

Determinação Estrutural da Superfície de Óxidos Ordenados por Difração de Fotoelétrons : O Caso de Cr_xO_y Sobre Pd(111) e $\text{SrTiO}_3(100)$

Alexandre Pancotti

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers
Coorientador: Prof. Dr. Abner de Siervo

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb
Wataghin” da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
Doutor em Física



**Campinas, SP, Brasil
Dezembro/2009**

Alexandre Pancotti

Determinação Estrutural da Superfície de Óxidos Ordenados por Difração de Fotoelétrons : O Caso de Cr_xO_y Sobre Pd(111) e $\text{SrTiO}_3(100)$

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida e aprovada perante a comissão julgadora em data de 09/12/2009.



Orientador: Richard Landers

CAMPINAS

09/12/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Pancotti, Alexandre

P192d Determinação Estrutural da Superfície de Óxidos
Ordenados por Difração de Fotoelétrons: O caso de
 Cr_xO_y Sobre Pd(111) e $SrTiO_3(100)$.
Alexandre Pancotti. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientadores: Richard Landers e Abner de Siervo.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Espectroscopia de fotoeletrons. 2. Superfícies
(Física). 3. Filmes finos. 4. Óxido de cromo. 5. Difração
de fotoeltron. I. Landers, Richard. II. Abner de Siervo.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". IV. Título.

(smcc/ifgw)

- **Título em inglês:** Structural determination of ordered oxide surface by photoelectron diffraction: The case of Cr_xO_y on Pd (111) and $SrTiO_3$ (100).
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Electrons spectroscopy
 - 2. Surfaces (Physics)
 - 3. Thin film
 - 4. Chromium oxide
 - 5. Photoelectron diffraction
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Richard Landers
 - Prof. George Gershon Kleiman
 - Prof. Fernando Alvarez
 - Prof. Edmar Avellar Soares
 - Prof. Jonder Morais
- **Data da defesa:** 09.12.2009



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ALEXANDRE PANCOTTI – RA 980577, APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE CAMPINAS, EM 09/12/2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Richard Landers – DFA/IFGW/UNICAMP
(Orientadora do Candidato)

Prof. Dr. George Gershon Kleiman – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Alvarez – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edmar Avellar Soares – DF/UFGM

Prof. Dr. Jonder Moraes – IF/UFRGS

*Dedico este trabalho à meus pais
Nilza Pancotti, Milton Morente e a
minha esposa Cléria L.T. Pancotti*

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de
pé sobre ombros de gigantes.”*

Isaac Newton

Agradecimentos

Agradeço profundamente a minha família, pela atenção dada a minha formação acadêmica e principalmente a paciência que tiveram comigo nesses longos anos.

Agradeço a minha esposa Cléria de L. T. Pancotti pela enorme paciência que teve enquanto estava realizando esse trabalho.

Agradeço ao Prof. Richard Landers pela sua valiosa orientação e paciência que teve comigo nesse meu trabalho, agradeço principalmente a pessoa que é, ou seja, uma pessoa acessível e dedicada às pessoas que forma como futuro pesquisadores desse país.

Agradeço ao Prof. George G. Kleiman, pela amizade, pelas discussões que tivemos e pelas aulas de Estado Sólido, aulas em que me dediquei em estudar grande parte da teoria desenvolvida aqui nesta tese. Agradeço ao Prof. Abner de Siervo pela grande ajuda que me deu nesse trabalho, pelo apoio e incentivo aos cálculos aqui apresentados.

Agradeço aos companheiros do Grupo de Física de Superfície da Unicamp, os quais me ajudaram em parte deste trabalho: Terezinha Aparecida Fazan, Rita de Cássia Vinhas, Idalício Barroso, Luis H. de Lima, Gustavo L.M.P. Rodrigues, William de Oliveira Moreira, Fernando C. Lussani e Marcelo F. Carazzolle.

Também agradeço à equipe do LNLS, que me auxiliaram nas medidas experimentais, em particular ao Paulo de Tarso Fonseca. Agradeço também a todos desse departamento (DFA). Também agradeço à todos da secretaria de Pós graduação, na ajuda que me deram em resolver todas as obrigações que há em uma tese como essa que apresento. Agradeço a Fapesp pelo suporte financeiro.

Sumário

Sumário	viii
Resumo	x
Abstract	xii
Artigos do Autor	xiv
Lista das Figuras	xix
Lista de Siglas	xxvi

Capítulo 1	Introdução	1
1.1	Referências	4
Capítulo 2	Revisão da Literatura :	
	Caracterização estrutural da superfície de filmes ultrafinos de Cr_xO_y sobre Pd(111)	5
2.1	Introdução	5
2.2	O estudo do sistema Cr_xO_y na literatura	10
2.3	A estrutura atômica da superfície do $\text{SrTiO}_3(100)$	
	Introdução e revisão da literatura	21
	Revisão geral dos conceitos envolvidos em XPD	25
2.4	Introdução, Difração de Fotoelétrons	25
2.5	Teoria de XPD	34
2.6	Referências	42
Capítulo 3	Metodologia Experimental	47
3.1	Instrumentação	47
3.2	Preparação das Amostras	50
3.3	Composição por XPS	51
3.4	Medidas de XPD	52
3.5	Medidas de XPS, XAS e XPD na SGM	54
3.6	Referências	55

Capítulo 4	Caracterização estrutural da superfície de filmes ultrafinos de Cr_xO_y sobre Pd(111)	57
4.1	Resultados de LEED, ARXPS e XPS	57
4.1a	Crescimento do filme ultrafino de óxido de cromo (3,5 Å)	58
4.1b	Crescimento do filme grosso de óxido de cromo (11,8 Å)	65
4.2	Determinação estrutural da superfície de Pd(111) limpa : Resultados de XPD	72
4.3	Determinação estrutural do filme ultrafino (3,5 Å) de CrO usando fótons polarizados de baixa energia (700 eV) : resultados de XPD	74
4.4	Determinação estrutural do filme grosso (11,8 Å) de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ sobre Pd(111), usando fótons não polarizados de alta energia (Mg K_α) : resultados de XPD	86
4.5	Determinação estrutural do sistema $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ sobre Pd(111), usando fótons polarizados de baixa energia (700 eV), após aquecimento da amostra a 700 °C : resultados de XPD	99
4.6	Conclusões	110
4.7	Referências	111
Capítulo 5	A estrutura atômica da superfície do SrTiO_3	113
5.1	Resultados de LEED, XPS e XPD	113
5.2	Experimental	113
5.3	Simulação com o código MSCD	115
5.4	Resultados e discussão	117
5.5	Conclusões	125
5.6	Referências	126
Capítulo 6	Conclusões e perspectivas	127

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre a estrutura atômica da superfície de dois materiais com potencial para suportar nano partículas metálicas num catalisador modelo, o primeiro, Óxido de Cromo é um suporte usado comercialmente, e o segundo, $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO) tem a característica interessante de induzir o crescimento de nano partículas de alguns metais com formatos definidos pelo tipo de tratamento térmico que o suporte recebeu.

O Óxido de cromo estava na forma de filmes ordenados crescidos epitaxialmente sobre um cristal de $\text{Pd}(111)$ enquanto que o SrTiO_3 consistia de cristal dopado com Nb cortado segundo a face (100).

Os filmes de óxido de cromo sobre $\text{Pd}(111)$ foram crescidos “in-situ” na câmara de análises pela deposição de cromo metálico numa atmosfera de oxigênio ($1,0 \cdot 10^{-6}$ mBar) sobre o substrato aquecido (623K) o que produziu filmes com boa cristalinidade e estequiometria.

Foram estudados filmes com duas estruturas diferentes: óxido de cromo com 3.5 \AA de espessura que apresentava uma reconstrução tipo $p(2 \times 2)$ e um filme mais espesso com 12.0 \AA que mostrava uma reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ambos determinados por LEED (Low Energy Electron Diffraction). A composição e a estrutura atômica foram determinadas por XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e XPD (X-Ray Photoelectron Diffraction), respectivamente.

Titanato de Estrôncio, SrTiO_3 normalmente é um material isolante, mas a adição de Nb como dopante o transformou em um material suficientemente condutor para permitir o uso das mesmas técnicas para o estudo da estrutura atômica e composição de sua superfície.

Nestes estudos foram utilizados como fontes de excitação radiação Síncrotron de 700 eV de energia da linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e fontes convencionais de raios-X (Al, Mg) K_α . Para o modelamento teórico das estruturas superficiais empregou se o pacote MSCD [1] juntamente com um algoritmo genético [2] para acelerar a procura dos parâmetros estruturais.

Determinou se que o filme mais fino de óxido de cromo correspondia a CrO com uma reconstrução $p(2 \times 2)$. A primeira e a segunda distâncias interplanares foram determinadas como sendo iguais a $0,16 \text{ \AA}$ e $1,92 \text{ \AA}$, respectivamente.

O filme mais grosso foi estudado em duas situações, como crescido e após tratamento térmico a 973K. Nas duas situações o filme se apresentou como α -Cr₂O₃(0001), mas com terminações diferentes. Antes do aquecimento do filme os resultados de XPD mostraram que a superfície é terminada por uma camada de “O” com a primeira distância interplanar expandida de 9,5% em relação ao seu valor no volume. Depois do aquecimento, a superfície é terminada em uma dupla camada formada por átomos de Cr, com a primeira distância interplanar reduzida de 68% em relação ao seu valor no volume.

