

Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície por Difração de Fotoelétrons

Abner de Siervo¹, Edmar A. Soares², Richard Landers¹, Teresinha A. Fazan¹, e George G. Kleiman¹

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, CP 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

²Departamento de Física-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702,30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil
asiervo@ifi.unicamp.br

Resumo

As propriedades físico-químicas de um material, como uma liga metálica, podem ser entendidas como uma função da sua estrutura eletrônica e das posições relativas entre os átomos. A superfície representa um caso particular e a quebra da periodicidade em uma direção pode provocar mudanças estruturais e eletrônicas importantes que afetam as propriedades do material. É particularmente importante conhecer a posição dos átomos na rede cristalina. No volume de um material isto pode ser feito através de técnicas consagradas como difração de raios-x; contudo, para a superfície esta tarefa é muito mais complicada. Neste trabalho, apresentamos através de alguns exemplos a utilização de difração de fotoelétrons como técnica para a determinação estrutural de duas classes distintas de ligas metálicas de superfície: ligas substitucionais aleatórias (Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)) e ligas ordenadas (Sb sobre Pd(111)).

1 Introdução

O estudo de superfícies tem um amplo campo de aplicação cujas motivações vão do acadêmico até o tecnológico. Do ponto de vista acadêmico, a superfície consiste em uma situação particular onde a quebra da periodicidade do material em uma das direções induz fenômenos interessantes e seu estudo teórico ou experimental contém dificuldades diferentes daquelas do volume, não podendo mais ser tratado por métodos convencionais. As interações entre os átomos da superfície são diferentes daquelas dos átomos do volume; tais interações provocam mudanças da estrutura eletrônica e geométrica, mudando desde o parâmetro de rede até as propriedades reativas, elétricas, térmicas, e magnéticas da superfície.

Do ponto de vista tecnológico, o estudo de superfície é empregado nas mais diferentes áreas. Em catálise e química fina, apesar de estarmos longe da possibilidade de desenharmos superfícies catalisadoras específicas para determinadas reações, alguns avanços notáveis têm sido feitos nesta direção [1]. Metais raros e caros como Rh, Pd e Pt, largamente utilizados em catalisadores, podem ser utilizados em menores quantidades, com a mesma ou até maior eficiência, quando suportados em superfícies mais baratas. Da mesma forma podemos melhorar as propriedades de adesão, dureza ou resistência à corrosão de uma superfície com a aplicação de filmes ultra finos de um outro material. Na indústria de micro e nanoeletrônica, os materiais devem ser ordenados e livres de defeitos para garantir a boa qualidade dos dispositivos. Saber controlar o processo de crescimento e manipular átomos na superfície será necessário na criação de nanodispositivos, e novas

tecnologias como os computadores quânticos do modelo de Kane [2].

Durante as últimas décadas, a necessidade de se criar novos materiais com propriedades e aplicações específicas resultaram em um grande interesse no estudo de ligas de superfície [3]. No caso de depositarmos átomos do tipo B na superfície de átomos do tipo A, podemos distinguir claramente entre duas classes de ligas de superfície. A primeira classe de ligas de superfície é aquela onde os átomos do tipo B e A exibem soluções sólidas no volume em um largo intervalo de composições. A segunda e mais interessante classe de ligas de superfície é aquela onde os átomos A e B são imiscíveis no volume, mas formam uma solução sólida na superfície, representando uma configuração de equilíbrio. Estas últimas são conhecidas como ligas bidimensionais ou ligas 2D. Obviamente a formação deste tipo de liga que só acontece na superfície, dependerá de uma série de fatores como: concentração dos elementos, temperatura e geometria da superfície.

Ligas de superfície são importantes em aplicações como catálise heterogênea, onde a estrutura eletrônica e o arranjo geométrico dos átomos na superfície influenciam fortemente a reação. O entendimento profundo dos fenômenos associados à criação de ligas de superfície é essencial para futuros progressos nesta área. No entanto, até hoje, um número relativamente pequeno de estruturas cristalográficas de ligas de superfície foram determinadas.

A determinação estrutural de superfícies apresenta dificuldades tanto do ponto de vista teórico quanto do experimental. Os métodos computacionais e computadores de alta performance começaram a aparecer em maior escala depois da década de 80. Do ponto de vista experimental, técnicas como LEED (Low Energy Electron Diffraction) [4, 5], tiveram que contar com melhorias nos

equipamentos. Por outro lado, como a determinação estrutural via LEED é feita por comparação teoria – experimento, os métodos teórico-computacionais passaram por diversas etapas de aprimoramentos (Tensor LEED, Automated Tensor LEED, Simulated Annealing, Fast Simulated Annealing, Neural Networks, Genetic Algorithms, Direct Methods) [6, 7, 8]. Outras técnicas como STM (Scanning Tunneling Microscopy), MEIS (Medium Energy Ion Scattering), PED (Photoelectron Diffraction), SWS (Standing Waves Spectroscopy), SEXAFS (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure), SXRD (Surface X-Ray Diffraction) entre outras [9] começaram a ser adaptadas para o estudo de superfícies, muitas delas ligadas ao surgimento de novas fontes de radiação síncrotron em todo o mundo.

Ao longo dos anos PED tem demonstrado ser uma técnica bastante versátil e apropriada para o estudo estrutural e eletrônico de um grande número de sistemas como metais, semicondutores, óxidos, ligas, átomos e moléculas adsorvidas em superfícies, camadas epitaxiais e aglomerados de átomos. No entanto, até então [10,11] não havia aparecido na literatura a aplicação desta técnica no estudo de segregação e determinação estrutural de ligas aleatórias de superfície.

Neste trabalho mostramos através de alguns exemplos a aplicação de PED na determinação estrutural e estudos de segregação/difusão em ligas de superfície das duas classes apresentadas no início deste artigo. O primeiro exemplo, compreende as ligas de superfície de Pd/Cu crescidas em monocristais de Cu(111) e Pd(111). Neste caso o estudo mostrou a formação de ligas substitucionais aleatórias e foi capaz de determinar a estrutura geométrica bem como a concentração de átomos camada por camada. O segundo é basicamente o contra exemplo, onde Sb crescido sobre Pd(111) forma uma liga substitucional ordenada sem difusão de Sb para o volume, representando neste caso, uma genuína liga bidimensional.

