudo. Devido à sua importância, apresentaremos nas próximas seções uma descrição detalhada de seus fundamentos e de como se obtém a informação estrutural a partir de um experimento LEED.

7.3.1 Difração de elétrons de baixa energia (LEED)

A propriedade que um feixe de elétrons tem de ser difratado constitui a base de toda a técnica LEED. Quando um feixe de elétrons, com uma determinada energia, incide sobre uma superfície cristalina (arranjo regular de centros espalhadores), ocorre a difração, e um conjunto de feixes são retroespalhados (fig. 7.8). Como esses feixes são resultantes do processo de difração, eles possuem informações sobre a distribuição espacial dos átomos na região onde ocorreu a difração. Como a seção de choque para o espalhamento de elétrons é relativamente grande (quando comparada, por exemplo, com o espalhamento de fótons), a interação dos elétrons com os átomos do sólido ocorre basicamente nas primeiras camadas atômicas. Assim,

as informações estruturais contidas nos feixes difratados provêm essencialmente dos átomos da superfície, o que faz com que a técnica tenha uma alta sensibilidade às mudanças que ocorrem na superfície.

O comprimento de onda associado ao elétron é dado por

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \tag{7.8}$$

onde h é a constante de Planck, m é a massa do elétron e E é a sua energia. Portanto, as intensidades dos feixes difratados dependem da energia dos elétrons incidentes, e o monitoramento das intensidades em função da energia fornece curvas (chamadas curvas I(V)), as quais contêm toda a informação estrutural que um experimento LEED pode fornecer.

O conjunto de feixes difratados constitui o padrão de difração produzido pela superfície e, de maneira semelhante ao que ocorre com a difração de raios X, esse padrão de difração é simplesmente a projeção da rede recíproca da superfície. Isso decorre do fato de que os feixes difratados são gerados por interferência entre ondas

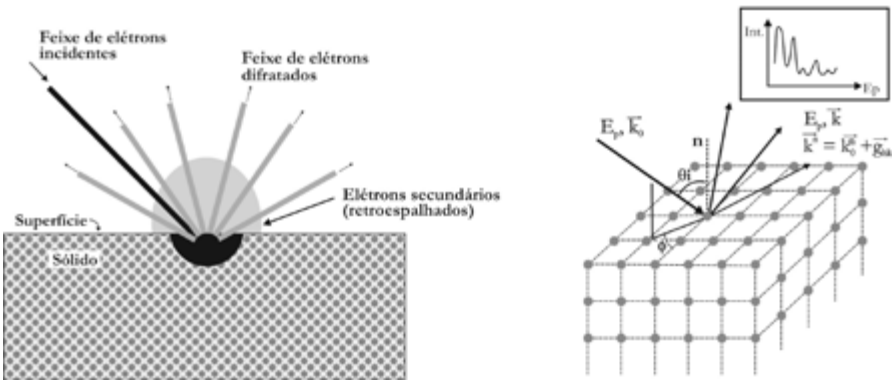


Figura 7.8 – (a) Representação esquemática da interação de um feixe de elétrons com a superfície de um sólido cristalino; (b) geometria de difração de um feixe incidente de elétrons com energia E_p e momento k_0. No detalhe, pode-se ver a variação (típica) da intensidade de um feixe difratado em função da energia dos elétrons incidentes. Elaborada pelo autor.

espalhadas que estão em fase. Isso significa que as condições de Laue para a difração devem ser satisfeitas para a rede bidimensional da superfície. Sendo $\vec{k}_0$ e $\vec{k}$ os vetores da onda incidente e espalhada, respectivamente (fig. 7.8(b)), a variação de momento ocorrida no processo de difração ($\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$) deve satisfazer às condições

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{b}_1 = 2\pi h \quad e \quad \Delta\vec{k} \cdot \vec{b}_2 = 2\pi k, \tag{7.9}$$

onde h e k são inteiros , e $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores da rede recíproca associada à superfície. A rede recíproca da superfície pode ser construída com vetores definidos por vetores da rede real, ou seja,

$$\vec{b}_1^{*} = \frac{2\pi\,(\vec{b}_2 \times \hat{n})}{A} \quad e \quad \vec{b}_2^{*} = \frac{2\pi\,(\vec{b}_1 \times \hat{n})}{A}, \tag{7.10}$$

onde $A = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \hat{n}$ e $\hat{n}$ é o vetor unitário perpendicular à superfície, e as seguintes condições precisam ser satisfeitas:

$$\vec{b}_1^{*} \cdot \vec{b}_1 = \vec{b}_2^{*} \cdot \vec{b}_2 = 2\pi \quad e \quad \vec{b}_1^{*} \cdot \vec{b}_2 = \vec{b}_2^{*} \cdot \vec{b}_1 = 0. \tag{7.11}$$

Assim como acontece com a rede real, os pontos na rede recíproca estão relacionados entre si por um vetor translação do tipo

$$\vec{g}_{hk} = h\vec{b}_1^{*} + k\vec{b}_2^{*}, \tag{7.12}$$

onde h e k são inteiros. Portanto, as condições de Laue (eq. 9) serão satisfeitas sempre que

$$\Delta\vec{k} = h\vec{b}_1^{*} + k\vec{b}_2^{*} = \vec{g}_{hk} \quad ou \quad \vec{k}^{\parallel} = \vec{k}_0^{\parallel} + \vec{g}_{hk}\,, \tag{7.13}$$

onde ($\parallel$) indica componentes paralelas à superfície.

A energia do elétron incidente é dada por $E = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}_0\right|^2$ e, como em LEED somente os elétrons elasticamente espalhados são considerados, a energia é conservada no processo. O vetor de onda para cada feixe espalhado pode ser escrito como:

$$\vec{k} = -\vec{k}^{\perp} + \vec{k}^{\parallel} = -\vec{k}^{\perp} + \vec{k}_0^{\parallel} + \vec{g}_{hk}\,. \tag{7.14}$$

Assim, pela conservação da energia, temos

$$\vec{k}^{\perp} = \left[2E - \left|\vec{k}_0^{\parallel} + \vec{g}_{hk}\right|^2\right]^{1/2}. \tag{7.15}$$

Portanto, no formalismo pelo qual se considera que o elétron sofra apenas um único espalhamento no processo de difração, a onda espalhada pode ser vista, distante da superfície, como uma onda plana da forma $\Psi_j = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, e a onda total retroespalhada para fora do cristal é uma combinação linear das ondas de todos os possíveis feixes espalhados, ou seja, $\Psi_S = \sum_i A_j\, e^{i\vec{k}_j\cdot\vec{r}}$, onde os vetores $\vec{k}_j$ são dados pela equação (7.14).

Na verdade, o formalismo de espalhamento único não serve para descrever completamente o processo de difração de elétrons de baixa energia pelo fato de que, devido à alta seção de choque experimentada pelos elétrons ao interagir com

o sólido, o elétron pode sofrer vários espalhamentos antes de deixar o cristal. Esse fato faz com que o problema deva ser tratado de maneira mais rigorosa, levando-se em conta a ocorrência desses espalhamentos múltiplos.

Mas isso tem uma implicação ainda mais séria: em virtude da ocorrência de espalhamentos múltiplos, não é possível, a partir do padrão de difração observado, fazer uma inversão e obter os parâmetros estruturais, como é feito no caso de difração de raios X, através da chamada função de Patterson [38]. Portanto, a determinação da estrutura atômica pela técnica LEED é feita em duas etapas. A primeira consiste na realização do experimento e na consequente obtenção experimental das curvas I(V). Na segunda etapa, calculam-se as curvas I(V) usando-se um formalismo em que o cristal espalhador é modelado por potenciais adequados, e o processo de difração é tratado levando-se em conta a ocorrência de espalhamentos múltiplos. As curvas I(V) geradas teoricamente são então comparadas com as curvas obtidas experimentalmente, e a similaridade entre elas é avaliada em seguida. Se as curvas diferirem significativamente, novo cálculo é realizado a partir de um novo modelo, e o processo é repetido até que a concordância entre as curvas seja considerada satisfatória.

Nas próximas seções serão apresentadas em detalhes as etapas em que uma análise LEED é realizada.

7.3.2 O experimento LEED

Um experimento LEED resulta, essencialmente, de um feixe monoenergético de elétrons, com energia entre 0 e 1000 eV, dirigido sobre a superfície de um sólido cristalino onde os elétrons, devido à sua baixa energia e por possuírem uma pequena capacidade de penetração, são retroespalhados apenas pelas primeiras camadas atômicas, as quais formam o que chamamos de superfícies (fig. 7.8(a)). Através da aplicação de diferenças de potencial retardadoras, são selecionados os elétrons espalhados elasticamente, os quais são, posteriormente, acelerados contra uma tela fluorescente, semelhante ao que ocorre em um tubo de raios catódicos. Esses elétrons são filtrados de modo que apenas os que foram retroespalhados elasticamente são capazes de formar na tela um padrão de difração que retrata a própria simetria da rede recíproca da estrutura cristalina da superfície. As informações sobre o arranjo estrutural dos átomos da superfície estão contidas na distribuição espacial dos feixes difratados e, principalmente, na maneira como a intensidade desses feixes varia com a energia e com o ângulo de incidência do feixe de elétrons.

O aparato experimental utilizado em um experimento LEED é composto essencialmente por três componentes principais: a óptica LEED (que consiste de um canhão e um sistema detector de elétrons), um goniômetro e uma câmara de ultra-alto vácuo. Os canhões de elétrons, em geral, utilizam um filamento de tungstênio a uma temperatura em torno de 2500K como fonte de elétrons. A intensidade do feixe incidente normalmente é uma função monotonicamente crescente da tensão aplicada ao canhão. Os elétrons são colimados na direção da amostra, possuindo uma energia entre 0 e 1000 eV. O diâmetro efetivo do feixe varia entre 1 mm e 3 mm, com o desvio da energia na ordem de 0,5 eV e a divergência angular em torno de 0,5°. Esses parâmetros levam a uma largura de coerência sobre a amostra entre 200 e 500 Å, ou seja, a difração de elétrons de baixa energia é sensível apenas a pequenas regiões da superfície, cujas dimensões lineares são dessa ordem. A sustentação, a manipulação e o aquecimento/resfriamento da amostra dentro da câmara são feitos pelo goniômetro. Muitos deles permitem rotações em torno de pelo menos dois eixos: um perpendicular e outro paralelo ao plano da superfície. A coleta de dados é feita pelo detector, cujo tipo mais comum é o *Post-diffraction accelerator* ou *Retarding field analyser*, que consiste basicamente de três grades, G1, G2 e G3, e uma tela fluorescente F (fig. 7.9). Após colidirem com a amostra, os elétrons são espalhados elástica (2-5%) e inelasticamente (95-98%) e viajam pela região livre de campo entre a amostra e a grade G1. Entre as grades G1 e G2 existe uma pequena diferença de potencial negativa que barra praticamente todos os elétrons espalhados inelasticamente, de tal modo que apenas aqueles espalhados elasticamente atingem a grade G3. Entre a grade G3 e a tela fluorescente F existe uma forte diferença de potencial que acelera os elétrons fazendo com que estes colidam com a tela F, provocando fluorescência nos pontos de impacto.

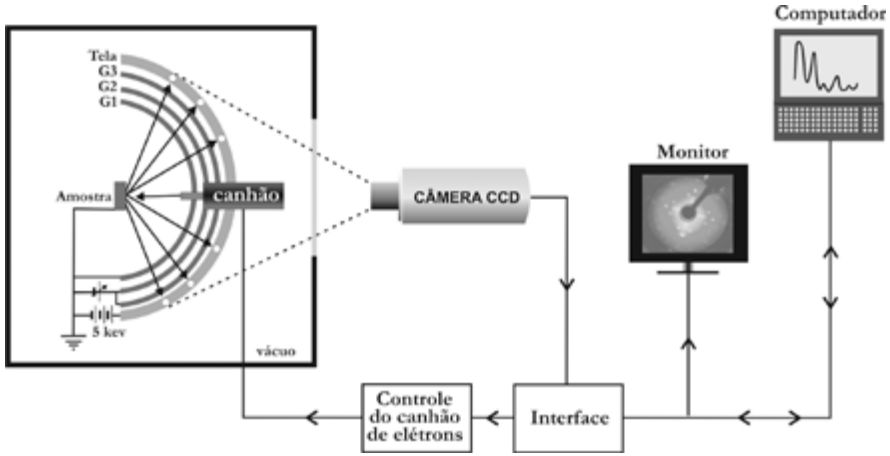


Figura 7.9 – Esquema do arranjo experimental utilizado na coleta das curvas I(V), no caso de uma ótica LEED reversa, onde os "pontos" de difração são vistos através da tela fluorescente. Elaborada pelo autor.

A esse conjunto de pontos dá-se o nome de padrão LEED, no qual o brilho dos pontos é proporcional à intensidade dos feixes difratados. Contudo, para se obter sucesso em um experimento LEED, é necessário que a amostra esteja livre da contaminação por outros tipos de átomos que possam estar depositados na superfície. Para que isso aconteça, o aparato descrito acima deve ser colocado numa câmara de ultra-alto vácuo (do inglês *Ultra-high vacuum* – UHV), capaz de atingir pressões da ordem de 10^{-11} Torr. Nessa faixa de pressão, a superfície será coberta por uma camada de gás residual em aproximadamente dez horas. Nos atuais sistemas LEED, padrões de difração produzidos na tela são coletados por uma câmara de vídeo controlada por computador [39, 40]. A figura 7.9 mostra esquematicamente a instrumentação usada em um moderno espectrômetro LEED. Variando-se a energia do feixe incidente, medem-se as respectivas intensidades dos feixes difratados, e o conjunto de dados obtidos é chamado de curvas I(V) experimentais. Como a medida do ângulo de incidência é uma tarefa complexa em um experimento LEED, a coleta das curvas I(V), em geral, é feita em padrões gerados em ângulo de incidência fixo, mais comumente à incidência normal. Antes de serem usadas no processo de determinação estrutural, as curvas I(V) coletadas devem ser normalizadas em relação à corrente de elétrons do feixe incidente. Na figura 7.10 são apresentados dois padrões de difração para duas superfícies diferentes ocorrendo na mesma face (100) do mesmo material InSb.

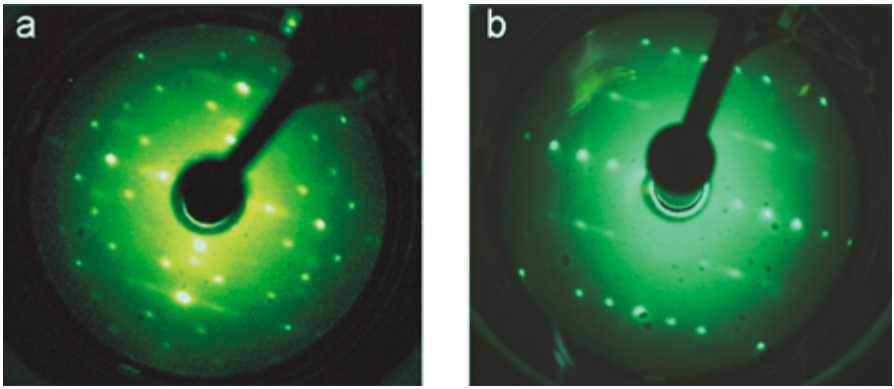


Figura 7.10 – Exemplos de padrão LEED: (a) superfície (100) do composto InSb reconstruída mostrando uma terminação em antimônio: InSb(100)c(4x4)-Sb; e (b) mesma superfície com outro tipo de reconstrução, agora mostrando uma terminação em índio: InSb(100)c(2x8)-In. Elaborada pelo autor.

7.3.3 Aspectos teóricos para o cálculo das intensidades difratadas

A tarefa mais complexa na etapa de simulação de um experimento de difração de elétrons é o cálculo das curvas de intensidade de difração *versus* energia, pois estas envolvem processos de espalhamento múltiplo, ou seja, um espalhamento dinâmico. Os elétrons dentro do cristal são espalhados por um potencial forte o suficiente para alterar a direção do feixe incidente, como no caso do LEED, ou proveniente de um átomo emissor dentro do cristal, como é o caso na difração de fotoelétrons (PED) [31, 32]. Esse potencial não pode ser resolvido exatamente, pois representa um problema de muitos corpos e, portanto, algumas aproximações devem ser utilizadas. Para um melhor entendimento de todo o processo, vamos estudá-lo em duas etapas: 1) espalhamento atômico, isto é, por um único átomo; e 2) espalhamento entre os átomos do cristal.

No caso de LEED, devido à natureza plana das ondas incidentes, o espalhamento atômico é comumente estendido para um plano infinito de átomos, e assim é possível calcular-se uma matriz que descreve o espalhamento para uma camada atômica. Partindo-se do princípio de que duas camadas adjacentes de átomos idênticos espalham elétrons da mesma forma, a próxima etapa é descrever o espalhamento entre as camadas atômicas do sólido cristalino. Detalhes da teoria envolvida em cada uma dessas etapas serão apresentados nas próximas seções. O procedimento padrão para se realizar o cálculo do espalhamento por um único átomo é apresentado na seção seguinte. Maiores detalhes poderão ser obtidos nas referências [1, 34-37].

7.3.3.1 Espalhamento atômico

Um dos modelos de potencial mais usado no cálculo do espalhamento atômico para sólidos cristalinos é o chamado potencial *muffin-tin*. Nesse modelo (fig. 7.11), considera-se que o potencial atômico possui uma simetria esférica na região ocupada pelo núcleo mais os elétrons fortemente ligados, região comumente chamada de esfera *muffin-tin*. Centradas nos respectivos núcleos, as esferas *muffin-tin* se tocam, mas não se superpõem. No espaço entre as esferas, região ocupada pelos elétrons não localizados ou elétrons de valência, considera-se um valor constante para o potencial.

O potencial de simetria esférica, que atua na região delimitada pelo raio r_{mt} (raio *muffin-tin*), inclui interações coulombianas entre os elétrons e os núcleos, bem como interações de troca (entre elétrons) e correlação, e pode ser calculado a partir das funções de onda, tabeladas [41] ou calculadas a partir da configuração eletrônica de átomos e íons. Normalmente, para o cálculo desse potencial, utiliza-se o método autoconsistente de Hartree-Fock [42] para um elétron em que os efeitos de troca e contribuições eletrostáticas entre as esferas vizinhas são levadas em conta.

Construiremos, dessa forma, um modelo para o potencial esférico partindo das interações coulombianas e, a seguir, acrescentaremos termos relativos aos efeitos de troca. A densidade de carga eletrônica é dada pela soma do módulo ao quadrado das funções de onda dos níveis eletrônicos ocupados:

$$\rho_0 = \sum_i |\Psi|^2 , \tag{7.16}$$

onde a soma em *i* é realizada sobre todos os estados eletrônicos ocupados.