Os resultados para a superfície do STO mostraram regiões de SrO e TiO₂. Em ambos os casos todas as camadas de cátions relaxam para dentro e os átomos da segunda camada relaxam para fora resultando na corrugação das superfícies do TiO₂ e SrO. Estes resultados se comparam muito bem com os resultados encontrados por LEED.

Usando o algoritmo genético foi possível determinar que 30% da superfície do cristal é recoberta por ilhas de SrO(100).

[1] Y. Chen and M. A. Van Hove

http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html

[2] M. L. Viana, R. Diez Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, V. E. de Carvalho, J. Phys. Condens. Matter **19**, (2007) 446002 1-1

Abstract

This thesis presents a study of the atomic structure of the surface of two materials with potential as supports for metallic nanoparticles in model catalysts. The first is Chromium Oxide that is used as a support for commercial catalysts, and the second is $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO), which has the very interesting characteristic of inducing the growth of nanoparticles of some metals with different shapes depending on the type of heat treatment of the support. The Chromium Oxide used in this study was in the form of ordered films grown epitaxially on a $\text{Pd}(111)$ crystal, while the SrTiO_3 consisted of a bulk crystal doped with Nb cleaved along the (100) face.

The epitaxial Chromium Oxide films were grown *in situ* in a surface analysis chamber by evaporating metallic Cr under 1.0×10^{-6} mBar of O_2 pressure on to the substrate heated to 623K. The films as grown showed clear LEED (Low Energy Electron Diffraction) patterns and constant stoichiometry. Two different reconstructions were studied: $p(2 \times 2)$, that was present for thin films of about 3.5 Å, and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, which is characteristic of thicker films (above 12.0 Å). The composition and detailed surface structures were determined by XPS (X-Ray Photo electron Spectroscopy) and XPD (X-Ray Photoelectron Diffraction).

SrTiO_3 is an insulator, but doping with Nb makes it sufficiently conducting so that it is possible to use LEED, XPS and XPD without charging problems inherent to insulating samples.

Two types of radiation were used for exciting the samples: synchrotron radiation (700eV) from the SGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Radiation Light Laboratory and conventional X-rays from Al and Mg anodes. To simulate the surface structures the MSCD package [1] was used. To accelerate the optimization of the structural parameters a genetic algorithm [2] was used in conjunction with the MSCD package.

The thinner Chromium Oxide film was shown to consist of CrO with a $p(2 \times 2)$ reconstruction, having as first and second interlayer distances 0,16 Å and 1,92 Å respectively.

The thicker Chromium Oxide film was studied as grown and after annealing at 973K. In both cases the structure was determined to be α -Cr₂O₃(0001), but with different surface termination. XPD revealed that the film as grown was terminated by an O monolayer, with the first interlayer distance expanded by 9.5% relative to bulk values. After annealing the film was shown to terminate in two atomic layers of Cr, whose interlayer distance was reduced by 68% relative to the bulk.

Results for the surface of STO showed regions covered by SrO and TiO₂. In both cases the cation layers relaxed inwards and the atoms of the second layer outwards, resulting in corrugated surfaces. These results compare very well with results obtained by LEED. By using the genetic algorithm [2], it was possible to show that 30% of the surface was covered by SrO(100) islands.

[1] Y. Chen and M. A. Van Hove

http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html

[2] M. L. Viana, R. Diez Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, V. E. de Carvalho, J. Phys. Condens. Matter 19, (2007) 446002 1-1

1.1 - Artigos do Autor:

- 1.1.1** Multiple Scattering X-Ray Photoelectron Diffraction Study of the SrTiO₃ (100) surface.
A. Pancotti, N. Barrett, L.F. Zagonel, G. M. Vanacore.
Journal of Applied Physics, v. 106, p. 034104, 2009.
- 1.1.2** Thermal stability, electronic and structural information about HfO/Si₃N₄ films on Si(100) and Si(111).
M.F. Carazzolle, A. de Siervo, A. Pancotti, C.R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, C. Westphal, R. Landers, and G.G. Kleiman.
Aceito - Journal of Applied Physics (2009).
- 1.1.3** Surface Structure of Chromium Oxide Thin Films on Pd (111).
A.Pancotti, A. de Siervo, R. Landers, M.F. Carazzolle, G.G. Kleiman.
A ser submetido no Journal of American Chemical Society (2009).
- 1.1.4** Electronic structure and atomic positions of metallic surface alloys.
M.F. Carazzolle, G.G. Kleiman R. Landers , A. Pancotti, A. de Siervo and E.A. Soares.
Journal of Molecular Catalysis A -Chemical vol 281 (1-2) 9-13 (2008)
- 1.1.5** The effect of alloying on shake-up satellites: the case of Pd in SbPd₂ and InPd₂ surface alloys.
A. Pancotti. M. Carazzolle, R. Landers, A. de Siervo and G.G. Kleiman.
Journal Electron Spectroscopy and Related Phenoma.vol 156-158 307-309 (2007)
- 1.1.6** Hafnium silicide formation on Si(100) upon annealing.
A. de Siervo, C.R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, S. Dreiner, C. Westphal, M.F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, and G.G. Kleiman.
Phys. Rev. B vol **74**(7) 075319- 075329 (2006)
- 1.1.7** Photoelectron spectroscopy (XPS) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the system Hafnium silicide and Hafnium oxide on Si(100).
D. Weier, C.R. Flüchter, A. de Siervo, M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, M.F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman, and C. Westphal.
Materials Science in Semiconductor Processing vol 9 1055- 1060 (2006)

1.2 - Trabalhos apresentados em conferências nacionais e internacionais

1.2.1 - Study of the atomic structure of Mg/Ag(111) and MgO/Ag(111) using Diffraction of Photoelectron (PED), M.F. Carazzolle, A. de Siervo, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman, XXVIII National Meeting of Solid State Physics May 10 to 14 2005, Santos, Brazil

1.2.2 - Surface Structure Determination of In and Sn on Pd(111) studied by Angular Photoelectron Diffraction, A. Pancotti, A. de Siervo, G. L. M. P. Rodrigues, M.F. Carazzole, R. Landers, and G.G. Kleiman, The 8th International Conference on The Structure of Surfaces - Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. July 18 to 22 2005, Munich, Germany

1.2.3 - Project : Surface structure determination of Hf silicide growth on Si(100) studied by angle-scanned photoelectron diffraction, A. de Siervo S. Dreiner, C. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, M.F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman, C. Westphal, The 8th International Conference on The Structure of Surfaces July 18 to 22 2005, Munich, Germany

1.2.4 - Formation of thin films In Grown on Pd(111) Observed by Diffraction Photoelectron, Alexandre Pancotti, Marcelo F. Carazzole, George G. Kleiman, Abner de Siervo, Richard Landers, VI Annual Meeting Young researchers IFGW, October 17 to 19 2005, UNICAMP, Campinas, Brazil

1.2.5 - Electronic and Structural Properties of Alloys from Electron Spectroscopies, A. Pancotti, M.F. Carazzolle, A. de Siervo, R. Landers, G.G. Kleiman, Latin American Congress of Surface Science and its Applications December, 5 to 9 2005, Angra dos Reis, Brazil

1.2.6 - Study of the atomic structure of Mg/Ag(111) and MgO/Ag(111) using Photoelectron Diffraction (PED) and Density Functional Theory (DFT), Carazzolle, M. F.; A. Pancotti; de Siervo A.; Landers, R.; Kleiman, G. G.; A.A. Leitão; R. Diniz; R. B. Capaz, XXVIII National Meeting of Solid State Physics, 2005, Santos, Brazil

1.2.7 - Surface Structure Determination of In and Sn on Pd(111) Studied by Angular Photoelectron Diffraction, A. Pancotti; de Siervo A.; G.L.M.P. Rodrigues; Carazzolle, M. F.; Landers, R.; Kleiman, G. G., 8th International Conference on the Structure of Surfaces. , ICSOS8, 2005, Munich, Germany

1.2.8 - Surface structure determination of Hf silicide growth on Si(100) studied by angle-scanned photoelectron diffraction, Dreiner, S.; Flüchter, C.; Weier, D.; Schürmann, M.; Carazzolle, M. F.; A. Pancotti; Landers, R.; Kleiman, G. G.; Westphal, C., The 8th International Conference on the structure of surfaces, 2005, Munich, Germany

1.2.9 - Photoelectron spectroscopy (XPS) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the system hafnium oxide on Si(100), Weier, D.; Flüchter, C.; Siervo, A. de; Schürmann, M.; Dreiner, S.; BergeS, U.; Carazzolle, M.F.; Pancotti, A.; Landers, R.; Kleiman, G. G.; Westphal, C., I User Meeting of the DELTA Synchrotron Radiation, 2005, Dortmund. I User Meeting of the DELTA Synchrotron Radiation, 2005, Germany

1.2.10 - Electronic and Structural Properties of Alloys from Electron Spectroscopies, Carazzolle, M.F.; Kleiman, G. G. ; Landers, R.. ; Pancotti, A., Twelfth Latin American Congress on Surface Science and Its Applications, Angra dos Reis, RJ. Twelfth Latin American Congress on Surface Science and Its Applications, 2005, Angra dos Reis, Brazil