2 Difração de Fotoelétrons (PED)

Em PED fótons com energia e polarização específicas são incididos na superfície de uma amostra (um monocristal, por exemplo). Através do processo de fotoemissão, elétrons emitidos de um nível eletrônico específico dos átomos próximos à superfície, são ejetados para o vácuo e sua intensidade é coletada como função da direção de emissão e da energia cinética, por um detector longe da superfície. Os fotoelétrons resultantes podem propagar-se do átomo emissor ao detector diretamente ou através de espalhamentos simples ou múltiplos nos átomos vizinhos ao emissor.

O processo quântico de interferência (difração) entre as diferentes componentes (diferentes caminhos) depende sensivelmente das posições relativas entre os átomos. O padrão de difração gerado é representado por uma modulação da intensidade de fotoelétrons resolvida em

energia e ângulo; e este contém a informação sobre as posições dos átomos vizinhos ao emissor. A Figura 1 apresenta uma ilustração do processo de difração de fotoelétrons.

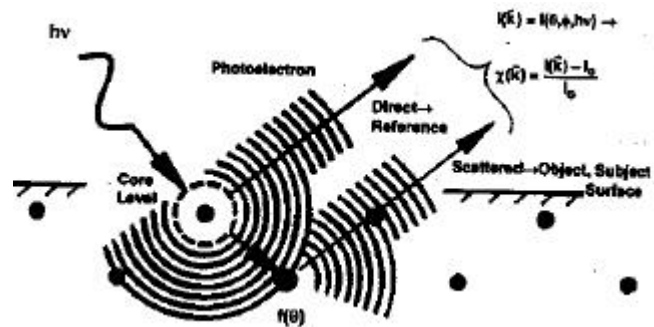


Figura 1: Ilustração para o processo de difração de fotoelétrons [12].

Podemos determinar a estrutura da superfície e das primeiras monocamadas, através de um processo de comparação teoria-experimento. A intensidade de fotoemissão resolvida em energia e ângulo, $I(\vec{k}, \mathbf{q}, \mathbf{f})$, pode ser escrita de forma geral como:

$$I(\vec{k}, \mathbf{q}, \mathbf{f}) \propto \left| \Phi_0 + \sum_j \Phi_j \right|^2 \quad (1)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron no estado final, θ e ϕ são o ângulo polar e azimutal de emissão respectivamente. Φ_0 representa a componente que vai diretamente do emissor ao detector (sem espalhamento); enquanto Φ_j representa os feixes que vão desde o emissor ao detector via espalhamento simples ou múltiplos por um ou mais átomos vizinhos. Além disto, devem ser contabilizados os efeitos de atenuação devido a perdas em processos de espalhamento inelástico (livre caminho médio) e vibrações térmicas (Debye-Waller). Detalhes sobre o complexo modelamento teórico para espalhamento múltiplo em difração de fotoelétrons, bem como aspectos experimentais podem ser encontrado nas referências [13,14].

Devido ao livre caminho médio dos fotoelétrons aqui utilizados, a PED monitora a ordem a curto alcance, tipicamente até quintos primeiros vizinhos. Por ser uma técnica baseada na fotoemissão, ela é elemento e químico específica, que representa uma grande vantagem sobre as outras técnicas de determinação cristalográfica de superfície que não são elemento específicas como LEED, MEIS e STM.

3 Metodologia Experimental e Análise de Dados

Foi usada nos experimentos radiação proveniente da linha de luz SGM (Spherical Grating Monochromator) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram realizadas em um sistema de análise de superfícies, que o grupo de física de superfícies do IFGW-Unicamp mantém no LNLS, equipado com : óptica LEED; um analisador hemisférico de elétrons com alto poder de resolução angular e em energia (Omicron HA125HR com 5 detectores channeltrons) montado no plano do anel de armazenamento do LNLS; canhão de Argônio com bombeamento diferencial para limpeza da amostra "in situ"; manipulador de amostra com posicionamento XYZ e dois eixos de rotação (θ, ϕ), equipado com sistema de aquecimento da amostra até 1300K por bombardeamento de elétrons. A temperatura pode ser monitorada utilizando-se um termopar tipo-K (Cromel-Alumel), que foi fixado a amostra. Uma pressão menor que 5×10^{-10} Torr foi mantida

na câmara durante os experimentos pelo uso de bombas iônicas. Durante o processo de preparação da superfície com aquecimento e evaporação de material, a pressão na câmara ficou menor que 1×10^{-9} Torr. Os padrões de difração de fotoelétrons aqui apresentados foram obtidos com o analisador em uma geometria fixa, sendo a amostra rodada em relação ao analisador nos ângulos polar e azimutal.

Monocristais de Cu e Pd orientados e cortados na direção (111) foram montados em um suporte de Ta na base do manipulador e este podia ser alinhado precisamente através de 3 parafusos. A parte traseira do cristal podia ser bombardeada por um feixe de elétrons (0-20 mA, 1.5 kV) para tratamento térmico. A Figura 2 mostra uma foto da câmara de análise, bem como detalhes do porta-amostras.