Por meio da equação de Poisson, podemos encontrar o potencial $U_C(r)$ gerado por essa distribuição de cargas:

$$\nabla^2 U_C(r) = 8\pi\rho_0 . \tag{7.17}$$

O potencial coulombiano total de cada átomo será dado pela soma do potencial do núcleo (carga Z) e da contribuição dos elétrons:

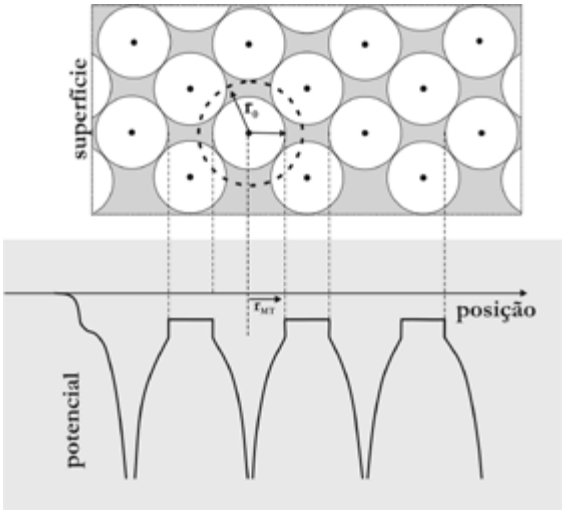


Figura 7.11 – Modelo *muffin-tin* para o potencial: (a) esquema de cálculo do "zero *muffin-tin*": média do potencial entre r_{mt} e r_o; (b) representação do potencial *muffin-tin*, em que pode ser visualizado o pequeno degrau entre os potenciais na região entre duas esferas. Reimpresso de Soares; De Castilho; De Carvalho, 2011. Copyright © IOP Publishing. Reproduzido com permissão. Todos os direitos reservados.

$$V_C(r) = \frac{2Z}{r} - U_C(r)\,. \tag{7.18}$$

Consideremos agora termos relativos ao potencial dos átomos vizinhos. Uma vez usada a aproximação *muffin-tin*, podemos considerar que as contribuições não esféricas se anulam e podem assim ser ignoradas; logo, a soma das contribuições desses átomos dará origem a uma função de onda de simetria esférica. O potencial total $V_{CT}(r)$ para um átomo será então

$$V_{CT}(r) = V_C(r) + \sum_{i}^{vizinhos} V_0(a_i|r)\,, \tag{7.19}$$

onde $V_o(a_i|r)$ é a contribuição esférica do potencial do átomo vizinho situado a uma distância a_i.

O potencial na região intersticial, o zero *muffin-tin*, é considerado constante, como apresentado anteriormente. No entanto, é necessário introduzir um pequeno degrau (fig. 7.11) em relação ao valor do potencial na região limite do potencial esférico, ou seja, em r_{mt}, assim proposto por Mattheis [43], o que assegura a conservação da carga. Uma boa aproximação é tomar a média do potencial esférico na região entre o raio *muffin-tin* e o raio médio atômico no espaço livre do cristal (ver fig. 7.11), o raio de Wigner-Seitz, que denotaremos por r_o. Assim podemos escrever o potencial médio como

$$V_{medio} = 3\int_{r_{mt}}^{r_0} \frac{V_{CT}(r)r^2}{r_0^3 - r_{mt}^3}\,\mathrm{dr}. \tag{7.20}$$

As interações de troca (*exchange*), que surgem das propriedades eletrônicas de antissimetria, podem ser acrescentadas ao potencial $V_{CT}(r)$ através de uma aproximação local baseada na densidade total eletrônica ρ

$$V_X = -3\alpha\left(\frac{3\rho(r)}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{7.21}$$

Usualmente adota-se o valor 0,67 para o parâmetro α obtido da aproximação de Kohn-Sham-Gaspar (KSG) [43].

Além do espalhamento devido às esferas *muffin-tin*, o feixe de elétrons ainda tem de atravessar uma barreira de potencial devido à mudança de meio do vácuo para o cristal, uma refração análoga à que ocorre com a luz. Esse potencial é comumente chamado de potencial interno V_{OR} e a ele é atribuído um valor constante que é otimizado no processo de ajuste entre as curvas I(V) experimentais e teóricas. Além disso, existem elétrons espalhados inelasticamente devido à presença de *fônons* e de *plasmons* no cristal. Em um cálculo LEED, esses processos inelásticos são levados em conta devido ao acréscimo de uma componente imaginária ao potencial interno, que passa a ser denominado "potencial óptico" V_{OI}

$$V_0 = V_{OR} + iV_{OI}\,. \tag{7.22}$$

A simetria esférica do potencial atômico total permite-nos usar o método de ondas parciais para o espalhamento atômico. Fora da esfera *muffin-tin*, as soluções da equação de Schrödinger são as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipos, onde $l = 0, 1, 2,...$ é o número quântico referente ao momento angular,

$$j_l(kr) = \frac{1}{2}\left[h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr)\right], \tag{7.23}$$

onde j_l é a função esférica de Bessel, $k = [E + V_{OR}]^{1/2}$ com V_{OR} sendo a parte real do potencial óptico e E a energia do feixe de elétrons incidente. Sua forma assintótica é

$$j_l(kr)_{r\to\infty} \approx i^{-(l+1)}\frac{e^{ikr}}{kr} - i^{(l+1)}\frac{e^{-ikr}}{kr}\,. \tag{7.24}$$

Nessa forma, fica claro que *j* se comporta como a soma de uma onda transmitida e outra refletida com magnitudes iguais. Contudo, a onda refletida apresentará uma diferença de fase (*phase-shift*) em relação à onda transmitida devido ao espalhamento pelo potencial atômico. Podemos reescrever a relação acima de tal modo que essa diferença de fase δ_l apareça explicitamente

$$j_l(kr) = \frac{1}{2}\left[e^{i2\delta_l} h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr)\right]. \tag{7.25}$$

Desse modo, o processo de espalhamento gera uma onda espalhada do tipo

$$\frac{1}{2}\left[e^{i2\delta_l} - 1\right] h_l^{(1)}(kr), \tag{7.26}$$

que é a diferença entre as equações (7.25) e (7.23). Assim, o processo de espalhamento será descrito, para diferentes valores de l (momento angular), em termos de uma matriz de espalhamento atômico t, cujo elemento t_l será dado por

$$t_l = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{2ik}\left[e^{i2\delta_l} - 1\right] = \frac{-\hbar^2}{2mk} e^{i\delta_l} sen\delta_l . \tag{7.27}$$

O cálculo das diferenças de fase baseia-se na continuidade das soluções da equação de Schrödinger na interface das esferas *muffin-tin*. A solução no interior da esfera não pode ser encontrada analiticamente, e por isso ela é obtida por uma integração numérica da equação de Schrödinger. Não é possível, devido às características do modelo de potencial *muffin-tin*, igualar simultaneamente as amplitudes e as derivadas das soluções dentro e fora da esfera. Para contornar tal problema, usa-se a continuidade das derivadas logarítmicas na interface, ou seja, no ponto r_{mt}. Desse modo, expressando a solução da parte radial da equação de Schrödinger no interior da esfera por R_l(r) e a equação (7.25) como a solução na região intersticial, temos

$$\frac{R_l'(r_{mt})}{R_l(r_{mt})} = \frac{e^{i2\delta_l} h_l^{(1)'}(kr_{mt}) + h_l^{(2)'}(kr_{mt})}{e^{i2\delta_l} h_l^{(1)}(kr_{mt}) + h_l^{(2)}(kr_{mt})}, \tag{7.28}$$

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

$$\delta_l = \frac{1}{2i} ln\left[\frac{L_l h_l^{(2)} - h_l^{(2)'}}{h_l^{(1)'} - L_l h_l^{(1)}}\right]_{r_{mt}}, \tag{7.29}$$

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

As vibrações térmicas das esferas *muffin-tin*, em torno de suas posições de equilíbrio, provocam uma redução na intensidade dos feixes difratados e, consequentemente, um aumento na "intensidade de fundo" (*background*). Desse modo, é necessário considerar os efeitos da temperatura no cálculo das diferenças de fase. A amplitude de espalhamento atômico, devido ao potencial esférico, ainda sem efeitos de temperatura, pode ser escrita na forma

$$f(\theta) = 4\pi \sum_{l} (2l+1) t_l P_l(\cos\theta)\,, \tag{7.30}$$

onde θ é o ângulo entre a direção da onda incidente e a direção de espalhamento, P_l são os polinômios de Legendre e t_l é dado pela equação (7.27). Podemos agora incluir os efeitos de vibração térmica nas amplitudes de espalhamento multiplicando f(θ) pelo fator de Debye Waller e^{-M}. Desse modo, podemos substituir t_l por t_l (T), dependente da temperatura, na equação (7.30), obtendo a equação (7.31)

$$f(\theta) e^{-M} = 4\pi \sum_{l} (2l+1) t_l P_l(\cos\theta)\,. \tag{7.31}$$

Supondo que os átomos da rede cristalina vibram de maneira isotrópica, temos que *M*, no fator de Debye Waller, é dado por

$$M = \frac{1}{2} \left\langle \left(\delta\vec{k} \cdot \vec{\delta r}\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{6} \left|\delta\vec{k}\right|^2 \left\langle \left(\delta\vec{r}\right)^2 \right\rangle, \tag{7.32}$$

onde $\delta\vec{k}$ é o momento transferido, e $\delta\vec{r}$ representa a amplitude das vibrações térmicas.

Manipulações matemáticas relativamente complexas da equação (7.31), as quais omitiremos aqui, levam-nos à seguinte relação para o elemento da matriz de espalhamento dependente da temperatura:

$$t_l(T) = \sum_{l'l''} i^{l'} \exp\left[-2\alpha\left(E + V_{0R}\right)\right] j_{l'}\left[-2\alpha\left(E + V_{0R}\right)\right] t_{l''} \left[\frac{4\pi(2l'+1)(2l''+1)}{(2l+1)}\right]^{1/2} \times \int Y_{l'0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l0}(\Omega) d\Omega, \tag{7.33}$$

onde $\alpha = \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)\left\langle \left(\delta\vec{r}\right)^2 \right\rangle$, sendo $\left\langle \left(\delta\vec{r}\right)^2 \right\rangle$ a amplitude quadrática média das vibrações, *m* é a massa atômica e os Y(Ω) são os harmônicos esféricos. Substituindo t_l por t_l(T) na equação (7.27), obtemos as diferenças de fase dependentes da temperatura

$$\delta_l(T) = \frac{1}{2i} ln\left[1 - \frac{4kim}{\hbar^2} t_l(T)\right]. \tag{7.34}$$

Nos atuais códigos computacionais implementados para a simulação da difração de elétrons, tanto para LEED quanto para PED, o cálculo das diferenças de fase é normalmente uma etapa que antecede o processo de cálculo iterativo das curvas de intensidade de difração, em que cálculos de espalhamento múltiplo são realizados para cada estrutura testada. Rigorosamente, as diferenças de fase possuem dependência com as posições atômicas de superfície, uma vez que o potencial dos átomos vizinhos é levado em conta. No entanto, essa dependência é tão suave que, normalmente, se recalculam as diferenças de fase para uma nova estrutura apenas ao final do processo de ajuste das curvas, como um refinamento.

7.3.3.2 Modelo de planos infinitos

O modelo de cálculo de espalhamento múltiplo comumente usado em LEED é o modelo de planos infinitos, em que uma matriz de espalhamento é calculada para um determinado plano de átomos. A partir daí é possível descrever o espalhamento entre planos. É conveniente, então, dividirmos o processo em duas etapas: 1) espalhamento intracamada; e 2) espalhamento entre camadas.

7.3.3.2.1 Espalhamento intracamada

A seção anterior mostra que o espalhamento por um único átomo é descrito pela matriz de espalhamento t, expressa pelas equações (7.27) e (7.33). Consideraremos agora o efeito dos espalhamentos subsequentes, pelos vários átomos de uma mesma camada atômica. Representaremos o feixe espalhado por uma onda esférica de momento angular $L' = (l'm')$, centrada na posição $\vec{r}_1$ do primeiro átomo, propagando-se para o segundo átomo cuja posição é $\vec{r}_2$. O propagador será dado por uma função de Green na forma

$$G^{21}_{L,L'} = -4\pi i \frac{2m_e}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l_1} a(L, L', L_1)\, h^1_{l_1}(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)\, Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1), \tag{7.35}$$

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

$$a(L, L', L_1) = \int Y^*_L(\Omega)\, Y^*_{L'}(\Omega)\, Y^*_{L_1}(\Omega)\, d\Omega. \tag{7.36}$$

Quando tomamos o propagador que atua sobre a amplitude de espalhamento atômico, expressa pela matriz t, temos como resultado uma onda esférica que, incidindo no primeiro átomo com momento angular $L' = (l'\ m')$, é espalhada na direção do segundo átomo, mantendo o mesmo momento angular, o que acontece devido à simetria esférica do potencial espalhador. Quando essa onda encontra o segundo átomo, ela será tratada como uma onda incidente e será então novamente espalhada. Torna-se possível, dessa forma, combinar vários eventos de espalhamento múltiplo entre dois átomos sequencialmente, como mostra a figura 7.12. Chamando de t^1 e t^2 as respectivas matrizes de espalhamento do primeiro e segundo átomos, e ainda de G^{12} e G^{21} os propagadores entre os dois átomos nos dois sentidos, podemos expressar a amplitude depois de uma sucessão de eventos de espalhamento como: $t^2\ G^{21}\ t^1\ G^{12}\ t^2 G^{21}\ t^1$, utilizando a notação matricial. As matrizes de espalhamento total,

T^1 e T^2, são dadas pela soma das amplitudes de espalhamento de todos os caminhos possíveis que terminam nos átomos 1 e 2:

$$T^1 = t^1 + t^1G^{12}t^2 + t^1G^{12}t^2G^{21}t^1 + t^1G^{12}t^2G^{21}t^1G^{12}t^2 + \ldots\ldots \quad (7.37)$$

$$T^2 = t^2 + t^2G^{21}t^1 + t^2G^{21}t^1G^{12}t^2 + t^2G^{21}t^1G^{12}t^2G^{21}t^1 + \ldots\ldots \quad (7.38)$$

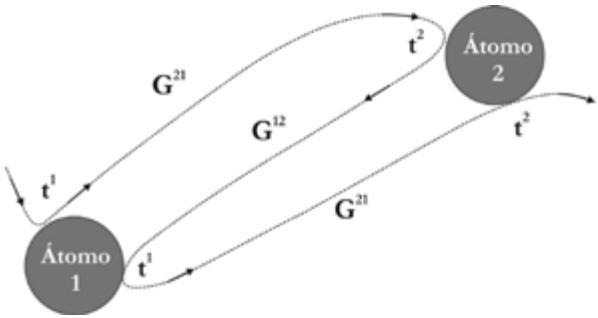


Figura 7.12 – Sequência de possíveis eventos de espalhamento entre dois átomos. Elaborada pelo autor.

As relações anteriores podem então ser escritas como um conjunto de equações autoconsistentes:

$$T^1 = t^1 + t^1G^{12}T^2 \quad (7.39)$$

$$T^2 = t^2 + t^2G^{21}T^1. \quad (7.40)$$

Podemos, por conseguinte, estender as relações acima para todo o plano periódico infinito de átomos em todas as direções. Como todos os átomos são idênticos, podemos definir uma matriz de espalhamento para o plano periódico, que denotaremos por τ:

$$\tau = t + t\left[\sum_n G^{in}\right]\tau, \quad (7.41)$$

onde o índice n é relativo a cada átomo da rede, e G^{in} é o propagador entre os átomo i e n.

Finalmente, uma nova função de Green pode ser definida, de tal modo que inclua a soma sobre todos os átomos,

$$\tau = (1 - tG)^{-1}\, t = t\,(1 - Gt)^{-1}. \quad (7.42)$$

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

Um feixe de elétrons incidindo sobre um plano periódico de átomos é espalhado em várias direções bem definidas, e suas intensidades devem ser conhecidas. Com

esse intuito, é necessário estabelecer uma relação entre a matriz de espalhamento $t_{LL'}$ e uma matriz de difração que forneça a amplitude de espalhamento entre duas ondas planas $\vec{k}_{in}$ e $\vec{k}_{out}$. Tal relação é dada por

$$M_{out,in} = -\frac{8\pi^2}{Ak_{out}^{\perp}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{out})\, t_{LL'} Y_{L'}^{*}(\vec{k}_{in}), \tag{7.43}$$

onde A é a área da célula unitária bidimensional. Utilizando a matriz de espalhamento (42) na equação (7.43), obtemos a amplitude de difração entre duas ondas planas para uma camada atômica simples

$$M_{\vec{g}\,\vec{g}'}^{\pm\pm} = -\frac{16\pi^2 im}{Ak_{\vec{g}_z}^{+}\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm})\, \tau_{LL'} Y_{L'}^{*}(\vec{k}_{\vec{g}'}^{\pm})\, \delta_{\vec{g}'\vec{g}}\delta_{\pm\pm}, \tag{7.44}$$

onde os deltas de Kronecker são relativos às ondas planas transmitidas sem mudança de direção.

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

$$\begin{aligned} \mathrm{r}^{+-} &= \mathrm{M}^{+-} \\ \mathrm{r}^{-+} &= \mathrm{M}^{-+} \\ \mathrm{t}^{++} &= \mathrm{M}^{++} \\ \mathrm{t}^{--} &= \mathrm{M}^{--}, \end{aligned} \tag{7.45}$$

onde as matrizes $\mathrm{M}^{\pm\pm}$ são calculadas a partir da relação (7.44), e os sinais + e - correspondem aos sentidos de propagação.

7.3.3.2.2 Espalhamento entre camadas

Na seção anterior, descrevemos a reflexão e a transmissão de um feixe de elétrons por uma camada atômica. Estamos agora em condição de calcular a reflexão por duas camadas atômicas adjacentes *A* e *B*. Os propagadores entre as duas camadas são do tipo onda plana, $P_{\vec{g}}^{\pm} = \exp(\pm i\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \cdot \vec{r}_{BA})$, e, para efeito de cálculo, vamos definir dois planos, 1 e 2; o primeiro antes da camada *A*; e o segundo, depois da camada *B* (fig. 7.13). Sejam $P_1^{\pm}$, $P^{\pm}$ e $P_2^{\pm}$ os propagadores entre os planos 1 e *A*, *A* e *B* e *B* e 2, respectivamente. A refletividade entre o par de camadas *A+B* em notação matricial é dada então por:

$$\begin{aligned} R^{\pm} &= P_1^{-} r_A^{-+} P_1^{+} + P_1^{-} t_A^{--} P^{-} r_B^{-+} P^{-} r_B^{-+} P^{+} t_A^{++} P_1^{+} + P_1^{-} t_A^{--} P^{-} r_B^{-+} P^{+} r_A^{+-} P^{-} r_B^{-+} P^{+} t_A^{++} P_1^{+} + \ldots\ldots \\ &= P_1^{-} \left[r_A^{-+} + t_A^{--} P^{-} r_B^{-+} P^{+} \left(I - r_A^{+-} P^{-} r_B^{-+} P^{+} \right)^{-1} t_A^{++} \right] P_1^{+}, \end{aligned} \tag{7.46}$$

onde I é a matriz identidade. O espalhamento múltiplo entre duas camadas é descrito por uma série geométrica de infinitos termos que leva a uma expressão exata. Fazendo os planos 1 e 2 coincidirem com as camadas *A* e *B*, temos as seguintes relações para a refletividade e a transmissão dos feixes nos dois sentidos:

$$R^{-+} = r_A^{-+} + t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ \left(I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+\right)^{-1} t_A^{++} \tag{7.47}$$

$$T^{++} = t_B^{++} P^+ \left(I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+\right)^{-1} t_A^{++} \tag{7.48}$$

$$R^{+-} = r_B^{+-} + t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- \left(I - r_B^{+-} P^+ r_A^{+-} P^-\right)^{-1} t_B^{--} \tag{7.49}$$

$$T^{--} = t_A^{--} P^- \left(I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-\right)^{-1} t_B^{--}. \tag{7.50}$$

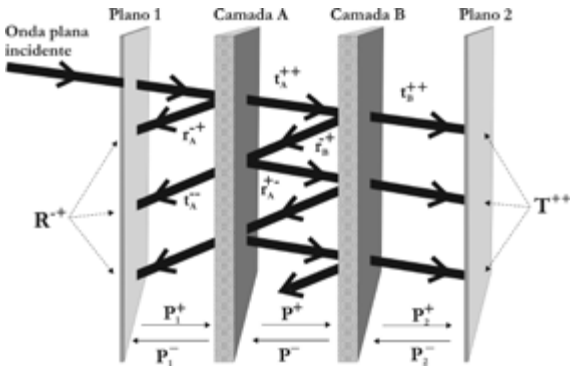


Figura 7.13 – Esquema de cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas. Elaborada pelo autor.