1.2.11 - Surface structure determination of Hf silicide growth on Si(100) studied by angle-scanned photoelectron diffraction, A. de Siervo, S. Dreiner, C. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, M.F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman, C. Westphal, 16th Annual Meeting of National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) 20 February 2006, Campinas, Brazil

1.2.12 - Pd 3d Shake-up Satellite modified by Submonolayers of In and Sb Grown on Pd(111), A. Pancotti, A. de Siervo, M.F. Carazzolle, R. Landers, G.G. Kleiman, 16th Annual Meeting of National Synchrotron Light Laboratory (LNLS), 20 February 2006, Campinas, Brazil

1.2.13 - Hf silicide growth on Si(100) studied by angle-scanned photoelectron diffraction, A. de Siervo, S. Dreiner, C. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, U. Berges, M. F. Carazzole, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman and C. Westphal, Spring Meeting of the German Physical Society, Dresden March 27 to 31 2006, Dresden, Germany

1.2.14 - XPS and XPD studies of the system Hafnium (oxide) on Si(100), D. Weier, C. Flüchter, S. Dreiner, M. Schürmann, U. Berges, M. F. Carazzole, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman and C. Westphal, Spring Meeting of the German Physical Society, Dresden March 27 to 31 2006, Dresden, Germany

1.2.15 - Cr_2O_3 one studied by Diffraction of Photoelectrons and LEED, A. Pancotti, M.F. Carazzolle, A. de Siervo, R. Landers, G.G. Kleiman, XXIX National Meeting of Solid State Physics May 9 to 12 2006, São Lourenço, Brazil

1.2.16 - Structural and electronic analysis of Hf on Si(111) surface studied by angle-scanned photoelectron diffraction, M.F. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman, M. Schürmann, U. Berges, C. Flüchter, D. Weier, U. Berges, C. Westphal, A. De Siervo, XXIX National Meeting Solid State Physics, May 9 to 12 2006, São Lourenço, Brazil

1.2.17 - Photoelectron spectroscopy (XPS) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the system Hafnium silicide and Hafnium oxide on Si(100), D. Weier, C. Flüchter, A. de Siervo, M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, M. F. Carazzole, A. Pancotti, R. Landers, G.G. Kleiman and C. Westphal, EMRS Spring Meeting 2006, May 29 to June 2 2006, Nice, Germany

1.2.18 - Chemical –Shift Effects and Origin of the Pd 3d Core-Level Satellite in SbPd_2 and InPd_2 Surface Alloys, Alexandre Pancotti, R. Landers, A. de Siervo, G. G. Kleiman, International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-10) – August 29 to September 1 2006, Foz do Iguaçu, Brazil

1.2.19 - Cr_2O_3 one studied by Diffraction of Photoelectrons and LEED, Alexandre Pancotti, Marcelo F. Carazzole, George G. Kleiman, Abner de Siervo, Richard Landers, VII Annual Meeting Young researchers IFGW October 18 to 20 2006, Campinas, Brazil

1.2.20 - Structural and electronic analysis of Hf on Si(111) surface studied by XPS, LEED and XPD, Carazzolle, M. F.; Schürmann, M.; U. Berges; Flüchter, C.; Weier, D.; de Siervo A.; A. Pancotti; Landers, R.; Kleiman, G. G.; Westphal, C., The Tenth International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure: ICESS-10, 2006, Foz do Iguaçu, Brazil

1.2.21 - The Effect of Alloying on Shake-up Satellites: the case of Pd in SbPd_2 and InPd_2 Surface Alloys, A. Pancotti; Carazzolle, M.F.; R. Landers; de Siervo A.; Kleiman, G. G. . The Tenth International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure: ICESS-10, 2006, Foz do Iguaçu, Brazil

1.2.22 - Structural and Electronic Analysis of Hf on Si(111) Surface Studied by Angle-Scanned Photoelectron Diffraction, Siervo, A. de; Dreiner, S.; Flüchter, C.; Weier, D.; Schürmann, M.; Berges, U.; Carazzolle, M.F.; Pancotti, A.; R. Landers; G.G. Kleiman and C. Westphal, Spring meeting of the German physical society, 2006, Dresden. Spring meeting of the German physical society, 2006, Dresden, Germany

1.2.23 - XPS and XPD studies of the system Hafnium (oxide) on Si(100), Weier, D.; Flüchter, C.; Dreiner, S.; Schürmann, M.; Berges, U.; Carazzolle, M.F.; Pancotti, A.; R. Landers; G.G. Kleiman and C. Westphal, Spring meeting of the German physical society, 2006, Dresden. Spring meeting of the German physical society, 2006, Germany

1.2.24 - Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Photoelectron Diffraction (XPD) Studies on the System Hafnium Silicide and Hafnium Oxide on Si(100), Weier, D.; Flüchter, C.; Siervo, A. de; Schürmann, M.; Dreiner, S.; B. Berges, U.; Carazzolle, M.F.; Pancotti, A.; R. Landers; G.G. Kleiman and C. Westphal, European Materials Research Society Spring Meeting, 2006, Nice. European Materials Research Society Spring Meeting, 2006, Germany

1.2.25 - Structural and electronic analysis of chromium oxide ultra-thin films on Cu(100) surface studied by XPS, ARXPS, LEED and XPD, A. Pancotti, M.F. Carazzolle, G.L.M.P. Rodrigues, A. De Siervo, R. Landers and G.G. Kleiman, 17th Annual Meeting of National Synchrotron Light Laboratory (LNLS), February 12 2007, Campinas, Brazil

1.2.26 - Improvement of the thermal stability of the HfO₂/Si(100) system using a diffusion barrier, D. Weier, A. de Siervo, M. Schürmann, C. Flüchter, M. Carazzolle, A. Pancotti, R. Landers, G. Kleiman, and C. Westphal, Regensburg 2007, Poster O 44.63 Wed 17:00 Poster C, March 26 to 30 2007, DPG, Tagungen, Germany

1.2.27 - The preparation of ultra-thin chromium oxides on Pd(111) studied by XPS, XPD and LEED A. Pancotti, M.F. Carazzolle, G.L.M.P. Rodrigues, A. De Siervo, R. Landers and G.G. Kleiman, XXX National Meeting of Solid State Physics - May 07 to 11 2007, São Lourenço, Brazil

1.2.28 - Electronic structure and atomic positions of metallic surface alloys, M.F. Carazzolle, G.G. Kleiman R. Landers, A. Pancotti, A. de Siervo and E.A. Soares, The Fourth San Luis Summer School and Conference on Surfaces, Interfaces and Catalysis Cuernavaca, Cidade do México, April 14 to 23 2007, Mexico
Surface alloys of s-p metals and transition metals, Pancotti, Alexandre; Carazzole, Marcelo; Rodrigues, Gustavo; De Siervo, Abner; Landers, Richard; Kleiman, George, 17th International Vacuum Congress IVC-17 - 13th International Conference on Surface Science ICSS 13, July 2 to 6 2007 - Stockholm - Sweden

1.2.30 - Compositional and Structural Characterization of Ultra-thin Films of Pd Deposited on Au(111), Alexandre Pancotti, Marcelo F. Carazzolle, Abner de Siervo, Denise A. Tallarico da Silva, Ana Carolina F. Felippi, Pedro A. P. Nascente, Richard Landers, George G. Kleiman, Meeting name : XXVIII CEBRAVIC 2007, September 05 to 08 2007, Natal, Brazil

1.2.31 - Thermal stability, electronic and structural information about HfO/Si₃N₄ films on Si(100) and Si(111), M.F. Carazzolle, A. de Siervo, A. Pancotti, C.R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, C. Westphal, R. Landers, and G.G. Kleiman, XVIII Annual Meeting of Users LNLS, February 18 to 19 2008, Campinas, Brazil

1.2.32 - Surface Structure Determination of Cr₂O₃ on Pd(111) studied by Angular Photoelectron Diffraction, A. Pancotti, A. de Siervo, M.F. Carazzole, R. Landers, and G.G. Kleiman, XVIII Reunião Anual dos Usuários do LNLS, February 18 to 19 2008, Campinas, Brazil

1.2.33 - Surface structure characterization of a 3 ML film of Pd deposited on Au(111), Alexandre Pancotti, Marcelo F. Carazzolle, Abner de Siervo, Denise A. Tallarico, Pedro A. P. Nascente, Richard Landers, George Kleiman, XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, May 05 to 09 2008, Águas de Lindóia, Brazil

1.2.34 - Ordered sub monolayers of Palladium Grown on CrO(111) Thin Films supported by Cu(100) Studied by Angular Photoelectron Diffraction, Pancotti, Alexandre; Carazzole, Marcelo; Rodrigues, Gustavo; De Siervo, Abner; Landers, Richard; Kleiman, George, X08 - 21st International Conference on X-Ray and Inner-Shell Processes, June 22 to 27 2008, Paris, France