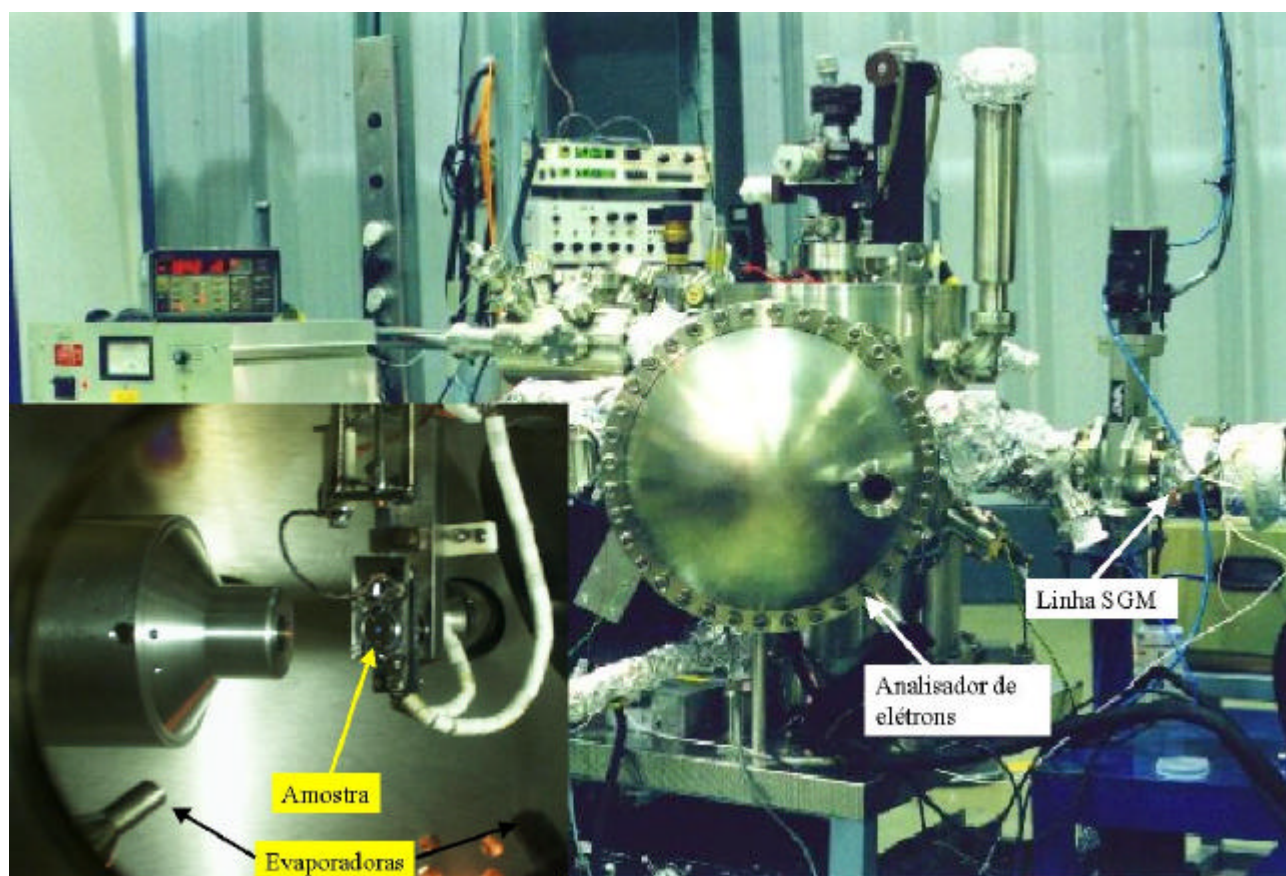


Figura 2: Sistema de análise de superfícies acoplado à linha de luz SGM. Em detalhe, lente do analisador de elétrons, evaporadoras e manipulador de amostras.

A limpeza da superfície foi feita através de ciclos de bombardeamento com íons de Argônio (1 keV) e aquecimento, até que impurezas não pudessem mais ser observadas pela análise XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Após a limpeza, a amostra sofria processo de tratamento térmico até conseguirmos a melhor cristalinidade da superfície, que era verificada através do padrão de difração LEED.

Os filmes ultrafinos de Pd ou Cu foram depositados com a amostra à temperatura ambiente, em taxas controladas usando evaporadoras do tipo “electron-beam”. A espessura evaporada pode ser medida através da razão entre áreas dos picos de fotoemissão do Pd 3d e Cu 3p. No caso de Cu sobre Pd(111) pudemos garantir crescimento epitaxial pelo menos até a terceira monocamada. A Figura 3 mostra a razão entre as áreas dos picos de fotoemissão em função do tempo de evaporação. Pudemos calibrar a taxa de evaporação e garantir que o crescimento foi camada sobre camada pela mudança abrupta no ângulo de inclinação da curva à medida que cada camada era completada. Estes resultados foram confirmados posteriormente com medidas de RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) [15]. Para o caso de Pd sobre Cu não foi possível verificar crescimento camada por camada; no entanto, pudemos calibrar a taxa de evaporação usando a razão entre áreas de XPS e curvas RHEED [11,15].

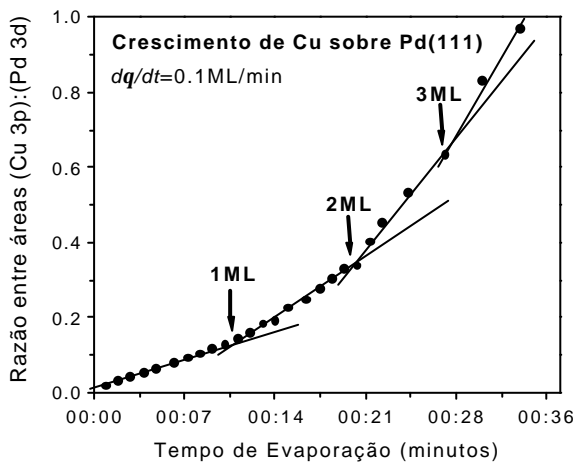


Figura 3: Razão das áreas dos picos de fotoemissão de Cu 3p e Pd 3d como função do tempo de evaporação. A taxa de evaporação foi determinada em aproximadamente 0,1 ML/min.

Após evaporarmos os filmes, verificamos a não contaminação da amostra com XPS e LEED. Cada filme

sofreu um processo de aquecimento específico para conseguirmos a reconstrução da superfície.

As medidas de PED foram feitas com a amostra à temperatura ambiente fixando a energia dos fótons e variando o ângulo azimutal da amostra em passos de 3° sobre um intervalo de pelo menos 120°. Como a superfície do cristal era a (111) esta faixa angular azimutal garantia que tínhamos medido todas as estruturas. Este processo foi repetido para vários ângulos polares (com passo de 5°) definido entre a direção do eixo do analisador e a normal à superfície. O analisador fazia um ângulo de 60° com a direção da propagação do feixe de fótons, de forma que o vetor de polarização da luz (linear) estava a 30° fixo com relação ao eixo axial do analisador de elétrons.

As análises dos dados de PED foram feitas baseadas em um modelo de estrutura do tipo aglomerado, onde o padrão de PED era simulado usando o código MSCD-Multiple Scattering Computational Diffraction [14] e comparado com os dados experimentais em termos da quantidade χ definida por :

$$c(K, q, f) = \frac{I(K, q, f) - I_0(K, q, f)}{I_0(K, q, f)} \quad (2)$$

onde $I(K, \theta, \phi)$ representa a intensidade em função da distribuição angular e energia cinética K dos fotoelétrons, $I_0(K, \theta, \phi)$ denota o fundo, que é proporcional à seção de choque de fotoemissão. Para θ fixo, I_0 é uma função constante e pode ser dada pela média das intensidades da curva azimutal.

O grau de concordância entre teoria e experimento foi quantificado em termos de um fator de qualidade denominado R_a , que é definido como:

$$R_a = \sum_i \frac{(c_c^i - c_e^i)^2}{(c_c^i)^2 + (c_e^i)^2} \quad (3)$$

onde os índices $\{c, e\}$ representam teoria e experimento, respectivamente, e i deve ser somado para todos os ângulos. Quanto mais próximo de zero for R_a melhor a concordância com o experimento.