As matrizes de reflexão e de transmissão para mais de duas camadas podem ser determinadas a partir de sucessivas iterações da metodologia usada para duas camadas. Devido ao valor do livre caminho médio do elétron dentro de um sólido, cujo efeito está incluído na parte imaginária do "potencial interno", o cálculo converge para dez camadas atômicas em média. Alguns métodos foram desenvolvidos para se calcularem essas matrizes, como os métodos *Layer Doubling* e *Renormalized Foward Scattering* (RFS) [35], por exemplo. Quando camadas idênticas são empilhadas, pode-se usar o método *Layer Doubling*, desenvolvido por Pendry [46]. Nesse método, a espessura do bloco de camadas empilhadas dobra a cada iteração (fig. 7.14). O passo *n* combinará dois blocos idênticos, com 2^{n-1} camadas cada um, em um bloco de 2^n camadas. Camadas diferentes correspondentes à superfície podem ser adicionadas, mas para tal é necessário calcular separadamente as matrizes de espalhamento para essas camadas e empregar novamente o método de cálculo para duas camadas, já descrito nesta seção.

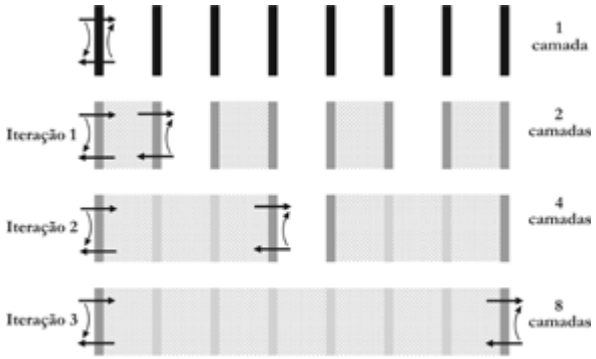


Figura 7.14 – Método de agrupamento de camadas (*Layer Doubling*), no qual é levada em conta a associação de duas em duas camadas atômicas no cálculo do espalhamento múltiplo. Elaborada pelo autor.

O espalhamento múltiplo para um bloco de camadas atômicas também pode ser calculado pelo método conhecido como *Renormalized Forward Scattering* ou simplesmente RFS [35]. Este se baseia no princípio de que a transmissão através de uma camada atômica pode ser descrita por ondas planas modificadas por espalhamento frontal em ondas planas transmitidas com diferentes ângulos de espalhamento (fig. 7.15). O termo de primeira ordem leva em conta todos os caminhos que sofrem apenas uma reflexão, contudo, para qualquer número de camadas. O termo de segunda ordem considera todos os caminhos que sofrem duas reflexões e assim por diante. A metodologia RFS utiliza tipicamente doze a quinze camadas e de três a quatro ordens de iteração para atingir a convergência. Desse modo, o método apresenta uma economia de esforço computacional

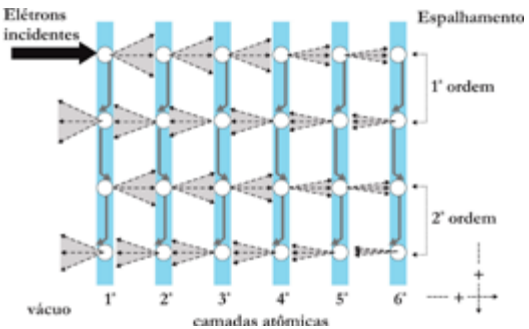


Figura 7.15 – Esquema ilustrativo da sequência de eventos em que o processo de espalhamento é aproximado no método RFS. Elaborada pelo autor.

quando comparado ao método *Layer Doubling*. Esses dois métodos têm sido rotineiramente usados em programas que calculam as intensidades dos feixes difratados

com o objetivo de simular o processo de espalhamento que os elétrons sofrem ao interagir com a superfície sólida.

7.3.4 Comparação teoria x experimento

O processo de determinação dos parâmetros estruturais e não estruturais que caracterizam uma determinada superfície, via métodos de difração de elétrons, requer uma sistemática comparação das curvas de intensidade de difração simuladas, mediante um cálculo teórico, com aquelas obtidas experimentalmente. Desse modo, faz-se necessária a utilização de um método de comparação eficiente, objetivo e quantitativo. A conhecida metodologia do fator de confiabilidade (fator *R*) atende a esses requisitos. De modo geral, pode-se definir o fator *R* como um somatório dos desvios entre os pontos experimentais e os teóricos das curvas I(V). Desse modo, a concordância entre as curvas pode ser medida (quantificada) de tal forma que o ajuste perfeito levaria a um fator *R* igual a zero.

A metodologia do fator *R* foi primeiramente usada em análise de difração de raios X, mas tem sido também empregada, com grande sucesso, na análise LEED. Nesse caso, diversos tipos de fatores R têm sido propostos [34], sendo que cada um deles tenta ressaltar, de maneira mais efetiva, um determinado aspecto das curvas, como a altura, a largura ou a posição dos picos presentes nas curvas I(V)'s. Para a determinação de parâmetros estruturais, o aspecto mais importante é o posicionamento (em energia) dos picos. Assim, deve-se usar um fator *R* que seja sensível a esse aspecto. A altura dos picos traz informações a respeito da temperatura de Debye da superfície, o que nos leva à necessidade de um fator *R* sensível a esse aspecto. Entre todos os fatores R existentes, o que tem sido mais usado em LEED é o fator R_P, ou fator *R* de Pendry [47]. Esse fator foi proposto no intuito de se tratar todos os picos de difração da mesma maneira, extraindo mais informações estruturais das curvas de intensidade. A sua determinação parte do pressuposto de que as curvas I(V), a intensidade do ponto de difração em função da energia cinética do feixe de elétrons incidentes, podem ser escritas por uma série de lorentzianas, do tipo

$$I(E) = \sum_{j=1}^{N} \frac{A_j}{\left(E - E_j\right)^2 + V_{0i}^2}, \tag{7.51}$$

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

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^{n} \int (Y_e^i - Y_t^i)^2 dE}{\sum_{i=1}^{n} \int \left[\left(Y_e^i\right)^2 - \left(Y_t^i\right)^2 \right] dE}, \tag{7.52}$$

onde a função Y, cujos índices e e t são relativos às intensidades experimentais e teóricas, é definida em termos da derivada logarítmica da intensidade, $L = I'/I$, como se segue

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} . \tag{7.53}$$

Durante a análise estrutural, usando LEED, o fator R é calculado para cada feixe difratado, ou seja, para cada par (teórico e experimental) de curvas I(V)'s, e um valor médio desse fator, sobre todos os feixes, é usado para avaliar se o modelo teórico usado para o cálculo das curvas I(V)'s representa bem a estrutura da superfície em estudo. Se o valor do fator R médio é considerado insatisfatório, modificações nos valores dos parâmetros do modelo teórico utilizado devem ser feitas, e o processo deve ser repetido até que se obtenha um valor considerado adequado para o fator R. No caso do fator R_p, o que se observa é que valores de R_p acima de 0,50 constituem uma indicação de que alguma coisa está seriamente inadequada com o modelo teórico utilizado e/ou ocorreu um erro de indexação dos feixes teóricos em relação aos experimentais. Já no caso de valores de R_p menores que 0,50, normalmente o modelo usado não deve estar completamente inadequado, mas necessita apenas de ajustes, através de variações nos parâmetros estruturais. Na prática, observa-se que uma estrutura é considerada bem determinada quando o valor de R_p está abaixo de 0,20. Para superfícies simples, tais como as faces de baixos índices de Miller dos metais nobres, valores de R_p da ordem de 0,10 são normalmente obtidos. Para semicondutores, os menores valores encontrados para R_p são da ordem de 0,30 [48].

A determinação da precisão com que os parâmetros são determinados em uma análise LEED é um problema de difícil solução. Vários fatores, tanto experimentais como teóricos, contribuem para a incerteza resultante no valor final do parâmetro. A identificação desses fatores e a análise de como eles se propagam ao longo de todos os cálculos é muito difícil e normalmente não é feita. Entretanto, a metodologia do fator R permite uma avaliação da incerteza final nos parâmetros estudados de uma maneira muito simples. A estrutura final da superfície é obtida através da minimização do fator R em função das variações dos parâmetros envolvidos. Isso implica que, para cada parâmetro, podemos fazer um gráfico dos valores do fator R médio em função dos valores do parâmetro. Isso mostra uma curva com um mínimo cuja largura (ou profundidade) depende da importância do parâmetro nas intensidades difratadas. O fator R mínimo (R_{min}) obtido pela média dos fatores R mínimos de cada feixe difratado possui um erro médio ΔR. Como mostrado na figura 7.16, tomando-se esse erro ΔR e fazendo-se uma interpolação na curva do fator R,

obtém-se o intervalo ($2\Delta x$) no qual o valor do parâmetro x pode ser encontrado. Assim, o valor Δx representa a incerteza

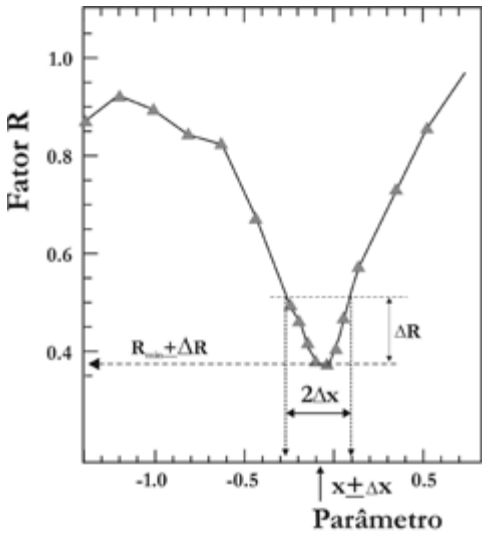


Figura 7.16 – Curva típica das variações do fator R em função das variações de um determinado parâmetro na análise LEED. O processo em que a incerteza Δx pode ser estimada é ilustrado na figura. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society.

associada ao valor final do parâmetro. Por meio dessa análise simples, pode-se ver que a incerteza nos parâmetros resultantes da análise LEED depende de quão profundo (ou quão pequena a largura) é o mínimo encontrado, o que reflete a sensibilidade da técnica aos vários parâmetros investigados. Para parâmetros mais sensíveis, é normal obter precisões da ordem de 0,05 Å.

Portanto, o processo de determinação estrutural via LEED torna-se, na verdade, um problema de minimização do fator R em relação ao conjunto de coordenadas dos átomos da superfície, bem como em relação a parâmetros não estruturais tais como a temperatura de Debye e o potencial óptico. No entanto, esse processo de minimização pode se tornar extremamente demorado, à medida que cresce a complexidade das estruturas analisadas. Na próxima seção, discutiremos alguns métodos de otimização local usados em LEED, assim como a importância em se buscarem métodos de otimização global, capazes, portanto, em princípio, de resolver de maneira rápida e eficiente estruturas mais complexas, as quais requerem o ajuste de um grande número de parâmetros.

Por fim, mas não em último lugar, deve-se ter em mente que é impossível obter-se um perfeito ajuste entre curvas experimentais e teóricas, o que corresponderia

a um fator de confiabilidade igual a zero. Isso decorre, de um lado, do fato de serem inevitáveis os erros de natureza experimental, associados à realização das medidas; e de outro, de que sempre serão feitas aproximações nos modelos teóricos que servem de base para o cálculo das curvas teóricas.

7.3.5 Métodos de busca na determinação estrutural via LEED

Conforme já mencionado, a determinação estrutural via LEED requer um processo de busca em fazer coincidir curvas calculadas teoricamente com aquelas coletadas experimentalmente. Desde as primeiras determinações estruturais de superfícies com utilização do espalhamento de elétrons de baixa energia, várias foram as metodologias adotadas no processo de otimização, ou seja, na busca de minimização do fator de confiabilidade. É preciso ter bem claro que essa etapa da determinação estrutural via LEED é exclusivamente numérica, não estando, pois, relacionada aos métodos de cálculo adotados para o tratamento do espalhamento de elétrons.

Uma busca exaustiva visando à coincidência entre dois conjuntos de pontos representando duas curvas é um processo de busca que pertence à chamada classe de problemas NP – *Complete optimization problem*. Esse tipo de questão, de grande importância na análise numérica, permanece como um problema de solução difícil, por possuir, na verdade, uma eficiência que é caso-dependente.

Os métodos de busca utilizados em LEED podem ser, de modo abrangente, classificados como: i) métodos baseados numa busca tipo tentativa e erro; e ii) métodos baseados em alguma rota sistemática para a minimização da "função custo", nesse caso, o fator de confiabilidade. As primeiras determinações estruturais utilizando LEED envolveram um processo de tentativa e erro, com os valores para os parâmetros escolhidos a partir de indicações indiretas e da escolha de valores tidos como "razoáveis" [34-37]. Esses parâmetros, por estarem correlacionados, implicam que, ao se modificar o valor de um deles, haja consequências nos demais. Essa restrição fez com que, com esse tipo de procedimento, apenas estruturas relativamente simples pudessem ser determinadas. Inicialmente, essa minimização era feita na base de tentativa e erro, em que a escolha da próxima estrutura a ser testada dependia do *feeling* do pesquisador. Como o número de estruturas a serem testadas cresce com a complexidade da superfície, a determinação estrutural via LEED se fazia extremamente demorada e tediosa, além de ficar restrita a estruturas simples, como, por exemplo, às relaxações encontradas nas faces (111) de metais fcc. Os programas utilizados nos cálculos, nessa época, podem ser considerados os de primeira geração,

e eram extremamente demorados. Dessa maneira, resultou a necessidade prática de se estabelecerem rotas capazes de efetuar uma confiável busca automatizada.

A primeira determinação estrutural em LEED, utilizando um processo automatizado de busca, foi o trabalho de Powell e de Carvalho [49]. Nesse trabalho, uma variação do *Steepest descent method* foi utilizada, ou seja, derivadas parciais do fator de confiabilidade, com respeito aos N parâmetros, foram utilizadas na busca pela sua minimização. Pouco tempo antes desse trabalho, Rous e colaboradores [50] publicaram um artigo a respeito do que veio a ser conhecido como "tensor LEED". Essa metodologia, ainda que não sendo exatamente uma busca pela variação de parâmetros, é bastante útil como procedimento para se efetuar o refinamento no processo de busca, pois possibilita um ajuste de parâmetros estruturais em uma escala de fração de angstrom.

Posteriormente, vários foram os procedimentos incorporados à determinação estrutural via LEED: métodos tipo gradiente [51, 52], métodos semelhantes aos utilizados na cristalografia por raios X [35, 53], metodologias tipo mínimos quadrados [54], etc. Com o surgimento de aproximações que tornaram o cálculo das curvas I(V) para uma dada estrutura mais eficiente e veloz, abriram-se as portas para a inclusão de métodos automáticos de minimização de variáveis múltiplas, tal como o gradiente conjugado [55] nos programas LEED. Ocorreu, então, o surgimento dos programas de segunda geração. Esses novos programas permitiram a análise de estruturas mais complexas com um maior número de parâmetros a serem utilizados. Com os programas existentes hoje em dia, a análise de superfícies que envolvam a otimização de vinte ou trinta parâmetros, incluindo tanto os estruturais quanto os não estruturais, é algo completamente viável. Cada uma dessas metodologias apresenta suas virtudes e dificuldades – estas últimas geralmente relacionadas ao fato de serem extremamente demandantes de tempo computacional ou de serem incapazes de distinguir mínimos locais do mínimo global no espaço de parâmetros.

Embora a otimização automática dos parâmetros estruturais tenha representado um grande avanço para a cristalografia de superfícies via LEED, um sério problema ainda permanece. Nada nos garante que o mínimo encontrado pelos métodos de minimização tipo gradiente conjugado seja de fato o mínimo global da função em vez de um mínimo local. Na busca por procedimentos capazes de distinguir mínimos locais do mínimo global, Rous [56] aplicou o método do *Simulated Annealing* (SA) ao processo de busca utilizado em LEED. O algoritmo conhecido por *Simulated Annealing* simula o processo de cristalização através de *annealing* com resfriamento gradual. Sua principal característica é permitir grandes mudanças aleatórias nas

estruturas que estão sendo testadas. Devido a essas mudanças aleatórias, o algoritmo permite que o sistema explore vários mínimos no espaço de parâmetros. Por meio desses "saltos" aleatórios, o *Simulated Annealing* é capaz de encontrar, em princípio, o mínimo global dentro de certa região do espaço de parâmetros. Nesse estudo de aplicação do método na análise LEED realizado por Rous [56], foi investigada a eficiência do método no estudo de superfícies metálicas reconstruídas, em que se encontraram resultados bastante animadores. Utilizando a superfície Ir(110)-(2x1), ele permitiu que milhares de estruturas confinadas em um volume de 1Å×1Å×1Å, dentro do espaço de parâmetros, fossem examinadas. Estudos anteriores mostraram que, dentro do volume explorado, existem nada mais nada menos do que 41 mínimos locais, além do global. O *Simulated Annealing* foi capaz de localizar o mínimo global após testar seiscentas estruturas. Um ponto fraco desse algoritmo é a sua falta de memória com relação às estruturas testadas anteriormente. Sendo assim, durante a exploração do espaço de parâmetros, o método pode voltar várias vezes a um mínimo já visitado, desperdiçando, portanto, um considerável tempo de computação. Entretanto, esse problema pode ser remediado pela comparação entre a estrutura prestes a ser testada e aquelas previamente analisadas e armazenadas no disco ou na memória. Com tal iniciativa servindo como motivação, Nascimento e colaboradores [57-59] e Correia e colaboradores [59] realizaram novas implementações do SA acoplado a programas tradicionais de determinação estrutural via LEED, mas usando uma distribuição de amostragem tipo Cauchy-Lorentz. Esse algoritmo, chamado de *Fast Simulated Annealing* (FSA), foi aplicado com sucesso na determinação estrutural dos sistemas Ni(100), Ag(111) e CdTe(110). O método mostrou-se eficaz para localizar o mínimo global, além de apresentar uma relação de escala entre o número de estruturas testadas e o número (N) de parâmetros investigados, muito favorável, isto é, proporcional a N^1.

Outros procedimentos correlatos têm sido adotados, tais como o *Random Sampling Algorithm*, desenvolvido por Kottcke e Heinz [60], e o *Combinatorial Simultaneous Optimization*, proposto por Blanco-Rey e Andres [61].

Outra tentativa de incluir uma metodologia de busca global aplicada a LEED foi a adotada por Döll e Van Hove [62] visando adotar o método do *algoritmo genético* [48, 63-66]. O algoritmo genético simula a evolução natural de organismos vivos usando o processo de seleção natural. Nesse método, qualquer estrutura da superfície é representada por um "cromossomo"; ou seja, as coordenadas atômicas da superfície são transformadas em uma cadeia binária. Começando com uma "população" composta por estruturas tentativas iniciais (cromossomos), novas gerações

são produzidas através da criação de novos cromossomos por cruzamento (mistura de alguns fragmentos de diferentes cromossomos selecionados ao acaso), por mutação (mudanças aleatórias nos *bits* de certa cadeia binária) e elitismo (sobrevivência dos melhores cromossomos). Esse método possui a vantagem de ter memória do que aconteceu no passado, bem como de aprender. O mínimo mais profundo encontrado não é esquecido, enquanto as "características boas" de estruturas passadas são guardadas em segmentos de cromossomos e recombinadas aleatoriamente na tentativa de produzir combinações ainda melhores. Esse algoritmo foi aplicado por Döll e Van Hove [62] ao mesmo sistema estudado por Rous utilizando o *Simulated Annealing* e mostrou-se mais eficiente do que o segundo. Algum esforço adicional tem sido recentemente incorporado para adaptar as características do algoritmo genético aos programas LEED. Viana e colaboradores [65] e Alvarenga [64, 66] usaram o método do Algoritmo Genético na determinação estrutural via LEED dos sistemas CdTe(110) e Ag(110)c(2x2)-Sb e encontrou uma relação de escala bastante razoável ($N^{1.4}$), quando comparada com a obtida com o Fast Simulating Annealing, mas com a vantagem de ter maior capacidade de explorar diferentes regiões do espaço de parâmetros. Observou-se também que a associação de um método de busca tipicamente local com o Algoritmo Genético tornou o processo de busca na análise LEED muito mais rápido.

