



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM

Estudo da Geometria Atômica da Superfície Pt(100) - (1×1)

João Vitor de Oliveira Ribas

Campo Grande - MS

2025

INSTITUTO DE FÍSICA- INFI

Cidade Universitária|Unidade 5|

Fone (67) 3345 7485

79070-900 | Campo Grande | MS



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM

Estudo da Geometria Atômica da Superfície Pt(100)-(1 × 1)

João Vitor de Oliveira Ribas

Orientador: Prof. Dr. Diogo Duarte dos Reis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande - MS

2025

INSTITUTO DE FÍSICA- INFI

Cidade Universitária|Unidade 5|

Fone (67) 3345 7485

79070-900 | Campo Grande | MS

Agradecimentos

Ao Diogo, por todos esses anos de orientação e cuidado. Acredito que o senhor não tenha plena noção do impacto que teve em minha vida. Graças ao senhor, tive acesso a oportunidades que jamais poderia ter imaginado e, a partir disso, meu universo se expandiu de forma irreversível, permitindo-me sonhar ainda mais alto. A admiração pelo senhor sempre me guiaram a buscar ser o melhor possível, e para além do conhecimento científico. Por tudo isso e muito mais, deixo aqui meu sincero agradecimento.

Aos meus pais, Wellington e Laura, pelo apoio incondicional durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos, Malu e Kalel, por todo o amor e paciência que tiveram durante todos esses anos para que eu pudesse aprender como ser um irmão mais velho melhor.

Aos meus avós, Dielse e Leia, por todo amor, cuidado e apoio.

À Brenda, minha amada, por todo o carinho, amizade, amor e companheirismo durante todos esses anos.

A todos os servidores da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, em especial aos do Instituto de Física. Nunca enfrentei problemas, seja em questões administrativas ou relacionadas à zeladoria dos espaços físicos. Graças ao trabalho de vocês, pude dedicar toda a minha atenção ao desenvolvimento do projeto.

Aos amigos que fizeram toda essa caminhada mais leve, realmente, quem tem amigos tem tudo.

Às agências de fomento CNPq, CAPES, FUNDECT, ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) em Nanomateriais de Carbono e ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) - Sirius.

E por fim, aos camaradas Alexandra Elbakyan, Aaron Swartz e todos da Genesis Library.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo estrutural da superfície Pt(100)-(1×1) utilizando difração de elétrons de baixa energia (LEED). O experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Sirius, na estação experimental SAPÊ, sob condições de ultra-alto vácuo. Os padrões de difração de LEED foram coletados na faixa de energia de 30 a 700 eV, com a amostra mantida a 322 K e o feixe de elétrons em incidência normal. As curvas de intensidade versus energia $I(V)$ foram obtidas para vinte feixes de difração, posteriormente reduzidas a quatro feixes simetricamente independentes ao se calcular a média dos feixes equivalentes. A análise estrutural foi realizada comparando as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais, utilizando o fator-R de Pendry (R_p) como parâmetro quantitativo. O modelo estrutural final apresentou um R_p de 0,3548, consistente com os valores de modelos encontrados na literatura, mas exibindo características distintas nas distâncias interplanares: uma expansão em d_{12} (2,12%), uma compressão em d_{23} (-2,19%) e uma expansão em d_{34} (2,27%). Esses resultados divergem do padrão típico de contração observado em metais, sugerindo a necessidade de investigações adicionais com um conjunto mais amplo de dados experimentais para alcançar uma determinação estrutural mais precisa.

Palavras-chave: **Difração de elétrons de baixa energia (LEED); Pt(100)-(1×1); Análise estrutural de superfícies; Relaxação superficial; Fator R de Pendry.**

Abstract

This work presents a detailed structural study of the Pt(100)-(1×1) surface using low-energy electron diffraction (LEED). The experiment was conducted at the Synchrotron Light Laboratory - Sirius, at the SAPÊ experimental station, under ultra-high vacuum conditions. LEED diffraction patterns were collected in the energy range of 30 to 700 eV, with the sample maintained at 322 K and the electron beam at normal incidence. Intensity versus energy $I(V)$ curves were obtained for twenty diffraction beams, which were later reduced to four symmetrically independent beams by averaging the equivalent beams. Structural analysis was performed by comparing theoretical and experimental $I(V)$ curves, using Pendry's R-factor (R_p) as a quantitative parameter. The final structural model yielded an R_p of 0.3548, consistent with model values found in the literature but exhibiting distinctive features in the interplanar distances: an expansion in d_{12} (2.12%), a compression in d_{23} (-2.19%), and an expansion in d_{34} (2.27%). These results deviate from the typical contraction pattern observed in metals, suggesting the need for further investigations with a broader set of experimental data to achieve a more precise structural determination.

Keywords: Low energy electron diffraction (LEED); Pt(100)-(1×1); Surface structural analysis; Surface relaxation; Pendry R-factor.

Lista de Figuras

2.1	Relaxação Superficial: (a) Superfície não-relaxada, onde a é a constante lateral da rede e d é a distância vertical entre as camadas. (b) ilustra a relaxação vertical das camadas, onde a distância entre as três primeiras camadas foi alterada. Fonte: Retirado de Fauster [5].	15
2.2	(a) Relaxação da superfície limpa. (b) Redução da relaxação por adsorção. (c) Influência local do adsorvido, levando a uma reconstrução. Fonte: Retirado de Fauster [5].	16
2.3	(a) Deslocação. (b) Quebra de ligação. (c) Novas ligações. Fonte: Retirado de Fauster [5].	17
2.4	Exemplos de alguns defeitos comuns encontrados em superfícies reais. Fonte: Retirado de Cotta [8].	18
2.5	Difração em uma superfície. Fonte: Retirado de Fauster [5].	19
2.6	Representação da esfera de Ewald bidimensional. Fonte: Adaptado de Moritz [9].	21
2.7	O livre caminho médio do elétrons em sólidos. Onde os pontos representam valores experimentais e a curva valores teóricos. Fonte: Adaptado de Somorjai [10].	21
3.1	Esquema de montagem do experimento LEED. 1) goniômetro, 2) amostra, 3) detector de elétrons, 4) canhão de elétrons, 5) eletrônica controladora do canhão e 6) interface de comunicação entre computador, câmara de video e canhão de elétrons. Fonte: Retirado de Cotta [8].	24
3.2	Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt. Fonte: Retirado de Reis [20].	25

3.3	<i>Retarding Field Analyser</i> (RFA), onde G_i ($i = 1...4$) representam as grades metálicas responsáveis pela seleção dos elétrons e (F) é a tela fluorescente onde o padrão de difração é formado. Fonte: Retirado de Reis [20].	26
3.4	(a) superestrutura (4×2) em um substrato (b) superestrutura c(4×2) em um substrato. Fonte: Adaptado de Moritz [9].	29
3.5	Padrão LEED resultante da superposição dos padrões de difração gerados por diferentes domínios presentes na superfície. Fonte: Adaptado de Moritz [9].	30
3.6	Representação do método <i>Renormalized Forward Scattering</i> . Fonte: Retirado de Moritz [9].	31
3.7	Fluxograma dos <i>inputs</i> e <i>outputs</i> do SATLEED.	33
4.1	Padrão LEED da Pt(100)-(1×1) com energia do feixe incidente de 188eV.	37
4.2	Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).	40
4.3	Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).	40
4.4	Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).	41
4.5	Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).	41
4.6	Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).	43
4.7	Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).	43
4.8	Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).	44
4.9	Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).	44
4.10	Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(Final).	46
4.11	Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(Final).	46
4.12	Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(Final).	47
4.13	Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1×1) para o modelo FCC(Final).	47
4.14	Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1×1) para o modelo TB(1990).	49

4.15	Curvas $I(V)$'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).	49
4.16	Curvas $I(V)$'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).	50
4.17	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).	50
4.18	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).	52
4.19	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).	52
4.20	Curvas $I(V)$'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).	53
4.21	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).	53
4.22	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).	55
4.23	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).	55
4.24	Curvas $I(V)$'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).	56
4.25	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).	56
4.26	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).	58
4.27	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).	58
4.28	Curvas $I(V)$'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).	59
4.29	Curvas $I(V)$'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).	59
4.30	Ilustração da sobreposição entre a estrutura FCC (teórica) e a FCC (determinada).	61

Lista de Tabelas

2.1	As 5 Redes de Bravais em duas dimensões.	18
4.1	Diferença entre modelos propostos.	39
4.2	Valores do R_P para diferentes modelos propostos.	39
4.3	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo FCC(2) - (NDIM = 3).	42
4.4	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo FCC(2) - (NDIM = 1).	45
4.5	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo FCC(Final).	48
4.6	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo TB(1990).	51
4.7	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo MEAM(1998).	54
4.8	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo DFT(2009).	57
4.9	Resultados obtidos através do arquivo search.s sobre as coordenadas e otimizações do modelo DFT(2009).	60
4.10	Resultados estruturais encontrados para a superfície Pt(100)-(1 × 1), sendo os últimos valores determinados a partir da estrutura FCC(Final).	61
4.11	Valores do R_P para todos os modelos testados.	62

Sumário

1	Introdução	11
2	Conceitos em Física de Superfícies	14
2.1	Introdução	14
2.2	A Superfície em Escala Atômica	15
2.3	Cristalografia de Superfícies	17
3	Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	23
3.1	Introdução	23
3.2	O Experimento LEED	24
3.3	Preparação das Amostras e Coleta de Dados	27
3.4	Interpretação do Padrão LEED	28
3.5	Cálculo das Intensidades LEED	30
3.6	Pacotes Computacionais	32
3.7	Comparação Teoria × Experimento	34
4	Estudo da superfície Pt(100)-(1 × 1) via Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	36
4.1	Introdução	36
4.2	Estudo da superfície Pt(100)-(1 × 1)	37
4.2.1	Parte Experimental	37
4.2.2	Cálculo Teórico das Curvas I(V)'s	38
4.2.3	Resultados e Discussão	39
5	Conclusão	63
	Referências Bibliográficas	63

Capítulo 1

Introdução

A física de superfície é uma área de grande importância estratégica para o desenvolvimento tecnológico. Isso se dá devido a sua investigação focar no entendimento das propriedades e fenômenos presentes na interface entre materiais sólidos e algum outro meio, algo de enorme interesse tanto do ponto de vista de pesquisa fundamental como para pesquisa aplicada as áreas da engenharia, física, química, medicina e etc. Alguns dos focos principais de estudo são os nanomateriais e nanoestruturas, a compreensão das reações químicas e catálise em superfícies sólidas, a análise das propriedades de materiais bidimensionais e de baixa dimensionalidade, o estudo das interfaces e heteroestruturas entre diferentes materiais, o desenvolvimento de técnicas experimentais avançadas para caracterização de superfícies e a aplicação tecnológica direta em áreas como eletrônica, energia, sensores e revestimentos funcionais. Então a possibilidade de obter entendimento das propriedades de interesse a partir da determinação estrutural é de extremo valor.

Alguns desses fenômenos são:

1. Emissão Termiônica

Através do aumento da temperatura de um metal, é possível fornecer energia cinética suficiente para que os elétrons vençam a barreira de potencial existente entre a superfície e o vácuo, dessa forma, escapando do metal. Processo fundamental para diversos equipamentos eletrônicos. Como por exemplo, a fonte de elétrons em tubos de osciloscópios e microscópios eletrônicos. O fluxo de elétrons não depende apenas do material, mas também da presença de contaminantes na face emissora e sua orientação cristalográfica.

2. Crescimento de Cristais

O processo de crescimento de cristais geralmente ocorre por meio da deposição de átomos em superfícies monocristalinas, em condições em que os átomos depositados podem difundir sobre a superfície e formar um arranjo tridimensional periódico.

3. Reações Químicas

Diversas reações químicas decorrem a partir da interação de diferentes tipos de átomos e superfícies ou interfaces. Diversos casos, investigados a nível atômico, ainda não são completamente compreendidos. Por exemplo, um processo de grande importância é a corrosão (oxidação de metais), que destrói cerca de 3% do GDP global [1, 2].

4. Catálise Heterogenia

A presença da superfície de determinados metais e óxidos em reações químicas podem atuar como catalisadores potentes. Essa ação catalítica é de extrema importância tecnológica, mas o entendimento desse fenômeno ocorre de uma literatura ainda bastante empírica. É uma área de estudo com grande atenção, buscando entender de forma mais completa o funcionamento de sistemas catalíticos complexos, além de buscar opções mais econômicas do que os metais nobres.

5. Interfaces metal-metal, metal-semicondutor, metal óxido, semicondutor-semicondutor

Com o desenvolvimento da técnica de crescimento de cristais por epitaxia de feixe molecular ("Molecular Beam Epitaxy" - MBE), surgiram novas formas de preparação de "novos materiais" através do crescimento de camadas intercaladas de diferentes compostos (heteroestruturas). A preparação e caracterização de tais estruturas requer entendimento detalhado dos processos presentes na superfície do substrato e nas interfaces. Novamente, o entendimento dos fenômenos nas interfaces é reforçado pela necessidade de catalisadores mais eficientes.

Diversas técnicas foram desenvolvidas com o objetivo de entendê-los, como por exemplo: *Low Energy Electron Diffraction* (LEED), *Photoelectron Diffraction* (PED), *Ion Scattering* (IS), *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Low Energy Electron Microscopy* (LEEM), *Atom Diffraction* (AD), *Angle-Resolved Auger Electron Spectroscopy* (ARAES), *Extended Appearance Potential Fine Structure* (EAPFS), *Surface Extended Energy Loss Fine Structure* (SEELFS), *X-ray Absorption Fine Structure* (XAFS), *Surface Extended XAFS* (SEXAFS), *Near-Edge XAFS*

(NEXAFS), *Scanning Tunnelling Microscopy* (STM), *Atomic Force Microscopy* (AFM), entre outras [3, 4].

Nos aspectos aplicados, a platina e suas ligas possuem grande atuação na área de catálise (química, limpeza de gases de escape automotivos, células de combustível), sensores (termopares, termômetros de resistência), aparelhos magnéticos, estruturas com alta resistência à corrosão e altas temperaturas. No âmbito acadêmico, as superfícies de baixo índice de Miller têm despertado grande interesse devido à sua simetria mais simples, o que facilita o trabalho com elas. Neste estudo, iremos investigar a superfície limpa Pt(100), que apresenta pelo menos quatro fases distintas, sendo que três delas exibem reconstruções. No capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos envolvidos para o estudo em física de superfície, como a definição de superfície, suas classificações, mudanças estruturais e fundamentos em cristalografia de superfícies. O capítulo 3 descreve os fundamentos básicos sobre a difração de elétrons de baixa energia, seu procedimento experimental, a preparação das amostras, a coleta de dados e a determinação estrutural da superfície. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos pelo LEED e a discussão da determinação estrutural da superfície Pt(100)-(1 × 1).

Capítulo 2

Conceitos em Física de Superfícies

2.1 Introdução

Dada a relevância do estudo da superfície dos materiais para o desenvolvimento tecnológico, juntamente ao fato de grande parte desses sistemas possuírem alto grau de complexidade, diversas ferramentas teóricas e experimentais foram desenvolvidas para obtenção de grandes avanços na área, hoje conhecida como Física de Superfície. Para a investigação e entendimento das propriedades em torno da superfície dos materiais, foram desenvolvidos ambientes em ultra-alto vácuo, técnicas de microscopia, espectroscopia, difração e outras mais, juntamente da fundamentação teórica para cada um dos instrumentos e técnicas experimentais.

Antes de mais nada, é necessário definir o que é a superfície de um sólido. O conceito de superfície não possui uma única descrição, pois, como depende de quais propriedades estão sendo consideradas e analisadas, sua definição tende a mudar para ser apropriada para o caso de interesse. Uma definição bastante genérica de superfícies é como sendo o limite entre dois meios: líquido-líquido, líquido-gás, líquido-sólido, sólido-gás, sólido-sólido, sólido-vácuo. Nesse sentido de “limite”, podemos considerar uma definição mais aceitável de superfície como sendo a região composta pelas camadas mais externas do material (com o entendimento de que “externo” é específico para cada caso). Neste trabalho a superfície é a região conhecida como *selvedge*, composta pelas seis camadas atômicas da superfície.

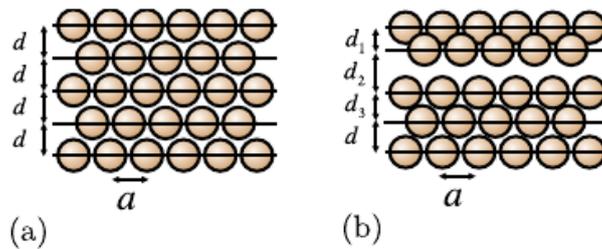
2.2 A Superfície em Escala Atômica

Para além do conceito “básico” de superfície, as diferentes formas de ordenamento dos átomos que constituem essa superfície podem ser agrupadas e classificadas como: amorfa (não há ordenamento), policristalina (regiões com ordenamentos diferentes) e monocristalina (apenas um tipo de ordenamento). O sistema que estudamos neste trabalho se trata de um sólido com estrutura monocristalina.

Devido ao ordenamento dos monocristais possuir periodicidade bem definida nas três direções do espaço, a superfície é uma quebra dessa periodicidade que permite um novo grau de liberdade para a estrutura. Esse novo grau de liberdade faz com que os átomos das camadas mais externas sofram interações diferentes das sofridas pelos átomos mais internos.

A quebra da periodicidade é uma quebra das ligações químicas, conseqüentemente, a superfície “entra” em um estado energético fora do equilíbrio, então há mudanças estruturais para que os átomos da superfície encontrem um estado energético mais favorável. Essas mudanças estruturais da superfície podem ser classificadas em duas categorias: *relaxação* (onde a distância entre as camadas atômicas é alterada) e *reconstrução* (onde a posição dos átomos é alterada).

Figura 2.1: Relaxação Superficial: (a) Superfície não-relaxada, onde a é a constante lateral da rede e d é a distância vertical entre as camadas. (b) ilustra a relaxação vertical das camadas, onde a distância entre as três primeiras camadas foi alterada. Fonte: Retirado de Fauster [5].

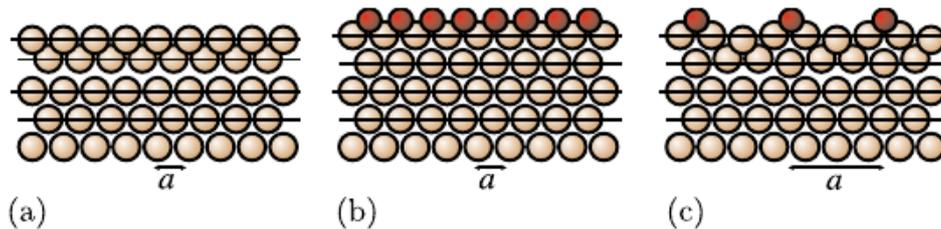


No fenômeno da relaxação temos uma mudança da distância perpendicular entre as camadas da superfície, pela figura 2.1 temos a representação visual de um exemplo de relaxação, onde a distância entre as duas primeiras camadas diminui em relação ao restante do volume (tipo de relaxação mais comum, principalmente para os metais), uma explicação simples para essa mudança na distância entre as primeiras camadas é pela *suavização Smoluchowski* [6]. Como na superfície há uma densidade eletrônica corrugada, temos que pelo *modelo do elétron livre*, o centro da densidade de carga eletrônica muda para mais próximo da superfície a fim de buscar uma suavização da distribuição de carga superficial. Essa mudança faz com que haja

uma mudança na força eletrostática da superfície em que a atração entre os íons da primeira camada seja maior, causando a diminuição da distância entre essas camadas. Também é possível que ocorra a mudança de várias camadas juntas, *relaxação múltipla*, em que a sequência de contrações e relaxações forma um *perfil de relaxação*.

Uma forma comum de reduzir a relaxação das camadas é pela adsorção de outros átomos, esse efeito de redução da relaxação se dá (de forma simplista e parcial) pela reconstituição das ligações dos átomos da superfície. Para uma adsorção parcial da superfície, a redução do distanciamento se dá de forma local em volta do sítio adsorvido. Devido a essa redução local, pode haver uma mudança na periodicidade lateral dos átomos da superfície do substrato, esse fenômeno é chamado de *reconstrução*.

Figura 2.2: (a) Relaxação da superfície limpa. (b) Redução da relaxação por adsorção. (c) Influência local do adsorvido, levando a uma reconstrução. Fonte: Retirado de Fauster [5].

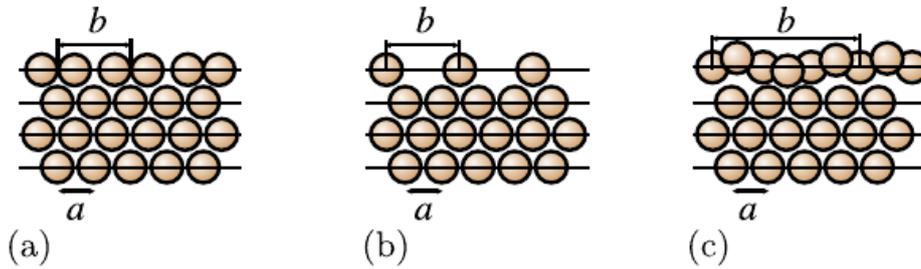


A reconstrução descreve a mudança da translação lateral da simetria superficial em comparação com o volume. Diferente da relaxação pura, a cela unitária apresenta o tamanho diferente e geralmente o formato também. Em superfícies limpas a reconstrução ocorre frequentemente devido a novas ligações, ou pela quebra de ligações seguidas por formação de micro-facetas, que também levam a um estado energético mais favorável para a superfície. Em geral, é observado que a possibilidade do aparecimento de reconstruções ou relaxações é inversamente proporcional a densidade superficial de átomos e da quantidade de átomos com alto número de ordenação. Um exemplo disso são os metais com empacotamento cúbico de face centrada (*fcc*), em que as faces de baixo índice de Miller ((111),(100) e (110)), possuem uma probabilidade crescente para o aparecimento de reconstruções e relaxações [7].

Reconstruções podem ser completamente alteradas por novas ligações decorrentes de adsorção de outros átomos, devido a um novo balanceamento energético. Na figura 2.3 temos os casos mais simples de reconstrução. Onde os átomos da superfície apenas são deslocados e a densidade atômica é conservada, quando há quebra de ligações e a densidade atômica é alterada, ou quando novas ligações são formadas. É possível que haja combinação entre essas

possibilidades.

Figura 2.3: (a) Deslocação. (b) Quebra de ligação. (c) Novas ligações. Fonte: Retirado de Fauster [5].