Na análise usamos um aglomerado de formato parabólico com raio de 10 Å e profundidade de 12 Å (5 camadas) contendo aproximadamente 216 átomos. Permitimos até 10 espalhamentos múltiplos e 4ª ordem na expansão da aproximação de Rehr-Alber que descreve os elétrons espalhados [14].

No caso particular de ligas substitucionais aleatórias, existe uma dificuldade inerente em tratar teoricamente o problema por métodos convencionais de super-redes, onde não existe uma base periódica. O problema pode ser contornado quando consideramos uma base formada por

todo o aglomerado de átomos, onde cada posição da rede é ocupada de forma aleatória do ponto de vista químico. Contudo, nada garante que a configuração sorteada seja a real. Uma forma de se tratar o problema é gerar um conjunto estatisticamente razoável de configurações diferentes, calculando para cada uma destas configurações o padrão de difração e por fim tomar a média apropriada (AOC-Average Over Configurations) [10]. Este processo é no entanto computacionalmente muito demorado.

Uma aproximação mais rápida pode ser a ATA (Average t-Matrix Approximation), que já havia sido utilizada com sucesso para o tratamento de estrutura eletrônica e em LEED de ligas aleatórias. Como as propriedades de espalhamento de cada átomo no aglomerado são descritas em termos de uma matriz t de espalhamento, a propriedade de espalhamento da liga pode ser descrita por uma matriz de espalhamento ponderada pela concentração de cada tipo de átomo da liga. Em uma liga binária composta por átomos do tipo A e B podemos escrever camada por camada a matriz de espalhamento da liga como:

$$t_{ATA}^j = x_j t_A + (1 - x_j) t_B \quad (4)$$

onde x_j é a concentração de átomos do tipo A na camada atômica j ($j=1$ indica a primeira camada ou superfície) e $t_{A(B)}$ é a matriz convencional de espalhamento para átomos do tipo A(B) obtida em um formalismo de espalhamento múltiplo. Em termos das diferenças de fase atômicas, $d_l(A)$, calculadas para um elétron com momento angular l , t_A é escrita como:

$$t_A = i e^{i d_l(A)} \sin(d_l(A)) \quad (5)$$

com um resultado análogo para t_B .

Ambos os métodos foram testados com teoria versus teoria e teoria versus experimento [10] e são equivalentes. No entanto, ATA é computacionalmente muito mais rápido, de forma que em todos os exemplos aqui apresentados, foi utilizada a aproximação ATA.

4 Resultados e Discussões

4.1 Pd sobre Cu(111)

O sistema Pd/Cu tem particular interesse econômico na indústria química como catalisador no processo de hidrogenação de benzina e tolueno [16]. Esta liga mostrou ainda ser importante em processos de catálise heterogênea com simultânea oxidação de CO e redução de NO no caso da reação $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ [14], que é de grande interesse para a indústria de veículos automotores. Muitos trabalhos sobre as ligas de volume existem na literatura, bem como, para ligas de superfície nas direções (100) e

(110), consultar artigos 2, 8-13, 14-18 citados por [18]. Contudo muito pouco se conhece sobre as ligas de superfície na direção (111).

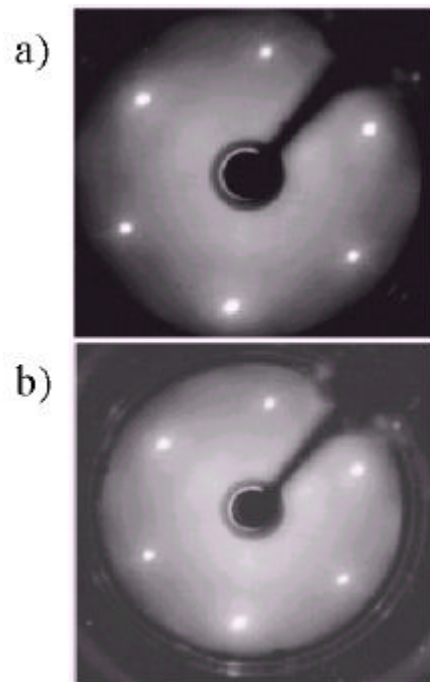


Figura 4: Padrões LEED à temperatura ambiente com incidência normal do feixe de elétrons primários de 90 eV de energia. (a) Cu (111) limpo e (b) aproximadamente 1ML de Pd sobre Cu(111) após aquecimento da amostra a 600K por 1 min.

No caso de Pd sobre Cu(111) apenas um trabalho de STM [18] mostrava evidências experimentais da formação de liga aleatória na primeira monocamada. Neste trabalho, mostramos os resultados de PED para aproximadamente 1 ML de Pd evaporado na superfície de Cu(111) e aquecido à temperatura de 600K. A Figura 4 mostra os padrões LEED para o substrato de Cu(111) limpo e depois de preparado o filme de Pd. Ambos os padrões são muito parecidos, sendo que o segundo não revela nenhum tipo de superestrutura. Para interpretar o padrão LEED, podemos portanto imaginar três possíveis situações:

a) ou tivemos uma monocamada epitaxial perfeita de Pd crescida sobre o Cu(111), (denominada Pd/Cu(111));
b) ou o Pd difundiu completamente para a segunda monocamada deixando a primeira monocamada composta somente por Cu, apresentando-se em uma configuração tipo sanduíche (denominada Cu/Pd/Cu(111));
c) ou ainda o Pd difundiu nas primeiras monocamadas atômicas, substituindo o Cu de forma aleatória, formando assim uma liga substitucional aleatória.

Os três casos são completamente compatíveis com o padrão LEED observado, sendo que o efeito da liga

aleatória no LEED deve aparecer apenas como um aumento do fundo difuso.

Para determinarmos qual das três possibilidades descreveria o sistema Pd sobre Cu(111), medimos um conjunto de dados de PED usando as intensidades do Pd 3d como emissor. A energia dos fótons escolhida foi de 700 eV. Na Figura 5(d) apresentamos os dados experimentais de PED como uma projeção planar (polar nas variáveis θ e ϕ) das intensidades onde $x=\theta\cos(\phi)$, $y=\theta\sin(\phi)$ e $z=\chi(K,\theta,\phi)$ que foi convertida em uma escala de cinzas. Infelizmente o conjunto de dados correspondendo à $\theta=50^\circ$ não foi medido, a intensidade que aparece na figura nesta região é apenas um artefato de “smoothing” produzido pelo nosso programa que gera a imagem. Nas Figuras 5(a) e 5(b) apresentamos a simulação para o modelo de epitaxia,

Pd/Cu(111), e de sanduíche, Cu/Pd/Cu(111), respectivamente. O primeiro caso é visivelmente incompatível com os dados experimentais, sendo que o fator de qualidade $R_s=1,01$ também demonstra isto. Já o segundo modelo é um pouco melhor, apresentando fator de qualidade $R_s=0,53$. Neste caso as estruturas principais para $\theta=35^\circ$ estão presentes tanto na simulação quanto nos dados experimentais. Estes correspondem a espalhamentos frontais dos elétrons emitidos por Pd na segunda camada pelos seus primeiros vizinhos de Cu na primeira camada. Contudo estruturas secundárias em $\theta=20^\circ$ e $\theta=40^\circ$ do padrão experimental não têm correspondente neste modelo. Pelo modelo de sanduíche, podemos concluir que Pd difundiu pelo menos para a segunda camada.