Todos esses procedimentos numéricos usados para ajustar as curvas I(V)'s teóricas com as experimentais dependem de uma estrutura de referência, a partir da qual a busca é realizada variando-se os parâmetros dentro de certo raio de convergência que pode ser maior ou menor, dependendo do método e da complexidade do sistema. Isto na verdade constitui-se em uma séria limitação na determinação estrutural via LEED, principalmente para sistemas mais complexos, e pode tornar-se inviável quando o número de átomos por célula unitária for grande.

Com o intuito de contornar essa limitação, Viana e colaboradores [66], baseados na proposta de Glass e colaboradores [67] de usar algoritmos evolucionários – vínculos de comprimentos de ligação, operadores de simetria e recombinação de células unitárias – na determinação da estrutura cristalográfica de volume, implementaram um procedimento usando o algoritmo genético para o caso de determinação estrutural de superfícies via LEED. Com esse novo procedimento – inicialmente chamado pelos autores de *Fast Generic Algorithm* (FGA) e, posteriormente, de *Novel Genetic Algorithm search procedure for LEED surface structure determination* (NGA-LEED) [71] –, foi possível encontrar, de maneira bastante rápida e eficiente, a estrutura correta para os sistemas Au(110)(1x2) e Ag(111)(4x4)-O, sem o uso de uma estrutura

de referência, isto é, partindo de estruturas aleatórias. Esses resultados indicam que o novo algoritmo constitui um método promissor no estudo de estrutura atômica de superfícies, embora ainda necessite de ajustes e de ser mais bem investigado em sistemas mais complexos.

Outra abordagem para o processo de busca em LEED foi recentemente publicada por Zhao, Meza e Van Hove [68], e nela os autores buscaram adaptar o método de busca denominado de GPS (*Generalized Pattern Search*), tendo obtido resultados com um desempenho melhor que o conseguido com o algoritmo genético e com a manutenção de robustez.

Uma descrição mais detalhada das metodologias de busca que têm sido implementadas para a determinação estrutural via LEED pode ser encontrada em um artigo de revisão sobre o tema recentemente publicado [48].

7.3.6 A análise LEED

Com base no que foi apresentado até agora, pode-se afirmar que a determinação da estrutura atômica de superfícies, usando a técnica de difração de elétrons de baixa energia, consiste em três etapas: 1ª) a determinação experimental das curvas de difração (curvas I(V)'s); 2ª) cálculo das intensidades difratadas por modelos prováveis para a estrutura e levando-se em conta a ocorrência de espalhamento múltiplo; e 3ª) a utilização de um método de otimização que permita uma busca, no espaço de parâmetros estruturais, mais ampla possível. Ao conjunto dessas três etapas dá-se o nome de "análise LEED". O cálculo das intensidades difratadas tem sido tradicionalmente realizado por meio de pacotes de programas desenvolvidos por alguns grupos de pesquisa e disponibilizados para a comunidade científica, a qual tem se encarregado de testá-los em variados sistemas. Entre os vários programas desenvolvidos, destacam-se, por serem os mais utilizados, o SATLEED[*] e o LEEDFIT,[**] e cada um deles apresenta vantagens e desvantagens que deverão ser avaliadas de acordo com o sistema a ser estudado. Na figura 7.17, estão representadas num fluxograma as etapas necessárias a uma análise LEED.

[*] O código SATLEED está disponível em: http//www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove-files/leed/leedpack.html.

[**] Para requisição do código LEEDFIT, entrar em contato com o professor Wolfgang Moritz em Munique, Alemanha (wolfgang.moritz@lrz.uni-muenchen.de).

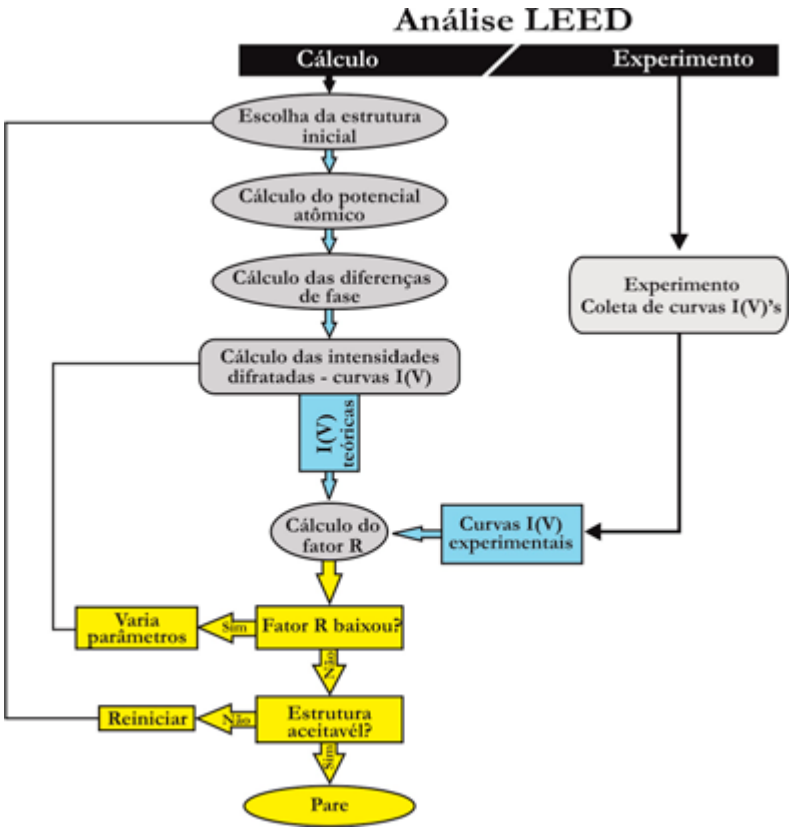


Figura 7.17 – Fluxograma representando as etapas em que uma análise LEED é realizada. A etapa relativa aos cálculos está dividida em duas cores: em azul escuro, o cálculo das intensidades difratadas usando espalhamento múltiplo; em amarelo, a rotina representando parte do processo de otimização. Elaborada pelo autor.

Para ilustrar a metodologia usada na determinação estrutural via LEED, apresentamos a seguir os resultados de um estudo realizado com uma das estruturas formadas quando se adsorve antimônio na superfície (111) de prata [69]. Em condições adequadas, a deposição de 0,33 monocamadas de Sb resulta na formação de uma fase estrutural cuja simetria, conforme revelada pelo padrão de difração, é hexagonal tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ quando comparada com a do padrão da superfície limpa (fig. 7.18). Nesse estudo, foram coletados nove feixes com índices de Miller inteiros e sete feixes fracionários, resultando em um total de dezesseis feixes. As intensidades de cada um desses feixes difratados foram coletadas em função da energia do feixe de elétrons incidente, gerando, assim, dezesseis curvas I(V)'s. Como a experiência foi realizada com o feixe de elétrons incidindo perpendicularmente à superfície,

alguns dos feixes difratados são simetricamente equivalentes. Após a identificação dos feixes simétricos, foram feitas as médias desses conjuntos de feixes simétricos, de maneira que, dos dezesseis feixes coletados, restaram somente cinco feixes simetricamente não equivalentes, ou seja, cinco curvas I(V)'s como dados experimentais.

O cálculo das intensidades dos feixes difratados foi realizado considerando-se como pontos de partida seis diferentes sítios possíveis para os átomos de Sb sobre as superfícies (111): *on-top*, *bridge*, *fcc hollow*, *hcp hollow*, *fcc-substitutional* e *hcp-substitutional*.

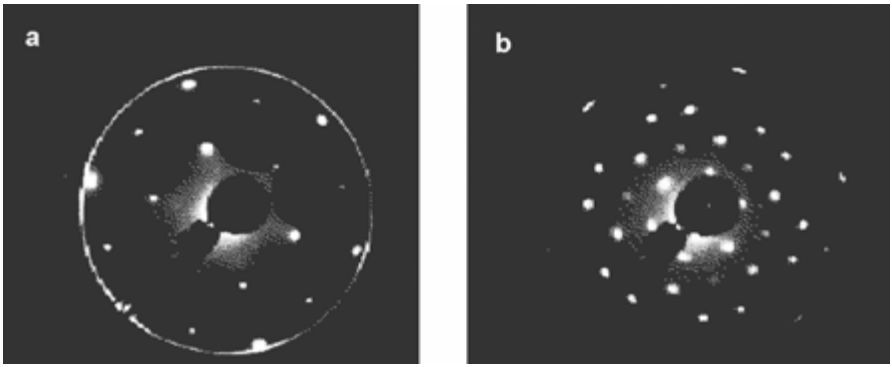


Figura 7.18 – Padrão de difração da superfície Ag(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°-Sb. (a) Ep = 65 eV; (b) Ep = 229 eV. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society.

As quatro primeiras localizações para os átomos de Sb resultam na formação de uma monocamada de Sb sobre a superfície, enquanto as duas últimas localizações correspondem à formação de uma liga ordenada na superfície, mas o último deles (substitucional-hcp) inclui uma "falha de empilhamento", ou seja, átomos de Ag da última camada passam a ocupar sítios hcp em vez dos sítios fcc originalmente ocupados no cristal (substrato). Primeiramente, os cálculos foram feitos para cada modelo, mas com distâncias entre os planos de átomos de Ag fixados no valor correspondente ao do cristal de prata (d_{ij} = 2.359 Å). Posteriormente, os cálculos foram repetidos, mas permitindo que as distâncias interplanares fossem otimizadas. Na tabela 7.2, com os valores do fator R_p obtidos para ambos os cálculos realizados, podemos observar que os modelos nos quais as distâncias entre os planos dos átomos de prata não foram otimizadas apresentaram altos valores do fator *R* (coluna "Inicial R_p" da tab. 7.2), quase todos da mesma magnitude, não permitindo, assim, uma decisão entre quais modelos seriam mais prováveis. Por outro lado, ao se realizar uma otimização desses parâmetros (coluna "Final R_p" da tab. 7.2), nota-se claramente uma preferência pelos modelos substitucional-hcp (R_p = 0.45) e sobrecamada-hcp (R_p = 0.58).

Esses dois modelos mais prováveis foram submetidos a um refinamento, no qual, além das três primeiras distâncias intercamadas (d_{12}, d_{23} e d_{34}), foram também permitidos, durante o processo de otimização, deslocamentos relativos, perpendiculares à superfície, entre os átomos da primeira e da terceira camada atômica (respectivamente, $\Delta^1_\perp$ e $\Delta^3_\perp$) e deslocamentos paralelos à superfície dos átomos da segunda camada ($\Delta_\parallel$). Também foram permitidas variações da temperatura de Debye e da parte real do potencial óptico (V_0). Após a otimização de todos esses parâmetros, o modelo sobrecamada-hcp não apresentou redução significativa no valor do fator R_p, mas, para o modelo substitucional-hcp com falha de empilhamento, o fator R_p baixou de 0.45 para 0.34. Essa redução do fator R_p indica que esse modelo é realmente o mais provável para descrever a estrutura examinada, sendo, portanto, o melhor modelo obtido nessa análise. Na tabela 7.3, são apresentados os valores das variações (deslocamentos) dos parâmetros obtidos nesse processo de otimização.

Tabela 7.2 – Valores do fator R_p para os seis modelos investigados para a superfície Ag(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30º-Sb antes (Inicial) e depois (Final) de otimização das distâncias interplanares, sendo estes últimos os valores mostrados na tabela.

Modelos investigados	Fator R		Distâncias interplanares		
	R_P Inicial	R_P Final	d_{12} (Å)	d_{23} (Å)	d_{34} (Å)
Substitucional-hcp	0.66	0.45	2.502	2.347	2.443
Substitucional-fcc	0.70	0.65	2.408	2.309	2.383
Sobrecamada-hcp	0.76	0.58	2.455	2.344	2.347
Sobrecamada-fcc	0.67	0.66	2.376	2.400	2.336
Sobrecamada-top	0.69	0.59	2.454	2.415	2.365
Sobrecamada-bridge	0.81	0.78	2.359	2.359	2.359

Tabela 7.3 – Valores das variações dos parâmetros estruturais relativos aos valores do cristal de Ag. Para definições, veja o texto.

Deslocamentos relativos	
$\Delta^1_\perp$ (Å)	0,07±0,04
$\Delta^3_\perp$ (Å)	0,05±0,05
d_{12} (Å)	2,46±0,03
d_2	2,34±0,04
d_{34} (Å)	2,42±0,07
$\Delta_\parallel$ (Å)	0,00±0,07
R_P	0,34±0,04

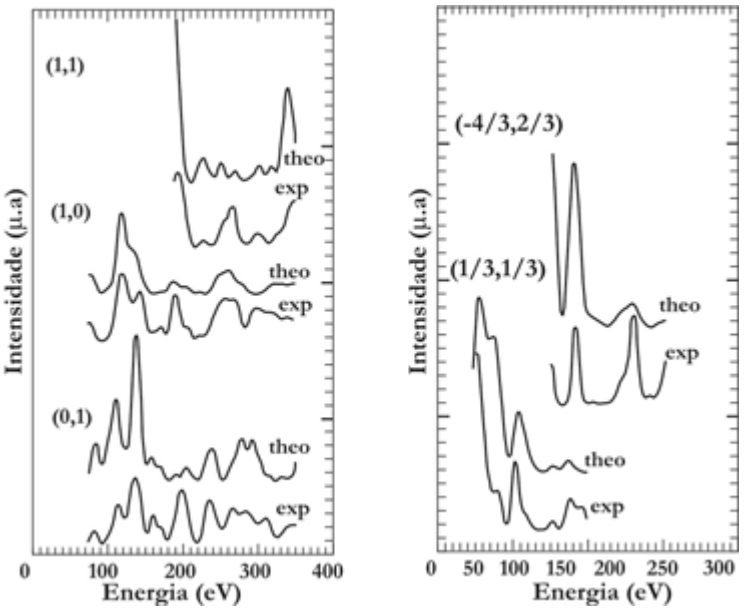


Figura 7.19 – Comparação entre as curvas I(V)'s teóricas e experimentais para o melhor modelo encontrado para o sistema Ag(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°-Sb. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society.

Nas figuras 7.19 e 7.20, são mostradas as curvas I(V)'s teóricas e experimentais e a estrutura correspondente ao modelo que apresentou o menor fator R_p, isto é, o modelo substitucional-hcp com falha de empilhamento.

Os resultados obtidos para esse sistema comprovam a sensibilidade da técnica LEED em detectar pequenas variações (da ordem de 0,05 Å) nas posições atômicas na superfície do cristal.

De fato, embora a técnica LEED requeira um procedimento de simulação em que um processo de otimização de modelos prováveis para a estrutura tem de ser realizado, ela é a técnica que tem sido usada para a determinação estrutural da maioria das superfícies já estudadas [70]. Atualmente pode-se determinar a estrutura de uma superfície limpa, ou com um filme ultrafino depositado sobre ela, muito mais facilmente do que se poderia há uma ou duas décadas. Entretanto, existe um número grande de sistemas muito complexos e que envolvem tanto baixa dimensionalidade (escala nanométrica) quanto um grande número de átomos por célula unitária.

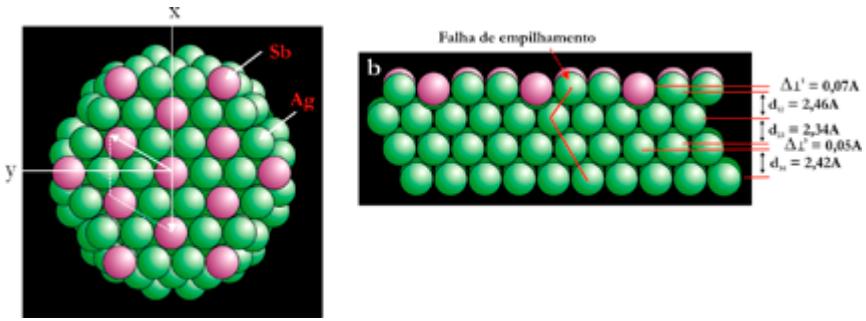


Figura 7.20 – Representação da estrutura final encontrada para o sistema Ag(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30^0-Sb: (a) visão frontal; (b) visão lateral mostrando os deslocamentos relativos dos átomos e a falha de empilhamento. Extraída e modificada, com a permissão de Soares *et al.*, 2000. Copyright © 2000 by American Physical Society.

A determinação estrutural desses sistemas via LEED requer o desenvolvimento de novos procedimentos experimentais e teóricos. Por exemplo, o estudo de sistemas de muito baixa dimensionalidade aguarda o desenvolvimento de técnicas experimentais que permitam a coleta de curvas I(V)'s de nanopartículas. Já os sistemas com grande número de átomos por célula unitária requerem procedimentos de otimização que permitam a solução do problema em tempo (computacional) viável. Por outro lado, não se deve esquecer que o uso conjunto de LEED e de outras técnicas, que também fornecem informações sobre a estrutura atômica de superfícies, como, por exemplo, microscopia de tunelamento (STM) e difração de raios X (XRD), pode facilitar significativamente a determinação da estrutura atômica de uma determinada superfície.

Referências

[1] DE CASTILHO, C. M. C. *et al.* Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 27, n. 4, p. 527-543, 2005.

[2] KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

[3] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.

[4] PRUTTON, M. *Introduction to surface physics*. Virgínia: Clarendon, 1998. (Oxford Science Publications).

[5] UNERTL, W. N. Surface crystallography. *In*: UNERTL, W. L. (ed.). *Handbook of surface science*: physical structure. Amsterdã: Elsevier, 1996. p. 3-49.

[6] ZANGWILL, A. *Physics at surfaces*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1988.

[7] KIEJNA, A.; WOJCIECHOWSKI, K. F. *Metal surface electron physics*. Oxford: Pergamon, 1996.