1.2.35 - Ordered Nanoparticles of Palladium Grown on CrO(111) Thin Films Supported by Cu(100) Studied by Angular Photoelectron Diffraction, Pancotti, Alexandre; Carazzole, Marcelo; De Siervo, Abner; Landers, Richard; Kleiman, George, 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Material Science, July 20 to 23 2008, Campinas, Brazil

1.2.36 - Surface structure characterization of ultra-thin films of Pd deposited on Au(111), Alexandre Pancotti, Marcelo F. Carazzolle, Abner de Siervo, Denise A. Tallarico, Pedro A.P. Nascente, Richard Landers e George G. Kleiman, 9th International Conference on the Structure of Surfaces – Oral presentation, August 3 to 8 2008, Salvador, Brazil

1.2.37 - Ordered Cr₂O₃ Grown on Pd(111) Studied by Angular Photoelectron Diffraction, Pancotti, Alexandre; De Siervo, Abner; Carazzolle, Marcelo; Landers, Richard; Kleiman, George, 9th International Conference on the Structure of Surfaces – Oral presentation, August 3 to 8 2008, Salvador, Brazil

1.2.38 - Surface Structural Investigation of Ultra-Thin Films of Pd Deposited on Au(111), P.A.P. NASCENTE, Federal University of Sao Carlos, Brazil, A. PANCOTTI, M.F. CARAZZOLLE, A. DE SIERVO, State University of Campinas, Brazil, D.A. TALLARICO, Federal University of Sao Carlos, Brazil, R. LANDERS, G.G. KLEIMAN, State University of Campinas, Brazil, AVS Science and Technology, Interfaces, and Processing, October 19 to 24 2008, Boston, EUA

1.2.39 - A photoelectron diffraction and DFT calculation study of Pd on W(100): Does it show ferromagnetic behavior ? F. C. Lussani, A. de Siervo, J. J. S. Figueirido, A. Pancotti, M. F. Carazzolle¹, R. Landers, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS 11), October 06 to 10 2009, Nara, Japan

1.2.40 - Preventing silicidation of HfO₂ films on Si through a Si₃N₄ buffer layer: the role of film thickness and Si/Si₃N₄ interface, M. F. Carazzolle, C. R. Flüchter, A. Pancotti, D. Weier, C. Westphal, G. G. Kleiman, R. Landers, A. de Siervo, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), October 06 to 10 2009, Nara, Japan

1.2.41 - Photoelectron Diffraction Studies of Ordered Chromium Oxides Grown on Pd(111), A. Pancotti, A. de Siervo, M.F. Carazzolle, R. Landers and G.G. Kleiman, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), October 06 to 10 2009, Nara, Japan

Lista das Figuras

Figura 2.1	Representação esquemática do sistema de exaustão de um automóvel. Micrografias de transmissão de elétrons de alta resolução, mostrando sua morfologia dos vários constituintes do catalisador, tais como materiais metálicos e cerâmicos.	7
Figura 2.2	Taxa de conversão em função da temperatura de vários alcanos para alkenos, a 1 atm de pressão.	8
Figura 2.3	Diagrama de fases para os principais óxidos de cromo. Através desse diagrama, fica claro que não existe a formação de CrO.	9
Figura 2.4	Possível mecanismo de reação de dehidrogenação catalítica para alceno saturados para a superfície de Cr/Al ₂ O ₃ .	10
Figura 2.5	Possíveis terminações da superfície das fases α -(0001) e γ -(111) do Cr ₂ O ₃ . (a) fase α terminada por uma bicamada de Cr ³⁺ . (b) Superfície estável da fase α terminada por uma única camada de Cr ³⁺ . (c) Fase γ , com todos os sítios de Cr ³⁺ ocupados. (d) Uma possível terminação da superfície da fase γ -(111). Note as similaridades entre a estrutura apresentada nesta figura e a apresentada na figura (b) acima[20]. (e) Visão lateral da célula unitária do α -Cr ₂ O ₃ (0001).	11
Figura 2.6	Estudo da variação da intensidade do sinal de XPS para o sinal do Cr 2p _{3/2} em função do tempo de evaporação de átomos de Cr sobre a superfície do Cu(100).	17
Figura 2.7	CrO(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° – Cu(100) substitucional, (b) CrO(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° – Cu(100) overlayer. À esquerda : Em amarelo está representado os átomos de Cr e em vermelho átomos de O. À direita: Em amarelo está representado os átomos de Cr e em cinza átomos de O.	18
Figura 2.8	Padrão LEED do óxido de cromo CrO sobre Cu (100), obtido em 46 eV, com uma cobertura de aproximadamente 2ML. Na representação esquemática do lado direito estão os pontos formados por círculos abertos e círculos fechados, correspondentes a dois domínios de óxido rodados de 90° entre si.	19
Figura 2.9	Estudo da variação da intensidade do XPS em função do ângulo polar para as diversas terminações da superfície do óxido de cromo sobre o Cu(100). Foi tomada a intensidade média para cada ângulo azimutal. O modelo que melhor ajusta os dados experimentais é o modelo com 3 ML de espessura e terminação em O-Cr-O-Cr.	20
Figura 2.10	Deposição de Pd a temperatura ambiente sobre diferentes tipos de reconstruções para a superfície do STO seguida de aquecimento a 650 °C. (a) Ilhas de Pd 3D sobre uma superfície de STO(100) reconstruída como (2x1). (b) Ilhas de Pd 2D sobre uma superfície de STO(100) reconstruída como (4x2). (c) Ilhas de Pd 3D sobre uma superfície de STO(100) reconstruída como c(4x2). (d) Célula unitária de uma rede cúbica de SrTiO ₃ (100). (b) Esquemático das possíveis terminações para STO. A corrugação da superfície está enfatizado apenas para a terminação em TiO ₂ .	22

Figura 2.11	Esquemático das possíveis terminações SrO (superfície 1) e TiO ₂ (superfície 2) do STO, mostrando os parâmetros estruturais, d_{12} e d_{23} e corrugação da superfície.	24
Figura 2.12	Ilustração dos processos básicos envolvidos em difração de fotoelétrons, para o elétron indo direto ao detector e através de outros caminhos possíveis.	26
Figura 2.13	Representação do feixe de ondas que vai direto ao detector de elétrons e da onda que sofreu um único espalhamento por um átomo espalhador centrado em \vec{R}_p .	30
Figura 2.14	Geometria utilizada em um experimento de difração de fotoelétron.	30
Figura 2.15	Curva de livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons em diferentes materiais	31
Figura 2.16	Intensidade do sinal de fotoelétrons calculada para cadeias de átomos de Cu como função do ângulo polar para elétrons, modelamento com um único espalhamento e elétrons modelados com espalhamentos múltiplos.	32
Figura 2.17	Efeitos da barreira de potencial na superfície sobre os elétrons.	33
Figura 2.18	Amplitude de espalhamento de uma onda plana provenientes do átomo de Ni[2] em função do ângulo de incidência.	38
Figura 2.19	Trajetórias no regime clássico de espalhamento frontal focado.	39
Figura 3.1	Câmara de análise de superfícies utilizada nos experimentos de XPS e XPD.	48
Figura 3.2	Principais componentes ópticos da linha SGM.	55
Figura 4.1	(a) Espectro de XPS do cristal de Pd(111) limpo e ordenado. (b) Padrão LEED do cristal de Pd (111), aquecido a aproximadamente 900 °C.	58
Figura 4.2	Curva de crescimento do óxido de cromo sobre Pd(111), onde tomamos o valor médio da área da curva de XPS para fotoelétrons do Pd 3d _{5/2} , passando através do filme de óxido de cromo. A taxa de evaporação de Cr foi determinada em aproximadamente 0,7 Å/min.	60
Figura 4.3	(a) Padrão de difração do Pd(111) limpo, (b) Padrão de difração do sistema Cr _x O _y sobre Pd(111), (c) Curva de XPS do sistema Pd(111) limpo e óxido de cromo sobre Pd(111) excitado com radiação síncrotron, com fótons de 700 eV de energia cinética.	61
Figura 4.4	Espectros de XPS medido em alta resolução do Cr 2p, Pd 3d e O 1s depois do aquecimento a 350 °C, coletados com fótons de uma fonte de raios-X convencional de Al K _α . A figura inserida, chama atenção para a contribuição do sinal do O 1s abaixo do pico do Pd 3p _{3/2} .	63