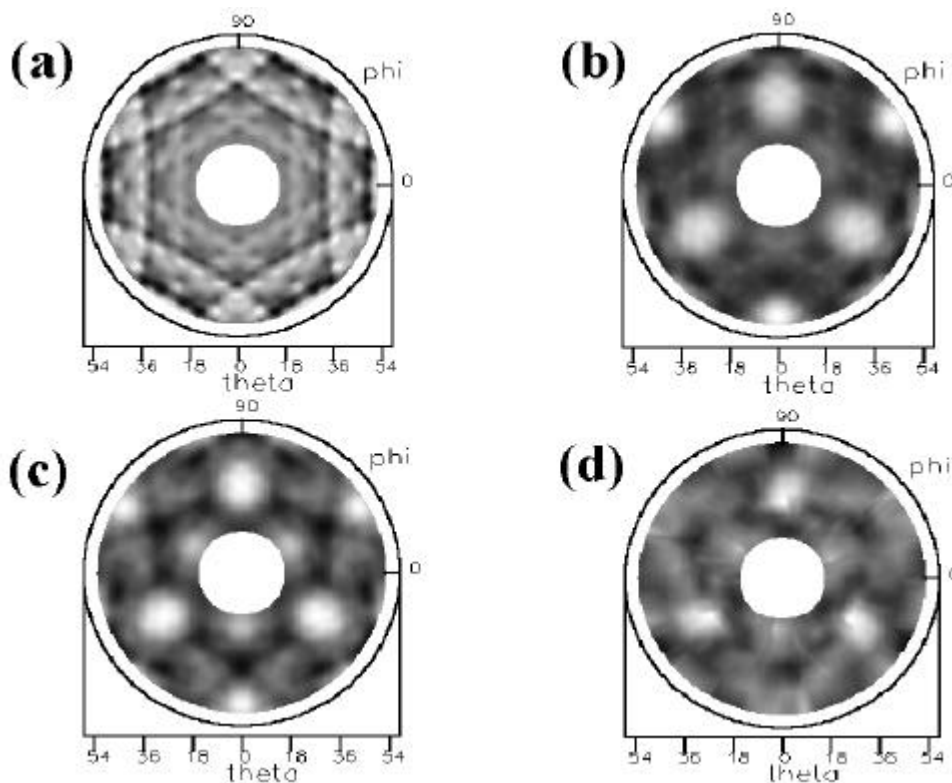


Figura 5: Padrões teóricos e experimentais da difração de fotoelétrons provenientes do Pd 3d, no intervalo polar de $15^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$. A energia dos fotoelétrons foi de 360 eV ($h\nu=700$ eV). (a) representa a simulação para Pd/Cu(111); (b) a simulação do modelo sanduíche (Cu/Pd/Cu(111)); (c) a simulação do modelo de liga substitucional aleatória envolvendo as três primeiras camadas; e (d) os dados experimentais. Os valores para o fator R_s das simulações foram 1,01; 0,53; e 0,16 respectivamente para (a), (b) e (c).

Outros modelos como Cu/Pd/Pd/Cu(111) foram testados, sem produzir um bom resultado.

A outra possibilidade, seria o modelo de liga substitucional aleatória. Usando a aproximação ATA fizemos uma procura pela concentração ideal de Pd na primeira e na segunda camada com um modelo do tipo:

$Pd_xCu_{(1-x)}/Pd_yCu_{(1-y)}/Cu(111)$. Os valores de x e y que produziram a melhor simulação foram $x=0,2$ e $y=0,7$ ou seja : uma liga com 20% de Pd na primeira camada e 70% de Pd na segunda camada. O valor para o fator de qualidade ficou em $R_s=0,23$, muito melhor que nos outros casos. Contudo, ainda assim as estruturas para $\theta=20^\circ$ e

$\theta=40^\circ$ não eram bem descritas. Uma análise mais cuidadosa da estrutura de empacotamento fcc (nosso caso) nos revela que se tivermos um emissor na terceira camada este deverá produzir através de espalhamento frontal estruturas intensas em $\theta=20^\circ$. Propomos portanto outra versão do modelo de liga aleatória contemplando Pd também na terceira camada: $\text{Pd}_x\text{Cu}_{(1-x)}/\text{Pd}_y\text{Cu}_{(1-y)}/\text{Pd}_z\text{Cu}_{(1-z)}/\text{Cu}(111)$. Nesta situação encontramos o melhor ajuste para $x=0,2$, $y=0,7$, e $z=0,2$; ou seja: uma liga com 20%:70%:20% de Pd respectivamente na primeira, segunda e terceira camada. Não foi possível afirmar sobre a difusão de Pd até a quarta camada do material. Este último modelo foi o que melhor simulou os resultados experimentais

podendo ser verificado pela comparação visual entre os dados da Figura 5(d) e a simulação da Figura 5(c); e através do fator $R_a=0,16$.

Após encontrarmos o modelo correto, procuramos refinar os parâmetros estruturais. Foi possível determinar que o parâmetro de rede no plano paralelo à superfície (distância entre os átomos) foi idêntico ao valor de volume do Cu(111) que é de $2,56 \text{ \AA}$. Já para a primeira distância interplanar foi $d_{12}=(2,20\pm 0,1) \text{ \AA}$ e a segunda distância interplanar $d_{23}=(2,05\pm 0,1) \text{ \AA}$, correspondendo respectivamente a uma expansão de 5% e contração de 2% em relação ao valor de volume ($d_{\text{vol}}=2,09 \text{ \AA}$).