[8] WOOD, E. A. Vocabulary of surface crystallography. *Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 4, p. 1.306-1.312, abr. 1964.
[9] SOMORJAI, G. A. Introduction to surface chemistry and catalysis. New York, John Wiley & Sons, 1994.
[10] GAMBARDELLA, P. *et al.* Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, v. 416, p. 301-304, mar. 2002.
[11] KUHNKE, K.; KERN, K. Vicinal metal surfaces as nanotemplates for the growth of low-dimensional structures. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 15, p. S3.311-S3.335, 14 nov. 2003.
[12] MUGARZA, A.; ORTEGA, J. E. Electronic states at vicinal surfaces. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 15, p. S3.281-S3.310, 2003.
[13] LANG, B.; JOYNER, R. W.; SOMORJAI, G. A. Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum. *Surface Science*, v. 30, p. 440-453, 1972.
[14] KIBEL, M. H. Electron microscope techniques for surface characterization. *In*: O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. (ed.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim: Springer, 1992. p. 79-96.
[15] WATTS, J. F. X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum*, v. 45, n. 6-7, p. 653-671, 1994.
[16] STEINRUCK, H. P. Angle-resolved UV-photoelectro spectroscopy. *Vacuum*, v. 45, n. 6-7, p. 715-731, 1994.
[17] REINERT, F.; HUFNER, S. Photoemission spectroscopy – from early days to recent applications. *New Journal of Physics*, v. 7, n. 1, p. 1-34, 2005.
[18] KLEIN, K. L. *et al.* Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers. *Journal of Applied Physics*, v. 103, p. 61.301-1-61.301-26, 2008.
[19] LINSMEIER, C. Auger electron spectroscopy. *Vacuum*, v. 45, n. 6-7, p. 673-690, 1994.
[20] BROWNING, R. Auger spectroscopy and scanning auger microscopy. *In*: O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. (ed.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim: Springer, 1992. p. 149-164.
[21] SEXTON, B. A. Scanning tunneling microscopy. *In*: O'CONNOR, D. J., SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. (ed.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim: Springer, 1992. p. 221-244.
[22] WILSON, I. H. Scanning tunneling microscopy. *Vacuum*, v. 45, n. 6-7, p. 805-817, 1994.
[23] CHEN, C. J. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2008.
[24] O'CONNOR, D. J. Low energy ion scattering. *In*: O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. (ed.). *Surface analysis methods in materials science*. Berlim: Springer, 1992. p. 245-262.
[25] WATSON, P. R. Critical compilation of surface structures determined by ion scattering methods. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 19, n. 1, p. 85-111, 1990.
[26] SORTICA, M. A. *et al.* Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *Journal of Applied Pphysics*, v. 106, p. 114.320-114.320-7, 2009.

[27] ENGEL, T.; RIEDER, K. H. Structural studies of surfaces with atomic and molecular beam diffraction. *In*: HEINZ, K. *et al. Structural studies of surfaces*. Berlim: Springer-Verlag, 1982. p. 55-70. (Springer Tracts in Modern Physics, v. 91).
[28] HULPKE, E.; BENEDEK, G. (ed.). *Helium atom scattering from surfaces*. Berlim: Springer-Verlag, 1992. (Springer Series in Surface Sciences).
[29] CONRAD, E. H. Diffraction methods. *In*: UNERTL, W. N. (ed.). *Physical structure*. Amsterdã: Elsevier, 1996. p. 271-360. (Handbook of Surface Science, v. 1).
[30] BIRKHOLZ, M. *Thin film analysis by X-ray scattering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
[31] FADLEY, C. S. X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime: fundamental considerations and future possibilities. *Nuclear Instruments Methods in Physics Research A.*, v. 547, p. 21-41, 2005.
[32] FADLEY, C. S. X-ray photoelectron spectroscopy: progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 178-179, p. 2-32, 2010.
[33] PRICE, G. L. Reflection high energy electron diffraction. *In*: O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. (ed.). *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Berlim: Springer, 1992. p. 263-274.
[34] VAN HOVE, M. A.; WEINBERG, W. H.; CHAN, C. M. *Low energy electron diffraction*: experiment, theory and surface structure determination. Berlim: Springer Verlag, 1986. (Springer Series in Surface Sciences, v. 6).
[35] PENDRY, J. B. *Low energy electron diffraction*. Londres: Academic Press, 1974.
[36] CLARKE, L. J. *Surface crystallography*: an introduction to low energy electron diffraction. Chichester: Nova York, c1985.
[37] VAN HOVE, M. A.; TONG, S. Y. *Surface Crystallography crystallography by LEED*. Berlim: Springer, 1979. (Springer Series in Chemical Physics, v. 2).
[38] PATTERSON, A. L. A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review*, v. 46, n. 5, p. 372-376, 1934.
[39] DE CARVALHO, V. E. *et al.* A computer controlled low energy electron diffractometer for surface crystallography. *Vacuum*, v. 34, n. 10-11, p. 893-897, 1984.
[40] HEINZ, K.; MULLER, K. LEED intensities – experimental progress and new possibilities of surface structure determination. *In*: HEINZ, K.; MÜLLER, K.; ENGEL, T.; RIEDER, K.-H. *Structural studies of surfaces*. Berlim: Springer-Verlag, 1982. p. 1-32. (Springer Tracts in Modern Physics, v. 91).
[41] CLEMENTI, E.; ROETTI, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions: basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, Z ≥54, 1974. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 14, n. 3-4, p. 177-478, 1974.
[42] SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, v. 81, p. 385-390, 1951.
[43] MATTHEIS, L. F.; WOOD, J. H.; SWITENDICK, A. C. Energy bands of solids. *In*: ALDER, B.; FERNBACH, S.; ROTEMBERG, M. (ed.). *Methods in computational physics*: advances in research and applications. Nova York: Academic Press, 1968. v. 8.

[44] SLATER, J. C. *The self-consistent field for molecules and solids*. Nova York: MacGraw-Hill, 1974. (Pure and Applied Physics, v. 4).
[45] MACLAREN, M. *et al.* Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations I. Zero temperature formalism. *Computational Physics Communications*, v. 66, p. 383-391, 1991.
[46] MACLAREN, J. M. *et al.* Layer Korringa-Kohn-Rostoker technique for surface and interface electronic properties. *Physical Review B.*, v. 40, n. 18, p. 12.164-12.175, 1989.
[47] PENDRY, J. B. Reliability factors for LEED calculations. *Journal of Physics C.*, v. 13, p. 937-944, 1980.
[48] SOARES, E. A.; DE CASTILHO, C. M. C.; DE CARVALHO, V. E. Advances on surface structure determination by LEED (Topical Review). *Journal of Physics*: *Condensed Matter*, v. 23, p. 303.001, 2011.
[49] POWELL, P. G.; DE CARVALHO, V. E. Unconstrained optimization in surface crystallography by LEED: preliminary results of its application to CdTe (110). *Surface Science*, v. 187, n. 1, p. 175-193, 1987.
[50] ROUS, P. J. *et al.* Tensor LEED: a technique for high-speed surface-structure determination. *Physical Review Letters*, v. 57, n. 23, p. 2.951-2.955, 1986.
[51] VAN HOVE, M. A. *et al.* Automated determination of complex surface structures by LEED. *Surface Science Reports*, v. 19, n. 3-6, p. 191-229, 1993.
[52] PENDRY, J. B.; HEINZ, K. Direct methods in surface crystallography. *Surface Science*, v. 230, n. 1-3, p. 137-149, 1990.
[53] KLEINLE, G. *et al.* A novel procedure for fast surface structural analysis based on LEED intensity data. *Surface Science*, v. 219, n. 3, p. L637-L645, 1989.
[54] KLEINLE, G.; MORITZ, W.; ERTL, G. An efficient method for LEED crystallography. *Surface Science*, v. 238, n. 1-2, p. 119-131, 1990.
[55] PRESS, W. H. *et al. Numerical Recipes in Fortran 90*, 2. ed. Nova York: Cambridge University Press, 1997. v. 2.
[56] ROUS, P. J. A global approach to the search problem in surface crystallography by low-energy electron diffraction. *Surface Science*, v. 296, n. 3, p. 358-373, 1993.
[57] NASCIMENTO, V. B. *et al.* The fast simulated annealing algorithm applied to the search problem in LEED. *Surface Science*, v. 487, p. 15-27, 2001.
[58] NASCIMENTO, V. B. *et al.* The simulated annealing global search algorithm applied to the crystallography of surfaces by LEED. *Surface Review and Letters*, v. 6, n. 5, p. 651-661, 1999.
[59] CORREIA, E. R. *et al.* The generalized simulated annealing algorithm in the low energy electron diffraction search problem. *Journal of Physics*: *Condensed Matter*, v. 17, p. 1-16, 2005.
[60] KOTTCKE, M.; HEINZ, K. A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis. *Surface Science*, v. 376, n. 1-3, p. 352-366, 1997.
[61] BLANCO-REY, M. *et al.* A Fortran 90 low energy electron diffraction program (LEED90 v 1.1). *Computer Physics Communications*, v. 161, p. 151-165, 2004.

[62] DOLL, R.; VAN HOVE, M. A. Global optimization in LEED structure determination using genetic algorithms. *Surface Science*, v. 355, n. 1-3, p. L393-L398, 1996.
[63] GOLDBERG, D. E. Genetic algorithms in search optimization and machine learning. Boston: Addisson Wesley, 1996.
[64] ALVARENGA, M. L. V. *Busca global em LEED usando algoritmo genético*. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
[65] VIANA, M. L. *et al.* Scaling behavior of genetic algorithms applied to surface structural determination by LEED. *Surface Science*, v. 602, n. 20, p. 3.395-3.402, 2008.
[66] ALVARENGA, M. L. V. *Estudo e aplicação de algoritmos genéticos em análise estrutural de superfícies sólidas via difração de elétrons*. 2009. 110 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
[67] GLASS, C. W; ORGANOV, A. R.; HANSEN, N. USPEX – Evolutionary crystal structure prediction. *Computational Physics Communications*, v. 175, n. 11-12, p. 713-720, 2006.
[68] ZHAO, Z.; MEZA, J. C.; VAN HOVE, M. A. Using pattern search methods for surface structure determination of nanomaterials. *Journal of Physics*: *Condensed Matter*, v. 18, n. 39, p. 8.693, 2006.
[69] SOARES, E. A. *et al.* Structure determination of Ag(111) (3 √ ×3 √ 3) R30°–Sb by low--energy electron diffraction. *Physical Review B.*, v. 61, n. 20, p. 13.983-13.987, 2000.
[70] NIST Surface Structure Database, 2001. Disponível em: http:/electron.lbl.gov/ssd/sd.html.
[71] VIANA, M. L. *et al.* Novel genetic algorithm search procedure for LEED surface structure determination. *Journal of Physics*: *Condensed Matter*, v. 26, n. 22, s.p., 2014.

8

MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA APLICADA AO ESTUDO DE MATERIAIS

Renata Antoun Simão
Monica Luiz Vicente Julio da Silva

8.1 Introdução

As técnicas denominadas microscopias de ponta de prova (*Scanning probe microscopy* – SPM) são técnicas superficiais para análise de materiais que se baseiam na ideia de que a imagem de uma amostra pode ser gerada com alta resolução quando uma sonda extremamente fina realiza a varredura da sua superfície em análise. Durante o movimento, ocorre algum tipo de interação de curto alcance entre os átomos da sonda e os átomos presentes na amostra e que deve permanecer constante (fig. 8.1).

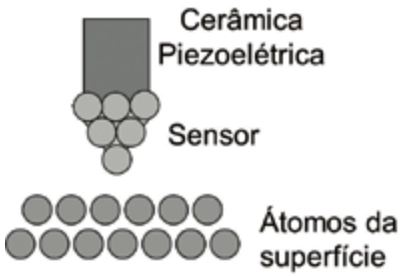


Figura 8.1 – Princípio básico do SPM. Uma sonda extremamente fina é varrida na superfície de uma amostra. Caso essa sonda seja composta de apenas um átomo em sua extremidade, a interação sonda-amostra será uma interação entre poucos átomos. Elaborada pelo autor.

Cerâmicas piezoelétricas são acopladas à ponta de prova que realiza a varredura nas direções paralela e normal à superfície da amostra. A interação entre a sonda e a amostra pode ser constantemente monitorada por um circuito de realimentação que mede a posição relativa entre a sonda e a superfície nominal da amostra e a compara com um valor preestabelecido. O circuito reajusta a posição a fim de mantê-la constante.

Assim, podemos dizer que um microscópio de ponta de prova é composto por:

- um sensor capaz de medir uma grandeza física de interesse;
- um sistema de movimentação extremamente preciso que viabilize o deslocamento da sonda, tanto paralela quanto verticalmente em relação à superfície da amostra, sendo composto por cerâmicas piezoelétricas que garantem a reprodutibilidade dos deslocamentos que alcançam a ordem de grandeza de distâncias interatômicas;
- um mecanismo que converta a resposta do sensor em um sinal eletrônico mensurável;
- um circuito que mantenha esse sinal eletrônico, que é a grandeza física, constante;
- uma superfície com características mensuráveis;
- um computador para controlar todo o sistema, obter imagens e processá-las.

A família dos microscópios de ponta de prova tem vários membros, classificados de acordo com o tipo de interação entre a sonda e a amostra. O precursor é o microscópio de tunelamento de varredura (*Scanning tunneling mycroscopy* – STM), que foi concebido por Binnig e Roher em 1982 e construído por eles nos laboratórios da IBM [1]. O STM possibilitou a observação, com resolução atômica e em espaço real, de átomos na superfície de materiais condutores de eletricidade, fato que era inédito na história da humanidade.

Em um STM, a corrente de tunelamento que circula entre a sonda e a amostra condutora de eletricidade é a grandeza física monitorada. Essa técnica rapidamente ganhou credibilidade, pois permitiu a visualização detalhada da estrutura atômica da superfície do silício Si(111) reconstruído 7 x 7 [2]. Essa descoberta foi fundamental para o desenvolvimento da microeletrônica. A inovação estimulou o pensamento dos cientistas que atuavam na área biológica naquela época, o que culminou na visualização da forma e da estrutura do DNA através do STM [3]. O impacto da descoberta foi tão grande que, em 1985, os inventores foram contemplados com o Prêmio Nobel.

Em 1985, os pesquisadores perceberam que o campo elétrico gerado entre a ponta e a amostra poderia ser suficiente para manipular átomos da camada superficial de amostras. Fazia-se então realidade a premonição de Richard Feymann de que máquinas poderiam ser projetadas e construídas para realizar trabalhos com deslocamento da ordem de grandeza de dimensões atômicas [3]. Entretanto, o STM limitava análises a materiais condutores de eletricidade.

O microscópio de força atômica (*Atomic force microscope* – AFM) foi inventado em 1986 [4], mas ganhou campo de aplicação extremamente rápido, já que, nesse caso, a interação entre a ponta e a amostra é a força entre átomos. Essa força existe em amostras condutoras, semicondutoras e não condutoras.

8.2 Microscopia de força atômica (AFM) – princípios básicos

Um microscópio de força atômica (*Atomic force microscope* – AFM), também conhecido como microscópio de varredura de força (Scanning force microscope – SFM), é composto por uma ponta de prova ou ponteira que interage com uma determinada força oriunda dos átomos da amostra. Essa ponta de prova é montada em uma haste (*cantilever*) que apresenta propriedades específicas. A haste a ser utilizada em uma análise deve ser escolhida de acordo com o tipo de amostra e com o meio em que a varredura será realizada. O modo de operação da máquina também deve ser considerado. Forças entre a amostra e a extremidade da ponteira defletem a haste. A forma geométrica da haste e o material que a compõe determinam a sensibilidade desse dispositivo do AFM. A deflexão da haste, que apresenta uma determinada constante de mola, geralmente ocorre em regime elástico. A força de interação ponteira-amostra é convertida em deslocamento, comportamento que obedece à Lei de Hooke.

Uma representação esquemática de um AFM está apresentada na figura 8.2. Um AFM é basicamente composto por:

- um sensor composto por uma haste que contém em sua extremidade uma ponta extremamente fina;
- cerâmicas piezoelétricas que realizam movimentos relativos entre a ponta e a amostra;
- um sistema óptico para medir com precisão a deflexão da haste: um *laser* incide sobre a haste e o ângulo de reflexão da luz do *laser* é registrado. O *laser* é defletido através de um espelho em direção a um fotodiodo sensível a deslocamentos (fotodetector);
- um circuito eletrônico de realimentação que mantém a deflexão da haste constante durante a varredura, acarretando movimento de resposta/ajuste da cerâmica piezoelétrica concomitantemente aos deslocamentos da haste; e
- computador de controle.

Neste capítulo, descreveremos os componentes essenciais de um AFM e alguns dos diferentes modos de operação atualmente disponíveis nas máquinas comerciais, além das vantagens e limitações de cada um.

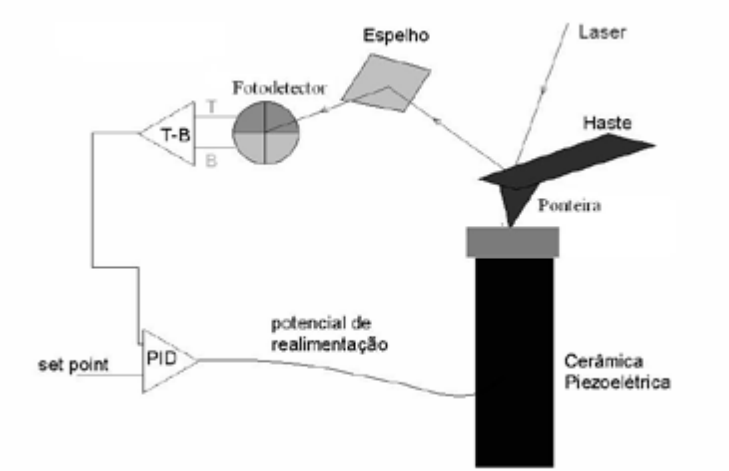


Figura 8.2 – Representação esquemática de um microscópio de força atômica (AFM). A cerâmica piezoelétrica está localizada sob a amostra. A haste pode ser movimentada pela cerâmica. Elaborada pelo autor.

8.2.1 Hastes

A maioria das hastes disponíveis no mercado é fabricada com monocristais (*waffers*) de silício. A sintetização desses *waffers* utiliza a tecnologia desenvolvida em litografia para a indústria microeletrônica. Há uma diversidade de hastes disponível no mercado, desde aquelas que apresentam constantes de mola k extremamente baixas (valores inferiores a 0,01 N/m) até as mais rígidas, com valores de k superiores a 40 N/m.

É possível analisar amostras no AFM utilizando-se várias condições de operação. As hastes apresentam vastas propriedades químicas e mecânicas e ponteiras de geometrias variadas. Então, quando se trata do uso do AFM para caracterizar um material, um dos procedimentos iniciais é fazer a seleção de um conjunto haste-ponta de prova compatível com a amostra. Por exemplo, utilizando-se ponteiras extremamente finas, é possível obter imagens com alta resolução. Pontas de diamante podem ser usadas na varredura de amostras extremamente duras obtendo-se propriedades mecânicas confiáveis.

A condutividade elétrica e a suscetibilidade magnética de uma ponta de prova podem ser alteradas pelo recobrimento dessas regiões com finíssimas camadas de platina, ouro, cobalto, entre outros materiais magnéticos. Algumas pontas de

prova são funcionalizadas por fabricantes quando é necessário que o componente apresente alguma especificidade química. O procedimento consiste na fixação de moléculas nessa região.

Há dois tipos principais de hastes no mercado: triangulares (ou em forma de V) e retangulares (ou em forma de I). Quando são submetidas a movimentos de torção, as hastes triangulares mostram maior estabilidade e, por isso, são as mais utilizadas para medidas no modo de contato e/ou para a obtenção de informações sobre coeficiente de atrito. Imagens de algumas hastes usadas em AFM são apresentadas na figura 8.3. A geometria da ponta de prova geralmente pode ser medida por meio de imagens obtidas por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura. Uma imagem típica de uma ponta de prova de AFM com comprimento de 15 μm e base com diâmetro de 12 μm é mostrada na figura 8.3. A razão de aspecto dessa haste (relação entre comprimento e diâmetro da base) é de 1,25 μm.

Outro parâmetro físico importante para a determinação da haste mais adequada para a realização de uma análise de superfície é a frequência de ressonância f da haste. As hastes que apresentam baixas frequências de ressonância devem ser usadas na varredura de materiais no estado líquido ou com o AFM operando no modo contato; as que apresentam alta, ou seja, superiores a 100 kHz, são usadas em modos de operação em que há vibração da ponta nas proximidades de amostras de materiais dúcteis e que permitem um aumento da taxa de varredura e da qualidade das imagens. As imagens com alto padrão são geradas porque a resposta das hastes às oscilações características dos materiais analisados é tênue e não gera interferências nos resultados obtidos.