Figura 4.5	(a) Padrão LEED obtido com 50 eV para Cr_3O_4 sobre Pd(111), estrutura tipo Moiré $p(2 \times 2)$ para o filme evaporado com pontos duplos para o substrato. (b) Padrão LEED obtido com 80 eV a temperatura ambiente. (c) Padrão LEED obtido a 80 eV com o filme a 120 K. (d) Padrão LEED do filme de óxido de cromo muito fino aquecido a 670 °C por 5 minutos. A estrutura tipo $p(2 \times 2)$ desapareceu, ficando somente os pontos duplos próximos aos pontos do substrato.	64
Figura 4.6	(a) Padrão de difração do Pd(111) limpo, (b) Padrão de difração do sistema Cr_2O_3 sobre Pd(111), (c) Curva de XPS do sistema Pd(111) limpo e óxido de cromo sobre Pd(111) excitado com radiação síncrotron com fótons de 700 eV.	65
Figura 4.7	Espectro de XPS obtido do filme grosso de óxido de cromo após a evaporação, utilizando fótons de energia igual a 1253,6 eV de uma fonte de excitação com ânodo de Mg K_{α} . Superior : (a) Pd $3d_{5/2}$ ($335,0 \pm 0,1$) eV. Inferior : (b) Cr $2p_{3/2}$ ($576,9 \pm 0,1$) eV e O $1s$ ($531,0 \pm 0,1$) eV. A posição em energia do pico do Pd $3p_{3/2}$ coincide com a do pico do O $1s$. (c) Curva de crescimento do óxido de cromo sobre Pd(111), onde tomamos o valor médio da área da curva de XPS para foto-elétrons 3d do Pd, passando através do filme de óxido de cromo. A taxa de evaporação foi determinada em aproximadamente 0,79 Å/min. (d) XAS das bordas LIII e LII do Cr de filme fino de óxido de cromo suportado por um cristal de Pd(111).	67
Figura 4.8	Padrão LEED para a fase Cr_2O_3 crescida sobre o Pd(111). (a) Temperatura ambiente. (b) refrigerada com nitrogênio líquido.	68
Figura 4.9	Espectro de XPS obtido em alta resolução para um filme grosso de óxido de cromo sobre um cristal de Pd(111), utilizando-se uma fonte convencional de raios-X de Al K_{α} . Esse espectro foi utilizado para o cálculo da relação das áreas de Cr $2p_{3/2}$ /O $1s$.	69
Figura 4.10	Análise de deslocamento químico do pico de XPS do Cr 2p em função da temperatura, utilizando-se uma fonte de raios-X convencional de Mg K_{α} .	70
Figura 4.11	(a) medida da razão do sinal de XPS de fotoelétrons do Cr $2p$ /Pd $3d$ em função do tempo de aquecimento utilizando fótons de 1253,6 eV. (b) Espectros de XPS para o Cr $2p_{3/2}$ e Pd $3d_{5/2}$ antes e após aquecimento.	71
Figura 4.12	Padrão de difração de fotoelétrons teórico e experimental do Pd(111) limpo, usando picos de Pd $3d_{5/2}$ ($E_k = 918$ eV) para uma fonte de raios-x Mg K_{α} . a) dados experimentais. b) Simulação utilizando o pacote do MSCD.	72
Figura 4.13	Otimização para as primeiras distâncias interplanares, d_{12} e d_{23} do cristal de Pd (111) limpo.	73
Figura 4.14	Padrão de difração experimental do sistema Cr_xO_y sobre Pd(111). (a) Cr $2p_{3/2}$ com energia cinética igual a ($126 \pm 0,1$) eV, e em (b) Padrão de difração experimental de foto-elétrons onde o emissor é o Pd $3d_{5/2}$ com energia cinética igual a ($365 \pm 0,1$) eV. Os padrões foram medidos utilizando-se fótons de 700 eV de energia cinética da linha SGM, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.	75

Figura 4.15	Principais modelos estruturais propostos para simular os padrões de difração do filme fino de óxido de cromo sobre um cristal de Pd(111), todos os modelos são compatíveis com o padrão LEED (2x2). (a) Vista superior e lateral de uma estrutura tipo Cr_3O_4 -(2x2), com terminação da última camada atômica em átomos de Cr. A cor amarela corresponde aos átomos de “O” corrugados, a cor vermelha corresponde aos átomos de “O”, a cor branca e cinza corresponde aos átomos de “Cr” externos e internos. (b) Vista superior e lateral de uma estrutura tipo Cr_2O_3 -(2x2), com terminação da última camada atômica em átomos de O. As cores vermelho, cinza e amarelo claro representam os átomos de “O”, “Cr” e “Pd”. (c) Vista superior e lateral, com periodicidade (9x9) de uma estrutura tipo $\text{CrO}(111)$ -(2x2), com terminação da última camada atômica em átomos de O. Esta estrutura apresenta uma corrugação para os átomos de ‘O’ de $(0,16 \pm 0,03)\text{\AA}$. As cores amarelo e vermelha representam os átomos de “O” corrugados e átomos não corrugados, as cores cinza e amarelo claro representam os átomos de “Cr” e o “Pd”.	77
Figura 4.16	Comparação teoria – experimento para padrões de XPD do sistema Cr_xO_y sobre Pd(111) na fase (2x2), utilizando-se como emissor o sinal do Cr $2p_{3/2}$. (a) Dados experimentais obtidos com fótons de 700 eV. Padrão de difração teórico para os principais óxidos de cromo, $\text{CrO}(111)$, Cr_2O_3 -(2x2) e Cr_3O_4 . (b) Modelo $\text{CrO}(111)$, com 1 domínio. (c) Modelo $\text{CrO}(111)$, com 2 domínios. (d) Modelo Cr_2O_3 -(2x2) e (e) Modelo $\text{Cr}_3\text{O}_4(111)$.	79
Figura 4.17	Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr $2p_{3/2}$ e Pd $3d_{5/2}$, obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a) Dado exp. Cr $2p_{3/2}$. (b) Modelo proposto – $\text{CrO}(111)$, simulado com dois domínios rotados de 60°, pelo MSCD. (c) Simulação de Cr_2O_3 -(2x2)/Pd(111). (d) Dados exp. Pd $3d_{5/2}$. (e) Modelo $\text{CrO}(111)$, com 1 domínio. (f) Cr_2O_3 -(2x2).	83
Figura 4.18	Variação do Ra em função do ângulo polar para os três tipos de óxido de cromo sobre a superfície do Pd(111), utilizando como emissor os fotoelétrons Cr $2p_{3/2}$. A figura (a) mostra a procura realizada antes da relaxação. (b) Mostra a variação após a relaxação estrutural. Abaixo de 35° temos informação de difração da interface Pd-CrO.	84
Figura 4.19	Curvas azimutais de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr $2p_{3/2}$, obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a,b,c,d) Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de XPD para diferentes ângulos polares de emissão para o Cr 2p emitindo.	85
Figura 4.20	Padrão de difração experimental do óxido de cromo Cr_2O_3 sobre Pd(111). (a) Padrão experimental do emissor Cr $2p_{3/2}$ obtido para fotoelétrons com energia cinética igual a 679,6 eV, e em (b) fotoelétrons do Pd $3d_{5/2}$ com energia cinética igual a 918,6 eV.	87
Figura 4.21	Vista lateral dos primeiros cinco planos atômicos da fase α - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Esquema da estrutura que forma a célula unitária do α - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Esta estrutura é composta por 12 camadas de Cr ($\text{Cr}_1, \dots, \text{Cr}_{12}$) e 6 camadas de O ($\text{O}_1, \dots, \text{O}_6$). Os átomos de O seguem um empacotamento do tipo hcp (ABAB) e os átomos de Cr um empacotamento fcc (ABCABC).	88

Figura 4.22	Padrões experimentais e teóricos da difração de fotoelétrons provenientes do Cr 2p _{3/2} , no intervalo polar de 21° a 55°. A energia dos fotoelétrons foi de 677 eV (hν=700eV). (a) representa os dados experimentais; (b) representa a simulação para o modelo α-Cr ₂ O ₃ (0001) com a formação de 1 domínio e (c) representa a simulação para o modelo α-Cr ₂ O ₃ (0001) com a formação de 2 domínios.	89
Figura 4.23	Padrões de difração de fotoelétrons, obtidos no intervalo polar de 0 a 80° em passos de 3°, para o emissor Cr 2p _{3/2} , obtidos com fótons de 1253,6 eV do Mg K _α . Todos os padrões são formados pela combinação linear de dois padrões rodados de 60° entre si. (a) Dado experimental, (b) Modelo proposto com o empacotamento CbAaB, (c) Modelo proposto com o empacotamento aBCbA, (d) Modelo proposto com o empacotamento AaBCb, (e) Modelo proposto com o empacotamento bAaBC e (f) Modelo proposto com o empacotamento BCbAa.	91
Figura 4.24	Variação do fator R _a em função do numero de camadas formadas por átomos de Cr emitindo em uma estrutura de Cr ₂ O ₃ na fase (√3x√3)R30° crescida sobre o Pd(111).	92
Figura 4.25	Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 0° a 72° em passos de 3°, para o Cr 2p _{3/2} , obtidos com fótons de 1253,6 eV do Mg K _α . (a) Dado experimental, (b) Modelo proposto com o empacotamento CbAaB, (c) Modelo proposto com o empacotamento aBCbA, (d) Modelo proposto com o empacotamento AaBCb, (e) Modelo proposto com o empacotamento bAaBC e (f) Modelo proposto com o empacotamento BCbAa.	94
Figura 4.26	Variação do Fator R _a em função da primeira distância interplanar para os principais tipos de terminação da superfície de Cr ₂ O ₃ sobre Pd(111). A notação (1 d-a) corresponde a simulação de óxido com um domínio para o modelo “aBCbA” e (2 d-a) corresponde a simulação de óxido com dois domínios para o modelo “aBCbA” e assim sucessivamente para os outros modelos.	95
Figura 4.27	Variação do valor do fator de qualidade R _a em função do ângulo polar para os diferentes tipos de terminação para o óxido de cromo sobre a superfície do Pd(111), utilizando como emissor o Cr 2p _{3/2} . Mostra a variação do R _a após a otimização estrutural.	96
Figura 4.28	Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de XPD para diferentes ângulos polares de emissão para o Cr 2p emitindo. As setas mostram a diferença de realizar a relaxação na estrutura. O círculo chama a atenção para a melhor estrutura simulada. As curvas de difração à esquerda e a direita foram obtidas para estrutura sem relaxação e com relaxação interplanares.	98
Figura 4.29	Padrões de XPD obtidos com fótons de 700 eV de uma fonte de luz síncrotron. (a). Padrão experimental para o Pd 3d com energia cinética igual a 365 eV. (b) Padrão experimental para o Cr 2p com energia cinética igual a 126 eV.	100