2.3 Cristalografia de Superfícies

Antes de definirmos os conceitos empregados para o estudo de superfícies, é preciso ter em mente que superfícies reais possuem várias formas de imperfeições, como vacâncias, degraus, falhas etc. Entretanto, em superfícies devidamente tratadas temos regiões grandes o suficiente para serem consideradas como superfícies ideais. Geralmente para metais, a densidade de defeitos é da ordem de 10^6cm^{-2} e uma superfície típica possui $10^{15} \text{átomos/cm}^2$, então há em média 10^9átomos/cm^2 pertencentes a planos perfeitos. Dessa forma, há regiões com 10^4Å^2 compondo um único plano cristalino [7]. Esse ordenamento é de extremo valor para o estudo devido ao seu impacto em todas as propriedades da superfície, por possibilitar a utilização de técnicas experimentais de difração, como a difração de elétrons de baixa energia (LEED), e modelos teóricos por cálculo de primeiros princípios, como a teoria do funcional da densidade (DFT).

Superfícies ordenadas são obtidas por um corte no volume ao longo de planos específicos, esses planos são definidos em 3 dimensões pelos índices de Miller (hkl). No geral, superfícies de baixo índice de Miller são escolhidas por possuírem estruturas mais simples, com alta simetria e pequenas células unitárias. Os conceitos utilizados para a estrutura volumétrica dos sólidos são adaptados. Então as 14 redes de Bravais utilizadas para sistemas tridimensionais são reduzidas para apenas 5 redes bidimensionais, presentes na tabela 2.1. Com a célula unitária da superfície sendo representada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Convencionalmente, são escolhidas a menor célula possível (chamada de célula primitiva) e a menor base de vetores, mas essa escolha não é regra, outras configurações podem ser definidas e devem levar a mesma física.

Figura 2.4: Exemplos de alguns defeitos comuns encontrados em superfícies reais. Fonte: Retirado de Cotta [8].

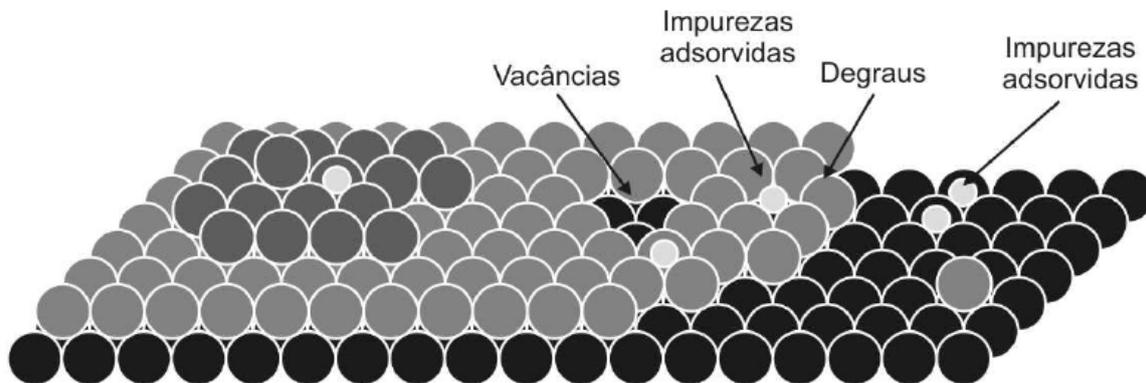


Tabela 2.1: As 5 Redes de Bravais em duas dimensões.

Redes de Bravais	Condições	Espaço Real	Espaço Recíproco
Oblíqua	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2, \gamma \neq 90^\circ$		
Retangular	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2, \gamma = 90^\circ$		
Retangular Centrada	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2, \gamma \neq 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ$		
Quadrada	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2, \gamma = 90^\circ$		
Hexagonal	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2, \gamma = 120^\circ \text{ or } 60^\circ$		

Para utilizarmos as técnicas de difração de elétrons para determinar a estrutura da superfície, é necessário definir o espaço recíproco. Da mesma forma que é definida para o espaço tridimensional, podemos definir para o espaço bidimensional:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad \text{e} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (1)$$

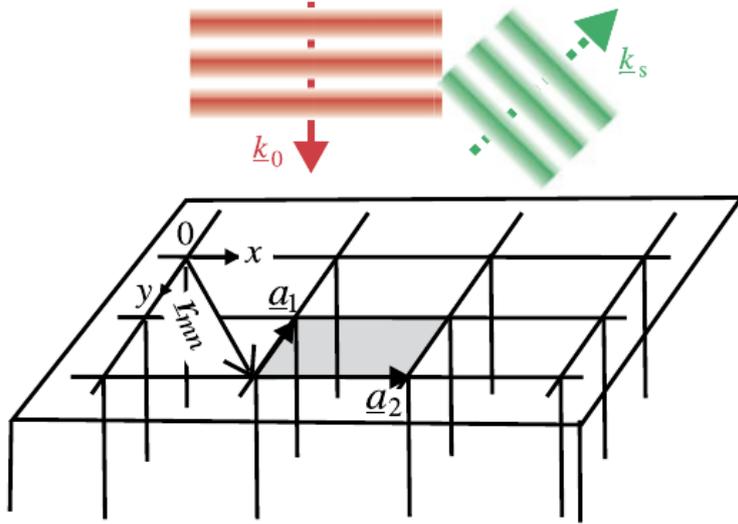
com:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2)$$

Onde \vec{g}_1 e \vec{g}_2 são os vetores base do espaço recíproco e \hat{n} é o versor normal à superfície. Definir o espaço recíproco dessa forma é importante para que as condições de interferência construtiva, condições de Laue, sejam atendidas [9].

$$(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h \quad \text{e} \quad (\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k \quad (3)$$

Figura 2.5: Difração em uma superfície. Fonte: Retirado de Fauster [5].



Onde h e k são dois números inteiros quaisquer e \vec{k}_0 e \vec{k}_s são os vetores da onda incidente e espalhada.

Então, as condições são satisfeitas quando temos:

$$(\vec{k}_0 - \vec{k}_s) \equiv \Delta\vec{k} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \quad (4)$$

Como o vetor resultante é uma combinação linear de componentes inteiros dos vetores da rede recíproca, a condição para que a difração ocorra é:

$$\Delta\vec{k}_{\parallel} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \quad (5)$$

Onde \vec{k}_{\parallel} representa a componente do vetor de onda paralelo à superfície.

Já a componente perpendicular do momento transferido (\vec{k}_{\perp}) não sofre essa restrição pois não é conservado para o caso de uma rede bidimensional. Porém, no caso do espalhamento elástico, a conservação de energia impõe que os módulos dos vetores de onda incidente e espalhada sejam iguais:

$$|\vec{k}_s| = |\vec{k}_0| \quad (6)$$

Agora utilizando a esfera de Ewald para o caso bidimensional, figura 2.6, podemos ilustrar as duas condições de Laue. Ao concebermos uma superfície, onde o período no espaço real se estenderia ao infinito perpendicularmente a ela, os pontos no espaço recíproco devem ser infinitamente próximos um dos outros a ponto de formarem linhas. Dessa forma, representando um vetor \vec{k}_0 na origem da rede recíproca, com magnitude e direção correspondentes ao equipamento experimental. Traçamos uma esfera com raio $|\vec{k}_0|$ centrada na origem desse vetor. A interseção da esfera com as linhas da rede gera vetores \vec{k}_s para os quais as condições de Laue são atendidas, ou seja, condições nas quais há um máximo de intensidade espalhada.

A esfera de Ewald para uma rede bidimensional sugere uma distribuição contínua para a condição de Laue ao longo das linhas, de forma a observarmos uma intensidade constante para qualquer ponto de difração independente da energia do feixe incidente. Algo que não é observado experimentalmente, isso ocorre devido ser a difração de uma superfície real (tridimensional), então os elétrons penetram a superfície, mesmo que em poucas camadas atômicas, e portanto são afetados pela terceira condição de Laue (ou condição de Bragg) na direção perpendicular à superfície. Com isso, observamos uma grande variação na intensidade dos pontos de difração em função da energia ao longo da direção das linhas na esfera de Ewald.

Devido a esse comportamento, a curva de intensidade do feixe difratado em função da energia incidente depende de como os átomos estão organizados nos primeiros planos atômicos, dessa forma, através da análise dessas curvas (curvas $I(V)$'s) podemos obter informações sobre a estrutura da superfície.

Uma das razões para a utilização de elétrons para o estudo de superfícies é devido ao livre caminho médio dessas partículas na matéria. Podemos observar na figura 2.7 o regime energético de operação do LEED (geralmente entre 20eV e 500eV), para esse regime o livre caminho médio

Figura 2.6: Representação da esfera de Ewald bidimensional. Fonte: Adaptado de Moritz [9].

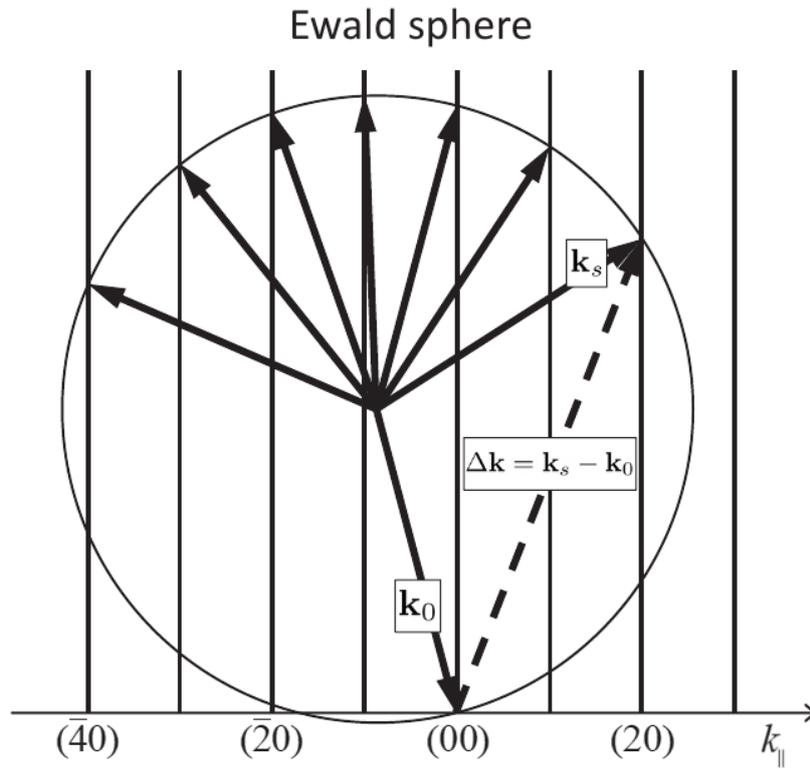
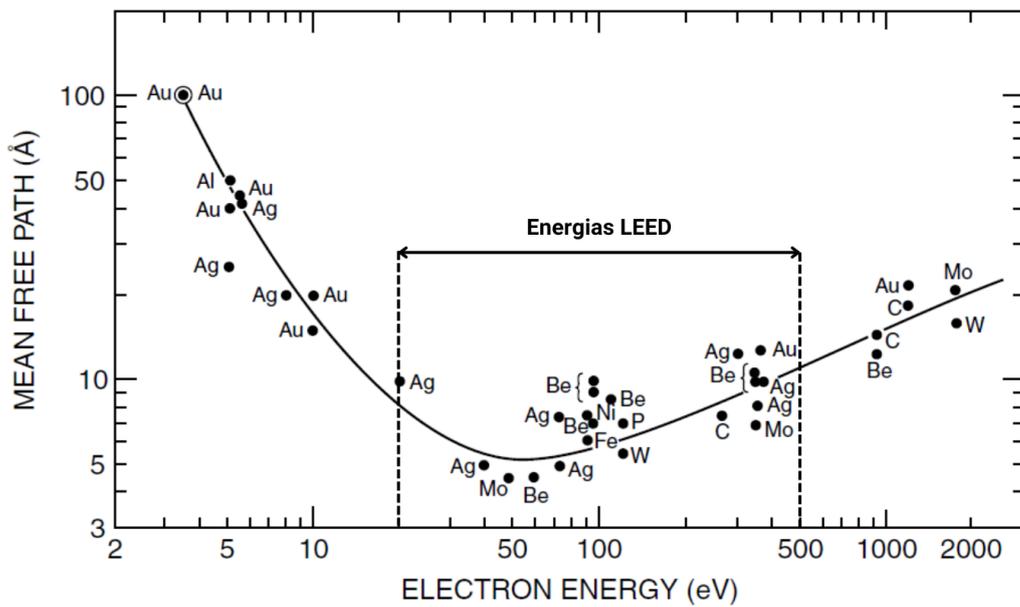


Figura 2.7: O livre caminho médio do elétrons em sólidos. Onde os pontos representam valores experimentais e a curva valores teóricos. Fonte: Adaptado de Somorjai [10].



para diferentes sólidos varia entre 4 e 10 Å[11], correspondendo em média de 1 a 4 camadas atômicas, garantindo que a interação dos elétrons seja apenas com as primeiras camadas, ou seja, com a superfície. Outra razão é que para esse regime energético o comprimento de onda de de Broglie para o elétron é da mesma ordem das distâncias interatômicas do cristal (condição necessária para difração).

Capítulo 3

Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

3.1 Introdução

A difração de elétrons de baixa energia (LEED) é uma das técnicas mais antigas dentro da cristalografia de superfícies e uma das mais utilizadas. A possibilidade teórica foi consequência da mecânica ondulatória de de Broglie em 1924, em que a teoria de Einstein da dualidade onda-partícula foi estendida para todas as partículas com momento linear. Seu ponto de partida foi o experimento realizado por Davisson e Gerner em 1927, onde o comportamento ondulatório dos elétrons foi demonstrado ao observarem um padrão de difração de feixe de elétrons após sua incidência em um cristal de níquel [12]. Porém, a técnica ficou estagnada durante muitos anos, devido as enormes dificuldades técnicas para a época, por volta de 1930. As duas principais dificuldades eram: a falta da tecnologia de ultra-alto vácuo e de coleta eficiente de dados.

Apenas em 1960 a tecnologia de ultra-alto vácuo se desenvolveu [13], a partir disso o LEED sofreu grandes avanços e sua utilização começou a se expandir principalmente para o monitoramento de condições da superfície e também para observação de transição de fase que ocorrem nas superfícies. Porém, apenas com o desenvolvimento das técnicas de UHV, a maioria dos resultados com LEED ainda eram qualitativos pela falta de modelos teóricos adequados. No início de 1970, alguns modelos foram apresentados, com o desenvolvimento do formalismo de espalhamento múltiplo (ou teoria dinâmica), do formalismo utilizando funções de Green para matriz-t, da estrutura de bandas, do pseudo-potencial e entre outras [14, 15]. Juntamente ao aprimoramento teórico e instrumental, houve uma evolução computacional, em grande parte

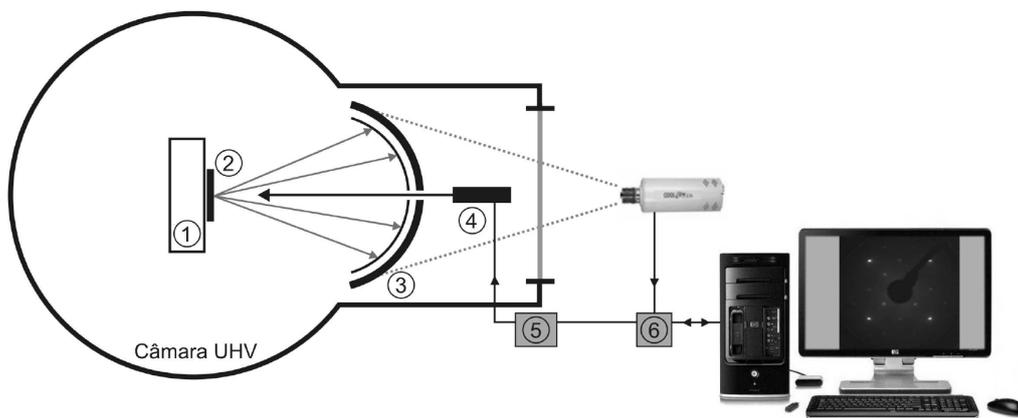
devido ao desenvolvimento de semicondutores e de teorias para reduzir o custo computacional necessário para determinação dos sistemas estudados [16]. A partir de então, o LEED se consolidou como uma das mais poderosas e importantes técnicas para o estudo da estrutura atômica de superfícies, principalmente de monocristais metálicos e semicondutores.

3.2 O Experimento LEED

O procedimento experimental do LEED é relativamente simples. Incide-se um feixe de elétrons monocromático de baixa energia sobre a superfície da amostra para que sejam espalhados e formem um padrão de difração referentes a estrutura cristalina da superfície, mas na prática, a realização do procedimento exige uma série de cuidados que aumentam a sua dificuldade. Algumas dessas dificuldades são: a superfície da amostra deve ser bem orientada, plana e limpa; o experimento deve ser realizado em ultra-alto vácuo (UHV); a manipulação da amostra dentro da câmara de UHV requer mecanismos caros e sofisticados; a medida precisa do ângulo de incidência é bastante complexa; a coleta dos dados experimentais é bastante sensível.

O aparato experimental necessário para se realizar as medidas LEED, figura 3.1, é composto basicamente por um goniômetro, um canhão de elétrons, um detector de elétrons e um sistema para aquisição de dados.

Figura 3.1: Esquema de montagem do experimento LEED. 1) goniômetro, 2) amostra, 3) detector de elétrons, 4) canhão de elétrons, 5) eletrônica controladora do canhão e 6) interface de comunicação entre computador, câmara de video e canhão de elétrons. Fonte: Retirado de Cotta [8].

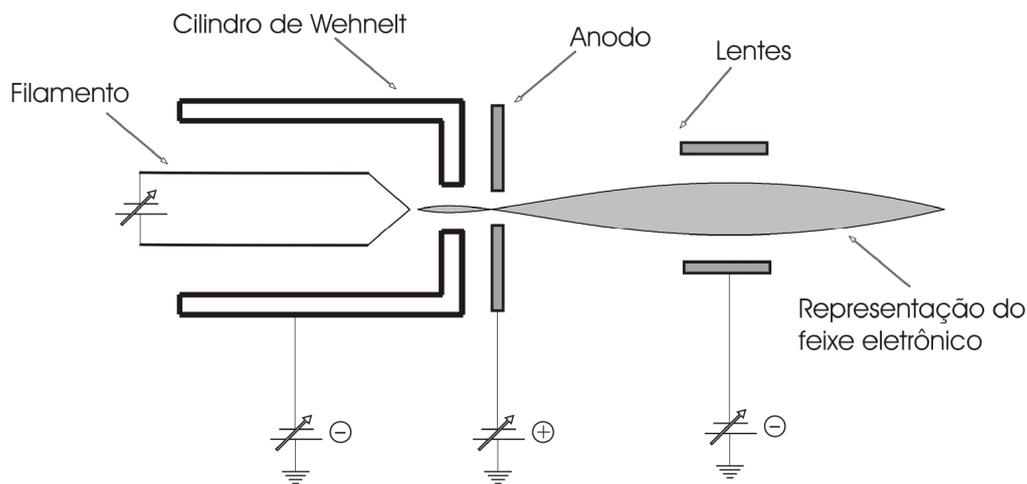


Os elétrons utilizados para gerar o feixe monocromático de elétrons (com energias entre 0 e $1000eV$), são produzidos por um processo de emissão termoiônica, onde um filamento, geralmente de tungstênio, é aquecido até temperaturas de $2500K$. É a temperatura de operação

do filamento que basicamente determina a resolução em energia do canhão, já que não há filtros instalados. A largura, em energia, do pico de emissão dos elétrons (ΔE) é da ordem de $(\frac{3}{2})kT$, ou $\pm 0.1\text{eV}$ a 1000K e $\pm 0.3\text{eV}$ a 2500K [17].

Pela figura 3.2, podemos observar que à frente do filamento há um anodo posicionado com a função de acelerar os elétrons excitados termicamente, e um cilindro de Wehnelt para focalizar o feixe, que é colocado a um potencial negativo em relação ao filamento [18]. O diâmetro efetivo do feixe de elétrons varia aproximadamente de 1 a 3 mm, acompanhado por uma variação típica na energia em torno de 0.5 eV e uma divergência angular de cerca de 0.5° . Dessa forma, para esses valores o feixe apresenta um comprimento de coerência (distância ao longo da qual as ondas mantêm uma correlação significativa em sua fase) de 200 a 500 Å [19]. Sendo esse, mais um sinal da sensibilidade da técnica apenas a regiões da superfície, que apresentam estruturas periódicas ao longo de dimensões da ordem do comprimento de coerência.

Figura 3.2: Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt. Fonte: Retirado de Reis [20].

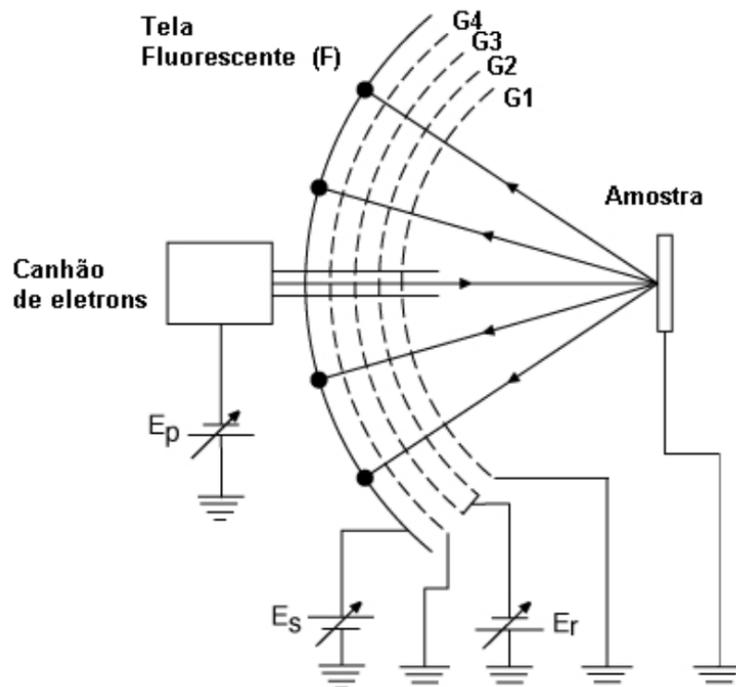


O goniômetro é o mecanismo responsável pela sustentação e manipulação da amostra dentro da câmara, sendo em geral um dos componentes mais caros, em razão da necessidade de ser operado em ultra-alto vácuo. Grande parte dos modelos disponíveis no mercado permitem a rotação da amostra em torno de dois eixos: perpendicular ou paralelo ao plano da superfície, além da translação. O sistema de aquecimento/resfriamento é, em geral, também acoplado ao goniômetro.