As hastes de óxido de silício, de nitreto de silício ou de silício puro podem apresentar valores das frequências de ressonância f variados: entre 10 e 200 kHz. As dimensões desses componentes são da ordem de 100 μm de comprimento, 10 μm de largura e 1 μm de espessura, similares às apresentadas na figura 8.3(b); apresentam constante de mola k aproximadamente igual a 1 N/m.

A constante de mola da haste k pode ser obtida pela medida das dimensões desse componente; para hastes retangulares e em deflexão vertical, ela é dada pela equação (8.1) [5].

$$k = (E/4)\ wt^3/l^3\ , \tag{8.1}$$

onde E é o módulo de Young do material com o qual a haste foi fabricada; w, l e t são, respectivamente, a largura, o comprimento e a espessura da haste.

Figura 8.3 – Algumas hastes usadas em AFM como observadas por microscopia óptica. Os pontos pretos na extremidade da haste são as pontas de prova: (a) haste triangular com $k = 0{,}35$ N/m, $f = 40$ kHz e ponta de base quadrada; (b) haste retangular com $k = 5$ N/m, $f = 160$ kHz e ponta de base piramidal; (c) visão lateral da ponta de prova de base piramidal mostrada em (b): o diâmetro é menor que 5 nm no ápice.

A espessura da haste t pode ser determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou pela medida da frequência de ressonância da haste, f, através da equação (8.2):

$$t = 2\frac{\sqrt{12}\pi}{(1{,}875)^2}\sqrt{\frac{\rho}{E}}fl^2\,. \tag{8.2}$$

A imagem de uma ponta de prova de AFM, obtida por microscopia eletrônica de varredura, é apresentada na figura 8.4. A razão de aspecto da ponta é de 1,25 μm e o ângulo de abertura é de 22°.

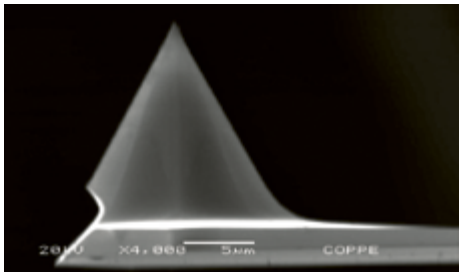


Figura 8.4 – Imagem de uma ponta de prova de AFM obtida por MEV. Elaborada pelo autor.

8.2.2 Cerâmicas piezoelétricas

As cerâmicas piezoelétricas (piezos) são materiais intrinsecamente transdutores: dissipam a energia recebida por um estímulo elétrico (sinal elétrico), deformando-se mecanicamente e vice-versa. Elas se expandem ou contraem quando um sinal de tensão elétrica é aplicado entre terminais colocados em suas extremidades. O acoplamento das cerâmicas piezoelétricas na construção do SPM é importantíssimo porque permite que sistemas mecânicos realizem movimentos tridimensionais com alta precisão, rapidez e reprodutibilidade. Os materiais naturais que apresentam essa propriedade são o quartzo, o sal de Rochelle e a turmalina. Dentre os materiais sintetizados pelo homem, os de melhor desempenho são os titanatos de bário e o titanato zirconato de chumbo (PZT).

A estrutura cristalina de uma cerâmica PZT está apresentada na figura 8.5. A célula unitária originalmente cúbica sofre uma transformação alotrópica quando exposta a temperaturas superiores à temperatura de Curie, formando uma célula tetragonal. Nessa transição, o átomo que ocupa a posição central da célula unitária a baixas temperaturas muda de posição, fazendo com que a célula apresente um momento de dipolo elétrico não nulo. O átomo central pode ser de Ti ou de Zr.

Grupos de células unitárias que apresentam dipolos com orientação paralela são chamados de domínio de Weiss. Uma cerâmica PZT apresenta polarização zero, pois os domínios de Weiss estão orientados de forma aleatória. A polarização da cerâmica é feita pela aplicação de uma voltagem superior a dois mil Volts para cada milímetro de espessura, quando o material está aquecido acima da temperatura de Curie. Mantendo-se a polarização da cerâmica durante seu resfriamento, o alinhamento dos domínios de Weiss é induzido. Quando o campo elétrico é retirado, os domínios não permanecem perfeitamente alinhados devido à ação da energia térmica, induzindo certo grau de desordem. Então, a cerâmica pode se estender sempre que uma voltagem é aplicada na direção de polarização mediante a movimentação dos dipolos elétricos alinhando-se ao campo elétrico. O alongamento da cerâmica é proporcional à voltagem aplicada. Por esse motivo, a cerâmica piezoelétrica é utilizada com êxito em SPM atuando como mecanismo de movimentação.

Para a realização de grandes varreduras com precisão e reprodutibilidade, as cerâmicas são empilhadas e encapsuladas. A deformação total é medida e controlada por sensores capacitivos. Esse procedimento é denominado operação em circuito fechado. Problemas como *creep* e histerese dos piezos podem ocorrer, mas não serão discutidos neste texto.

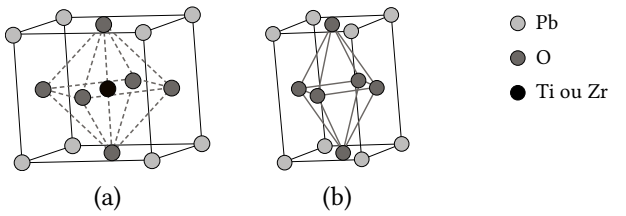


Figura 8.5 – Representação esquemática do titanato zirconato de chumbo. Esta vista da célula unitária do PZT mostra que ela é composta por átomos de chumbo localizados nos vértices da célula, átomos de oxigênio localizados no centro das faces e um átomo de Ti ou de Zr localizado no centro da célula unitária. A altas temperaturas, a estrutura é cúbica, conforme mostrado em (a), e o átomo de Ti ou o átomo de Zr está no centro de um octaedro definido pelos átomos de oxigênio a baixas temperaturas. O átomo central é deslocado na direção de alongamento da célula, o que pode ser observado comparando-se a posição do átomo em (a) com a sua localização em (b). Elaborada pelo autor.

8.2.3 Fotodetector

O fotodetector é o coração do microscópio de força atômica, pois a medição e o controle da força de interação entre a ponta de prova e a amostra ocorrem através dele. Quando é defletido na haste, o *laser*, subsequentemente, atinge o fotodetector que é sensível à posição – esse componente tem quatro diferentes quadrantes (fig. 8.6(a)). As letras indicam a direção e o sentido de torção da haste, além da medida da deflexão lateral do *laser*, e a simbologia indica a localização em quadrantes. A referência para a nomenclatura dos quadrantes foi o idioma inglês. Portanto, T, B, R e L, significam, respectivamente, *top*, *bottom*, *right* e *left*.

Quando a haste é defletida para cima por forças repulsivas, o *laser* atinge o fotodetector em uma posição localizada acima da que fora ajustada, conforme mostrado na figura 8.6(b). Nessa situação, a soma do sinal nos dois quadrantes superiores será menor que a soma do sinal nos dois quadrantes inferiores, T e B, e essa diferença será proporcional ao seno do ângulo de deflexão e à distância entre a haste e o fotodetector. Qualquer força de deflexão da haste é medida pela diferença dos sinais (T-B).

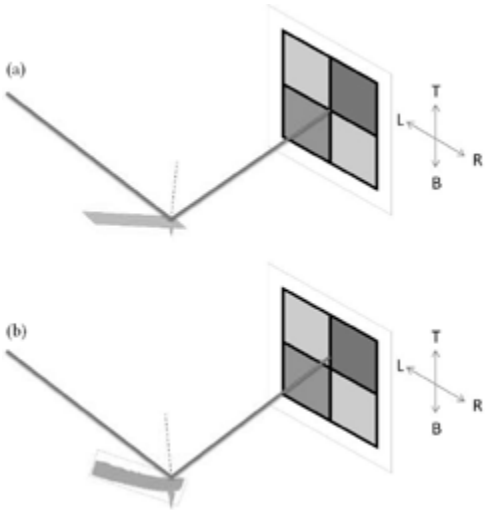


Figura 8.6 – Representação esquemática de um sistema de detecção de força por deflexão de um feixe de *laser* incidindo sobre a haste: (a) ajuste inicial do *laser* para (T-B) = 0 e (L-R) = 0 quando a força sobre a ponteira é zero e a haste não está defletida; (b) deflexão do *laser* quando as forças na haste são atrativas. Elaborada pelo autor.

Na figura 8.7, é mostrada a representação esquemática de um sistema de detecção de força por deflexão de um feixe de *laser* incidindo sobre a haste.

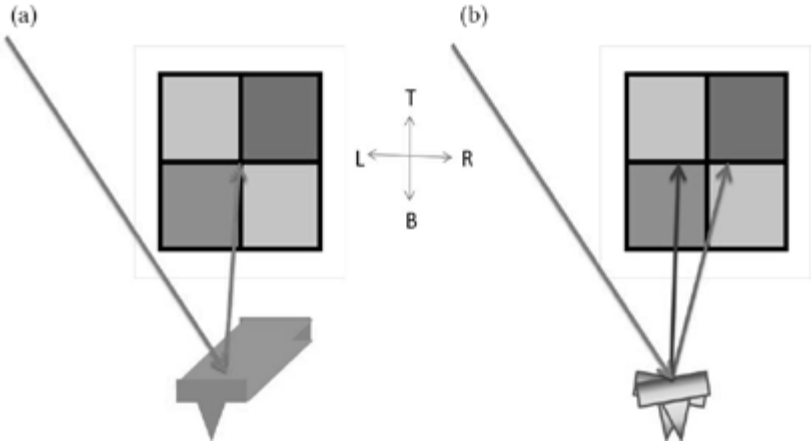


Figura 8.7 – (a) Ajuste inicial do *laser* para (T-B) = 0 e (L-R) = 0 quando a força aplicada sobre a ponteira é zero e a haste não está defletida; (b) deflexão do *laser* por forças laterais. O comprimento da haste não está apresentado por simplificação. Quando a haste é torcida lateralmente, o *laser* atinge o sensor em uma posição tal que (L-R) é diferente de zero. Elaborada pelo autor.

8.2.4 Controle proporcional, integral e derivativo – PID

O controlador PID (proporcional, integral e derivativo, respectivamente) opera controlando o valor de uma determinada grandeza física. O controle é realizado por comparação: um valor de referência (pré-determinado) é fixado e comparado ao valor da grandeza em questão durante certo intervalo de tempo. Um sistema de realimentação bem ajustado minimiza essa diferença, que é representada pela função erro $e(t)$; o circuito de realimentação gera uma função resposta $f(t)$ proporcional a uma função erro $e(t)$, à integral dessa função e à derivada dela. Nesse exemplo do esquema de um circuito de controle PID utilizado em um AFM (fig. 8.8), a grandeza física que seria controlada é a força de contato entre a ponta de prova e a amostra. Assim, a posição em que o *laser* atinge o fotodetector é monitorada, medindo-se o sinal (T-B), que é comparado ao valor de referência (valor fixado). As constantes de proporcionalidade K_P, K_I *e* K_D são parâmetros de varredura, são ajustados pelo operador no programa de controle e geram uma função $f(t)$ que carrega informações sobre a variação de (T-B) em um intervalo de tempo.

A função $f(t)$ controla a aproximação ou o afastamento da ponta de prova da amostra para manter o sinal (T-B) constante. Uma imagem de topografia será então formada a partir da função $f(t)$, que representa informações sobre o estiramento ou sobre a contração da cerâmica piezoelétrica. Para cada ponto da amostra, a função $f(t)$ assume um valor para que (T-B) seja constante.

Algumas vezes, o controle diferencial não é disponibilizado para o usuário e é fixado automaticamente pelo sistema. No caso da operação em modo dinâmico, além do controle de (T-B), é possível monitorar a amplitude ou a fase da onda, como será descrito na seção 8.3.3.

O controle PID pode ser ajustado observando-se tanto o (T-B) medido quanto a função erro (fig. 8.9). Em uma situação real, em que somente os controles proporcional e integral seriam ajustados na tentativa de se obter uma resposta de alta qualidade vinda do sistema, seria utilizada uma amostra controle com um degrau na superfície.

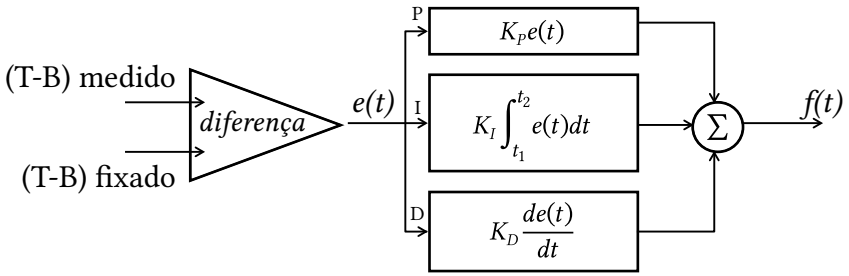
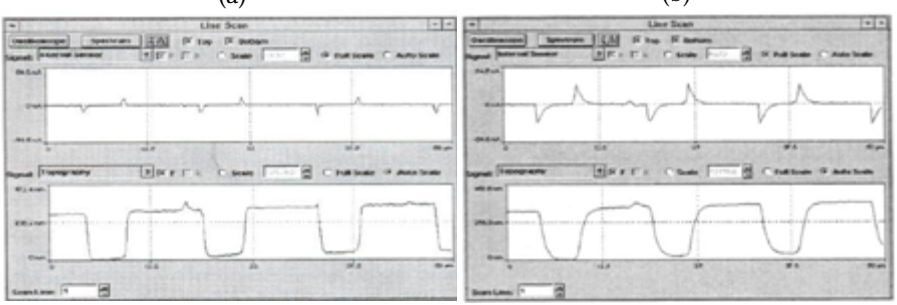


Figura 8.8 – Controle PID usado em AFM. A função erro e(t) é a diferença entre o valor de (T-B) medido e o valor prefixado. A função resposta corresponde à soma das respostas dos circuitos proporcional (P), integral (I) e derivativo (D). Elaborada pelo autor.

Na figura 8.9, observa-se em (a) que, quando o sistema está bem ajustado, o valor de (T-B) medido é praticamente constante, e a topografia da amostra é acompanhada quase perfeitamente pela ponta. Já se K_I e K_P são grandes como em (b), a função resposta oscila e (T-B) também. Em (c), K_I e K_P são pequenos, (T-B) varia muito e a função resposta não acompanha a topografia, e em (d) a velocidade de varredura foi diminuída, possibilitando assim que K_I e K_P fossem menores que em (a) e a resposta, mais fiel à topografia real da amostra.

(a) (b)



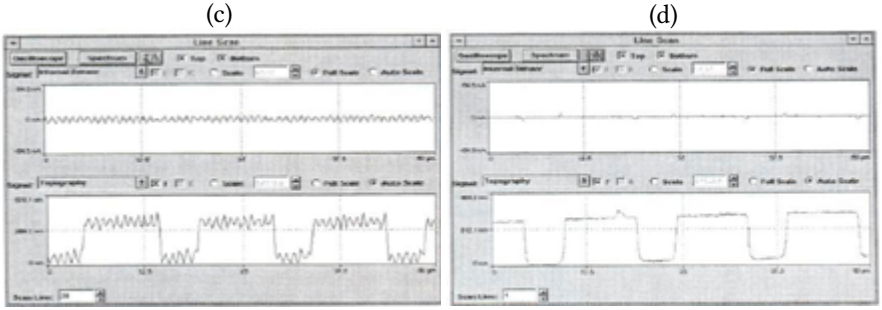


Figura 8.9 – Ajuste de PID para uma amostra com protuberâncias quadradas. Varredura de 50 µm: (a) P = 2, I = 0,5 e velocidade de varredura de 150 µm/s; (b) P = 2, I = 1,5 e velocidade de varredura de 150 µm/s; (c) P = 2, I = 0,05 e velocidade de varredura de 150 µm; (d) P = 2, I = 0,1 e velocidade de varredura de 25 µm/s. Elaborada pelo autor.

8.2.5 Calibração das hastes

Em 2010, Min-Seok Kim e colaboradores publicaram na revista *Measurements* um artigo que aborda diferentes métodos para a execução da calibração das hastes, que deve ser realizado em uma amostra rígida como uma lâmina de silício ou em safira [5]. A determinação da constante elástica de mola k das hastes é realizada atualmente pela maioria dos programas de controle dos microscópios. A calibração é realizada através da associação de dois procedimentos: o primeiro consiste na calibração da sensibilidade do fotodetector e o segundo, na calibração da constante de mola pelo método de vibrações térmicas. A sensibilidade é a relação entre o sinal (T-B) no sensor e o deslocamento realizado pela base da haste em relação à superfície da amostra. Para determinar tal relação, a haste é movida em direção à amostra até que a ponta de prova toque a superfície. A partir dessa ocorrência, a posição da ponta de prova é invariável, e o movimento relativo entre a haste e a amostra causará apenas a deformação da haste segundo a lei de Hooke. Assim, matematicamente, as variações na deformação (medida de (T-B)) ocorrerão linearmente em relação à distância movida. O coeficiente angular da linha é a sensibilidade do sistema, permitindo determinar como o sinal no sensor varia com a deformação da haste.

Para se determinar a constante de mola, mede-se a amplitude média de vibração livre da haste devido à vibração térmica. Segundo a lei de equipartição de energia, a excitação térmica da haste pode fazê-la vibrar com uma amplitude média quadrática, de acordo com a equação (8.3). Entretanto, o método deve ser aplicado para a calibração de hastes que apresentem baixos valores de k.

$$<\Psi>^2 \approx k_B T/k, \tag{8.3}$$

onde k_BT é o produto entre a constante de mola e a temperatura.

Em hastes mais rígidas, a amplitude de vibração livre pode ser muito pequena, inviabilizando a realização da medição. Por isso, há hastes calibradas disponíveis no mercado para serem utilizadas quando se faz necessário realizar medidas com forças calibradas.

8.3 Microscopia de força atômica – modos de operação

A operação de um microscópio de força atômica ocorre a partir do controle das forças entre a ponta de prova e a amostra. Assim, um perfeito entendimento dos possíveis modos de operação e das forças dominantes em cada um deles é de extrema importância para garantir a confiabilidade das informações obtidas com o uso dessa técnica.

Quando a ponta se encontra a uma distância de centenas de ângstrons da amostra, a força de atração é desprezível. Ao se aproximar a ponta de prova da amostra, ela é primeiramente atraída pela superfície por forças dispersivas de van der Waals. Essa atração faz com que a haste seja defletida em direção à amostra.

Na operação em ar, a ponta de prova se aproxima da amostra até distâncias da ordem de grandeza das dimensões de um átomo da superfície onde ocorre uma superposição dos orbitais eletrônicos da ponta de prova e da amostra, causando uma força de repulsão devido ao princípio de exclusão de Pauli. Essa repulsão enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos da ponta de prova e da amostra é da ordem de grandeza da distância interatômica de equilíbrio. Nessa distância, considera-se que átomos da ponta e da amostra estão em contato e que as forças repulsivas são dominantes.