Figura 4.30	Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr 2p _{3/2} , obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a) Dado experimental para o Cr2p _{3/2} , (b) Teoria MSCD, modelo proposto com o empacotamento BCbAa.	101
Figura 4.31	Variação do fator de qualidade R _a em função do ângulo polar para os principais tipos de terminação da superfície do óxido de cromo Cr ₂ O ₃ (0001) sobre a superfície do cristal de Pd(111), utilizando como emissor o Cr 2p _{3/2} .	103
Figura 4.32	Variação do fator R _a em função do espaçamento interplanar entre os dois primeiros planos de Cr-Cr para a superfície terminada em BCbAa.	104
Figura 4.33	Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr 2p _{3/2} e Pd 3d _{5/2} , obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a) Dado exp. para o Cr2p (b) Melhor modelo proposto com o empacotamento BCbAa simulado pelo MSCD. (c) Dado exp. para o Pd 3d _{5/2} . (d) Melhor modelo proposto com o empacotamento BCbAa simulado pelo MSCD. (e) Padrão simulado para uma superfície limpa de Pd, utilizando os dados experimentais obtidos com o óxido sobre o Pd(111).	106
Figura 4.34	Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de XPD para diferentes ângulos polares de emissão para o Cr 2p _{3/2} emitindo. As curvas em azul indicam os resultados da simulação com o MSCD e as curvas em preto indicam os dados experimentais.	108
Figura 4.35	Modelo estrutural proposto para simular o padrão de difração do filme grosso de óxido de cromo sobre um cristal de Pd(111) com tratamento térmico a 700 °C, o modelo é compatível com o tipo de reconstrução vista no padrão LEED ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. (a) Vista superior e (b) vista lateral de uma estrutura tipo α -Cr ₂ O ₃ -($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, com terminação da última camada atômica em átomos de Cr. As cores cinza e vermelhas representam os átomos de “Cr” e “O”.	109
Figura 5.1	(a) Padrão LEED (1x1) da superfície de STO(100) obtidos com elétrons de 158 eV e 995 eV de energia cinética depois de aquecido a 630°C em ultra-alto vácuo.(b) Espectro de XPS obtido para fotoelétrons do Sr 3d, obtidos a 60° e normal à superfície, mostrando a presença da componente de Sr na superfície (preto). (c) Padrão de difração experimental para o Sr 3d _{5/2} , obtido com uma fonte convencional de Al K _α . (d) Mapa com as principais direções de difração para o STO.	114
Figura 5.2	Cluster com 402 átomos utilizados para simular a anisotropia da superfície do STO(100) com terminação em SrO. (a) Vista superior. (b) Vista lateral. As cores em preto correspondem aos átomos de oxigênio, branco aos átomos de estrôncio e cinza aos átomos de titânio.	116

Figura 5.3	(a) Padrão de difração experimental para o Sr 3d _{5/2} obtidos com uma fonte convencional de raios-X Al K _α e (b) Principais direções de difração para o planos cristalinos do STO(100). Teoria MSCD para (c) Superfície de STO(100) com terminação SrO, (d) Superfície de STO(100) com terminação TiO ₂ , (e) Ilhas de SrO(100) (parâmetro de rede 5,1040 Å). Os últimos três padrões são combinações lineares do (f) Terminações TiO ₂ e SrO, (g) Ilhas de SrO(100) e terminação SrO do STO(100) e (h) Ilhas de SrO(100) e terminação TiO ₂ do STO(100).	118
Figura 5.4	Esquemático das possíveis terminações SrO (a) e TiO ₂ (b) do STO, mostrando os parâmetros estruturais, d ₁₂ e d ₂₃ e corrugação da superfície. As bolas representadas pela cor em vermelho corresponde ao átomo de oxigênio, as cores em verde corresponde ao átomo de estrôncio e a bola azul corresponde ao átomo de titânio.	119
Figura 5.5	Análise do fator R _a do Sr 3d _{5/2} emitindo, obtido com hv = 1486,6 eV para uma superfície com cobertura de 3 ML de ilhas de SrO(100) sobre uma superfície limpa com terminação tipo SrO (círculos cheios), indicando um mínimo para uma cobertura de ilhas de SrO(100) de 30%; Ilhas de SrO(100) sobre uma superfície de STO(100), com terminação TiO ₂ (círculos abertos), indicando um mínimo para uma cobertura de 25%; e combinação lineares da terminação TiO ₂ e SrO (triângulos abertos), indicando um mínimo para a terminação tipo SrO de 95%. Os gráficos inseridos mostram a análise do fator R _a para ilhas de SrO(100) como função da altura e raio, o mínimo de R _a é para ilhas de 3 ML de SrO(100) e raio de 10Å.	122
Figura 5.6	Comparação entre simulação (incluindo a relaxação) e experimento(círculos cheios) usados para quatro diferentes ângulos polares: (a) 26°; (b) 34°; (c) 44°; e 54°. Em cada figura a anisotropia experimental é comparada com as simulações (linhas sólidas) para: (de cima para baixo): plano com terminação TiO ₂ , plano com terminação SrO, ilhas de SrO(100), combinação lineares (95%) e TiO ₂ (5%), combinação lineares de STO terminado em TiO ₂ (25%) com ilhas de SrO(100) (75%), e finalmente combinação linear de ilhas de SrO com superfície de STO terminada em SrO(70%). As duas últimas simulações representam a situação de uma superfície de STO com ilhas de SrO(100).	123
Figura 5.7	Esquemático lateral da estrutura de superfície usada em simulação de XPD com o pacote MSCD. A superfície do STO(100) está terminada em SrO, com 30% de cobertura de ilhas de SrO(100), de 3ML de altura.	124

Lista de Siglas

AES	Auger Electron Spectroscopy
ATA	Average t-matrix Approximation
BCC	Body Centred Cubic
FCC	Face Centred Cubic
FV	Frank Van der Merwe
HCP	Hexagonal Closed Packed
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
ML	Monocamada
MSCD	Multiple Scattering Calculation Diffraction
PED	Photoelectron Diffraction
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SK	Stranski-Krastanov
STM	Scanning Tunnelling Microscopy
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VW	Volmer Weber
MTBE	Éter metil-terciário butílico

Capítulo 1

Introdução

Apesar da importância tecnológica e científica de muitos óxidos, a estrutura atômica e mesmo a composição a nível atômico da superfície da grande maioria deste tipo de material não são bem conhecidas. Isto impede a compreensão plena a nível microscópico de uma série de fenômenos extremamente importantes, principalmente aqueles que dependem de interações químicas, como por exemplo, catálise heterogênea[1-8]. Nesta tese foi feito um estudo detalhado a nível atômico da estrutura de dois tipos de óxidos, óxido de cromo que apresenta por si só propriedades catalíticas e ainda pode ser usado como suporte para catalisadores particulados metálicos. O outro, Perovskita de Titanato de Estrôncio, $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO) dopado com Nb, apresenta uma característica muito particular, quando usado como suporte para o crescimento de nanopartículas de alguns metais. Dependendo da reconstrução da sua superfície, obtida por diferentes tratamentos térmicos, a forma das nanopartículas é diferente e é característica da reconstrução específica. Mesmo não sendo o tema deste trabalho, pode-se imaginar uma serie de estudos muito interessantes onde, por exemplo, tentar-se-ia correlacionar a atividade catalítica com a forma ou mesmo a superfície exposta de um catalisador suportado.

Muitos óxidos apresentam estruturas cristalográficas complexas: em particular os óxidos com estrutura corundum, Me_2O_3 (Me = Ti, V, Cr, Al, Fe) são largamente usados em muitas áreas[9-15]. O Cr_2O_3 bulk apresenta uma estrutura aonde podemos distinguir cinco planos atômicos não equivalentes na direção (0001): Um plano com átomos de “Cr” seguido de um plano de átomos de “O” e por dois planos de átomos de “Cr”, e finalizado por mais um plano de Oxigênio. Esta estrutura se repete através do sólido. Quando se tem uma superfície, suas características químicas e cristalográficas vão ser muito dependentes de qual destes planos atômicos forma a superfície, existindo mesmo a possibilidade da superfície ter uma estrutura bem diferente daquela existente no interior do cristal. Fica claro, portanto, que para se compreender os fenômenos físico-químicos que ocorrem em

superfícies é necessário primeiro determinar como os átomos da própria superfície estão dispostos.