O detector mais comumente utilizado para realizar a coleta dos elétrons retro-espalhados é

do tipo *Retarding Field Analyser* (RFA), representado pela figura 3.3. Esse tipo de detector, geralmente, consiste de quatro grades hemisféricas concêntricas e uma tela fluorescente, cada uma delas contendo um furo central pelo qual o canhão de elétrons é inserido. A primeira grade (G1) é aterrada, assim como a amostra, para garantir que a região entre ela e a amostra esteja essencialmente livre de campo elétrico, para que não haja mudança na trajetória dos elétrons incidentes. Na segunda (G2) e na terceira (G3) grades (chamadas de supressoras), um potencial negativo e ligeiramente menor que a energia cinética dos elétrons incidentes é aplicado, para que nessa região os elétrons sejam desacelerados e apenas aquelas que foram espalhados elasticamente consigam atravessar e colidir com a tela fluorescente. A quarta (G4) e última grade também é aterrada para reduzir a penetração do campo elétrico das grades supressoras na parte final do aparato. Na tela fluorescente (F) um potencial positivo da ordem de alguns kilovolts (4-6KV) é aplicado para que os elétrons elasticamente espalhados sejam acelerados em sua direção e assim a imagem dos feixes difratados se torne mais nítida.

Figura 3.3: *Retarding Field Analyser* (RFA), onde G_i ($i = 1...4$) representam as grades metálicas responsáveis pela seleção dos elétrons e (F) é a tela fluorescente onde o padrão de difração é formado. Fonte: Retirado de Reis [20].



Com todo esse aparato dentro da câmara de UHV, é necessário para que a amostra fique livre de contaminantes indesejados pelo tempo suficientemente longo para a realização do ex-

perimento. Para isso, a câmara deve ser capaz de atingir e manter pressões da ordem de 10^{-10} Torr, pois nessa ordem de pressão leva em média de 10 horas para que haja a formação de uma monocamada do gás residual.

3.3 Preparação das Amostras e Coleta de Dados

Para utilizar uma amostra no LEED, elas devem seguir algumas etapas, como escolher a sua orientação cristalográfica, realizar o corte e o polimento. Em geral, todas essas etapas são realizadas fora de uma câmara de UHV. É importante que o corte e o polimento não causem alteração no plano cristalográfico desejado, apenas faça com que a superfície se torne plana e lisa, apresentando um polimento espelhado.

Esse polimento garante apenas uma suavidade superficial para o comprimento de onda da luz ($> 1000\text{Å}$), então a amostra ainda possui diversos defeitos na escala da largura de coerência do feixe eletrônico, além de uma alta chance de contaminantes adsorvidas na superfície (água, oxigênio e carbono). Com isso, é necessário a realização de um limpeza *in situ* da superfície.

Essa limpeza é realizada por meio de bombardeamento da superfície com íons de argônio com energia tipicamente entre 0.5 e 1.0 KeV, procedimento conhecido como *sputtering*. Porém, esse procedimento isolado não é suficiente pois ele próprio introduz defeitos na superfície, então é necessário que a amostra seja aquecida a uma temperatura determinada experimentalmente (*annealing*) durante o tempo necessário para que os átomos se reorganizem, atingindo alto grau de ordenamento, e também remover impurezas ainda presente na superfície. Para a maioria dos casos é necessário mais do que apenas um ciclo de limpeza por *sputtering* e *annealing*, então o ciclo é repetido até que seja observado um padrão LEED bastante nítido e bem definido.

Após a realização de todos esses procedimentos, a amostra está pronta para ser estudada como superfície limpa, porém, se o objetivo é estudar o crescimento de filmes finos ou estruturas auto-organizadas, ainda é necessária a realização de outras etapas, dependendo de cada caso e sistema de interesse.

É importante notar que a observação do padrão LEED nos permite realizar o monitoramento da qualidade da superfície, detectando imperfeições mecânicas, mas não é possível a detecção de impurezas adsorvidas na superfície que não alterem a simetria da superfície ou que se depositam de forma desordenada. Para que haja o entendimento da ordenação e composição química, é necessário a utilização de alguma técnica de espectroscopia (como Espectroscopia de Elétrons

Auger ou Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X) que seja quimicamente sensível em conjunto com o LEED.

Com a superfície devidamente preparada, a intensidade dos feixes difratados durante o LEED podem ser recolhidos de diversas formas, porém, medir a intensidade em função da energia do feixe de elétrons incidentes na amostra é o procedimento mais fácil. Dessa forma, o método mais utilizado para que coletas desses dados experimentais, é por meio de uma variação do método criado por Heilmann *et al* [21], onde é utilizada uma câmera CCD, um monitor e um computador.

A coleta consiste em fotografar o padrão de difração em diferentes energias do feixe em um certo intervalo de energia, geralmente de 300 eV. Com o conjunto de imagens armazenadas no computador e algum software, como por exemplo o *Easyleed* [22], as intensidades dos pontos de difração em função da energia do feixe incidente são medidas, junto com a subtração do *background* para que haja uma melhora na razão sinal/ruído da curva $I(V)$. Ainda é necessário a realização de um conjunto de tratamento de dados nessa curva, como normalização pela corrente do canhão de elétrons e suavização por meio de algoritmos computacionais, para que finalmente seja utilizada para a determinação estrutural da superfície.

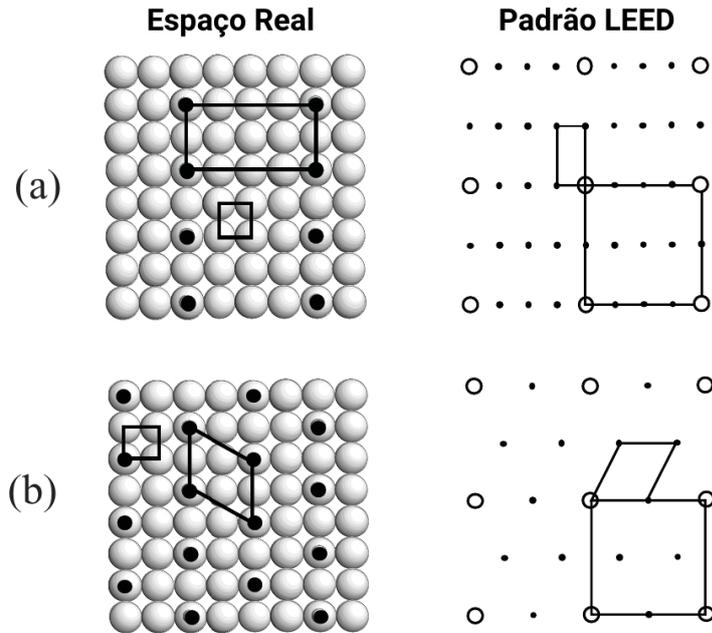
3.4 Interpretação do Padrão LEED

Uma das grandes vantagens do LEED é a possibilidade de se obter uma visão geral rápida e compreensível da simetria, e em algum grau, da ordenação da superfície estudada. Com uma interpretação qualitativa do padrão de difração a partir da análise da rede recíproca, é possível identificar a célula unitária da superfície, estimar o grau de ordenação e identificar diferentes fases de sistemas adsorvidos. O padrão de difração também reflete a simetria translacional e a ordem cristalina na superfície.

Esse tipo de análise ainda possui algumas dificuldades, como, por exemplo, verificar se há reconstrução ao observar o padrão LEED de uma superfície limpa. Para resolver esse ponto, podemos fazer uma comparação entre a posição dos pontos de difração em uma dada energia com os pontos correspondentes à estrutura não-reconstruída (1×1) esperada, isso pode ser feito ao estimar a energia na qual os pontos referentes à superfície (1×1) aparecem e realizar a comparação com a energia medida experimentalmente. A partir da identificação dos pontos da estrutura (1×1) é possível descrever qualquer superestrutura em relação a eles.

Então como sabemos os pontos de difração originários da estrutura (1×1) , podemos considerar a adição de uma *overlay* (com estrutura simples e coincidente com o substrato) e deduzir a rede recíproca da superestrutura utilizando o padrão LEED.

Figura 3.4: (a) superestrutura (4×2) em um substrato (b) superestrutura $c(4 \times 2)$ em um substrato. Fonte: Adaptado de Moritz [9].



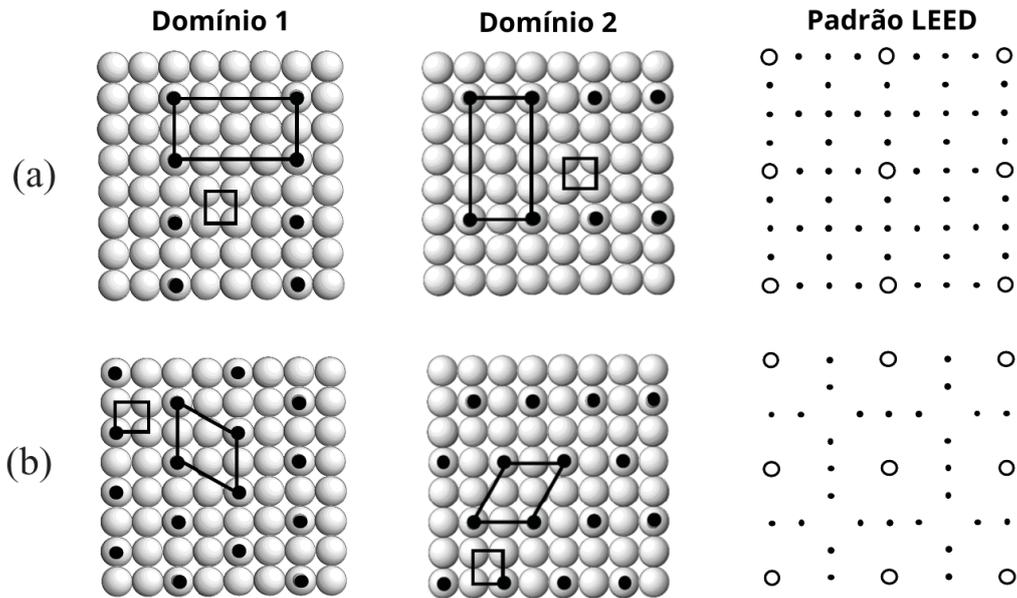
Pela figura 3.4, podemos observar a representação de padrões de difração com *overlayers* e a partir desses padrões, podemos deduzir a periodicidade da superfície e seu grupo de ponto. Entretanto, ainda é necessário analisar a possibilidade da existência de domínios na superfície e da extinção sistemática de pontos de difração causados por *glide planes*.

Podemos utilizar uma configuração equivalente para as duas estruturas, sobrepor dois domínios com 90° de diferença, onde é bastante provável que as configurações existam em igual quantidade na área incidida pelo feixe de elétrons. Desconsiderando a interferência coerente entre os elétrons espalhados pelos diferentes domínios, podemos observar na figura 3.5 os padrões LEED resultantes da superposição dos possíveis domínios.

Observamos que após a superposição dos domínios, o padrão LEED apresenta uma simetria diferente da existente na estrutura, onde apresenta um padrão referente a um eixo de rotação de ordem 4, enquanto a estrutura tem somente eixo de rotação de ordem 2.

A extinção sistemática de linhas de pontos de difração ocorre para alguns ângulos de incidência especiais, sendo uma delas a incidência normal e direções que são paralelas aos *glide*

Figura 3.5: Padrão LEED resultante da superposição dos padrões de difração gerados por diferentes domínios presentes na superfície. Fonte: Adaptado de Moritz [9].



planes. Caso haja somente um domínio presente, a direção da linha, ou das linhas, de feixes extintos indica qual a orientação dos *glide planes*. Se existem múltiplos domínios, é possível deduzir a qual domínio a linha de feixes extintos pertence.

Como na realidade as superfícies apresentam inúmeras imperfeições, para que a análise do padrão LEED seja confiável, é importante que ele seja observado tanto em ângulo normal de incidência quanto em ângulos variados, juntamente com intervalos de energia em que apresentem o maior número possível de feixes. Além disso, para superfícies reais, onde a temperatura é finita, existem degraus, defeitos pontuais e átomos estranhos e indesejados, o espalhamento dos elétrons é de tal forma em que há perda na intensidade com alongamento dos pontos de difração e aumento do *background* na região entre os pontos. Mas é possível utilizar a técnica SPA-LEED (*Spot Profile Analysis LEED*) para estudar as imperfeições da superfície através do perfil dos pontos de difração [23].

3.5 Cálculo das Intensidades LEED

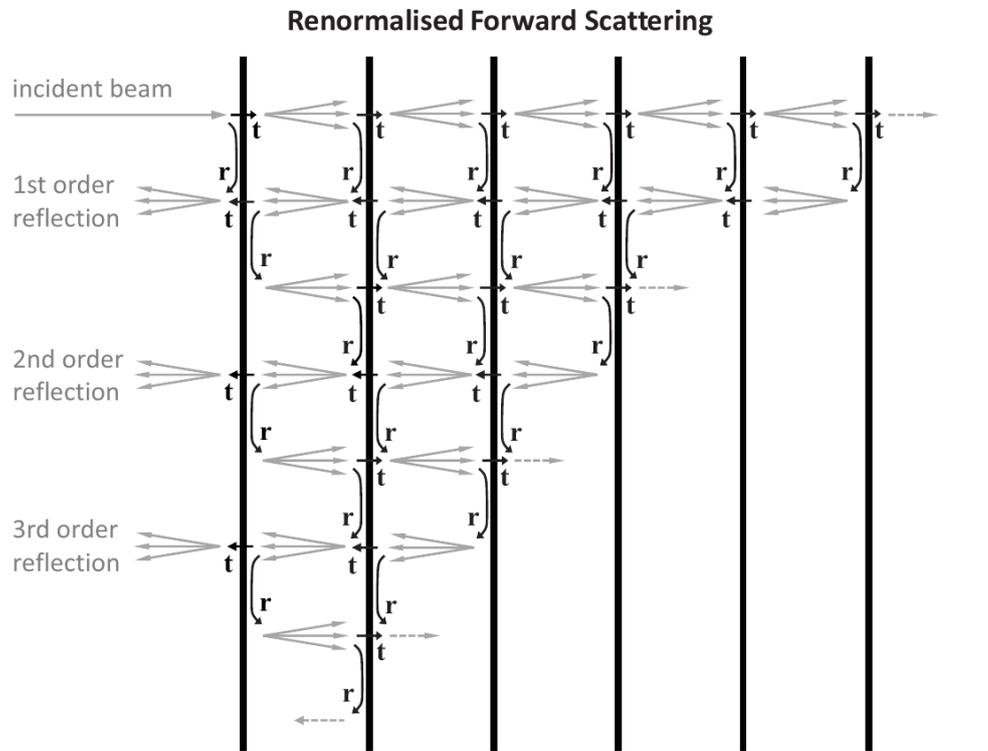
A determinação estrutural é um processo de tentativa e erro, pois é uma técnica com base em comparação entre as curvas $I(V)$'s de modelos propostos e experimental, então, dependendo da complexidade do sistema estudado, são testados uma grande quantidade de modelos até que

se obtenha um resultado satisfatório.

Em princípio, seria necessária a utilização de um método exato envolvendo espalhamento de ordem infinita, porém, as condições físicas, como a presença de processos inelásticos (que limitam a profundidade e o número de espalhamentos possíveis), tornam possível o uso de aproximações para o cálculo das intensidades.

Existem diversos métodos para diminuir o custo computacional do cálculo das intensidades difratadas pelo LEED. Neste trabalho utilizaremos o método *Renormalized Forward Scattering* (RFS).

Figura 3.6: Representação do método *Renormalized Forward Scattering*. Fonte: Retirado de Moritz [9].



O método *Renormalized Forward Scattering*, representado na figura 3.6, se baseia na descrição do espalhamento entre camadas atômicas em termos dos coeficientes de reflexão e transmissão. O método segue o princípio de que a reflexão dos elétrons por cada camada é fraca, de forma que um método perturbativo pode ser utilizado para o cálculo dos coeficientes de reflexão baseado na expansão da reflectividade total da superfície em termos do número de reflexões. O termo de primeira ordem contém todos os caminhos que foram refletidos apenas uma vez, mas transmitidos qualquer número de vezes. O termo de segunda ordem contém

apenas caminhos de tripla-reflexão (um número ímpar de reflexões é necessário para trazer os elétrons de volta para fora da superfície), e assim por diante [15]. Cada camada pode ser diferente das outras, incluindo diferentes espaçamentos de camadas. Pela representação, as setas cinzas indicam a propagação de ondas planas para dentro e para fora da superfície, enquanto as setas pretas indicam reflexão (\mathbf{r}) e transmissão (\mathbf{t}) em cada camada (as matrizes \mathbf{r} e \mathbf{t} podem diferir de camada para camada e podem apresentar assimetria esquerda/direita). Cada ordem de retroespalhamento pode penetrar em qualquer profundidade necessária para a convergência.

Normalmente, uma dúzia de camadas atômicas e algumas ordens de reflexão são suficientes para a convergência. O custo computacional do RFS escala com g^2N , para g ondas planas e N camadas, assim, o RFS é um dos métodos mais eficientes disponível para LEED. Ele também é muito flexível em termos de desvios da superfície em relação ao volume (*overlayers*, reconstruções, super-redes, etc.).

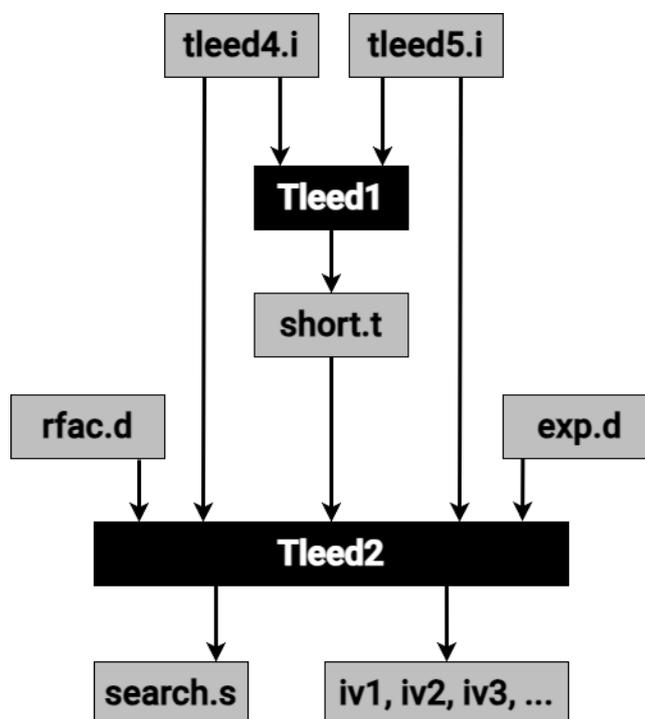
3.6 Pacotes Computacionais

O pacote computacional utilizado para realizar os cálculos das intensidades difratadas foi o “*Symmetrized Automated Tensor LEED*” (SATLEED), desenvolvido por Barbieri & Van Hove [24]. Para realizar a determinação estrutural, o pacote utiliza a aproximação RFS para o cálculo das intensidades difratadas e também utiliza uma outra aproximação, chamada de *Tensor-LEED*, que realiza a busca da melhor estrutura cristalina compatível com as curvas $I(V)$'s experimentais. Essa busca é feita com base numa estrutura de referência inicialmente proposta, a partir desse estrutura proposta as primeiras curvas $I(V)$ teóricas são geradas e então é feita a comparação entre essas curvas teóricas e as experimentais. O *Tensor-LEED*, através de uma perturbação de primeira ordem, faz pequenas alterações na posição dos átomos e calcula as alterações geradas nas curvas $I(V)$'s, então uma nova comparação com as curvas $I(V)$'s experimentais é feita. Dessa forma, não é necessário recalcular todo o processo de espalhamento múltiplo para cada modelo testado, diminuindo o tempo computacional para determinação da estrutura.

O SATLEED é dividido em dois programas principais, o TLEED1 e o TLEED2, a figura 3.7 ilustra os *inputs* e *outputs*. O primeiro, TLEED1, é responsável pelo cálculo das intensidades difratadas pela estrutura de referência e é alimentado com dois arquivos que contêm toda a informação necessária para o cálculo dinâmico, como as diferenças de fase atômica (calculadas

previamente com o pacote também desenvolvido por Barbieri/Van Hove [25]), dados estruturais da superfície, potencial óptico e temperatura de Debye.

Figura 3.7: Fluxograma dos *inputs* e *outputs* do SATLEED.



O segundo, TLEED2, automatiza a exploração do espaço de parâmetros, calcula as curvas $I(V)$'s para as diferentes estruturas-teste geradas a partir da estrutura de referência, então realiza a comparação com as curvas experimentais de forma quantitativa utilizando um fator-R, buscando determinar a estrutura atômica da superfície. Por esse motivo, diversos métodos de minimização globais foram desenvolvidos, como o “*Simulated Annealing*” [26], “*Generalised Simulated Annealing*” [27], Redes Neurais [28] e o Algoritmo Genético (GA) [29], para determinação estrutural de superfícies via LEED.

O método de minimização implementado neste pacote e utilizado neste trabalho foi o Algoritmo de Powell [30], que se baseia nos chamados “*métodos de direções conjugadas*” que utiliza aproximação quadrática para obter o mínimo da função analisada. Em geral, a determinação estrutural é por meio da minimização do fator-R, porém como essa minimização não garante que a estrutura encontrada corresponda a um mínimo global, é essencial que outras estruturas de referências sejam testadas para orientar a validação da estrutura mais coerente [31].

3.7 Comparação Teoria \times Experimento

Como já dito anteriormente, a determinação de parâmetros estruturais e não estruturais por LEED é um processo de tentativa e erro, onde ocorre a comparação entre as curvas $I(V)$'s teóricas e experimentais, isso devido à complexidade do formalismo teórico do espalhamento múltiplo impedir a inversão direta do padrão de difração. Dessa forma, como são testados diversos modelos, faz-se necessário algum método de comparação eficiente, objetivo e quantitativo para determinar aquele que obtém mais concordância entre as curvas $I(V)$'s. O método adotado foi incorporado da técnica de difração de raios-X, onde um algoritmo de comparação chamado de fator-R quantifica a concordância das curvas através de um número que será tão menor quanto melhor for a concordância, dessa forma, curvas idênticas apresentam o fator-R nulo.

É comum em fatores-R, os picos serem ponderados em relação às suas alturas e, com isso, os picos com baixa intensidade possuem menos peso na comparação. De fato, picos de baixa intensidade tem uma confiabilidade de medida menor, mas ainda assim podem conter tanta informação sobre o arranjo estrutural quanto os picos de alta intensidade. Fato de alta relevância, principalmente para regiões de alta energia das curvas $I(V)$'s, que devido aos efeitos térmicos e de espalhamento, as intensidades tornam-se mais baixas do que nas regiões de energia mais baixas. Por essas razões, Pendry propôs um fator-R que buscava tratar todos os picos igualmente [32].