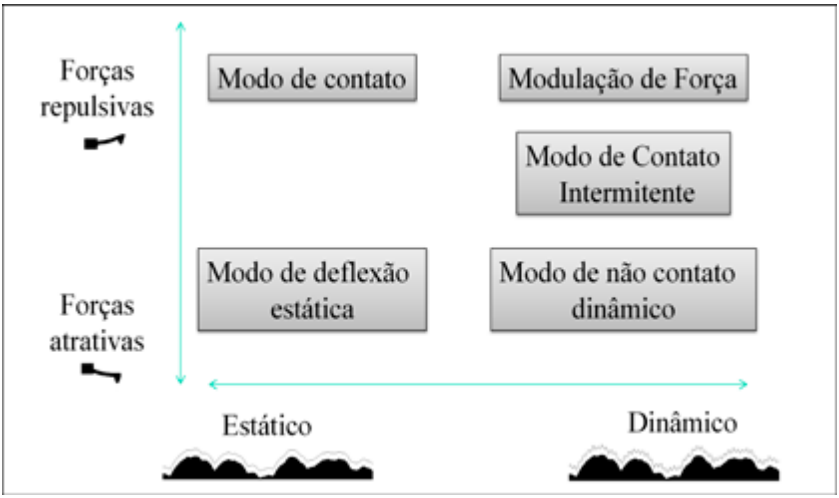
Os modos de operação de um microscópio de força atômica estão associados à possibilidade de variados ajustes de regimes de trabalho durante o funcionamento do equipamento. Esses regimes podem ser divididos segundo duas diferentes classificações: 1) quanto à forma (como a ponta de prova é movida sobre a amostra): modo estático (DC) e modo dinâmico ou com modulação de força (AC); e 2) quanto às forças dominantes durante a varredura: modo contato e modo não contato. Assim, uma classificação resumida dos modos de operação é mostrada na figura 8.10.

Nos modos de varredura estáticos, a haste é movida paralelamente à superfície, sendo constante a força entre a ponta de prova e a superfície – nesse caso, (T-B) é constante. No modo de modulação de força, a força média entre a ponta e a amostra é mantida constante, mas o equipamento promove a vibração da haste a pequenas amplitudes ao redor da posição de (T-B) – que é constante –, enquanto

a ponta mantém contato com a amostra. Informações sobre a topografia e sobre as propriedades dinâmicas locais das amostras são obtidas sob modulação de força.

Nos modos de não contato dinâmico e de contato intermitente, a haste é vibrada em sua frequência de ressonância nas proximidades da amostra. Durante a varredura, a amplitude e a frequência de vibração podem ser medidas por um amplificador do tipo *lock-in* e permanecerem constantes através do controle PID.

(a)



(b)

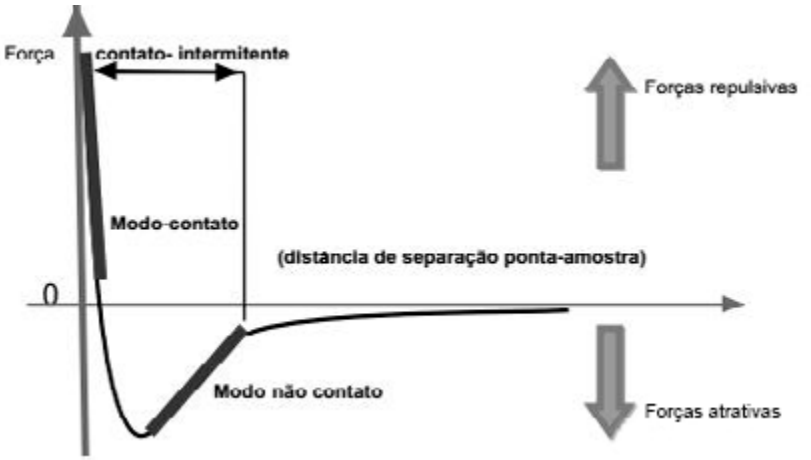
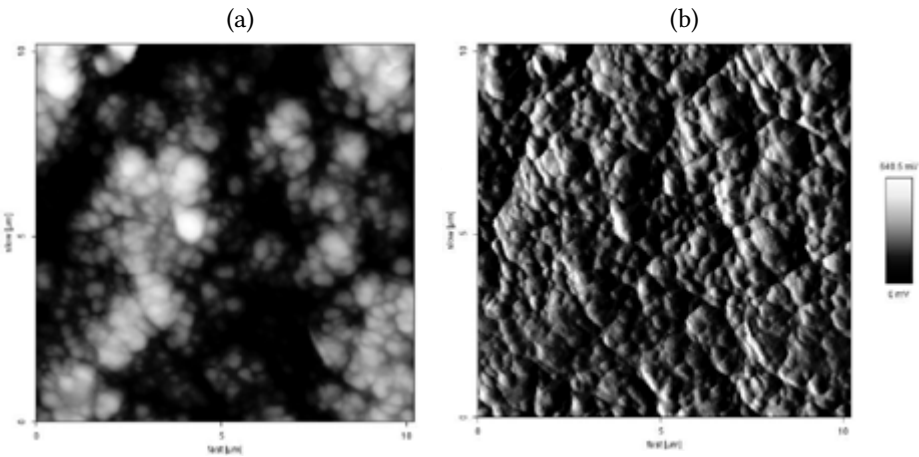


Figura 8.10 – (a) Modos de operação de um microscópio de força atômica; (b) representação desses modos em um gráfico representativo da variação da força com a distância. Elaborada pelo autor.

8.3.1 Modo de varredura estático (DC)

A operação mais simples de um microscópio de força atômica é no modo de contato, no qual a força entre a ponta de prova e a amostra é constante durante a varredura. O microscópio é ajustado inicialmente para que o *laser* atinja uma posição próxima ao centro do sensor, após sua colisão com a haste, provocando reflexão do *laser*. Uma vez que a ponta de prova é aproximada da amostra, a haste é defletida para cima pelas forças repulsivas, o *laser* atinge uma posição mais alta no sensor e o sinal (T-B) será maior que o ajustado inicialmente. Essa posição, para primeira aproximação, pode ser aleatória; entretanto, o ideal é que, previamente à realização de uma medida em uma amostra desconhecida, a haste seja calibrada como descrito na seção 8.2.5, de forma que a força permaneça constante durante a varredura e que seja conhecida.

Uma vez que a haste entra em contato com a amostra, a posição vertical (T-B) em que o *laser* atinge o fotossensor é monitorada e mantida constante pelo ajuste da posição relativa entre a amostra e a base da haste. Esse ajuste é realizado pelo circuito de realimentação baseado em controlares PID, como descrito na seção 8.2.4. A imagem representativa da topografia da amostra será obtida monitorando-se a deformação da cerâmica piezoelétrica necessária para manter o valor de (T-B) constante. O valor de (T-B) também pode ser monitorado e uma imagem, gerada – imagem de função erro ou de sensor interno, como descrito na seção 8.2.4. Além disso, a haste pode fazer um movimento de torção, devido às forças de atrito, e a imagem de (L-R) pode fornecer informações importantes, tanto sobre não homogeneidades da amostra quanto sobre o coeficiente de atrito (ver exemplo na fig. 8.11). Um excelente método para a calibração das hastes é descrito por Munz [6].



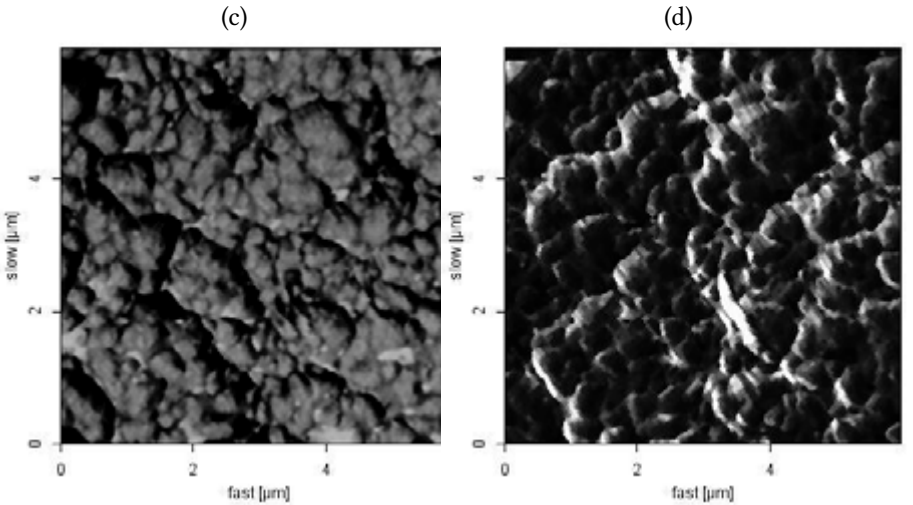


Figura 8.11 – Imagem de microscopia de força atômica em modo de contato de um cone utilizado em endodontia: (a) topografia; (b) imagem de erro; (c) detalhe da imagem de força lateral para varredura em um sentido; (d) força lateral para varredura no sentido oposto. Elaborada pelo autor.

Para que uma imagem fidedigna seja obtida em modo de contato, os seguintes parâmetros devem ser controlados: força de interação, velocidade de varredura e meio de análise. A força de interação e a velocidade de varredura determinam o quanto de energia é depositada na amostra por unidade de tempo. Essa energia pode ser suficiente para promover a quebra de ligações na superfície, modificando a amostra durante a varredura.

Quando a varredura é feita em ar, a força de capilaridade deve ser considerada. Essa força surge em função da camada de contaminantes adsorvida na amostra e na ponta de prova (a camada de contaminantes está representada na fig. 8.12). Uma vez que a ponta imerge dentro da camada de água, o sistema ponta-amostra é mantido unido por capilaridade, e a intensidade dessa força pode ser maior que as forças atômicas envolvidas (fig. 8.12(a)). Além disso, as forças de arraste fazem com que a camada de água se deforme (fig. 8.12(b) e (c)), podendo deslocar átomos e romper ligações (fig. 8.12(d)).

Superfícies danificadas em virtude da influência das forças de arraste estão apresentadas nas figuras 8.13 e 8.14. A figura 8.13 ilustra uma imagem de um gel de amido analisado por AFM em modo de contato, inicialmente, em uma área de 1,2 µm. A amostra estava imersa em butanol. Apesar de imersa, as forças de arraste foram suficientes para quebrar as ligações no gel. Esse fato ficou claro quando uma imagem maior foi feita na mesma área da amostra. Observa-se, claramente, tanto

na imagem bidimensional (fig. 8.13(a)) quanto em sua representação tridimensional (fig. 8.13(b)), que a amostra sofreu danos. Vê-se rugosidade acentuada na região onde a amostra já tinha sido varrida anteriormente: a região marcada na figura 8.13(a).

Na imagem de um filme de carbono amorfo contendo silício (fig. 8.14), a visão da modificação da superfície é mais perceptível na imagem de erro, mas um rearranjo da superfície pode ser notado também na topografia.

O modo de deflexão estática é similar ao modo de contato, assim como no modo de varredura; entretanto, nesse caso, as forças dominantes são as de longo alcance, como as forças de van der Waals. Esse modo de operação só é possível em ambiente de ultra-alto vácuo, onde a espessura da camada de contaminantes na superfície da amostra é desprezível, tornando desprezíveis as forças de capilaridade. Nessas condições, é possível obter-se resolução atômica verdadeira com o AFM [7].

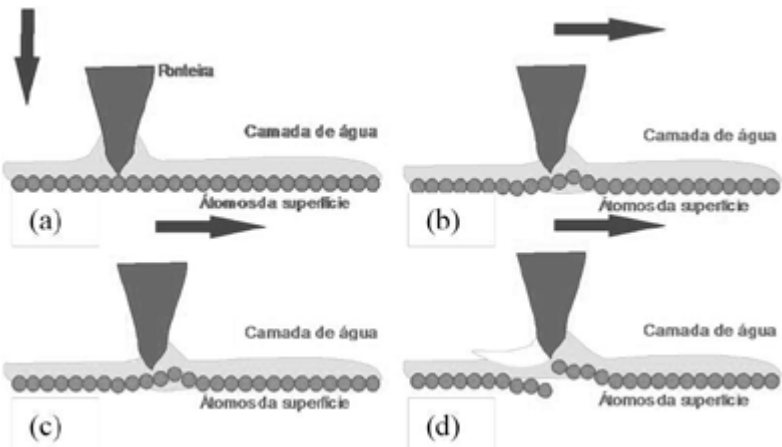


Figura 8.12 – Forças de arraste em AFM operando em modo de contato em ar: (a) quando a ponta entra em contato com a amostra, a camada de água envolve a ponta formando um menisco; (b) quando a ponta é arrastada sobre a superfície, a camada de água é deslocada, e os átomos da superfície também podem se mover; (c) o deslocamento dos átomos ocorre, tanto nos átomos à frente da ponta quanto nos que ficam para trás; (d) a força de capilaridade pode ser suficiente para romper as ligações entre os átomos da superfície. Elaborada pelo autor.

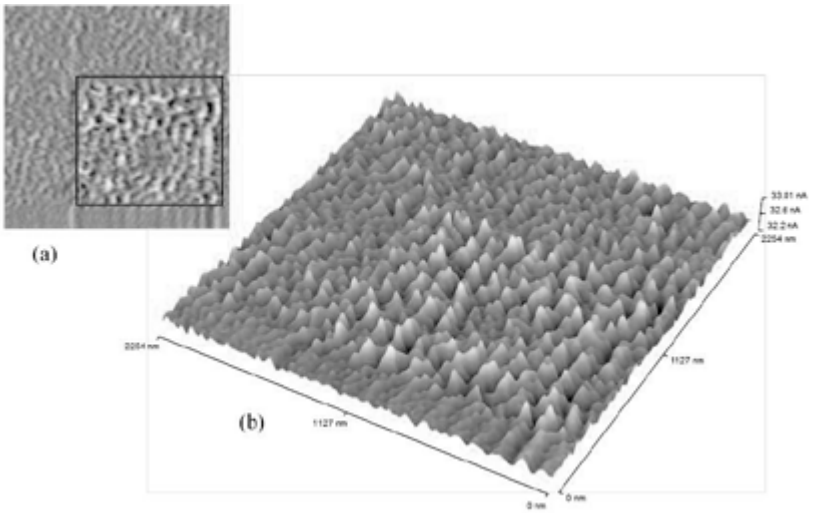


Figura 8.13 – Imagem de uma amostra danificada por análise em AFM em modo contato. A região marcada com um quadrado foi varrida em modo contato algumas vezes. Como a imagem mudava com o tempo, uma imagem maior foi realizada para confirmar o dano na superfície. (a) Imagem da função erro; (b) representação tridimensional de (a). Elaborada pelo autor.

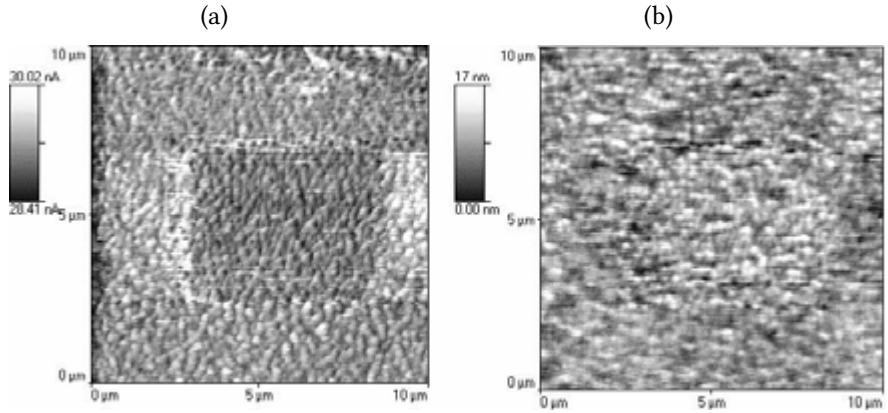


Figura 8.14 – Filme de carbono amorfo contendo silício. Uma região com dimensão aproximada de 5 x 5 µm² foi varrida várias vezes. Uma imagem de 10 x 10 µm² da mesma região foi obtida. Observa-se claramente a modificação da superfície, tanto na imagem de erro (a) quanto na topografia (b). Elaborada pelo autor.

8.3.2 Modo de modulação de força

No modo de modulação de força, a haste é alinhada para operação em modo de contato e, após esse alinhamento, ela é colocada para vibrar em uma frequência que não é necessariamente a sua frequência de ressonância. A haste é colocada em contato com a amostra, e a força média de contato é mantida constante enquanto

a amplitude e a frequência de vibração são monitoradas. Nesse caso, informações sobre as variações da resposta viscoelástica da amostra podem ser obtidas através da variação desses sinais durante a varredura. Tradicionalmente, esse modo de construção de imagens limitava-se à utilização de baixas frequências. Atualmente, técnicas ultrassônicas estão sendo aplicadas com sucesso, expandindo consideravelmente o uso da modulação de força.

8.3.3 Modo de contato intermitente

No modo de contato intermitente, contato periódico ou qualquer outra técnica chamada de contato dinâmico ou AC, a ponteira é vibrada nas proximidades da superfície da amostra em uma frequência próxima a sua frequência de ressonância, com exceção do modo de modulação de força. Nesse caso, após alinhar o *laser* para que este atinja exatamente o centro do fotodetector, a frequência de ressonância da haste é localizada forçando-se a base da haste a vibrar em diferentes frequências e verificando-se a resposta a essa vibração na extremidade livre da haste, onde está a ponta de prova como apresentado na figura 8.15. Assim, a amplitude de vibração é medida no fotodetector em função da frequência de ressonância. Uma vez localizada e fixada a frequência de ressonância, ω_0, a fase é ajustada de forma que, na frequência de trabalho, ela tenha sua maior variação. A amplitude de vibração é fixada após a calibração da haste. A amplitude ideal para análise depende do tipo de amostra. Amostras muito hidrofílicas devem ser analisadas em modo de contato intermitente, onde a ponta irá entrar e sair da camada de contaminante a cada ciclo de vibração. Amostras mais hidrofóbicas podem ser analisadas com amplitudes de vibração abaixo de 50 nm.

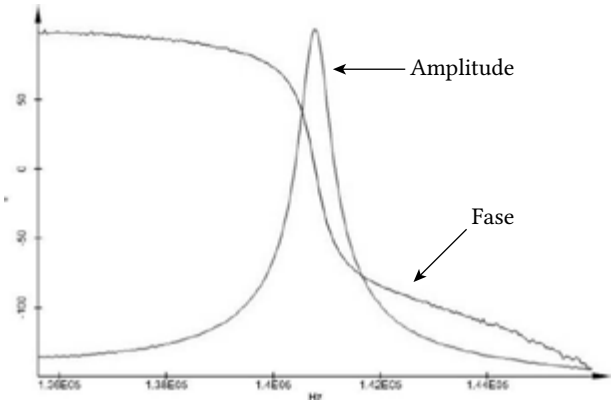


Figura 8.15 – Determinação da frequência de ressonância da haste. A haste foi vibrada entre as frequências de 25 kHz e 250 kHz. O gráfico mostra a variação da amplitude de vibração em função da frequência, com valores próximos aos da frequência de ressonância da haste (~140 kHz). A variação de fase da onda também é mostrada e apresenta uma variação máxima na frequência de ressonância. Elaborada pelo autor.

A largura a meia altura do pico de ressonância $\Delta\omega$ está relacionada à dissipação de energia da haste e, a partir dela, pode-se definir o fator de qualidade, Q, dado pela equação (8.4):

$$Q = \omega_0 / \Delta\omega. \tag{8.4}$$

O fator de qualidade depende fortemente do meio de análise. Seu valor típico varia entre mil e cem, para operação em ar, mas pode chegar a mais de cinquenta mil para hastes rígidas em vácuo [8] e até dez para operação em líquidos.

Na maior parte dos equipamentos de AFM, a amplitude de vibração da haste é mantida constante através do circuito PID de realimentação em um valor proporcional.

O movimento imposto à base da haste levará a ponta de prova a realizar um movimento complexo que foi modelado por Dror Sarid em 1994 [9] e que será apresentado e discutido a seguir.

8.3.3.1 Modelamento do movimento da haste em modo AC

Veja o desenho da figura 8.16, que indica a posição da base da haste, da extremidade livre da haste e da ponta de prova.