O grande desafio em se estudar a superfície de um óxido, que talvez explique por que tão poucas têm sido determinadas, é o fato de grande parte dos óxidos serem isolantes elétricos. A superfície é formada por uma ou duas camadas atômicas, portanto seu estudo requer uma sonda amostradora que interaja fortemente com a matéria para ser sensível aos átomos da superfície. De uma maneira geral são usadas partículas carregadas, elétrons na maioria dos casos. O problema é que elétron interagindo com uma superfície isolante cria regiões carregadas eletricamente[16-18], que com seus campos elétricos associados deformam todas as informações que seriam obtidas. Praticamente todas as técnicas tradicionais utilizadas em física de superfícies são baseadas em elétrons, STM, XPS, LEED, XPD, etc. O desafio, portanto é criar maneiras de, mesmo utilizando estas técnicas, poder obter informações a nível atômico destes materiais.

No nosso trabalho usamos estratégias diferentes para resolver este problema. Para o óxido de Cromo crescemos filmes ordenados de pequena espessura sobre um substrato metálico cristalino. A espessura foi escolhida para que as propriedades “químicas” fossem parecidas a de uma superfície do material massivo, mas que ainda permitisse o tunelamento de elétrons do substrato para neutralizar eventuais efeitos de carregamento elétrico causado pela técnica de análise. No caso do STO foi possível utilizar cristais dopados com Nb que eram suficientemente condutores para permitir diretamente o uso de XPS, LEED e XPD.

Ao longo do nosso trabalho utilizamos como técnicas de medida LEED, XPS e XPD sendo que para a excitação dos fotoelétrons utilizamos radiação síncrotron (polarizada) e raios-X convencionais (não polarizada). A radiação não polarizada era produzida por um tubo de raios-X do tipo (Al,Mg) K_{α} . A fonte de radiação síncrotron é produzida através da emissão de fótons por cargas movendo-se a velocidades relativísticas num campo magnético.

O crescimento das camadas de óxido foi feito utilizando técnicas tipo MBE associado a oxidação in-situ, sendo uma parte integrante deste trabalho o desenvolvimento da técnica para a obtenção de filmes monocristalino de óxido.

Este trabalho está dividido em 5 capítulos. No capítulo 2 será apresentada uma revisão da literatura e será discutida a teoria básica do processo de difração de fotoelétrons,

onde se abordará a fenomenologia e os vários termos que contribuem para o termo de interferência e termos de menor contribuição para a atenuação do sinal de difração, como por exemplo, livre caminho médio e efeitos de vibração dos átomos. Em seguida no capítulo 3 serão abordados como foram feitas as experiências de XPS, e XPD, desde a preparação das amostras até a parte experimental, com as medidas de XPD e tratamento dos dados. No capítulo 4 serão discutidos os resultados obtidos com XPD do sistema óxido de cromo sobre Pd(111) observados nas fases $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Cr_2O_3 / Pd(111)$ e $p(2 \times 2)$ -CrO/Pd(111). Finalmente, no capítulo 5 será feita uma apresentação de resultados da determinação estrutural do SrTiO₃(100)-Nb, obtidos no meu estágio de doutorado no CEA (Centro de Energia Atômica) em Paris, França, coordenado pelo Dr. Nicholas Barrett.

Referências :

- [1] Carazzolle M, Pancotti A, Kleiman GG, Landers R, Journal of Molecular Catalysis A – Chemical **281** (2008) 9-13.
- [2] H. Dreyssé, C. Demangeat, Surf. Sci. Rep. **28** (1997) 65.
- [3] F. Calaza, F. Gao, Z. Li, W.T. Tysoe, Surf. Sci. **601** (2007) 714.
- [4] Z. Li, F. Calaza, F. Gao, W.T. Tysoe, Surf. Sci. **601** (2007) 1351.
- [5] F. Calaza, Z. Li, F. Gao, J. Boscoboinik, W.T. Tysoe, Surf. Sci. **602** (1998) 3523.
- [6] B.E. Koel, A. Sellidj, M.T. Paffett, Phys. Rev. B **46** (1992) 7846.
- [7] J. Libuda, S. Schauermaier, M. Laurin, T. Schalow, and H.J. Freund, Monatshefte für Chemie **136** (2005) 59-75.
- [8] J. Phys. Condens. Matter **7** (1995) 5289-5301.
- [9] Corundum Structure Oxides Studies by XPS, Physica Scripta, Vol. **28** (1983) 92-96.
- [10] Bartosz Handke, Jeans Baek Simonsen, et. al., Surf. Sci. **600** (2006) 5123-5130.
- [11] V. Moroz, Y. Lykhach, M. Yoshitake, Thin solid Films **464-465** (2004) 136-140.
- [12] C.L. Pang, H. Raza, S.A. Haycock, G. Thornton, Surf. Sci. Letters **460** (2000) L510-L514.
- [13] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard, Science **276** (1998) 1913.
- [14] L. Zhang, M. Kuhn, U. Diebold, Surf. Sci. **375** (1997) 1-12.
- [15] B.M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, Catal. Today **51** (1999) 223.
- [16] C.C. Chusuei, X. Lai, K. Luo and D.W. Goodman, Topics in Catalysis **14**, No. 1-4, (2001) 71.
- [17] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, and G. G. Kleiman, Phys. Rev. B **71** (2005) 115417.
- [18] Marcus Baumer, Hans-Joachim Freund, Progress in Surface Science **61** (1999) 127-198.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Caracterização estrutural da superfície de filmes ultrafinos de óxidos de cromo sobre Pd(111)

2.1 – Introdução

No passado existia uma tendência a atribuir as características catalíticas dos materiais somente às propriedades eletrônicas dos átomos. Mais recentemente, este conceito evoluiu para incluir, como contribuição importante, a mudança da estrutura eletrônica devido às posições dos átomos na superfície. Recentemente, alguns trabalhos mostraram a correlação existente entre a estrutura eletrônica de moléculas e a sua conformação geométrica na superfície [1,2].

Sabemos que os óxidos de metais de transição compõem uma classe importante de catalisadores para diferentes tipos de reações catalíticas. Outros são suportes essenciais para o metal ou composto catalisador como é o caso de uma série de alumínio silicatos, titanatos, magnezitas, zeólitas, entre inúmeros outros tipos. O interesse pelos óxidos sempre foi muito grande, no entanto, especificamente em catálise notou-se um grande aumento nos diversos estudos a partir da década de noventa do século passado, onde significativos avanços nas técnicas experimentais, incluindo um maior número de Laboratório Síncrotron, passam a permitir estudos mais avançados destes materiais. Em particular, é importante lembrar que alguns trabalhos fundamentais mostraram a importância do estudo sistemático da superfície e de como diferentes substratos de óxidos podem interagir com filmes finos e nanopartículas metálicas para mudar dramaticamente a performance de um catalisador. Alguns trabalhos pioneiros e importantes da área de ciência de superfície aplicada à catálise podem ser destacados como literatura de revisão com mais de 400 citações cada, como por exemplo: “Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces:

Structural, electronic and chemisorptive properties” by C.T. Campbell[3]; “Size and support dependency in the catalysis of gold” by M. Haruta[4]; e “The surface science of titanium dioxide” by U. Diebold[5].

A determinação da estrutura eletrônica e geométrica da superfície não é uma tarefa trivial. Quando esta é a superfície de um catalisador, muitas vezes suportado em um óxido, as dificuldades são ainda maiores. Em um catalisador real, as superfícies não são ideais para a investigação científica. São muito irregulares, apresentando muitos defeitos e barreiras técnicas para o uso dos métodos experimentais existentes. E como já mencionado, a utilização de técnicas de espectroscopia para determinar a estrutura eletrônica, por exemplo, XPS ou UPS fica muito dificultada, pois um óxido não condutor carrega eletricamente após o efeito fotoelétrico ou emissão Auger, produzindo assim distorções na forma de linha dos espectros ou deslocamentos químicos que em muitos casos impossibilitam sua análise. Também devido ao carregamento, a estrutura de uma superfície de óxido pode não ser facilmente observada por STM. A figura 2.1 mostra um esquema do sistema de exaustão de automóvel. Uma parte importante do sistema de exaustão do automóvel é o catalisador. O catalisador consiste de pequenas partículas (Rh, Pt, Pd) suportadas sobre um óxido, o qual pode ser, por exemplo, alumina ou óxido de zircônio. Para que as partículas tenham atividade catalítica ideal, é desejável que o diâmetro médio seja algo em torno de poucos nanômetros.

Uma alternativa para se estudar um catalisador, do ponto de vista mais fundamental, é criar artificialmente uma superfície modelo com as condições necessárias para a sua investigação, ou seja, um catalisador modelo. Em óxidos, o problema de carregamento pode ser solucionado criando-se um filme de óxido suficientemente fino sobre uma superfície metálica, o qual preserve suas características estruturais e eletrônicas, mas que ao mesmo tempo evite o carregamento elétrico através do tunelamento eletrônico entre o óxido e o substrato. Nestas condições, quando são executados os experimentos de espectroscopia eletrônica o problema de carregamento não existe ou é extremamente minimizado. Quando este filme é crescido em condições controladas sobre substratos metálicos ou semicondutores bem caracterizados como monocristais, é possível, em muitos casos, crescê-los de forma ordenada. Isto implica que métodos de difração de elétrons poderão ser utilizados para investigar a ordem local (XPD) e de longo alcance (LEED) de forma

extremamente abrangente, desde a superfície até camadas internas como a interface metal-óxido. Estruturas ordenadas também beneficiarão a proposição de modelos teóricos que são muito mais fáceis e melhor estabelecidos para simular, por exemplo, superfícies envolvendo depósitos de metal de transição, tais como Au, Pd, Ag, Pt, Ni, sobre óxidos.