O fator-R de Pendry (R_P) é baseado na derivada logarítmica (L) das curvas $I(V)$'s:

$$L = \frac{d}{dV}(\ln I) = \frac{1}{I} \frac{dI}{dV} = \frac{I'}{I} \quad (7)$$

Feira de tal maneira a evitar singularidades quando $I = 0$. Definindo a função Y como:

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (8)$$

Onde $2V_{0i}$ pode ser tomado como a largura média dos picos únicos. Dessa forma, o fator-R de Pendry é dado por:

$$R_P = \frac{\int (Y_e - Y_t)^2 dE}{\int (Y_e^2 + Y_t^2)^2 dE} \quad (9)$$

É importante levar em consideração que cada fator-R dá ênfase a uma determinada característica das curvas $I(V)$'s, e a escolha de qual fator-R utilizar deve considerar as características

particulares da superfície a ser estudada.

Para calcular o erro do fator-R, também proposto por Pendry, é estimado o efeito de erros aleatórios introduzidos tanto pela parte experimental quanto pela parte teórica. O cálculo da variância devido a essas flutuações aleatórias é dado pela relação:

$$RR = var R / \bar{R} \approx \left(\frac{8V_0i}{\Delta E} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Válida para qualquer curva $I(V)$, onde \bar{R} é a média do fator-R para dados não correlacionados, $2V_0i$ é a média das larguras dos picos de intensidade e ΔE é a soma dos intervalos de energia de todas as curvas $I(V)$'s consideradas. O fator de dupla confiabilidade RR indica que, para um conjunto de dados não correlacionado e finito, erros aleatórios fazem com que o fator-R médio esteja entre $\bar{R}(1 \pm RR) = \bar{R} \pm var R$ com uma probabilidade de 68%.

Capítulo 4

Estudo da superfície Pt(100)-(1 × 1) via Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

4.1 Introdução

O estudo da estrutura atômica de superfícies metálicas, representa um campo de investigação fundamental para o avanço tecnológico contemporâneo. A compreensão detalhada do arranjo atômico superficial não apenas fornece informações valiosas sobre as propriedades físico-químicas intrínsecas dos materiais, mas também possui implicações diretas em diversas aplicações tecnológicas, para o caso da platina, aplicações como catálise heterogênea, células combustíveis, sensores e dispositivos eletrônicos. A caracterização precisa da geometria atômica superficial permite elucidar os mecanismos de interação entre a superfície e diferentes adsorbatos, bem como compreender fenômenos de reconstrução superficial e processos de transferência de carga, aspectos cruciais para o desenvolvimento de novos materiais e otimização de processos industriais. Neste contexto, o emprego de técnicas experimentais avançadas combinadas com métodos teóricos computacionais tem possibilitado uma análise cada vez mais refinada da estrutura Pt(100)-(1×1), contribuindo significativamente para o progresso científico e tecnológico em áreas estratégicas.

Nas seções seguintes apresentamos os resultados do estudo estrutural da superfície Pt(100) (1 × 1) via difração de elétrons de baixa energia (LEED).

4.2 Estudo da superfície Pt(100)-(1 × 1)

4.2.1 Parte Experimental

O experimento foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Sirius, estação experimental SAPÊ, utilizando uma câmara de ultra-alto vácuo padrão, equipada com técnicas adequadas para preparação de amostras (limpeza, aquecimento e resfriamento) e com um difratômetro LEED controlado por computador. A pressão base da câmara durante todo o experimento era da ordem de 1×10^{-9} Torr.

O cristal foi limpo com ciclos de bombardeamento por íons de Ar^+ (*sputtering*) com energia de 0.5 KeV e posteriormente aquecido (*flash-lamp annealing*) a 1173K. Foram necessários 5 ciclos até que o padrão LEED (1 × 1) da platina bem definido (figura 4.1) fosse observado.

Figura 4.1: Padrão LEED da Pt(100)-(1 × 1) com energia do feixe incidente de 188eV.



Os padrões de difração LEED foram coletados com a amostra a 322K e incidência normal, no intervalo de energia de 30 a 700eV. As curvas de intensidade dos pontos de difração em função da energia (curvas I(V)'s) foram coletadas para vinte feixes com índices (hk) inteiros: [(1,0), (0,1), (-1,0), (0,-1), (1,1), (-1,1), (-1,-1), (1,-1), (2,0), (0,2), (-2,0), (0,-2), (1,2), (2,1), (2,-1), (1,-2), (-1,-2), (-2,-1), (-2,1), (-1,2)]. Após fazer as médias dos feixes simetricamente equivalentes, o conjunto de dados foi reduzido de um total de 20 feixes para 4 feixes simetricamente independentes, de índices inteiros: **(1,0)**:[(1,0), (0,1), (-1,0), (0,-1)], **(1,1)**:[(1,1), (-1,1), (-1,-1), (1,-1)], **(2,0)**:[(2,0), (0,2), (-2,0), (0,-2)], **(1,2)**:[(1,2), (2,1), (2,-1), (1,-2), (-1,-2),

$(-2,-1)$, $(-2,1)$, $(-1,2)$] . Então as curvas resultantes foram normalizadas em relação à corrente do canhão de elétrons, e também foram suavizadas utilizando-se o algoritmo de *Savitzky-Golay* para minimizar efeitos de ruído na análise.

4.2.2 Cálculo Teórico das Curvas $I(V)$'s

A abordagem utilizada para a determinação estrutural via LEED através do cálculo das curvas de intensidade difratadas foi a padrão. O potencial espalhador e a matriz de diferenças de fase para os átomos da platina foram calculados através do pacote computacional desenvolvido por *Barbieri e Van Hove*, que utiliza a aproximação do potencial *muffin-tin*. Os orbitais atômicos para a platina foram obtidos através de um cálculo auto-consistente com a abordagem Dirac-Fock. Buscando um melhor ajuste entre teoria e experimento, diferentes conjuntos de diferenças de fase relativísticos foram calculados para os átomos da superfície e para os átomos do volume.

Os parâmetros não estruturais utilizados neste cálculos foram: temperatura de Debye para os átomos do volume de 225K [33], temperatura da amostra de 322K, incidência normal do feixe eletrônico. Para a parte real e imaginária do potencial óptico, os valores de $V_0 = 10eV$ e $V_{0i} = -5eV$ foram adotados respectivamente, sendo que a componente real foi otimizada posteriormente com os parâmetros estruturais durante os cálculos. Após a análise do padrão de difração (figura 4.1), decidimos iniciar a investigação da superfície limpa (100) da platina pelo modelo de estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) sem reconstruções apresentando uma célula unitária (1×1).

Para o modelo *fcc*, também foram realizados testes a partir de duas variáveis: quantidade de camadas e diferenciação entre átomos da superfície e volume.

Para o modelo descrito acima, as curvas $I(V)$'s teóricas foram calculadas e comparadas com as curvas experimentais. Com a concordância entre elas quantificada pelo fator-R de Pendry (R_P). Após o cálculo do fator-R, sem que fosse permitido qualquer tipo de deslocamento dos átomos, foram realizadas otimizações buscando a sua minimização.

Na primeira parte da otimização, foi permitido que as primeiras camadas atômicas *relaxassem* em sua coordenada vertical (normal à superfície, \hat{z}), depois foi permitido que as outras coordenadas (\hat{z} , \hat{x} , \hat{y}) também fossem *relaxadas*.

4.2.3 Resultados e Discussão

Para iniciarmos a análise LEED da superfície Pt(100), os primeiros modelos examinados foram com os átomos em suas posições de volume (*bulk terminated*), para podermos utilizar esses fatores R_P como indicadores base para os modelos. Na tabela 4.2 estão os fatores R_P para cada modelo, onde podemos observar que os piores R_P foram para modelos *bulk terminated*, enquanto os melhores R_P foram para os modelos em que a *relaxação* nas 3 direções foi permitido.

Tabela 4.1: Diferença entre modelos propostos.

Modelos	N° de Camadas	Átomos surf = bulk
FCC(1)	4	sim
FCC(2)	4	não
FCC(3)	5	sim
FCC(4)	5	não

Tabela 4.2: Valores do R_P para diferentes modelos propostos.

Modelos	R_P (Bulk Term.)	R_P (NDIM = 1)	R_P (NDIM = 3)
FCC(1)	0.4295	0.3458	0.2669
FCC(2)	0.4219	0.3415	0.2644
FCC(3)	0,4665	0.4125	0.3558
FCC(4)	0.4657	0.4123	0.3444

Para os modelos testados, não foi observado influência significativa da diferenciação entre os átomos da superfície e do volume, mas foi observado uma piora nos resultados pela influência do número de camadas. Esse resultado pode ser uma consequência da quantidade de dados experimentais disponíveis, onde geralmente são coletados uma quantidade maior de feixes. Pela temperatura de Debye da platina, talvez seja possível realizar a coleta de mais feixes ao resfriar a amostra para reduzir as amplitudes de vibração atômicas e dessa forma ampliar o intervalo de energia na qual o padrão LEED poderia ser filmado.

Dos modelos testados, o que apresentou o melhor valor de R_P foi o FCC(2) com valor de $R_P = 0.2644$. A comparação das curvas $I(V)$'s teóricas e experimentais para esse modelo pode ser observada nas figuras (4.2, 4.3, 4.4, 4.5).

Figura 4.2: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).

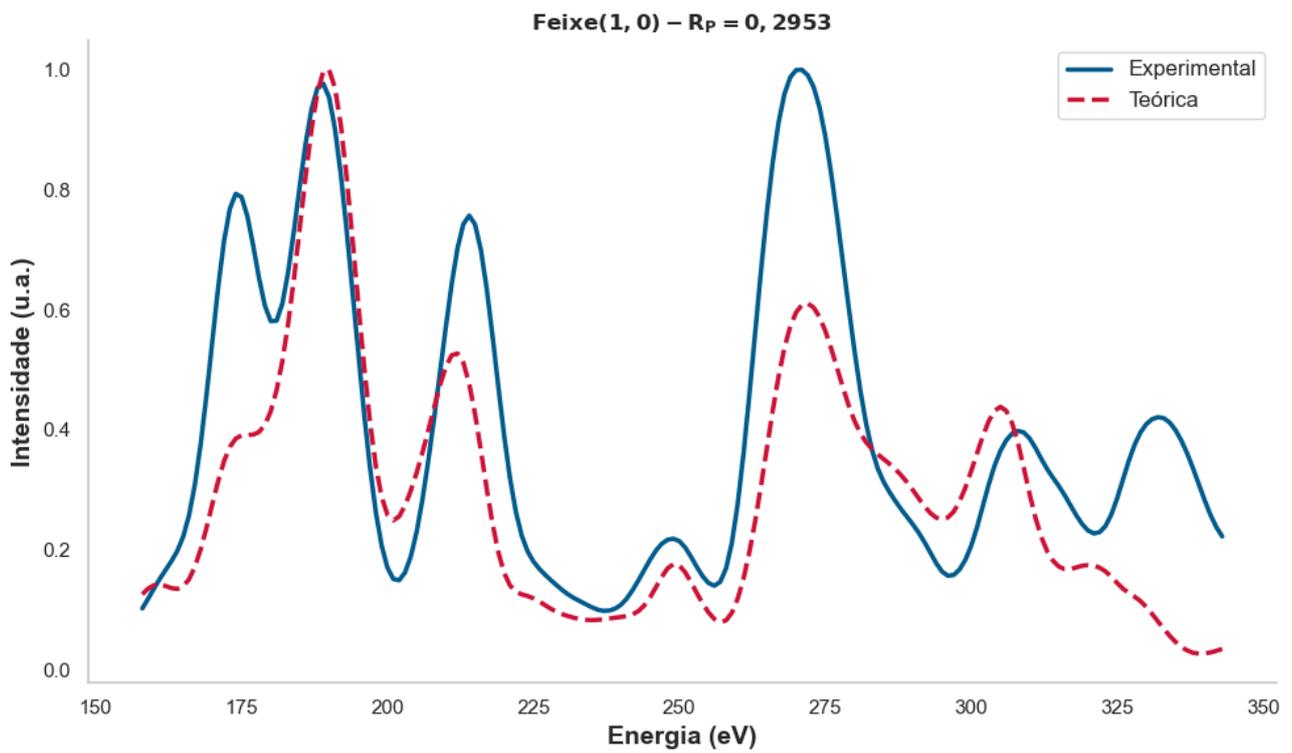


Figura 4.3: Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).

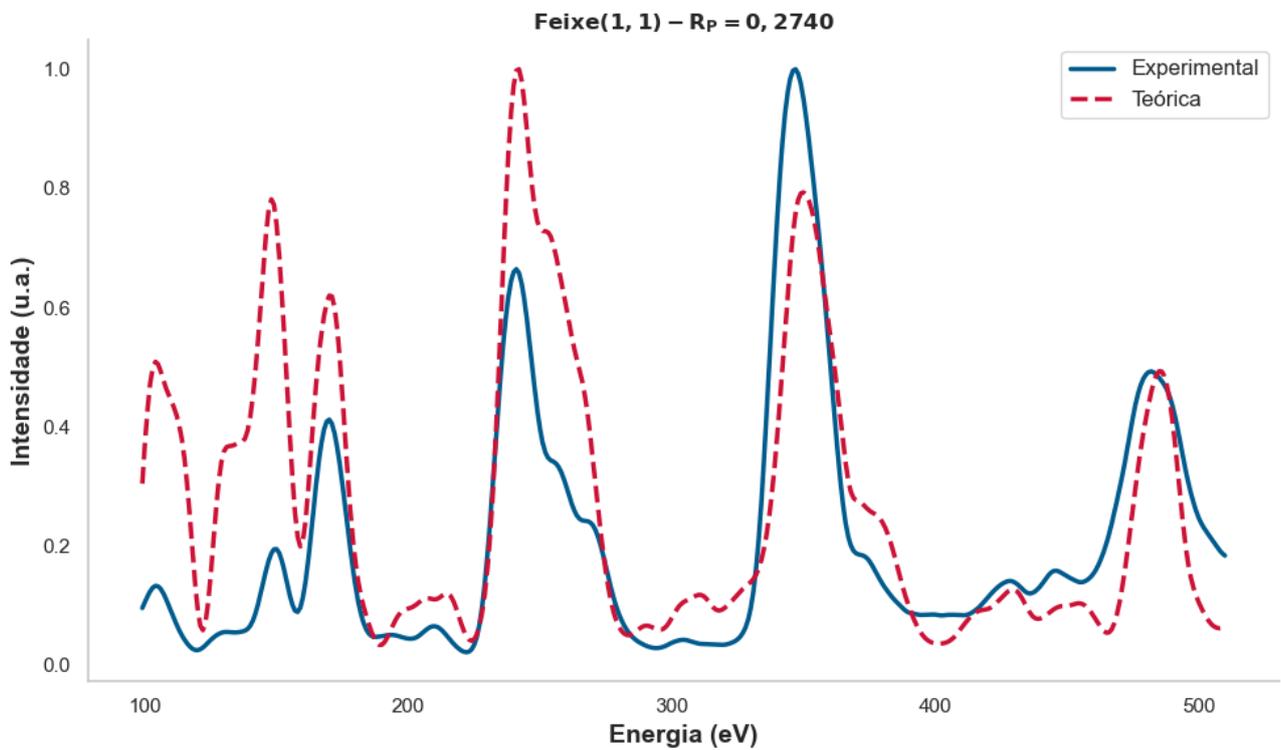


Figura 4.4: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).

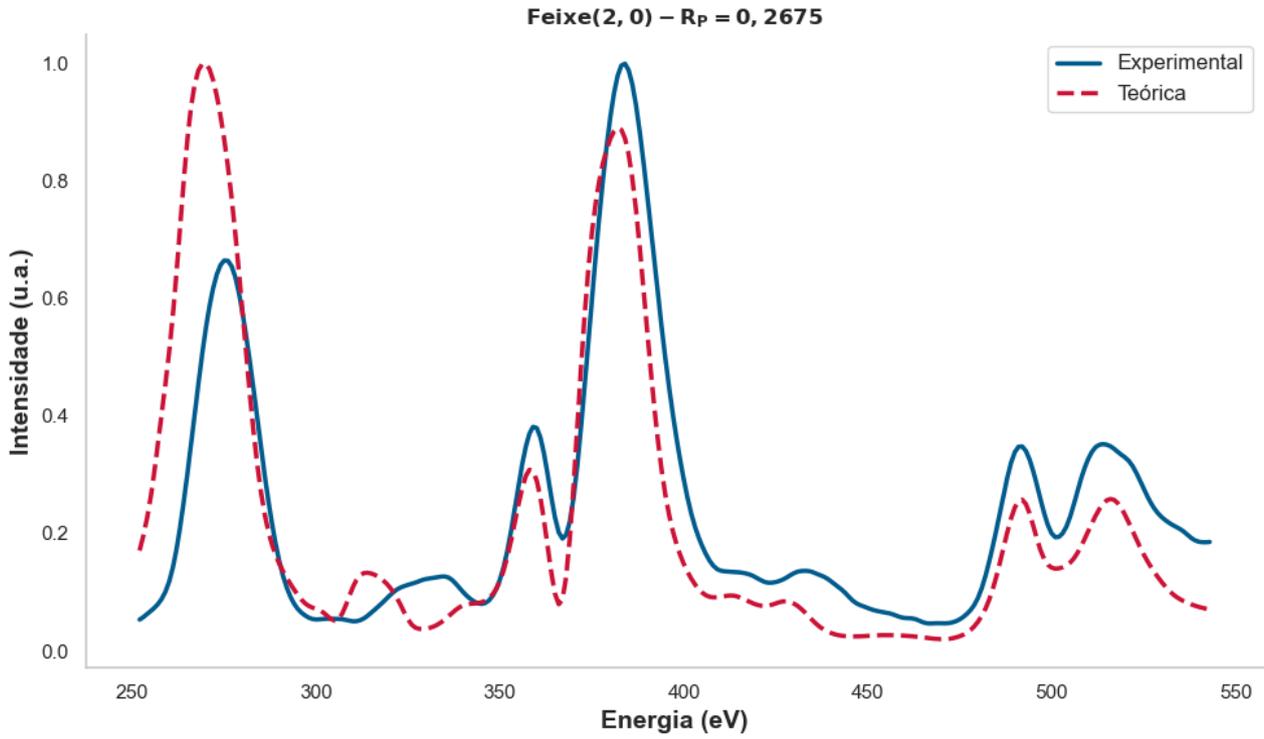
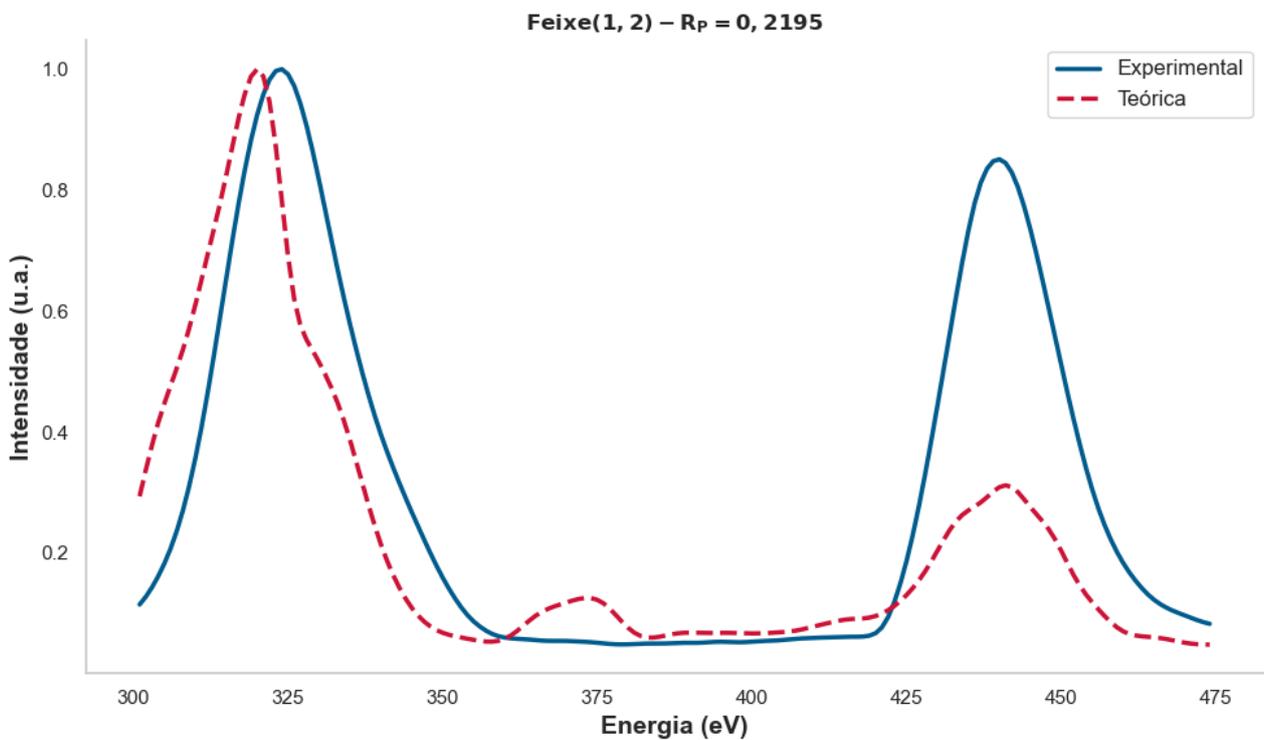


Figura 4.5: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 3).



Com as informações sobre o resultado da busca (deslocamento, fator-R e o valor do potencial interno correspondente ao mínimo localizado) do modelo FCC(2) - (NDIM = 3), apresentada na tabela a seguir.

Tabela 4.3: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo FCC(2) - (NDIM = 3).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0000	0.0000	0.0000
1.9609	0.0000	1.9609
3.9218	0.0000	0.0000
5.8427	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
-0.0158	-0.1188	0.0000	1
0.0174	-0.0865	0.0000	2
-0.0117	0.0099	0.0000	3
0.0374	0.0904	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000220
Dimensionality of Search	9
Ismooth	3
Number of Iterations	5
Number of Functional Evaluations	271
Optimum R-Factor	0.2644
Optimum Value of Inner Potential	10.0809

Porém, esse modelo apresenta movimentação lateral na estrutura, um efeito de difícil justificativa com o que foi encontrado na literatura, dessa forma, vamos trabalhar apenas com relaxação no eixo normal à superfície (\hat{z}).

Temos a seguir o modelo FCC(2) agora com liberdade apenas no eixo (\hat{z}), com suas curvas $I(V)$'s e as informações fornecidas pelo arquivo **search.s**.

Figura 4.6: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).