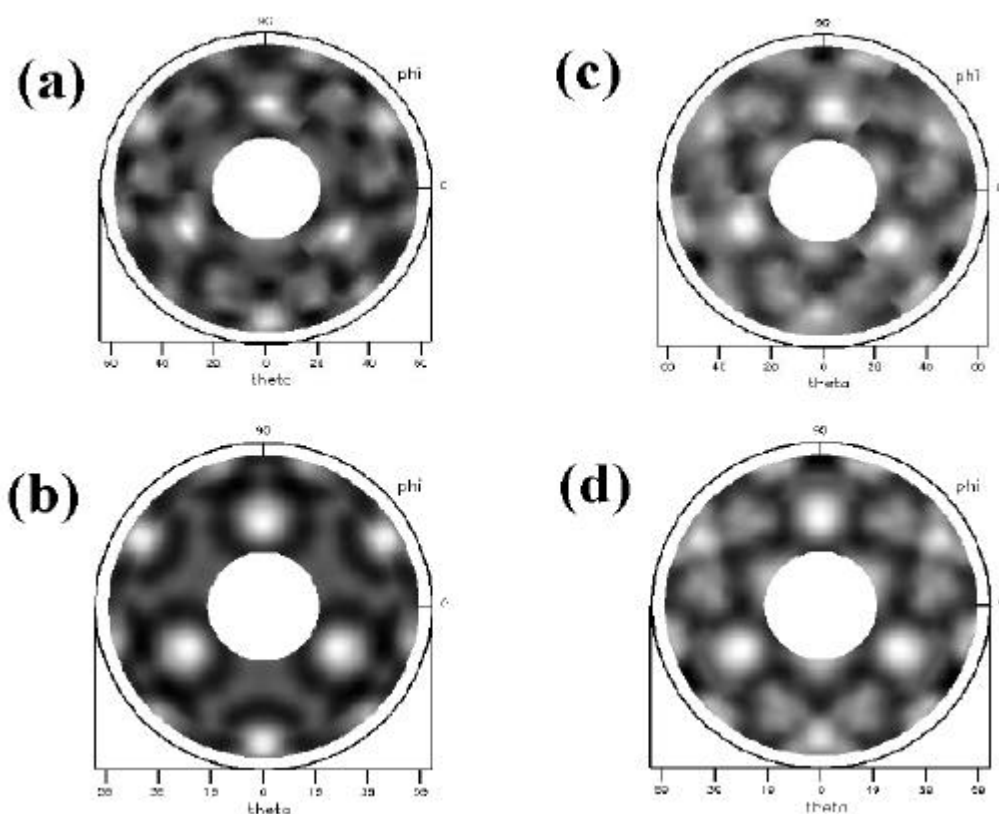


Figura 6: Padrões teóricos e experimentais da difração de fotoelétrons provenientes do Pd 3d e Cu 3p, no intervalo polar de $15^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ excitados com $h\nu=700 \text{ eV}$. (a) padrão experimental de Cu 3p; (b) padrão teórico de Cu 3p; (c) padrão experimental de Pd 3d; (d) padrão teórico de Pd 3d. No caso dos dados de Cu, obtivemos $R_a=0,19$ e para os dados de Pd, obtivemos $R_a=0,24$.

4.2 Cu sobre Pd(111)

Os resultados apresentados para Pd evaporado sobre Cu(111), mostraram a formação de liga substitucional aleatória, sendo possível verificar uma alta taxa de difusão do Pd para o interior do cristal de Cu. Este resultado é bastante interessante visto que o parâmetro de rede do Cu é

aproximadamente 7% menor que o parâmetro de rede do Pd. Isto gerou um grande interesse em verificar qual o tipo de comportamento ocorreria no sistema complementar: Cu evaporado sobre Pd(111).

Os procedimentos experimentais foram basicamente os mesmos para preparação do cristal de Pd(111) e evaporação controlada de Cu. Inicialmente evaporamos aproximadamente 1ML de Cu com o cristal de Pd à

temperatura ambiente. Posteriormente fizemos um tratamento térmico à 600 K por um tempo mais prolongado (cerca de 10 minutos).

Foram medidos os padrões de difração de fotoelétrons para o Pd 3d e Cu 3p excitados com fótons de 530 eV. O padrão LEED observado foi muito semelhante aquele apresentado para Pd sobre Cu(111) da Figura 4. Com isto em mente, sugerimos um modelo de liga substitucional aleatória como do caso anterior. A melhor simulação foi obtida com uma concentração em torno de 85% de Cu na primeira monocamada e 30% de Cu na segunda monocamada. Isto indica que o Cu difundiu pouco para o volume de Pd(111); e o mais importante, não difundiu para a terceira camada como no caso anterior [19].

Apesar dos dois materiais formarem ligas sólidas no volume, parece haver uma barreira para a difusão de Cu quando na superfície de Pd(111). Para verificarmos este comportamento, realizamos uma nova experiência, desta vez crescendo ~ 3ML de Cu sobre a superfície de Pd(111) nas mesmas condições e aquecendo à uma temperatura de ~ 950 K por 10 min. Medimos os padrões de difração de fotoelétrons tanto para o Cu 3p quando para Pd 3d, excitados com fótons de 700 eV.

O padrão LEED novamente foi o $p(1 \times 1)$ idêntico ao do substrato e semelhante ao apresentado na Figura 4. Novamente propomos o modelo de liga substitucional aleatória: $Cu_xPd_{(1-x)}/Cu_yPd_{(1-y)}/Pd(111)$. Encontramos um mínimo no fator R_{α} para o conjunto, $x > 0.95$ e $y = 0.75$. A Figura 6 mostra a comparação entre teoria e experimento dos padrões de difração de fotoelétrons, usando o modelo acima. Apesar da segunda camada ter a concentração ideal para a formação de uma liga substitucional ordenada do tipo PdCu(2x2), esta possibilidade foi descartada devido à falta de pontos extras no padrão LEED. Não foi possível afirmar no entanto se o sistema irá ou não se ordenar quando aquecido à temperaturas maiores. Por outro lado, um resultado importante é a falta de Cu na terceira monocamada. Isto é um indicativo de que Cu na superfície de Pd pode formar liga superficial substitucional, mas não difunde com grande facilidade.

O refinamento dos parâmetros estruturais, revelaram que o parâmetro de rede paralelo à superfície se manteve como o do volume. Este resultado é esperado devido a estabilidade do empacotamento fcc na direção (111). No entanto um comportamento oscilatório de relaxação das primeiras distâncias interplanares ocorreu como para o sistema anterior. A primeira distância interplanar foi de $d_{12} = (2,44 \pm 0,1) \text{ \AA}$ e a segunda distância interplanar de $d_{23} = (2,14 \pm 0,1) \text{ \AA}$, respectivamente uma expansão de $(+11 \pm 4) \%$ e contração de $(-6 \pm 4) \%$ em relação ao valor do volume ($d_{vol} = 2,20 \text{ \AA}$).