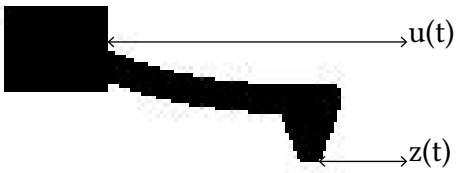


Figura 8.16 – Representação esquemática da haste fixa a uma base. Enquanto a base tem posição u(t), a ponta de prova tem posição dada por z(t). Elaborada pelo autor.

Quando uma excitação é aplicada à base da haste, conforme a equação (8.5), a ponta de prova se movimenta com uma função dada pela equação (8.6):

$$u = u_0 + a \cdot \exp(i\omega t) \quad \text{e} \tag{8.5}$$

$$z = z_0 + \zeta(t), \tag{8.6}$$

onde z_o é uma constante e $\zeta(t)$ carrega a dependência de z no tempo. A função z será dada pela Terceira Lei de Newton, levando em consideração as forças dissipativas (F_{dis}), a força restauradora ($F=-kz$) e uma força externa constante (F_o). As equações (8.7) e (8.8) apresentam tais relações:

$$ma = F_{resistiva} - kz + F_0 \quad \text{e} \tag{8.7}$$

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \gamma\frac{\partial z}{\partial t} + k(z-u) = F_0\,. \tag{8.8}$$

Utilizando-se todos os termos não dependentes do tempo para anular F_0, tem-se a equação (8.9):

$$m\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \gamma\frac{\partial \zeta}{\partial t} + k(\zeta - a\ \exp(i\omega t)) = 0, \tag{8.9}$$

cuja solução proposta é dada pela equação (8.10):

$$\zeta(\omega) = A_B(\omega) \cdot \exp i(\omega t + \phi), \tag{8.10}$$

onde ϕ é o ângulo de fase. A solução complexa dessa equação é dada pela equação (8.11):

$$A_B(\omega) \cdot [k - m\omega^2 + i\omega\gamma] = ak\exp(i\phi). \tag{8.11}$$

A equação (8.12) foi construída tomando-se a equação (8.11), que pode ser desmembrada em duas parcelas, sendo uma parte real e outra complexa, além de incluir as funções seno e cosseno do ângulo de fase ϕ:

$$\exp(i\phi) = \cos(\phi) + isen(\phi). \tag{8.12}$$

A equação (8.13) apresenta a função cosseno do ângulo de fase ϕ:

$$\cos\phi = \frac{A_B(\omega)}{ak}\,[k - m\omega^2]. \tag{8.13}$$

Além disso, todos os termos relacionados à dissipação de energia estão contidos na parte complexa das equações (8.10), (8.11) e (8.12). Logo, é possível construir as relações dadas pela equação (8.14):

$$\frac{A_B(\omega)}{a} = \frac{k}{\omega\gamma}\, sen\,\phi, \tag{8.14}$$

onde γ é a energia de superfície da amostra.

Assim, sempre que as forças dissipativas forem maiores, a energia de superfície γ será maior e, para a mesma amplitude de vibração, o seno do ângulo de fase também aumentará. O fator de qualidade Q é inversamente proporcional a γ. Na ressonância, temos as equações (8.15), (8.16) e (8.17):

$$k = m\omega_0^2\,, \tag{8.15}$$

$$\cos\phi = 0 \quad \text{e} \tag{8.16}$$

$$\frac{A_B\,(\omega_0)}{a} = \frac{k}{\omega_0\gamma} = \frac{m\omega_0}{\gamma} = Q\,. \tag{8.17}$$

Uma vez que a ponta entra em contato com a amostra, a fase da onda mudará, e o ângulo estará relacionado com a perda de energia da haste para a amostra. De acordo com Tamayo e Garcia [10], a equação (8.18) expressa esse fenômeno:

$$sen\,\phi = \frac{A_B\,(\omega)}{a}\left(1 + \frac{E_{diss}}{E_{media}}\right), \tag{8.18}$$

onde E_{diss} é a energia dissipada para a amostra e E_{media} é a energia dissipada para o meio.

Como todos os termos da equação são constantes, exceto E_{diss}, a mudança de fase estará relacionada às mudanças de propriedades viscoelásticas da amostra. Informações sobre a topografia também estarão presentes na imagem de contraste de fase, e assim essas devem ser criteriosamente analisadas. Um exemplo interessante está apresentado na figura 8.17, onde são mostradas as imagens de topografia e de contraste de fase de microfibrilas de quitina, extraída de camarão. Uma rede de fibrilas de 60 nm de diâmetro pode ser observada penetrando-se até 50 nm a superfície. A forma e o arranjo dessas fibrilas podem ser claramente observados na

imagem de fase, onde se pode observar o arranjo helicoidal (A) e a interpenetração entre elas (B). Observa-se que, se somente a imagem de contraste de fase fosse levada em consideração, um observador seria induzido a pensar que as microfibrilas não são contínuas como em (C), ou seja, obter-se-ia um resultado não correspondente à realidade.

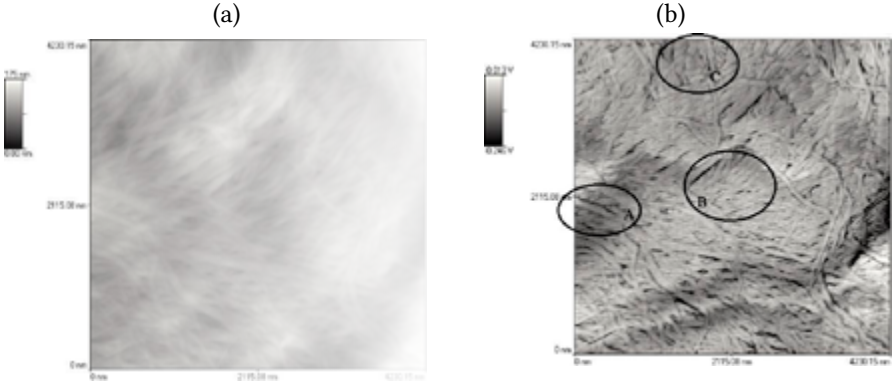


Figura 8.17 – Topografia e contraste de fase de microfibrilas de quitina extraídas de casca de camarão: (a) contraste de fase; (b) topografia. Elaborada pelo autor.

A figura 8.18 mostra imagens da morfologia de um grânulo de amido de banana, o qual foi retirado durante o processo de amadurecimento da fruta, quando o amido se converte em frutose e o grânulo de amido vai se degradando. A figura 8.18(a) ilustra uma imagem topográfica, pintada com a imagem de contraste de fase. Observam-se claramente os anéis de crescimento, onde fases mais claras e mais escuras aparecem alternadas e estão relacionadas a regiões menos amorfas e mais cristalinas do amido, respectivamente (fig. 8.18(b)).

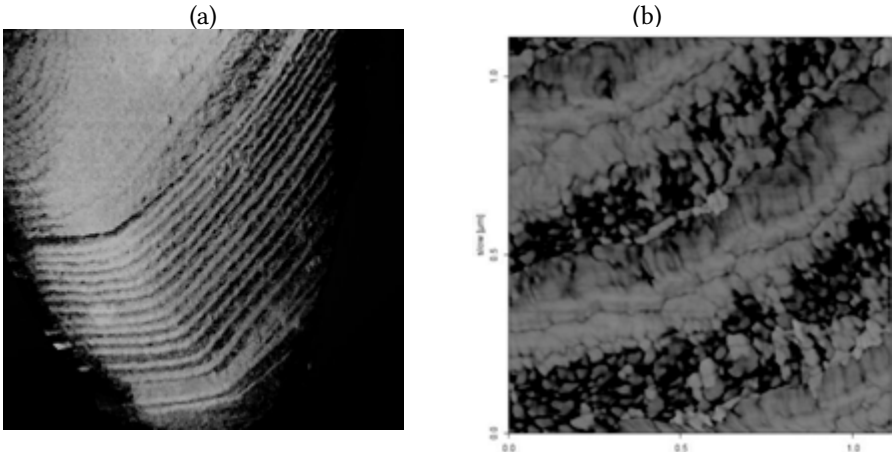


Figura 8.18 – (a) Um grânulo de amido é composto por lamelas cristalinas e amorfas alternadas; a degradação do grânulo de amido expõe as lamelas e estas podem ser observadas em microscopia de força atômica. Nessa imagem, a topografia está pintada com as cores relacionadas à imagem de contraste de fase; (b) imagem de contraste de fase, apresentada em detalhes, das lamelas cristalinas e amorfas. Extraído de Peroni-Okita *et al.*, 2010.

8.3.4 Curvas de força em AFM

A variação das forças entre a ponta e a amostra, quando estas são aproximadas ou afastadas, pode ser monitorada por um microscópio de força atômica e apresentada como um gráfico de força em função da distância. A ponta pode ou não se aproximar até causar uma deformação permanente na superfície. Quando a haste é afastada da amostra, uma força adesiva entre a ponta e a amostra pode ser medida. Uma curva de força *versus* distância obtida por AFM é um gráfico que fornece informações sobre as forças de interação da ponta do AFM em função da distância entre ela e a amostra. Experimentalmente, mede-se a deflexão da haste δ_c como função do movimento da amostra na direção Z, perpendicularmente à superfície, obtendo-se um gráfico $\delta_c(Z)$. A força F pode ser então obtida pela calibração da haste, conforme descrito na seção 8.2.5. As regiões de maior interesse nas curvas de força por distância são aquelas varridas no momento em que ocorre o salto da ponta para o contato com a amostra e no instante em que é realizado um salto para sair do contato. Uma curva de força pode então ser subdividida em quatro diferentes regiões (fig. 8.19) [12]:

1) No ponto 1, ocorre a aproximação da ponta do AFM à superfície da amostra.
2) O gradiente da força atrativa, no ponto 2, supera a constante k_c da haste, gerando instabilidade e implicando em um pulo ao contato no ponto 3.

3) A maior deflexão da haste para a direção à frente, no ponto 3, multiplicada pela constante de mola, é a máxima força atrativa, F_{at}, existente no sistema. Ocorre um aumento na força repulsiva quando a ponta está em contato com a amostra.
4) A haste se retrai enquanto a ponta ainda está em contato (adesão). Portanto, o ponto 4 corresponde à posição de máxima força de adesão F_{ad}. Em geral, o módulo da máxima força adesiva, no ponto 3, é maior que o módulo da máxima força atrativa no ponto 2.
5) Ocorre uma segunda instabilidade no ponto 5, pois o gradiente de força novamente iguala a constante efetiva de mola, e a ponteira pula para fora do contato.

As informações obtidas do gráfico de curva de força são: a máxima força atrativa F_{at} e a máxima força adesiva F_{ad} podem ser localmente determinadas; a inclinação da curva (*slope*), depois que o contato foi feito, pode fornecer informação a respeito das propriedades mecânicas locais, forças superficiais e geometria local da ponteira e da amostra. A histerese na curva, F(*s*), pode indicar se há uma resposta inelástica no sistema ponteira-amostra.

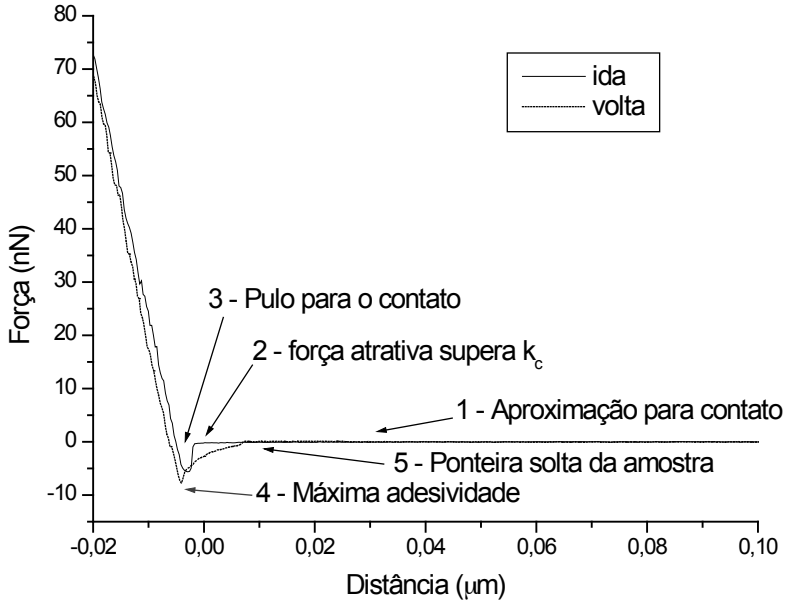


Figura 8.19 – Curva de força por distância obtida para um filme de amido gelatinizado. A ida representa a curva obtida quando a ponta se aproxima da amostra e a volta, durante o afastamento. Os pontos mais importantes da curva estão marcados. Elaborada pelo autor.

Quando a ponta toca a amostra, a deflexão medida pelo fotodetector é a soma das deflexões sofridas pela ponta δ_c e pela amostra δ_s (fig. 8.20).

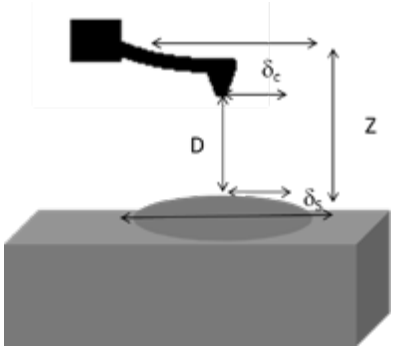


Figura 8.20 – Representação esquemática do sistema ponta-amostra. Elaborada pelo autor.

Assim, pode-se dizer que a distância entre a ponta e a amostra é dada pela equação (8.19):

$$D = Z - (\delta_c + \delta_s)\,. \tag{8.19}$$

A partir das curvas de deflexão da haste em função da aproximação da amostra, $\delta_c(Z)$, podemos determinar as curvas F(D) de força em função da distância real entre a ponteira e a superfície da amostra em cada ponto. Para amostras rígidas, tem-se a equação (8.20):

$$D = Z - \frac{F}{k_c}\,. \tag{8.20}$$

Para amostras elásticas, um modelo para a deformação tem de ser utilizado para relacionar a deformação à força. Caso a deformação varie linearmente com a força, a deformação da amostra, δ_s, pode ser obtida considerando duas molas em série através da relação apresentada na equação (8.21):

$$\delta_s = \frac{k_c}{k_s}\delta_c\,. \tag{8.21}$$

Quando a ponta do AFM está em contato com a superfície da amostra $D = 0$, então a relação entre Z e δ_c é dada na equação (8.22):

$$k_c\delta_c = k_{eff}Z = \frac{k_c k_s}{k_c + k_s}Z\,. \tag{8.22}$$

Caso a amostra fosse completamente rígida, a curva de força por distância ilustrada na figura 8.19 poderia ser corrigida para a distância entre a ponteira e a

amostra e teria o aspecto apresentado na figura 8.21(a). A curva nesta figura foi corrigida pela constante de mola efetiva, considerando a equação (8.23):

$$D = Z - F/k_{eff}\,, \tag{8.23}$$

onde *keff* é calculado a partir da inclinação da curva exposta na figura 8.21.

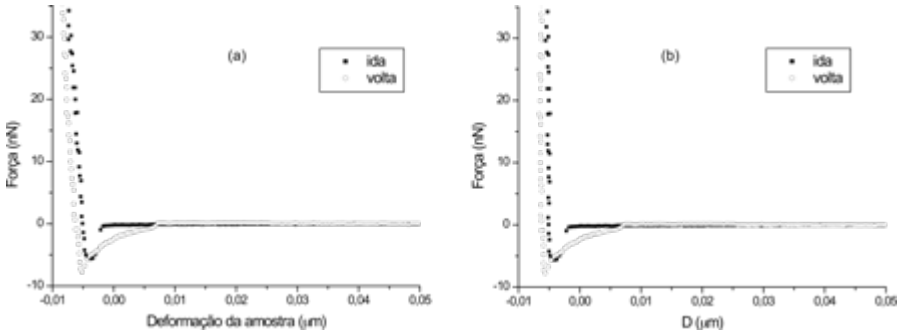


Figura 8.21 – Curva apresentada na figura 8.19 corrigida para: (a) deformação da haste e da amostra; (b) deformação apenas da amostra. Elaborada pelo autor.

Como a amostra é elástica, esta não representa a deformação da haste, e caso queiramos considerar apenas a deformação da amostra, uma curva como a apresentada na figura 8.21(b) é a mais representativa: é possível extrair o módulo elástico da amostra e, caso a geometria da ponta seja conhecida, determinar o seu módulo de Young [13]. Além disso, a força adesiva pode ser extraída diretamente do gráfico.

REFERÊNCIAS

[1] BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, v. 126, p. 236-244, 1983.

[2] BINNIG, G. *et al.* 7x7 reconstruction on Si (111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, v. 50, n. 2, p. 120-123, 1983.

[3] TRAVAGLINI, G. *et al.* Scanning tunneling microscopy on biological matter. *Surface Science*, v. 181, n. 1, p. 380-390, 1987.

[4] BINNIG, G.; QUATE, F.; GERBER, C. Atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, v. 56, n. 2, p. 930-934, 1986.

[5] KIM, M. *et al.* Accurate determination of spring constant of atomic force microscope cantilevers and comparison with other methods. *Measurements*, v. 43, n. 4, p. 520-526, maio 2010.

[6] MUNZ, M. Force calibration in lateral force microscopy: a review of the experimental method. *Journal of Physics D*: *Applied Physics*, v. 43, n. 6, jan. 2010.

[7] GIESSIBL, F. J. AFM's path to atomic resolution. *Materials Today*, v. 8, n. 5, p. 32-41, 2005.

[8] ALBRECHT, T. R. *et al.* Frequency modulation detection using high-*Q* cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Physics D*: *Applied Physics*, v. 69, p. 668-673, 1991.
[9] SARID, D. *Scanning Force Microscopy with applications to electric, magnetic, and atomic forces*. Nova York: Oxford University Press, 1994.
[10] TAMAYO, J.; GARCIA, R. Deformation, contact time and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy. *Langmuir*, v. 12, n. 18, p. 4.430-4.435, 1996.
[11] PERONI-OKITA, F. H. G. *et al. In vivo* degradation of banana starch: structural characterization of the degradation process. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 2, p. 291-299, jun. 2010.
[12] BUTT, H.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, v. 59, n. 1-6, p. 1-152, 2005.
[13] DOURADO, E. R.; SIMÃO, R. A.; LEITE, L. F. Mechanical properties of asphalt binders evaluated by atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, v. 245, n. 2, p. 119-128, 2012.

SOBRE OS AUTORES

Abner de Siervo
Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas/SP. (asiervo@ifi.unicamp.br).

Caio M. C. de Castilho
Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador/BA, e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente, UFBA, Salvador/BA. (caio@ufba.br).

Edmar A. Soares
Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte/MG. (edmar@fisica.ufmg.br).

Fabiano Bernardi
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). (bernardi@if.ufrgs.br).

Jonder Morais
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). (jonder@if.ufrgs.br).

Luis Henrique de Lima
Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André/SP. (luis.lima@ufabc.edu.br).

Marcelo Juni Ferreira
European Spallation Source ERIC, Lund, Suécia. (marcelo.juniferreira@ess.eu).

Maria do Carmo Martins Alves
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). (maria@iq.ufrgs.br).

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) . (luiza@iq.ufrj.br).

Mário L. V. Alvarenga
Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG), Campus Bambuí, Bambuí/MG.

Pedro Augusto de Paula Nascente
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos/SP. (nascente@ufscar.br).

Renata Antoun Simão e Monica Luiz Vicente Julio da Silva
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro/RJ. (renata@metalmat.ufrj.br).

Roberto M. Paniago
Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte/MG. (paniago@fisica.ufmg.br).

Vagner E. de Carvalho
Departamento de Física/ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte/MG. (vagner@fisica.ufmg.br).