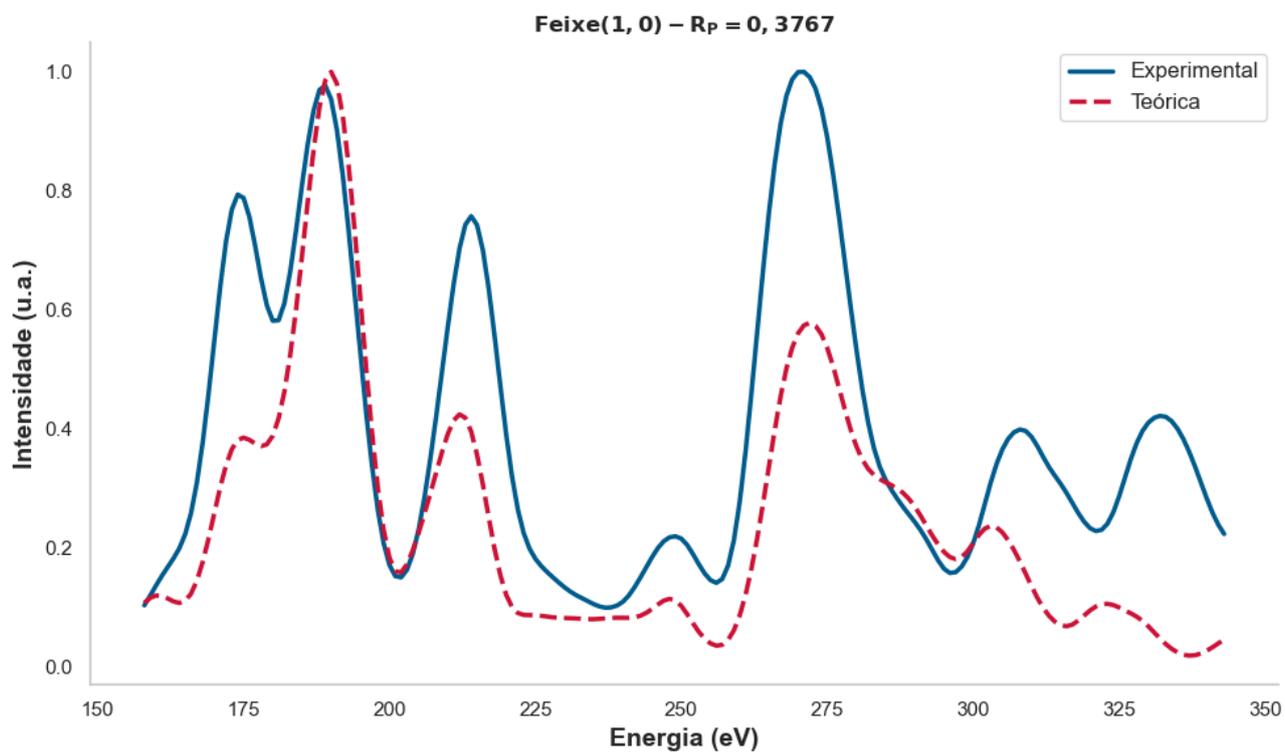


Figura 4.7: Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).

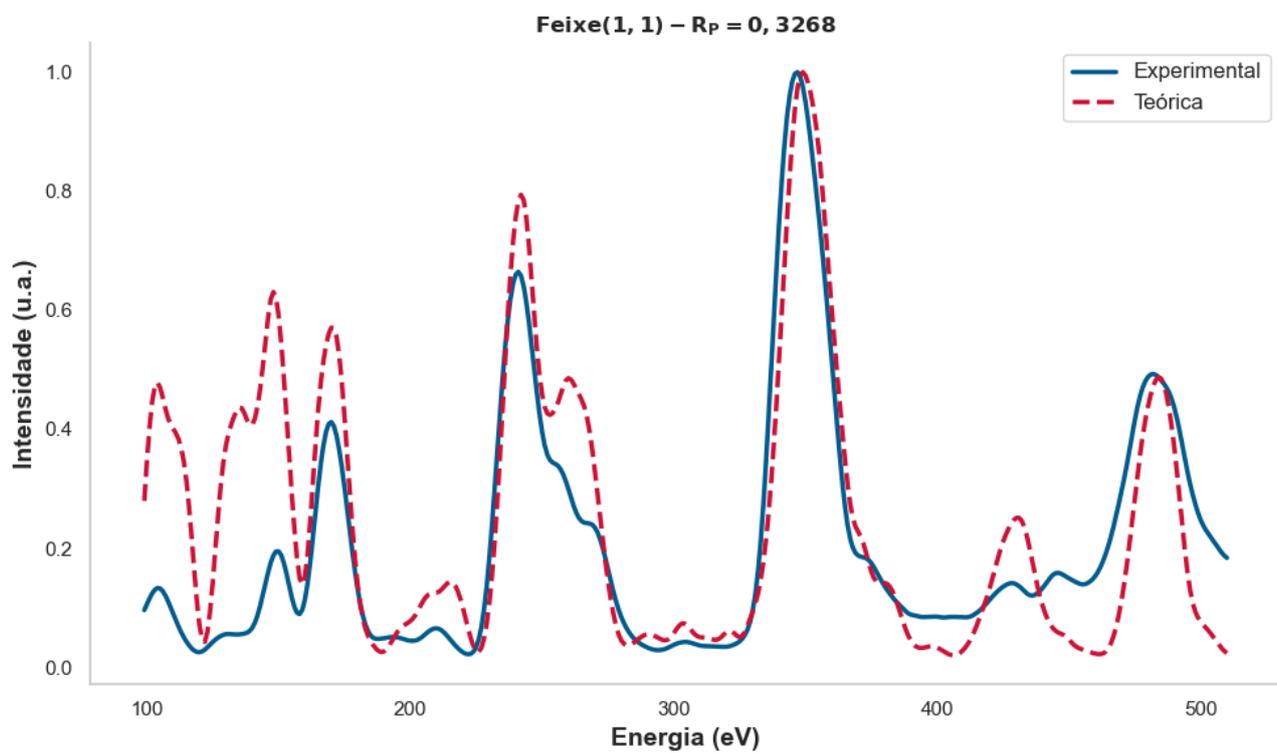


Figura 4.8: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).

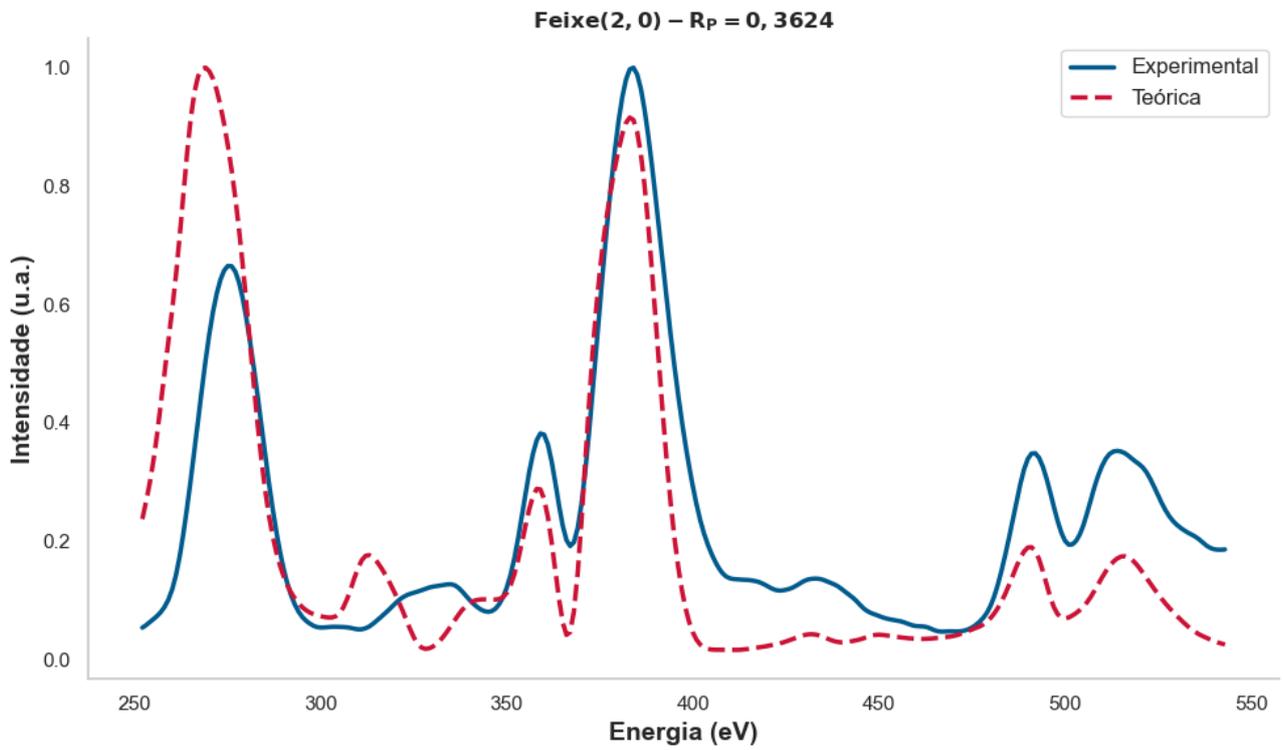


Figura 4.9: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(2) - (NDIM = 1).

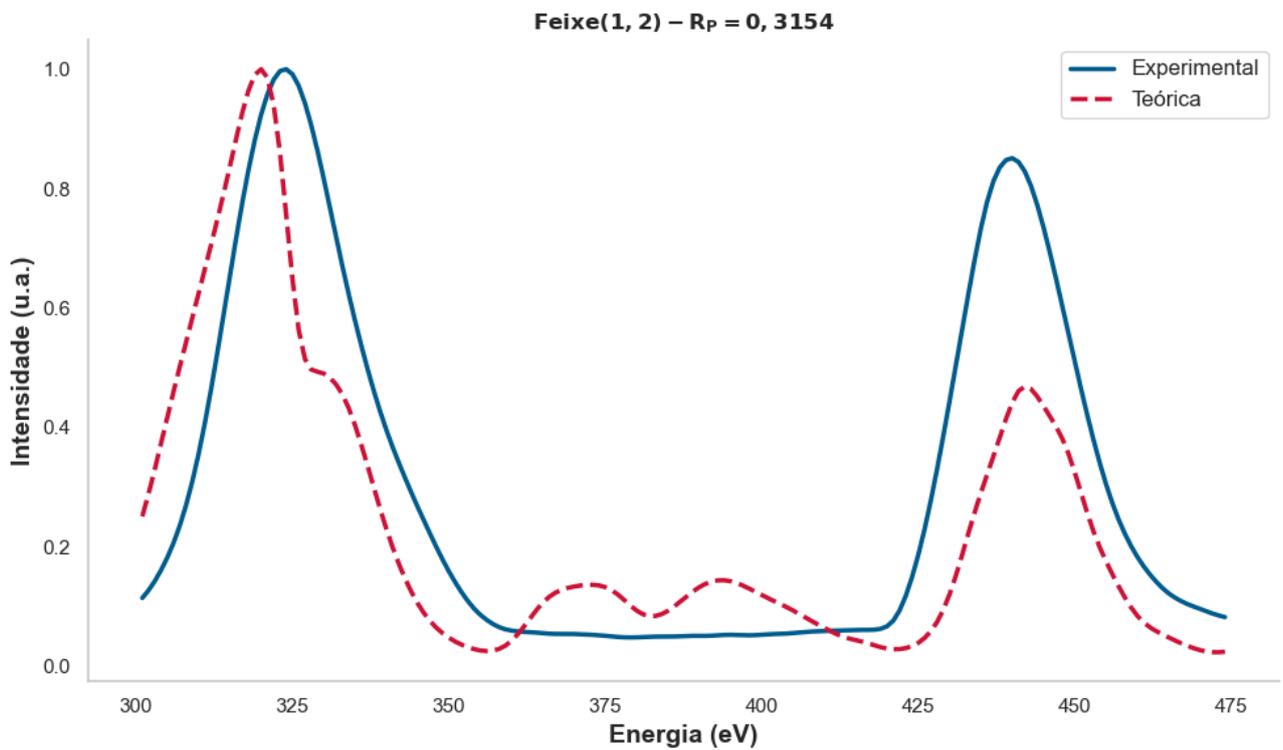


Tabela 4.4: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo FCC(2) - (NDIM = 1).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0000	0.0000	0.0000
1.9609	0.0000	1.9609
3.9218	0.0000	0.0000
5.8427	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
-0.0206	0.0000	0.0000	1
0.0196	0.0000	0.0000	2
-0.0167	0.0000	0.0000	3
0.0380	0.0000	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000000
Dimensionality of Search	5
Ismooth	3
Number of Iterations	4
Number of Functional Evaluations	140
Optimum R-Factor	0.3415
Optimum Value of Inner Potential	9.7407

Utilizando esse modelo como base, foram realizados diversos ajustes até que fosse encontrado o modelo com a estrutura mais estável para o nosso conjunto de dados. O modelo FCC(Final) apresentou $R_P = 0.3548$ e mesmo esse valor de R_P não sendo o menor encontrado, foi o que apresentou a melhor minimização para as coordenadas em \hat{z} . A seguir apresentamos as curvas $I(V)$'s e o resultado da busca para o modelo.

Figura 4.10: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(Final).

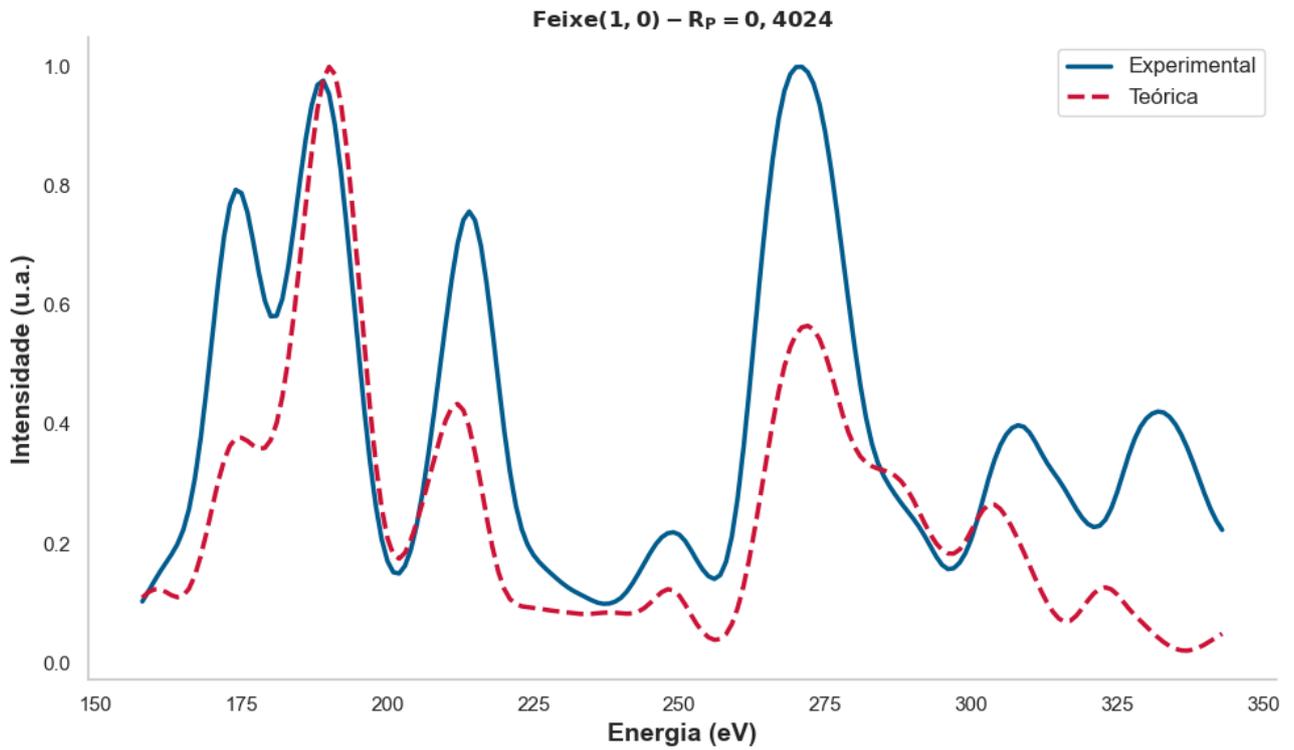


Figura 4.11: Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(Final).

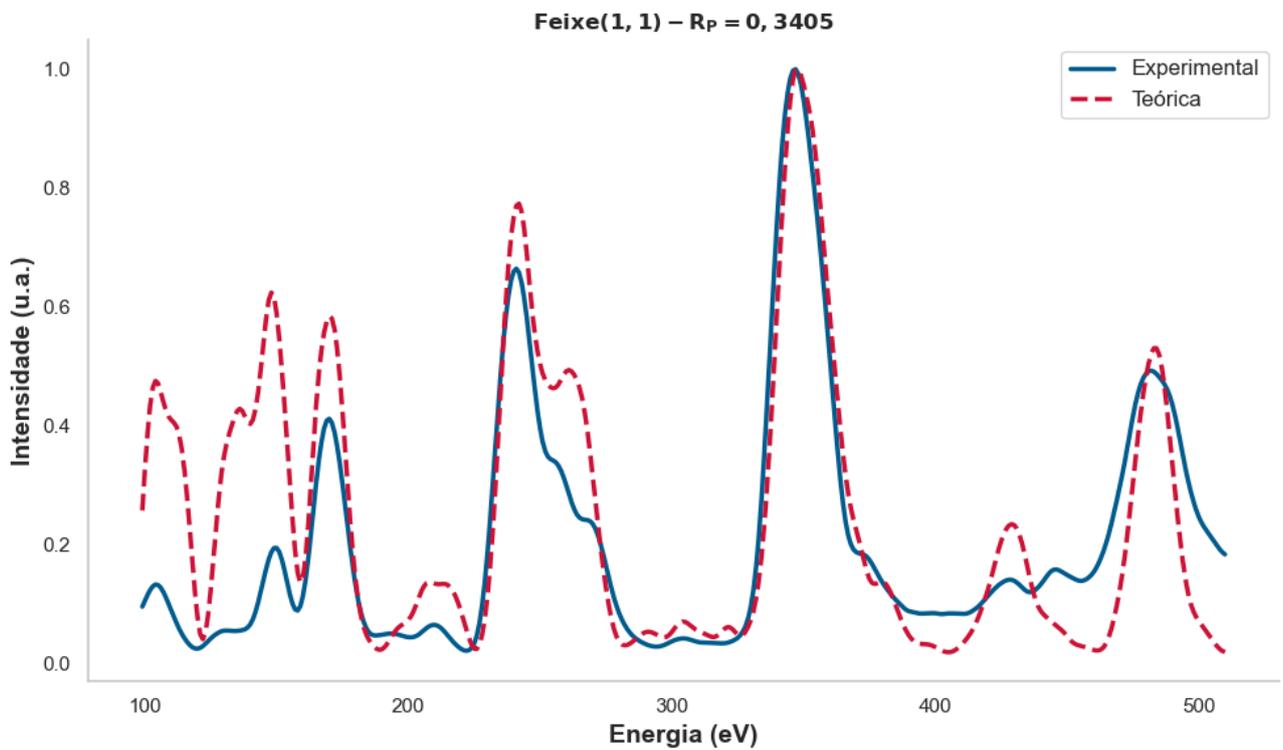


Figura 4.12: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(Final).

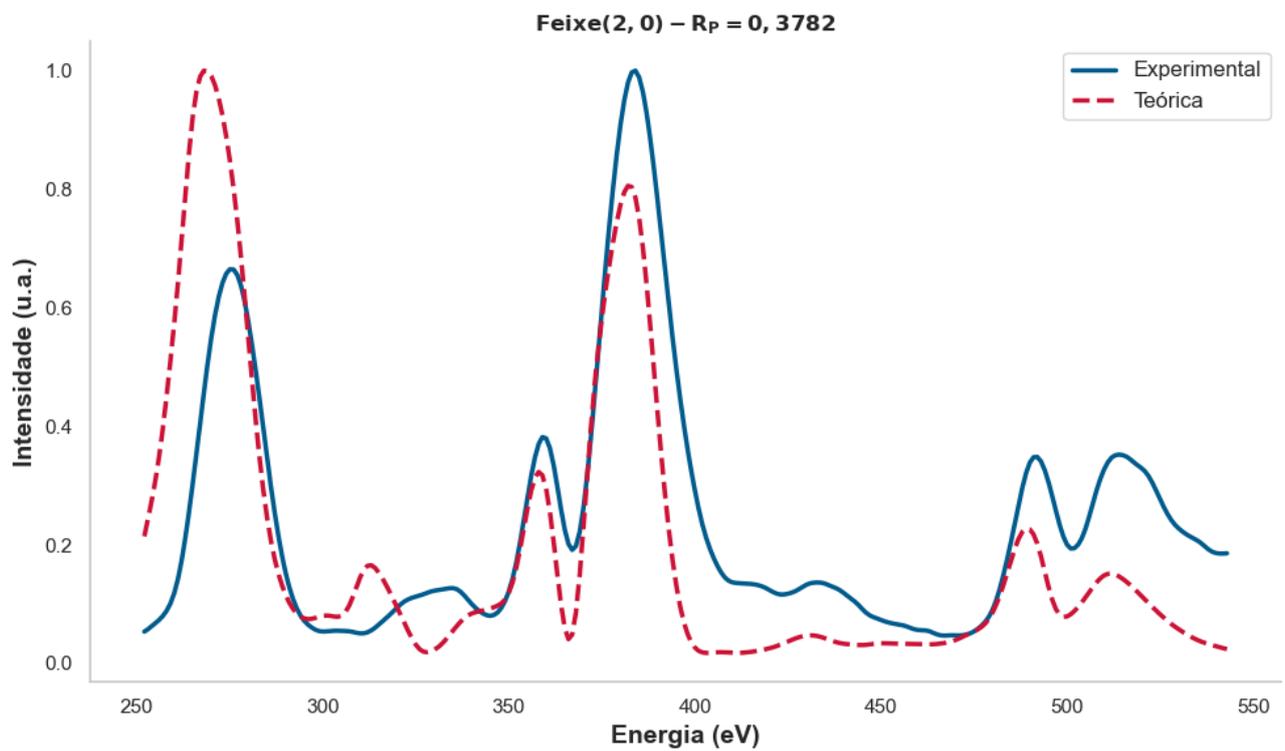


Figura 4.13: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo FCC(Final).