Para este sistema ainda estão em aberto questões como: quando evaporado apenas 1ML de Cu em Pd(111) e tratado à altas temperaturas, formará liga só na primeira camada ou teremos a configuração de 75% de Cu na segunda camada? Seria esta a configuração

energeticamente mais favorável? Ao continuar evaporando Cu, esta configuração ficaria soterrada ou Pd segregaria para a superfície?

4.3 Sb sobre Pd(111)

Nos sistemas envolvendo PdCu nossos resultados mostraram a formação de ligas substitucionais aleatórias que basicamente representam a primeira classe de ligas de superfície apresentadas na introdução. Um segundo tipo são as ligas ordenadas ou compostos. Em alguns casos estas também têm a particularidade de ocorrerem apenas na superfície para determinados substratos e direções cristalográficas.

Um sistema deste tipo, que constitui liga 2D é Sb sobre Ag(111). Este sistema foi largamente estudado tanto do ponto de vista teórico quanto experimental devido a sua aplicação como surfatante para o crescimento de Ag sobre Ag(111) (Um surfatante além de induzir crescimento camada por camada, "flutua" sobre a superfície do substrato). Ag não cresce epitaxialmente em Ag(111) em um largo intervalo de condições termodinâmicas; contudo, quando evaporado um pouco de Sb na superfície, este atua sobre a barreira de potencial (energia livre de superfície) propiciando um crescimento camada sobre camada mesmo à temperatura ambiente [20,21,22].

Como no caso da Ag, foi verificado que pelo menos à temperatura ambiente [23] Pd não cresce camada sobre camada em Pd(111). Este resultado nos motivou primeiramente a estudar a formação de liga para Sb depositado em Pd(111) e posteriormente verificar a sua eficiência ou não como surfactante neste sistema, tentando compreender quais as razões físicas que tornam este elemento um surfactante para vários sistemas.

Primeiramente limpamos o cristal de Pd(111) até obtermos uma superfície com LEED $p(1 \times 1)$ e livre de contaminantes. Com a superfície limpa e a temperatura ambiente, evaporamos através de uma célula tipo Knudsen uma pequena quantidade de Sb. Após um tratamento térmico a aproximadamente 250 °C por 30 minutos, a quantidade excessiva de Sb foi evaporada da superfície sobrando apenas o suficiente para a formação de uma superestrutura homogênea do tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre toda a superfície da amostra, daqui por diante denominada *root3*.

O padrão LEED por si só não pode determinar qual o tipo de estrutura formada. Uma série de estruturas são compatíveis com o padrão LEED observado. Para determinarmos qual delas, usamos novamente PED. Devido à baixa concentração de Sb na superfície (0,33 ML é o mínimo necessário para formar o padrão *root3*), a medida dos dados de PED para Sb foi prejudicada, pois, demandava um tempo muito grande para obter uma boa relação sinal-ruído. Os dados simulados foram somente

para Pd 3d como emissor, com fotoelétrons de energia cinética de 310 eV quando excitados com fótons de 650 eV. Esta energia é intermediária entre o regime de espalhamento múltiplo e espalhamento simples, suficiente para determinação da estrutura.

A Figura 7 mostra os padrões de difração experimentais e teóricos para vários modelos. Foram coletados dados no intervalo de $15^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$.

Uma série de modelos foram simulados como:

- top- primeira camada só com átomos de Sb em uma superestrutura *root3* cujos átomos de Sb estão sobre os átomos de Pd;
- overlayer_fcc - a mesma estrutura *root3* na primeira camada, mas com os átomos de Sb ocupando sítios fcc;
- overlayer_hcp - nesta situação os átomos de Sb ocupam o sítio hcp produzindo falha de empacotamento na direção perpendicular a superfície (CBCABCABCABC...);

- substitucional_fcc - a primeira camada forma uma liga ordenada de Pd₂Sb com geometria *root3*, cujo empilhamento é o fcc (ABCABCABC...);
- substitucional_hcp - mesma situação anterior, mas apresentando falha de empilhamento na última camada (CBCABCABCABC...).

A estrutura top foi a que apresentou o pior resultado. As outras simulações são apresentadas na Figura 7. Aquela que apresentou a melhor simulação foi a substitucional_fcc. Este resultado é bastante interessante porque em Ag, foi encontrado através de vários estudos teóricos e experimentais o oposto, ou seja, substitucional_hcp [22].

O refinamento dos parâmetros estruturais indicam ainda uma pequena expansão da primeira camada em relação a segunda camada (cerca de 2%) sendo que os átomos de Sb não ficam no mesmo plano dos átomos de Pd, estando deslocados em direção ao vácuo de 0,03 Å.