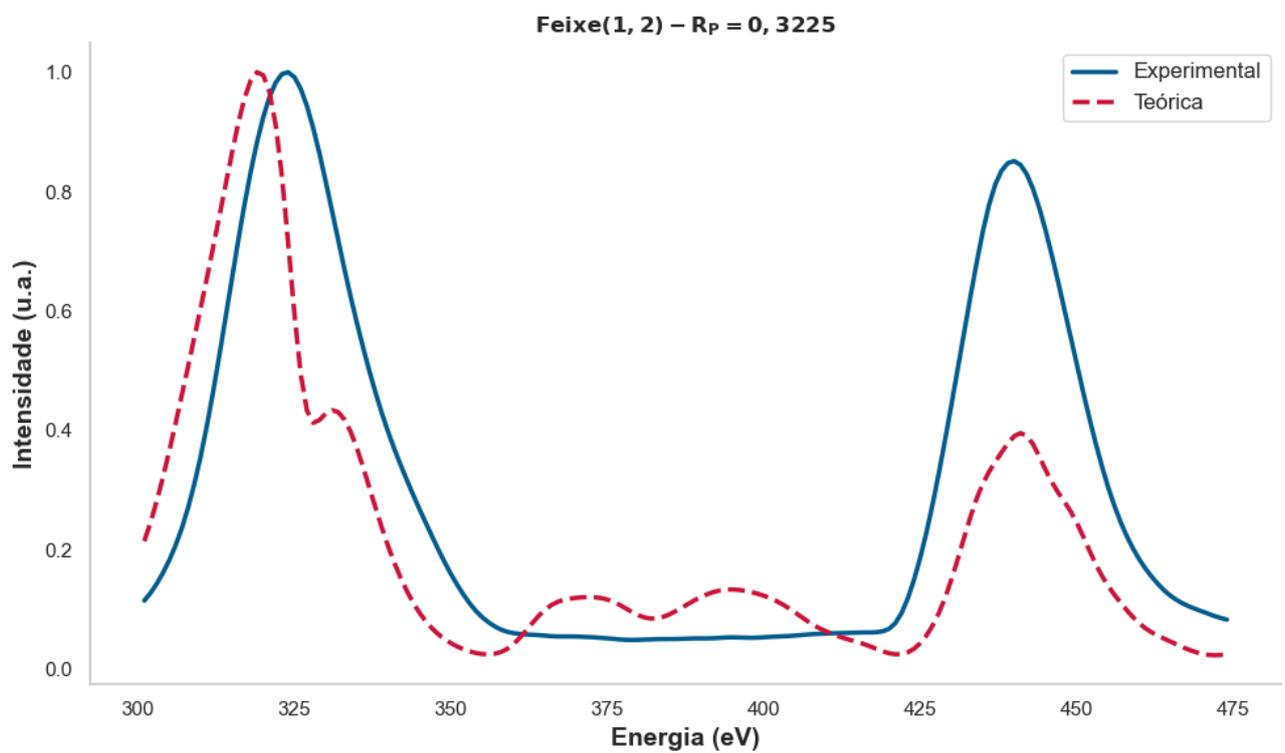


Tabela 4.5: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo FCC(Final).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0300	0.0000	0.0000
2.0325	0.0000	1.9609
3.9503	0.0000	0.0000
5.9189	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
0.0000	0.0000	0.0000	1
-0.0004	0.0000	0.0000	2
0.0100	0.0000	0.0000	3
0.0203	0.0000	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000000
Dimensionality of Search	5
Ismooth	3
Number of Iterations	2
Number of Functional Evaluations	66
Optimum R-Factor	0.3548
Optimum Value of Inner Potential	9.3424

Modelos da Literatura

A fim de realizar uma exploração mais extensa, os modelos estruturais encontrados na literatura foram testados e os resultados são apresentados a seguir.

- **TB(1990)**

Figura 4.14: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).

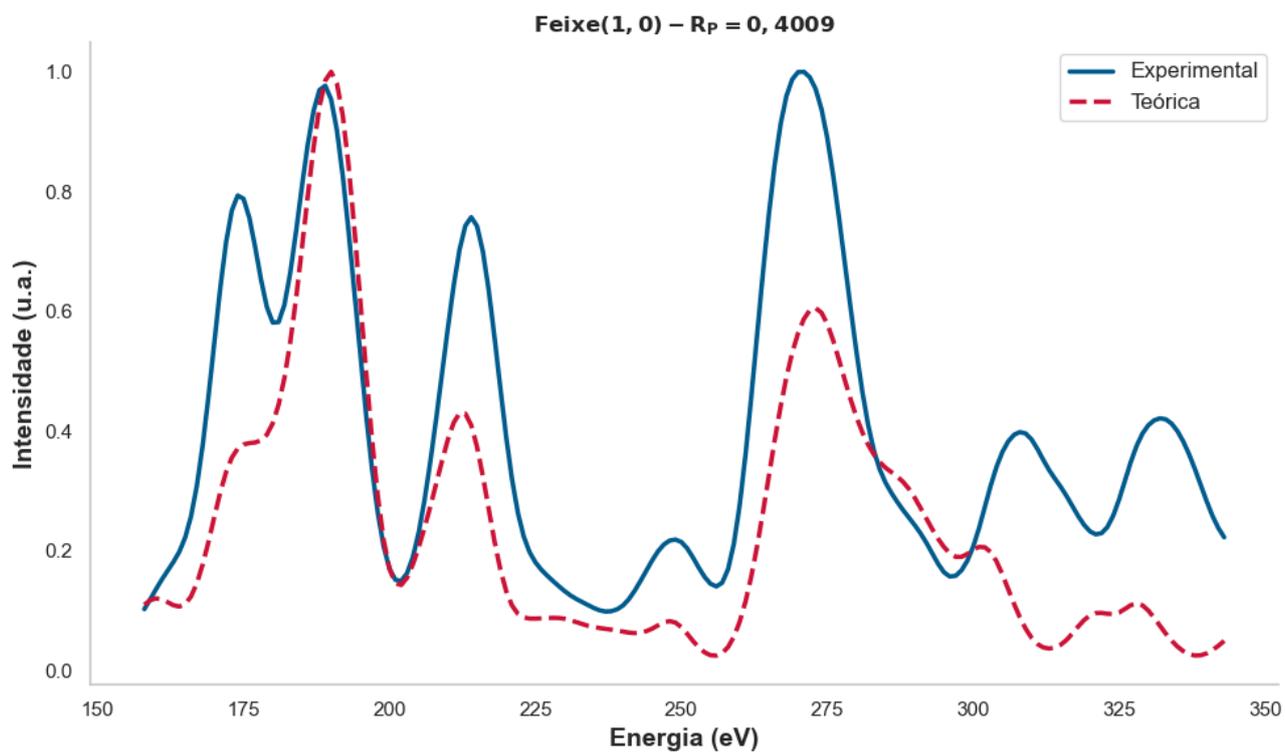


Figura 4.15: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).

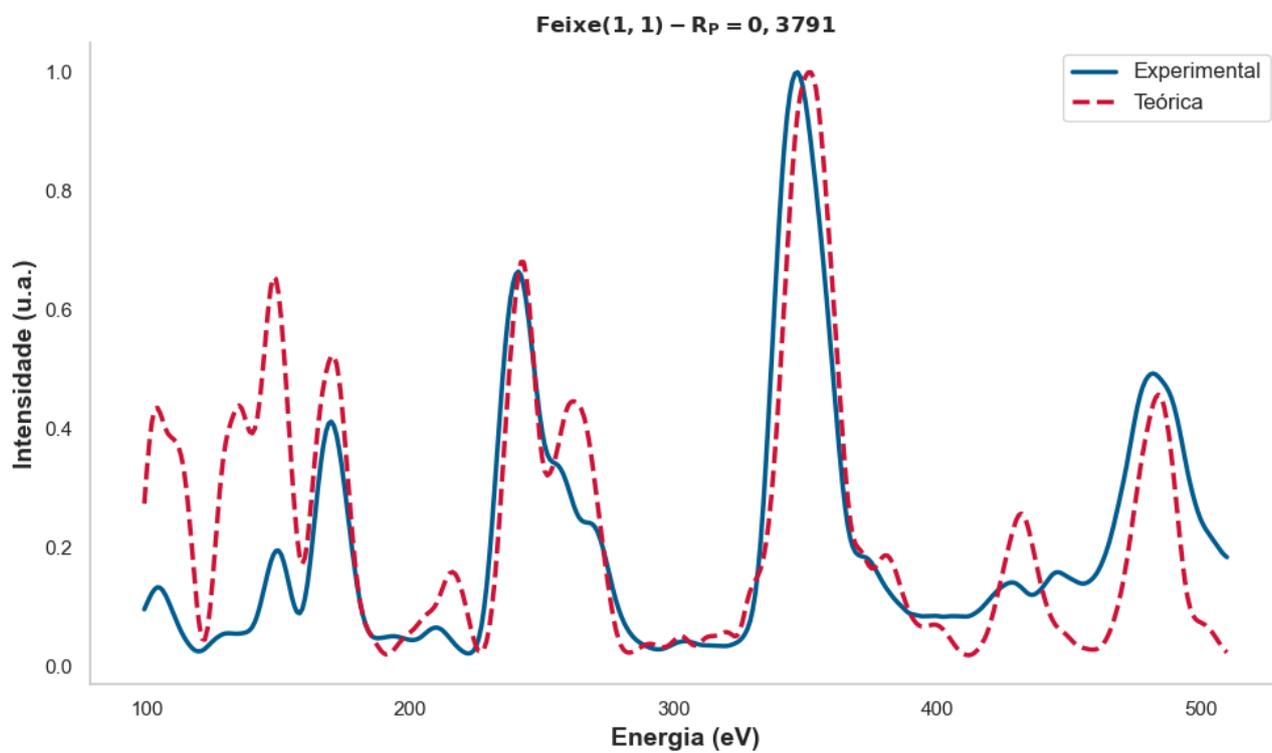


Figura 4.16: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).

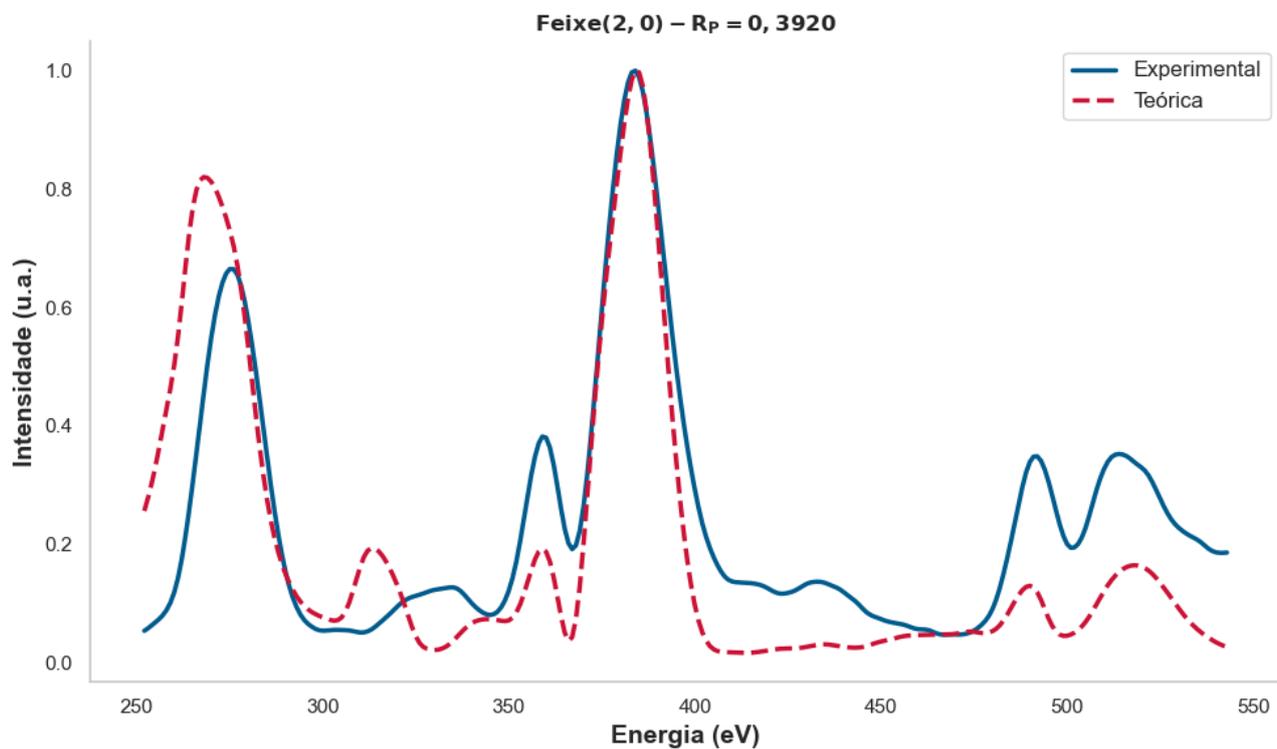


Figura 4.17: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo TB(1990).

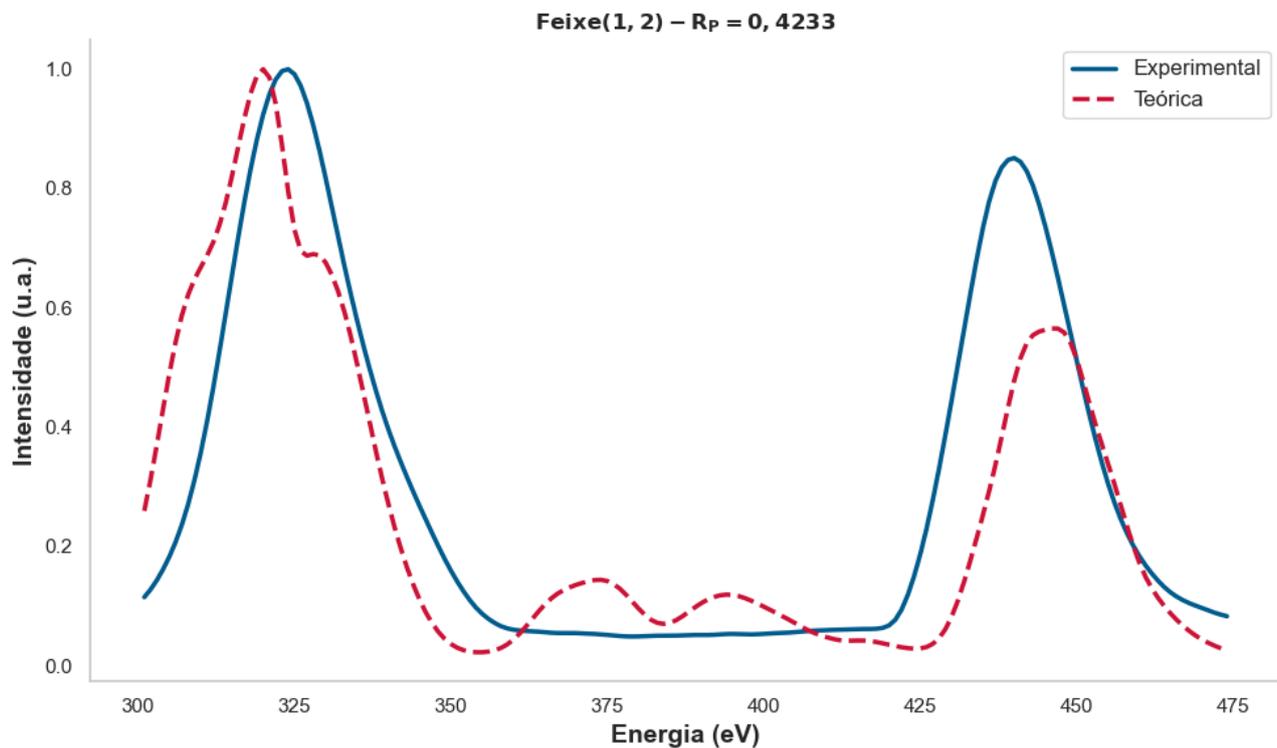


Tabela 4.6: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo TB(1990).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0802	0.0000	0.0000
1.9569	0.0000	1.9609
3.9218	0.0000	0.0000
5.8427	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
-0.0670	0.0000	0.0000	1
0.0498	0.0000	0.0000	2
0.0026	0.0000	0.0000	3
0.0561	0.0000	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000016
Dimensionality of Search	5
Ismooth	3
Number of Iterations	5
Number of Functional Evaluations	165
Optimum R-Factor	0.3924
Optimum Value of Inner Potential	10.2290

- MEAM(1998)

Figura 4.18: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).

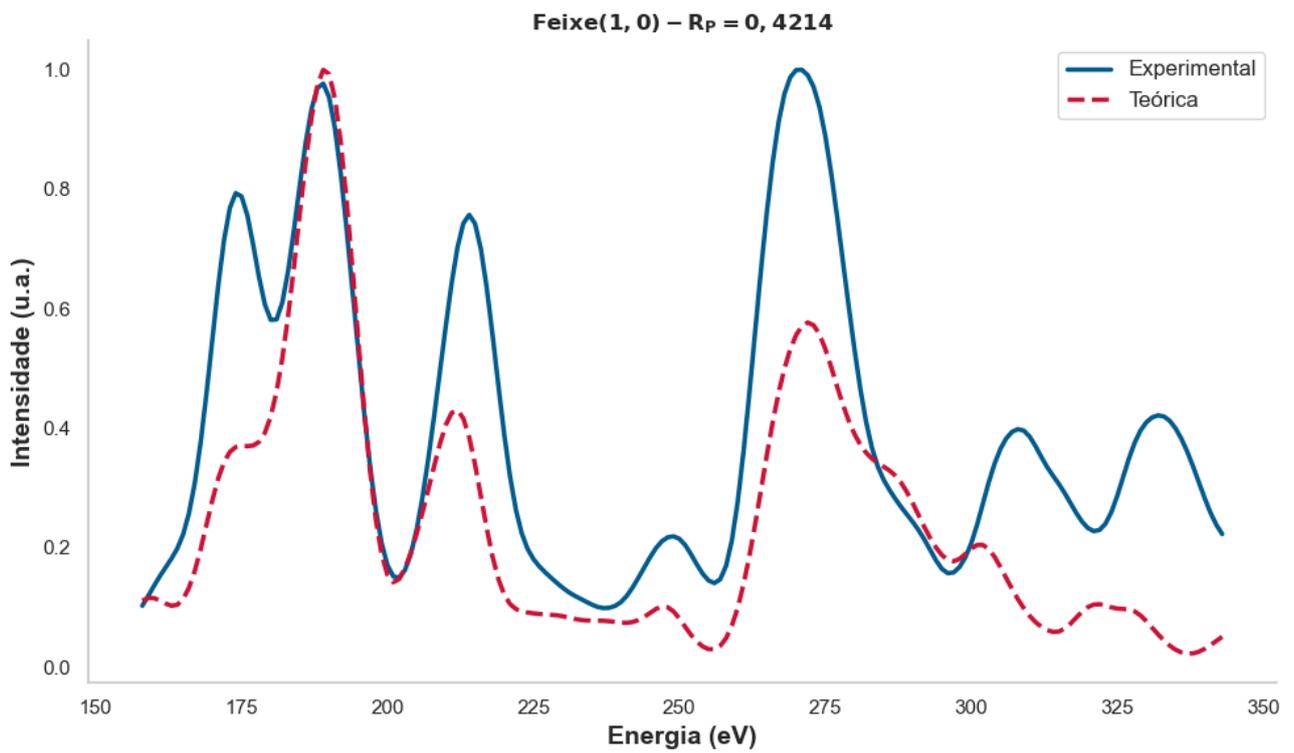


Figura 4.19: Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).

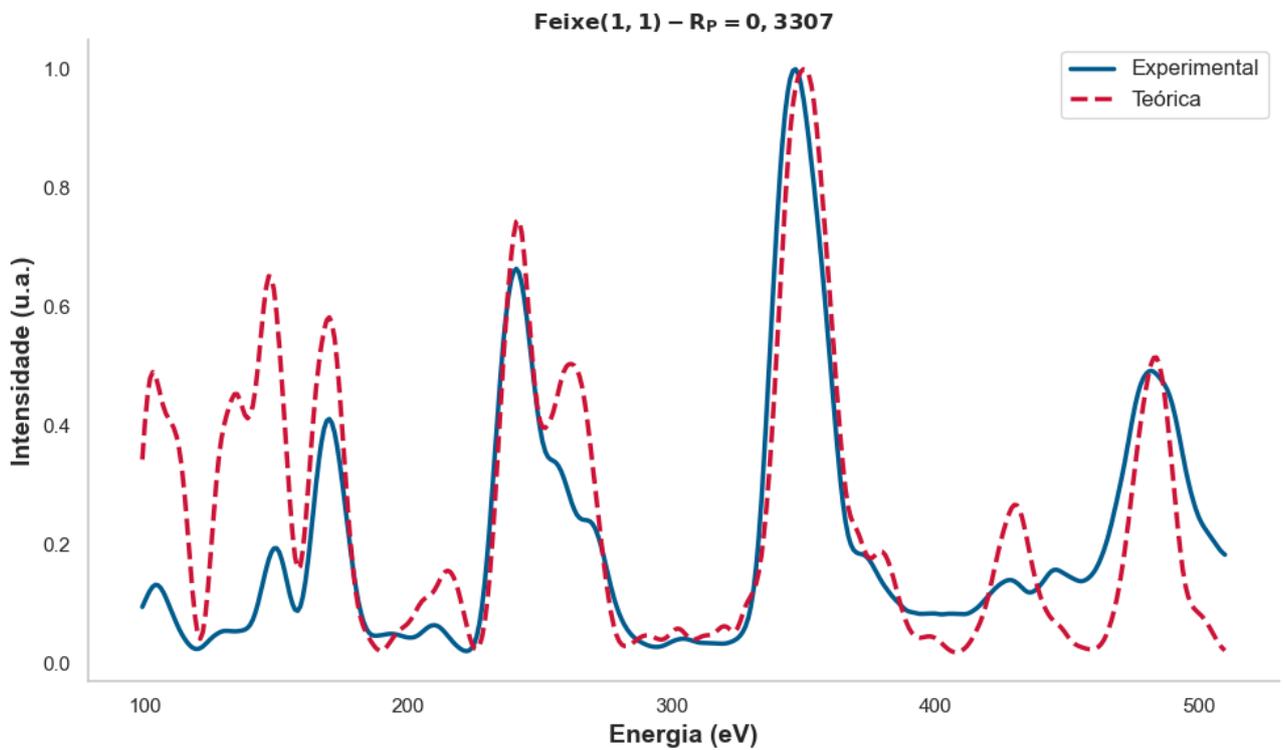


Figura 4.20: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).