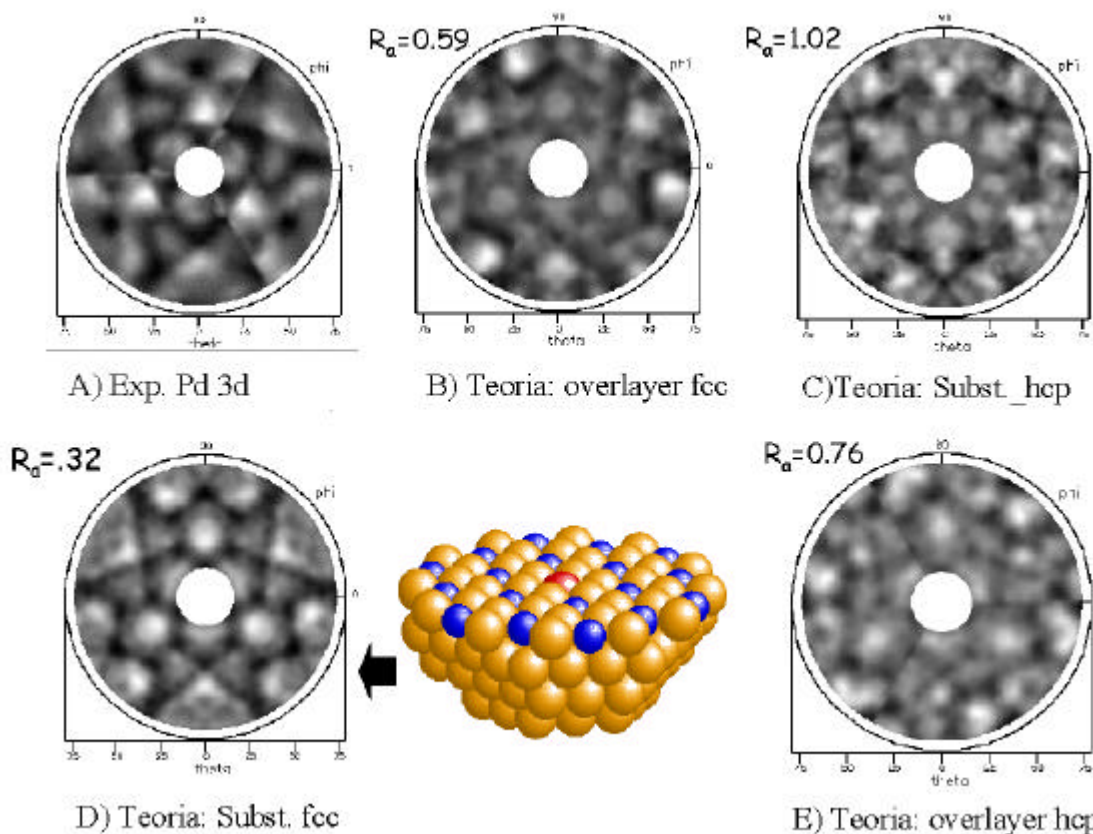


Figura 7: Comparação teoria – experimento para os padrões de PED do sistema Pd(111)+Sb(*root3*). O fator R_a e a comparação visual mostram uma boa concordância entre o modelo (D) Substitucional_fcc e (A) dados experimentais. Em detalhe é apresentado o aglomerado utilizado na simulação (D), onde as esferas em cinza claro representam os átomos de Pd e em preto os átomos de Sb.

Outros modelos com 2/3 dos átomos da primeira camada sendo Sb e o restante sendo Pd também poderiam produzir um padrão LEED compatível com o

que foi visto; contudo, as simulações de PED descartaram estas possibilidades.

Ainda poderíamos questionar sobre a difusão de Sb para a segunda camada. Todos os modelos que pleitearam isto produziram fatores R_p piores do que o obtido com o modelo da Figura 7(D). A não difusão de Sb para a segunda camada pode ainda ser garantida pelo fato do padrão de difração de fotoelétrons para Sb 3d (não apresentado aqui) não mostrar “spots” intensos em torno de $\theta=35^\circ$, o que seria um indicativo de emissor na segunda camada.

5 Conclusões

Usando a técnica Difração de Fotoelétrons em conjunto com LEED foi possível determinar com precisão a estrutura geométrica de ligas de superfície, e estudar o problema de difusão/segregação tanto para o caso de uma liga superficial ordenada quanto para a situação de liga substitucional aleatória.

Neste artigo são mostrados ambos os exemplos. Em Pd depositado sobre Cu(111) houve a formação de liga substitucional aleatória, com difusão de Pd até a terceira monocamada de átomos. Já no sistema complementar, Cu sobre Pd(111) a liga substitucional aleatória ocorre apenas até a segunda monocamada. O último exemplo, Sb sobre Pd(111), contempla uma genuína liga bidimensional onde Sb forma uma superestrutura Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb somente na primeira camada de átomos, seguindo o mesmo empacotamento do substrato.

Uma clara vantagem de PED sobre outras técnicas como STM, é a capacidade de obter informação elementar e química (através de XPS), além da sensibilidade às camadas internas da superfície.

6 Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a A.R. Brito de Castro, P.T.Fonseca, e J.G. Pacheco pela valiosa ajuda na operação da linha SGM no LNLS; R. Paniago da UFMG pela colaboração nos trabalhos de RHEED; e ao LNLS, FAPESP, CNPq e FINEP pelo suporte financeiro à pesquisa. A. Siervo particularmente gostaria de agradecer à pós-graduação do IFGW-Unicamp e CAPES pelo suporte financeiro durante o doutoramento.

Referências

- [1] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Norskov, I. Stensgaard, *Science* **279**, 1913 (1998).
- [2] B. E. Kane, *Nature* **393**, 133 (1998).
- [3] J. Tersoff, *Phy. Rev. Lett.* **74**, 434 (1995), e suas referências.
- [4] M. A. Van Hove, *Surface Rev. Lett.* **4**, 479 (1997).
- [5] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London, (1974).
- [6] M. A. Van Hove., W.H. Weinberg e C.M. Chan., *Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, (Springer Series in Surface Sciences 6, Springer-Verlag, Berlin,1986).
- [7] M. A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P. J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, G. A. Somorjai, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 191 (1993).
- [8] V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, C. M. C. de Castilho, B. V. Costa e E. A. Soares, *Surface Science*, **487**, 15 (2001).
- [9] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, in “*Modern Techniques of Surface Science*” (Cambridge University Press, New York, 1986).
- [10] E. A. Soares, A. de Siervo, R. Landers, G. G. Kleiman, *Surface Science* **497**, 205 (2002).
- [11] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, G. G. Kleiman, *Surface Science* **504**, 215 (2002).
- [12] C. Fadley, “*Application of VUV/Soft X-Ray Techniques to Surface, Interface, Materials, Molecular, and Atomic Studies* -Lectures in School on Synchrotron Radiation, 1999, ICTP, Trieste, Italy.
- [13] Y. Chen, F. J. Garcia de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, *Phy. Rev. B* **58**, 13121 (1998), e suas referências.
- [14] Y. Chen and M. A. Van Hove (unpublished); O programa MSCD está disponível em <http://electron.lbl.gov/mscdpack/>.
- [15] R. Paniago, A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, G. G. Kleiman (não publicado).
- [16] J. A. Anderson, M. Fernández-Garcia, G. L. Haller, *J. Catal.* **164**, 477 (1996).
- [17] F. Illas, N. López, J. M. Ricart, A. Clotet, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8017 (1998).

- [18] A. B. Aaen, E. Laegsgaard, A. V. Ruban, I. Stensgard, *Surface Science* **408**, 43 (1998).
- [19] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan and G. G. Kleiman (a ser submetido para *Surface Science*).
- [20] A. A. van der Vegt, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, e J. M. C. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3335 (1992).
- [21] S. Oppo, V. Fiorentini e M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2437 (1993).
- [22] E. A. Soares, C. Bittencourt, V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, C. M. C. de Castilho, C. F. McConville, A. V. de Carvalho e D. P. Woodruff, *Phy. Rev. B* **61**, 13983 (2000).
- [23] A. de Siervo, E.A. Soares, R. Paniago, R. Landers, T.A. Fazan, and G.G. Kleiman (a ser submetido para *Surface Science*).