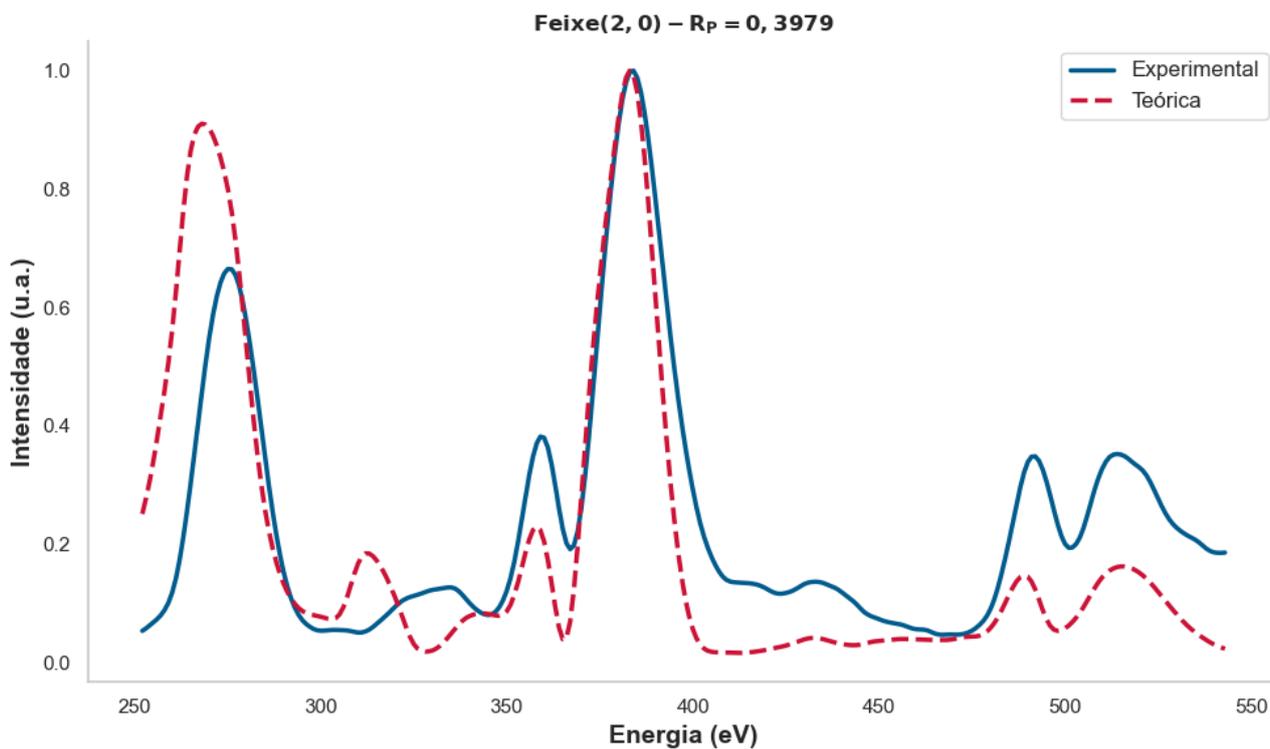


Figura 4.21: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo MEAM(1998).

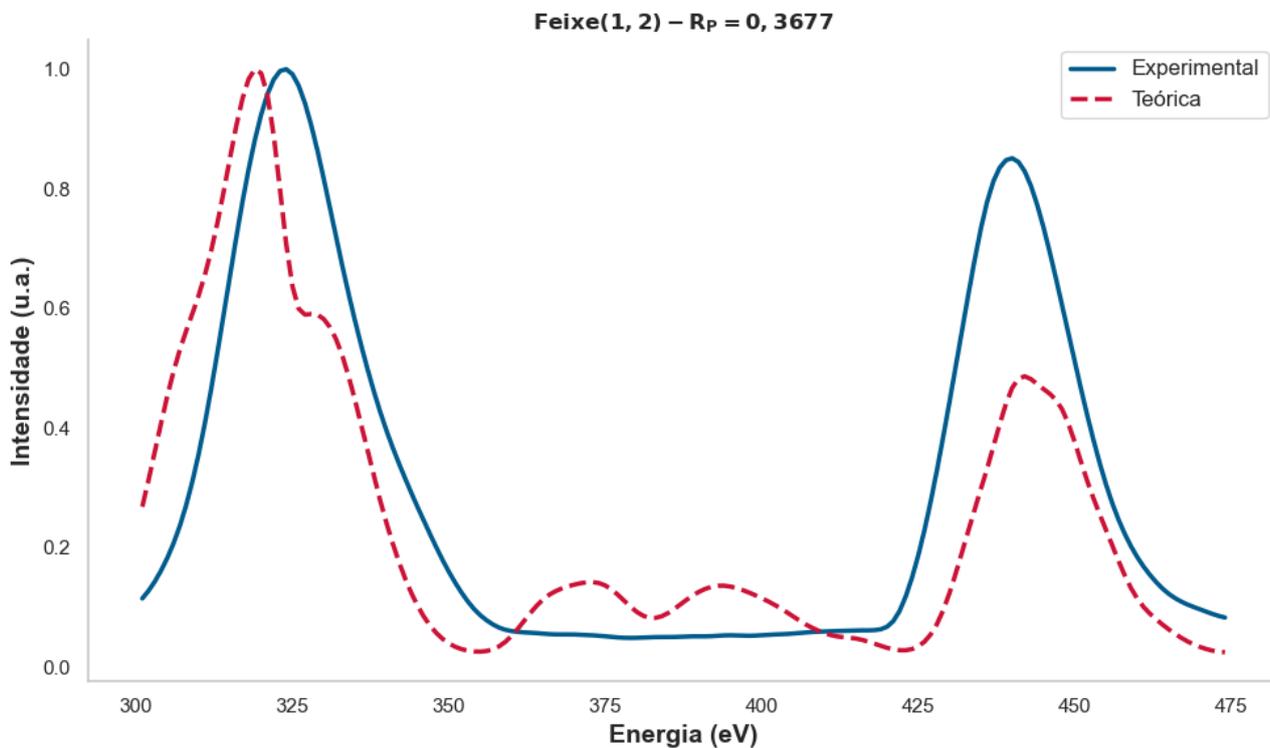


Tabela 4.7: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo MEAM(1998).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0413	0.0000	0.0000
1.9575	0.0000	1.9609
3.9219	0.0000	0.0000
5.8427	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
-0.0452	0.0000	0.0000	1
0.0342	0.0000	0.0000	2
-0.0115	0.0000	0.0000	3
0.0394	0.0000	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000000
Dimensionality of Search	5
Ismooth	3
Number of Iterations	3
Number of Functional Evaluations	104
Optimum R-Factor	0.3651
Optimum Value of Inner Potential	10.7198

- **DFT(2009)**

Figura 4.22: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).

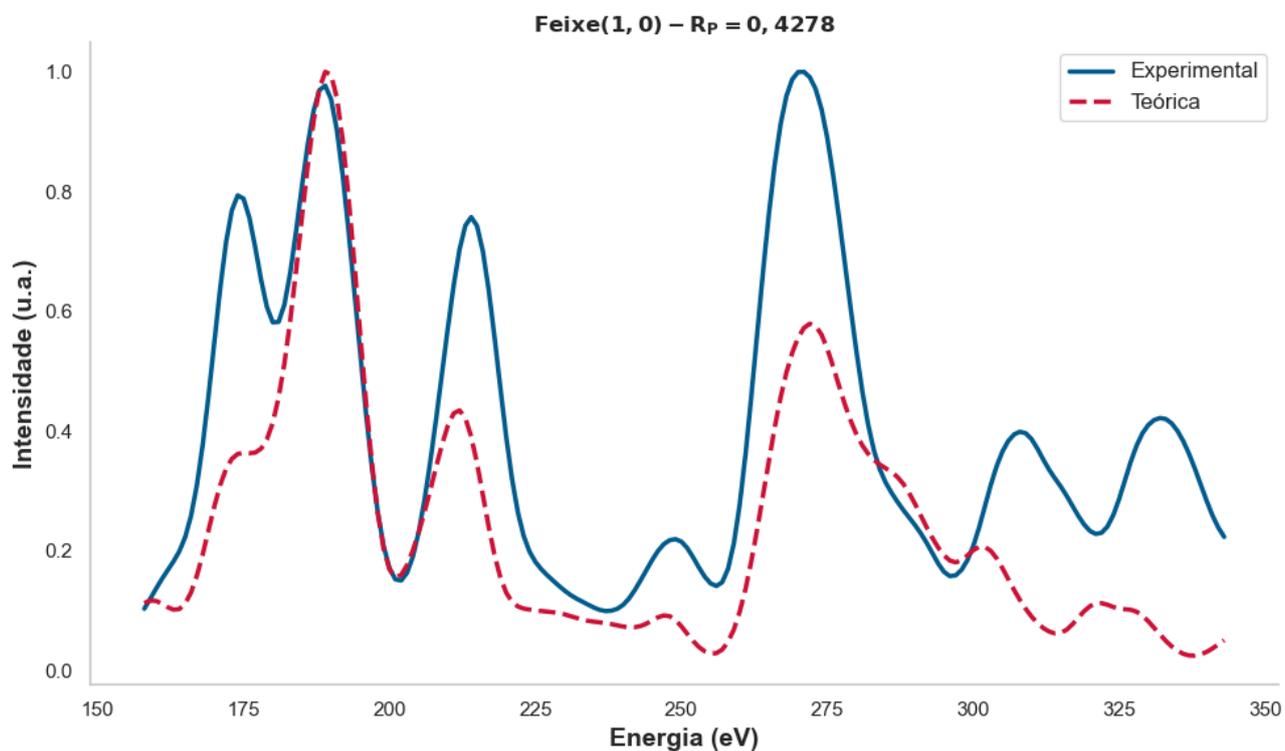


Figura 4.23: Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).

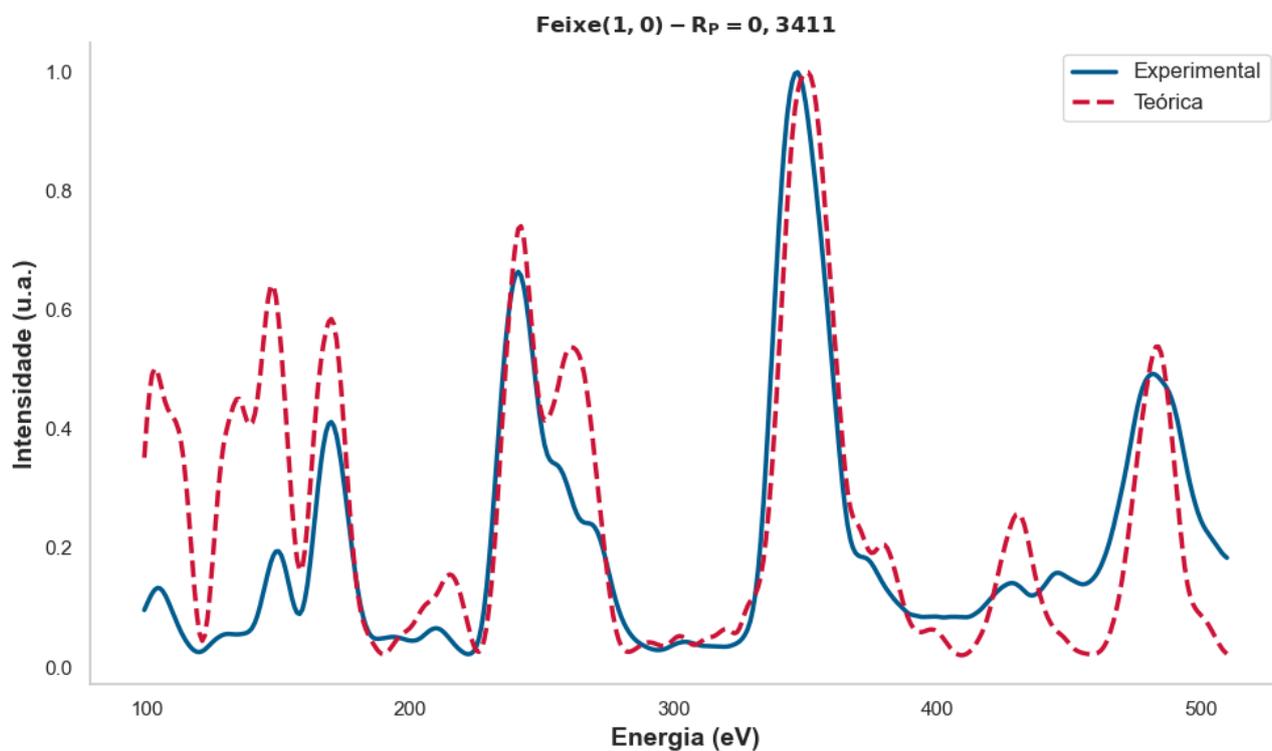


Figura 4.24: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).

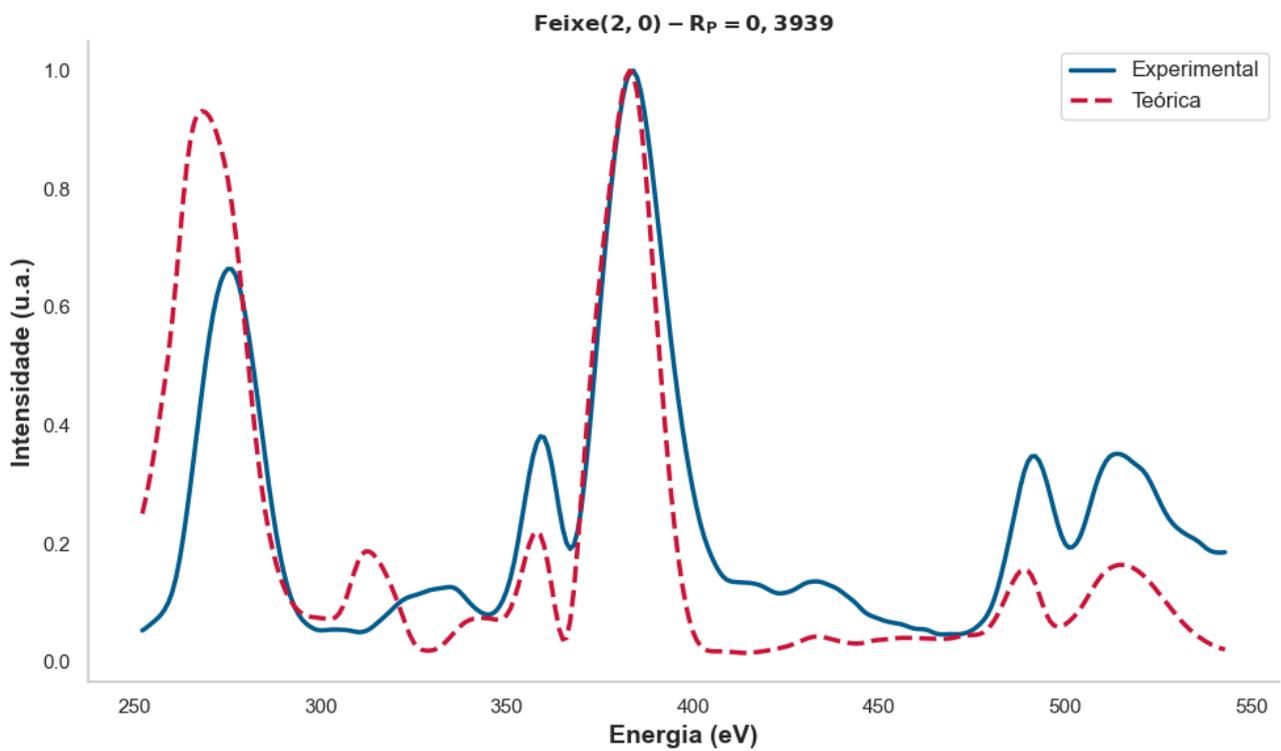


Figura 4.25: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2009).

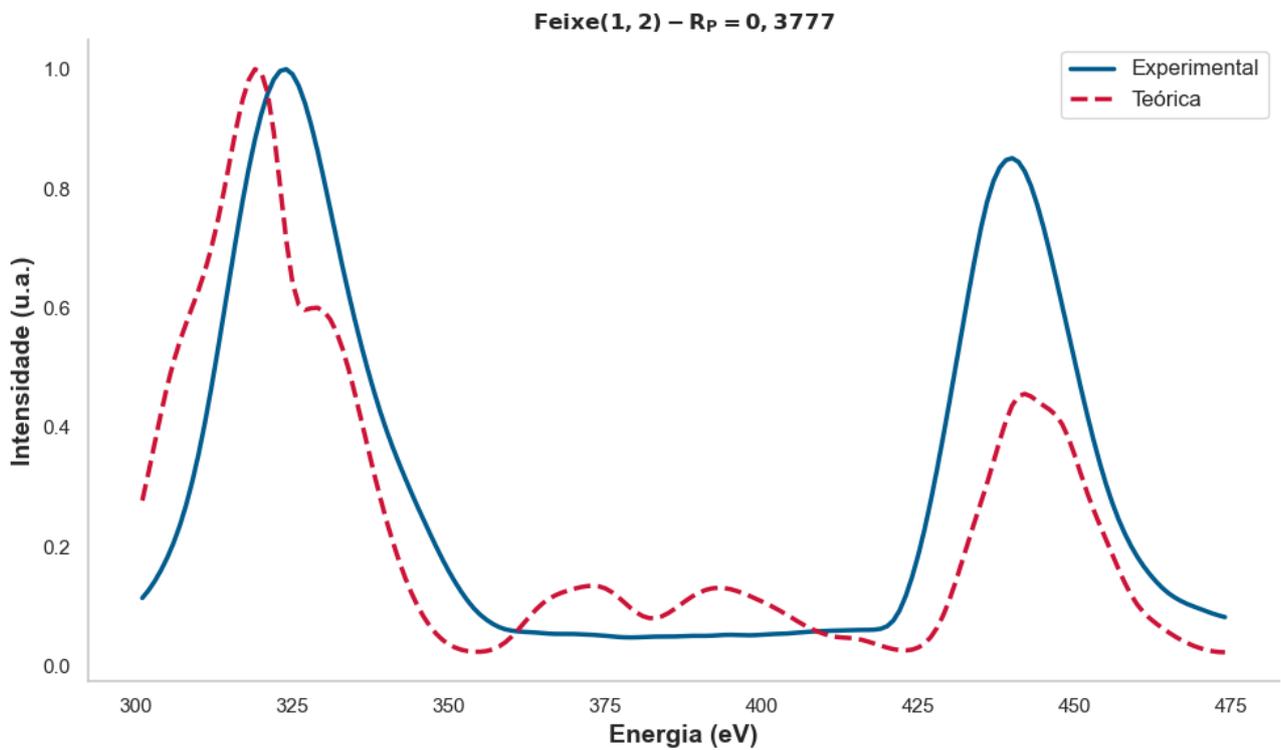


Tabela 4.8: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo DFT(2009).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0467	0.0000	0.0000
1.9716	0.0000	1.9609
3.9123	0.0000	0.0000
5.8427	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
-0.0484	0.0000	0.0000	1
0.0188	0.0000	0.0000	2
-0.0022	0.0000	0.0000	3
0.0406	0.0000	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000000
Dimensionality of Search	5
Ismooth	3
Number of Iterations	3
Number of Functional Evaluations	107
Optimum R-Factor	0.3735
Optimum Value of Inner Potential	10.7429

- **DFT(2018)**

Figura 4.26: Curvas I(V)'s do feixe (1,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).

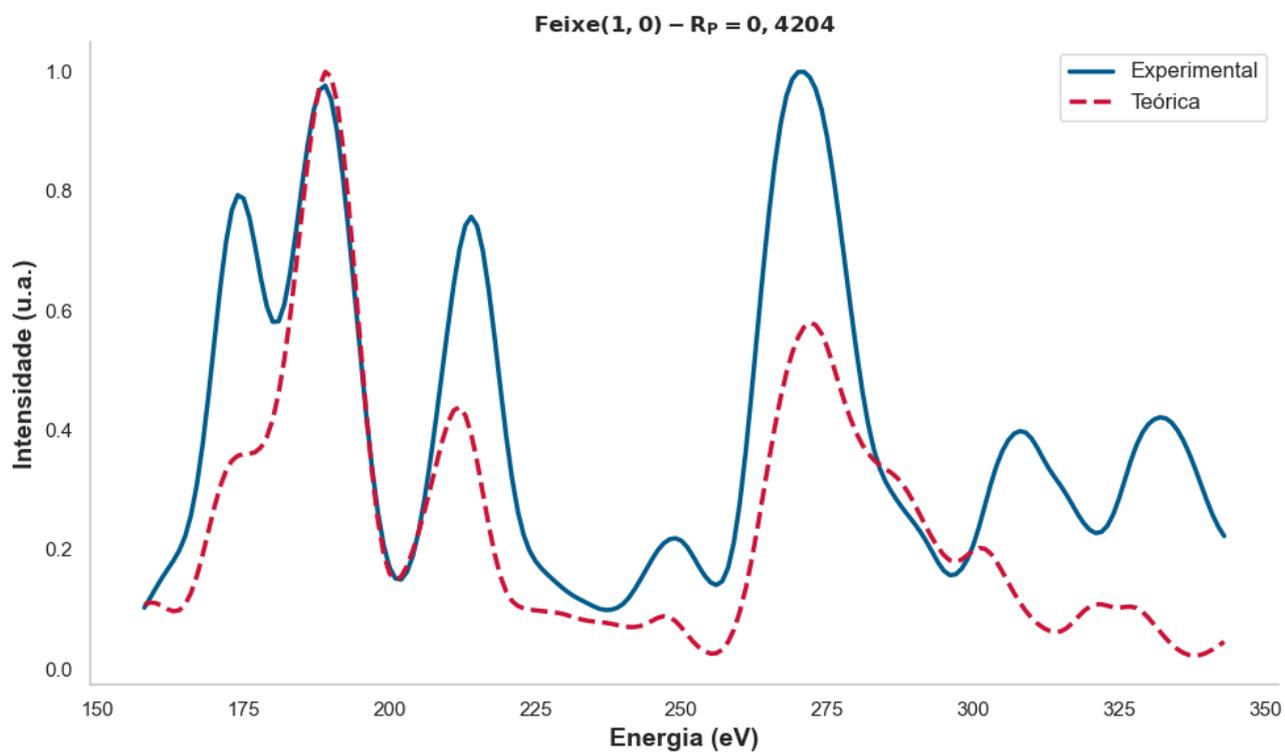


Figura 4.27: Curvas I(V)'s do feixe (1,1) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).

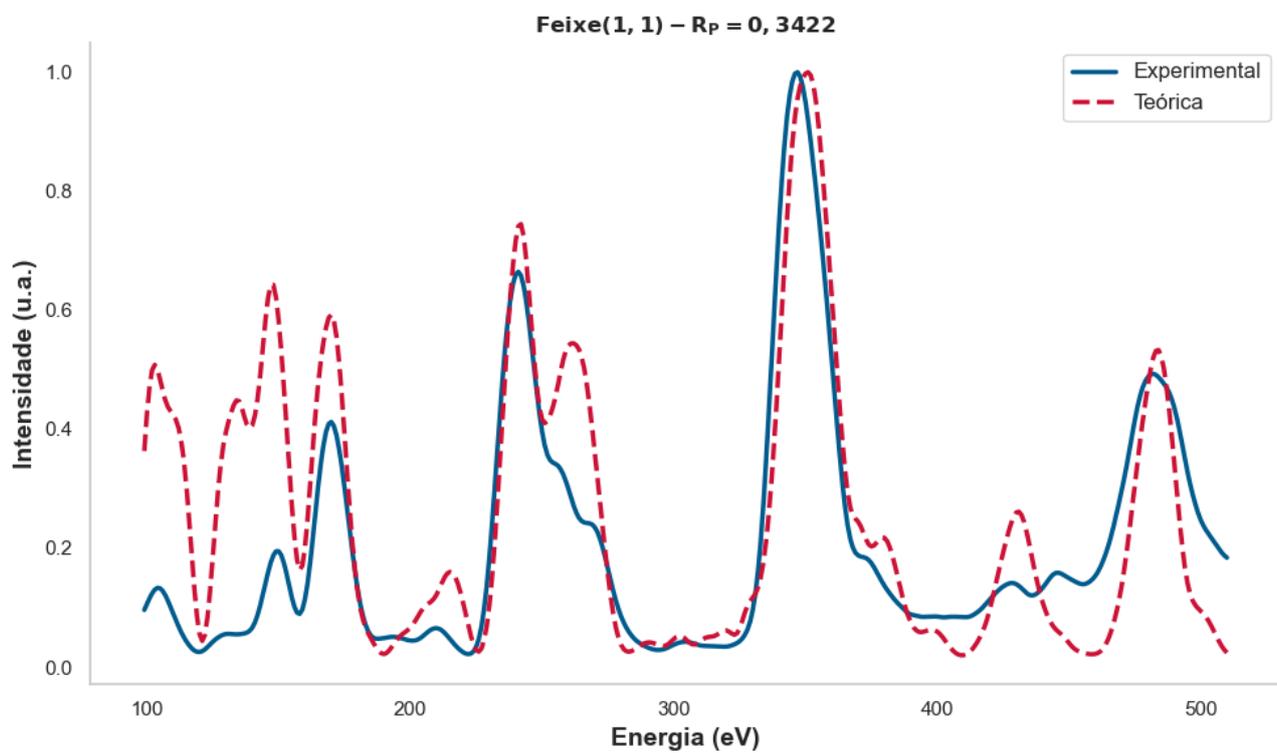


Figura 4.28: Curvas I(V)'s do feixe (2,0) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).

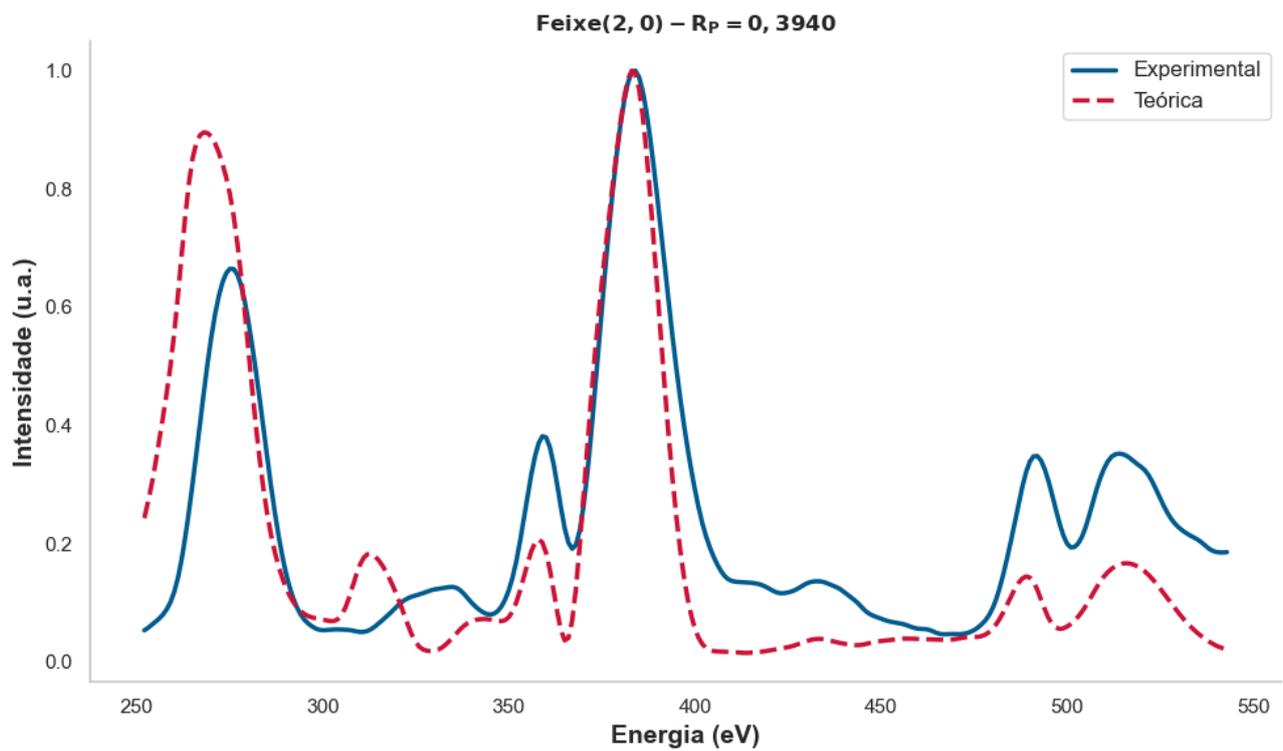


Figura 4.29: Curvas I(V)'s do feixe (1,2) da Pt(100)-(1 × 1) para o modelo DFT(2018).

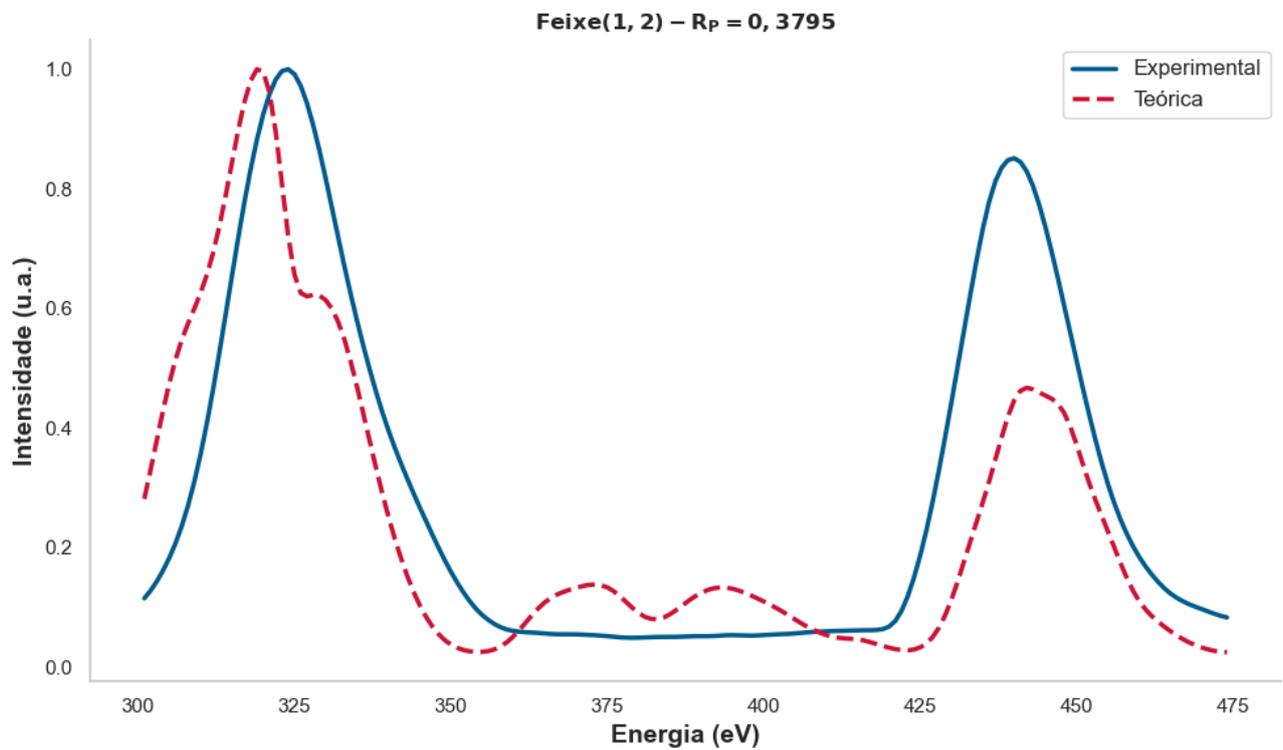


Tabela 4.9: Resultados obtidos através do arquivo **search.s** sobre as coordenadas e otimizações do modelo DFT(2009).

Coordinates After Sorting (z, x, y) (Å)		
0.0500	0.0000	0.0000
1.9701	0.0000	1.9609
3.9213	0.0000	0.0000
5.8427	0.0000	-1.9609

Coordinates at Minimum (z, x, y) (Å)			LSFLAG
-0.0460	0.0000	0.0000	1
0.0247	0.0000	0.0000	2
-0.0077	0.0000	0.0000	3
0.0435	0.0000	0.0000	4

Direction Set Search Complete	
Convergence Tolerance Achieved	0.000000
Dimensionality of Search	5
Ismooth	3
Number of Iterations	3
Number of Functional Evaluations	105
Optimum R-Factor	0.3750
Optimum Value of Inner Potential	10.8928

Comparação dos Resultados

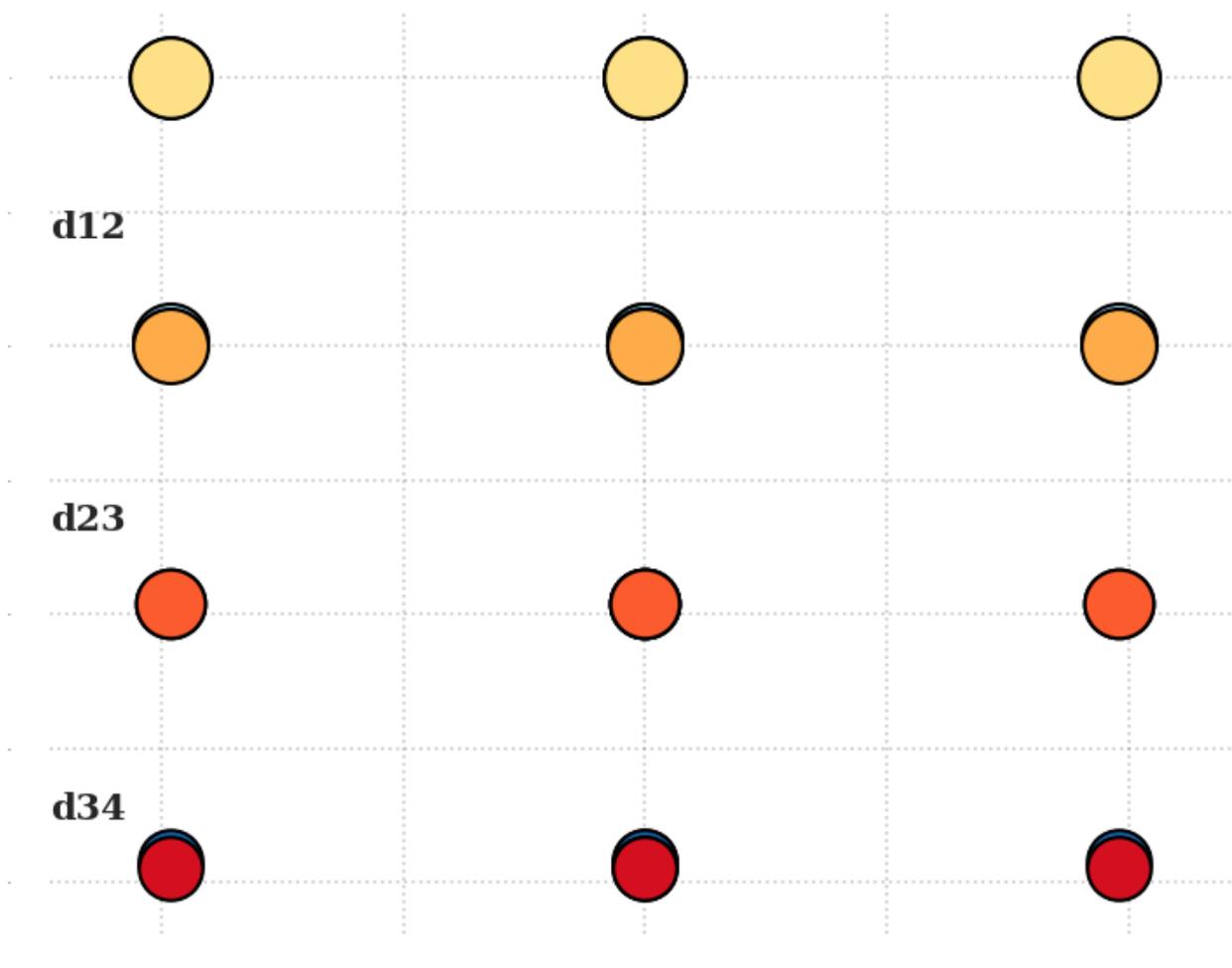
Com as curvas $I(V)$'s e resultados da busca para todas as estruturas, constatamos que não há diferença significativa entre os modelos e temos a seguir a tabela 4.10, em que podemos comparar os resultados estruturais obtidos por esse trabalho em comparação com os resultados estruturais encontrados na literatura. Em seguida, temos a tabela 4.11, com o resultado do R_P para as estruturas encontradas na literatura e para a melhor estrutura encontrada para os nossos dados experimentais.

Com todas as informações e valores determinados, pudemos observar que a estrutura obtida apresenta um comportamento diferente do encontrado na literatura, onde temos: expansão

Tabela 4.10: Resultados estruturais encontrados para a superfície Pt(100)-(1 × 1), sendo os últimos valores determinados a partir da estrutura FCC(Final).

d_{12} (%)	d_{23} (%)	d_{34} (%)	Técnica	Ano
-4.1	0.2	-	TB [34]	1990
0.2 ± 2.6	-	-	HEIS [35]	1981
-2.11	0.17	-0.01	MEAM [36]	1998
-2.37	-0.55	0.29	DFT [37]	2009
-2.54	-0.47	0.03	DFT [38]	2018
2.12	-2.19	2.27	LEED	2025

Figura 4.30: Ilustração da sobreposição entre a estrutura FCC (teórica) e a FCC (determinada).



em d_{12} (geralmente é observado o efeito de contração para os metais), compressão em d_{23} e novamente expansão em d_{34} . Mesmo com esse comportamento inesperado das camadas, o modelo ainda obteve um valor de R_P dentro da ordem dos valores para as estruturas encontradas na literatura, fato esse que não válida a estrutura determinada, mas pode ser um indicativo sobre os dados experimentais utilizados não serem o suficiente para realizar a determinação com maior precisão. Também foi observado um potencial interno bastante elevado (a primeira hipótese levantada sobre esse resultado é a respeito do aterramento da estação experimental) para a superfície estudada. Na figura 4.30, temos a ilustração da sobreposição entre as estruturas FCC (teórica) e FCC (determinada), onde podemos observar que há quase uma sobreposição perfeita entre elas, visto que a diferença da distância entre as camadas serem consideravelmente pequenas.

Tabela 4.11: Valores do R_P para todos os modelos testados.

Modelos	R_P (NDIM = 1)
TB(1990)	0.3924
MEAM(1998)	0.3651
DFT(2009)	0.3735
DFT(2018)	0.3750
LEED(2025)	0.3548

Capítulo 5

Conclusão

O estudo estrutural da superfície Pt(100)-(1×1) via difração de elétrons de baixa energia (LEED) revelou características interessantes e, em alguns aspectos, inesperadas em relação aos dados disponíveis na literatura. A análise estrutural, realizada através da comparação entre curvas $I(V)$ teóricas e experimentais, resultou em um modelo FCC(Final) com fator R de Pendry (R_p) de 0,3548, valor que se mostra compatível com os obtidos para outros modelos estruturais da literatura. No entanto, o comportamento das distâncias interplanares apresentou características distintivas, com uma expansão em d_{12} de 2,12%, uma compressão em d_{23} de -2,19% e uma nova expansão em d_{34} de 2,27%, divergindo do padrão de contração geralmente observado para metais. Embora o valor do R_p obtido esteja dentro da ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura, isso por si só não valida completamente a estrutura determinada, sugerindo que o conjunto de dados experimentais disponível pode não ter sido suficiente para uma determinação estrutural mais precisa. Estes resultados sugerem que estudos adicionais, possivelmente com um conjunto mais amplo de dados experimentais e considerando diferentes condições experimentais, podem ser necessários para uma compreensão mais completa da estrutura superficial da Pt(100)-(1×1).

Referências Bibliográficas

- [1] F. U. Renner, A. Stierle, H. Dosch, D. M. Kolb, T.-L. Lee, and J. Zegenhagen. Initial corrosion observed on the atomic scale. *Nature*, 439(7077):707–710, February 2006. Publisher: Nature Publishing Group.
- [2] Assessment of the global cost of corrosion.
- [3] Gianangelo Bracco and Bodil Holst. *Surface Science Techniques*. Springer Science & Business Media, January 2013. Google-Books-ID: nUJEAAAAQBAJ.
- [4] D.P. Woodruff and T.A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science - Second Edition*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, 1994.
- [5] Thomas Fauster, Lutz Hammer, Klaus Heinz, and M. Alexander Schneider. *Surface Physics*. De Gruyter, June 2020.
- [6] R. Smoluchowski. Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. *Physical Review*, 60(9):661–674, November 1941. Publisher: American Physical Society.
- [7] Abner de Siervo. Determinação estrutural de ligas metálicas de superfície via difração de fotoelétrons. Technical report, [s.n.], 2002.
- [8] Alexandre Alberto Chaves Cotta. Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de Cu₉₀Au₁₀ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons. August 2010. Accepted: 2019-08-11T00:51:29Z Publisher: Universidade Federal de Minas Gerais.
- [9] Wolfgang Moritz and Michel A. Van Hove. *Surface Structure Determination by LEED and X-rays*. Cambridge University Press, 1 edition, August 2022.

- [10] Gabor A. Somorjai. *Chemistry in two dimensions : surfaces*. George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. Ithaca: Cornell University Press, 1981.
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Electron inelastic mean free paths in solids at low energies. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 52:285–291, January 1990.
- [12] C. Davisson and L. H. Germer. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Physical Review*, 30(6):705–740, December 1927. Publisher: American Physical Society.
- [13] E. J. Scheibner, L. H. Germer, and C. D. Hartman. Apparatus for Direct Observation of Low-Energy Electron Diffraction Patterns. *Review of Scientific Instruments*, 31(2):112–114, February 1960.
- [14] J B Pendry. The application of pseudopotentials to low-energy electron diffraction I. Calculation of the potential and ‘inner potential’. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2(7):1215–1221, July 1969.
- [15] Michel A. VanHove, William Henry Weinberg, and Chi-Ming Chan. *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. Springer Science & Business Media, December 2012. Google-Books-ID: bWLyCAAAQBAJ.
- [16] M A Van Hove and J B Pendry. Dynamical low energy electron diffraction methods. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(9):1362–1370, May 1975.
- [17] J. B. Pendry. Low-Energy Electron Diffraction. In V. Bortolani, N. H. March, and M. P. Tosi, editors, *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces*, pages 201–211. Springer US, Boston, MA, 1990.
- [18] Tamotsu Ohno. Energy Distribution of Electrons from Thermionic Cathodes with a Wehnelt Cylinder. *Journal of the Physical Society of Japan*, 32(6):1587–1594, 1972.
- [19] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota, and V. E. de Carvalho. Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27:527–543, December 2005. Publisher: Sociedade Brasileira de Física.

- [20] Diogo Duarte dos Reis. Estudo da geometria atômica dos sistemas Au(110) e Au(110)-Sb. March 2010. Accepted: 2019-08-13T23:20:46Z Publisher: Universidade Federal de Minas Gerais.
- [21] P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, and K. Müller. Fast LEED-intensity measurements with a computer controlled television system. *Applied physics*, 9(3):247–251, March 1976.
- [22] G Kleinle, W Moritz, and G Ertl. An efficient method for LEED crystallography. *Surface Science*, 238(1):119–131, November 1990.
- [23] U. Scheithauer, G. Meyer, and M. Henzler. A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis. *Surface Science*, 178(1):441–451, December 1986.
- [24] A. Barbieri and M.A. Van Hove. Symmetrized automated tensor leed package. Available at https://www.icts.hkbu.edu.hk/VanHove_files/leed/leedpack.html, .
- [25] A. Barbieri and M.A. Van Hove. Phase shift calculation package. Private communication. Available at <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm>.
- [26] V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, C. M. C. de Castilho, B. V. Costa, and E. A. Soares. The fast simulated annealing algorithm applied to the search problem in LEED. *Surface Science*, 487(1):15–27, July 2001.
- [27] Eduardo dos R. Correia, Von B. Nascimento, Caio M. C. de Castilho, Antonio S. C. Esperidião, Edmar A. Soares, and Vagner E. de Carvalho. The generalized simulated annealing algorithm in the low energy electron diffraction search problem. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(1):1, December 2004.
- [28] E.A. Soares. *Estudo dos Sistemas Ag(111), Ag(111)-Sb, CdTe(110) e InSb(110) via Difração de Elétrons Lentos (LEED)*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 1998.
- [29] Mario Luiz Viana Alvarenga. Busca global em LEED usando algoritmo genético. August 2004. Accepted: 2019-08-14T22:18:03Z Publisher: Universidade Federal de Minas Gerais.
- [30] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 1989.

- [31] E.A. Soares. Estudo da estrutura atômica da superfície (110) do insb através do "automated tensor leed program". Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 1994.
- [32] J. B. Pendry. Reliability factors for LEED calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(5):937, February 1980.
- [33] C.Y. Ho, R.W. Powell, and P.E. Liley. Thermal conductivity of the elements: A comprehensive review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3(supplement 1):I-1-I-796, 1974.
- [34] B Legrand, M Guillopé, J. S. Luo, and G Trégliá. Multilayer relaxation and reconstruction in bcc and fcc transition and noble metals. *Vacuum*, 41(1):311-314, January 1990.
- [35] J. A. Davies, T. E. Jackman, D. P. Jackson, and P. R. Norton. Surface relaxation of the platinum (100)(1 × 1) surface at 175 k. *Surface Science*, 109(1):20-28, August 1981.
- [36] Jun Wan, Y. L. Fan, D. W. Gong, S. G. Shen, and X. Q. Fan. Surface relaxation and stress of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al and Pb. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 7(2):189, March 1999.
- [37] Nicholas E. Singh-Miller and Nicola Marzari. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B*, 80(23):235407, December 2009. Publisher: American Physical Society.
- [38] J. Y. Lee, M. P. J. Punkkinen, S. Schönecker, Z. Nabi, K. Kádas, V. Zólyomi, Y. M. Koo, Q. M. Hu, R. Ahuja, B. Johansson, J. Kollár, L. Vitos, and S. K. Kwon. The surface energy and stress of metals. *Surface Science*, 674:51-68, August 2018.