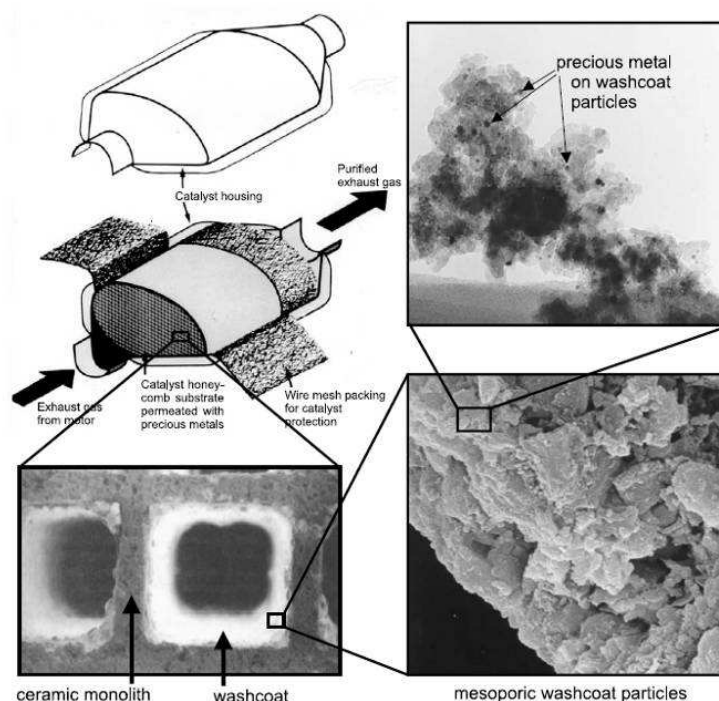


Figura 2.1: Representação esquemática do sistema de exaustão de um automóvel. Micrografias de transmissão de elétrons de alta resolução, mostrando a morfologia dos vários constituintes do catalisador, tais como materiais metálicos e cerâmicos [6].

Refletindo a importância comercial dos óxidos, existe um grande número de estudos que visam o entendimento e controle de reações catalíticas, em particular podemos mencionar a aplicação de óxidos na hidrogenação de eteno[7,8] e na dehidrogenação de alcanos[9]. A hidrogenação de eteno sobre metais é um exemplo clássico de catálise heterogênea. Desde 1940 é conhecido que o óxido de zinco “ZnO” é um efetivo catalisador para a hidrogenação de eteno.

Uma segunda classe de reação química é a dehidrogenação de alcanos, a qual possui considerável interesse industrial. Atualmente, as indústrias buscam cada vez mais obter processos de transformação que possibilitem produzir alcenos à partir de alcanos saturados

a baixo custo[9]. No período de 1970-80, um dos principais interesses foi a dehidrogenação catalítica do n-butano para a obtenção do buteno e butadieno, os quais são precursores no manufaturamento de borracha sintética. Atualmente, as indústrias químicas e petrolíferas estão interessadas na dehidrogenação do isobutano e propano para a obtenção de propeno e isobuteno. O propeno é usado na indústria polimérica para a síntese de alta pureza do polipropileno. Todavia, o isobuteno é utilizado na síntese de aditivos para a gasolina tipo MTBE. Estima-se que 25% da produção mundial de MTBE é derivado da dehidrogenação catalítica de isobutano. A dehidrogenação é um processo endotérmico e este requer altas temperaturas e baixas pressões para ter altas taxas de conversão para alcenos. A figura 2.2 ilustra as taxas de conversão obtidas para vários alcenos a partir dos seus respectivos alcanos.

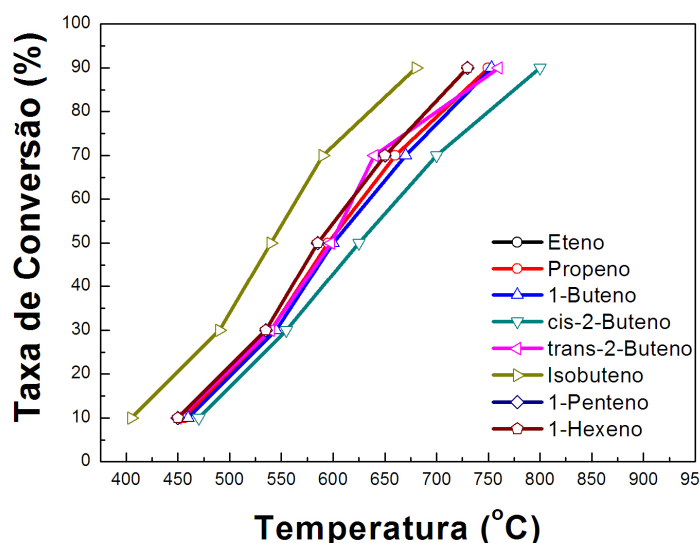


Figura 2.2: Taxa de conversão em função da temperatura de vários alcanos para alcenos, a 1 atm de pressão [9].

Pelo fato de todas as ligações químicas entre C-H nas moléculas de alcanos serem equivalentes, espera-se que a dehidrogenação sobre a superfície seja um processo não seletivo. Além disso, este processo requer altas temperaturas para promover a quebra das moléculas de alcanos. Os trabalhos pioneiros de Frey e Huppke [10,11], mostraram que óxido de cromo suportado tem propriedades superiores aos demais óxidos nos processos de dehidrogenação de alcanos.

A figura 2.3 mostra o diagrama de fases para os principais óxidos de cromo estáveis encontrados, como uma função da temperatura e composição de oxigênio [12]. Como pode

ser visto, a fase mais estável é o Cr_2O_3 , o óxido na estequiometria Cr_3O_4 é termodinamicamente estável apenas abaixo de 1600°C , e a fase CrO não existe na natureza.

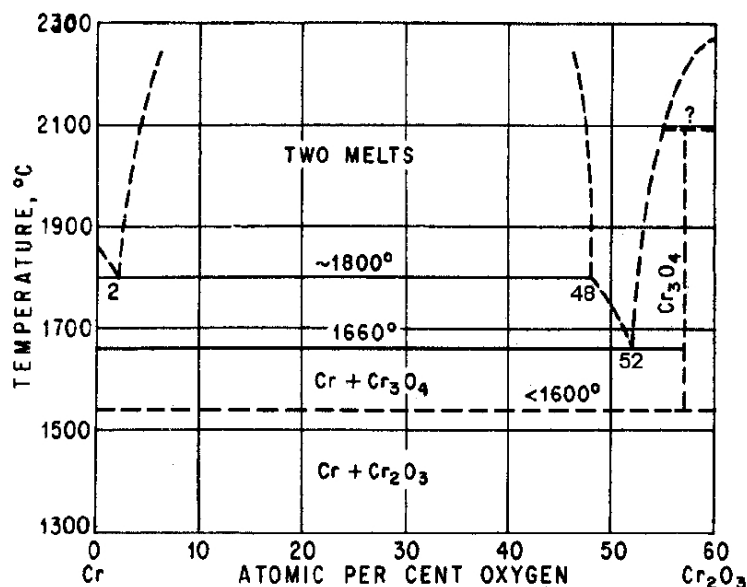


Figura 2.3: Diagrama de fases para os principais óxidos de cromo. Através desse diagrama, fica claro que não existe a formação de CrO [13].

Um catalisador largamente utilizado pela indústria é o $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este sistema foi largamente estudado por Poole e Mac Iver[14], e por Kearby[15]. Desde então, inúmeros trabalhos foram publicados na literatura sobre os catalisadores tipo $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ [16,17]. Os trabalhos encontrados até o momento na literatura, nunca estudaram do ponto de vista primário algumas informações importantes, como: (a) identificação do sítio ativo, (b) influência da preparação e do tratamento térmico sobre os óxidos de cromo, (c) elucidação do mecanismo de dehidrogenação e (d) determinação da estrutura atômica da superfície do óxido.

Um outro catalisador com aplicação industrial, já estudado na literatura, foi a deposição de Cr metálico sobre Al_2O_3 [9]. A figura 2.4 ilustra o modelo que foi proposto para o mecanismo de reação de dehidrogenação de alcanos.

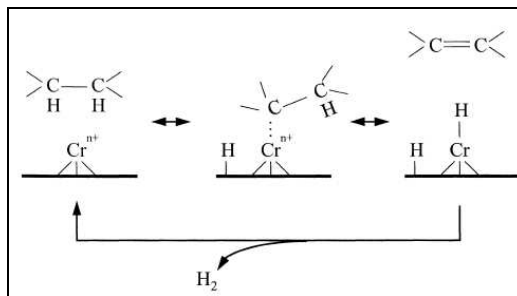


Figura 2.4: Possível mecanismo de reação de dehidrogenação catalítica para alceno saturados para a superfície de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9].

O primeiro passo deste mecanismo envolve a adsorção de um alcano sobre um centro de coordenação insaturado de Cr^{n+} , o qual pode estar isolado ou na forma de clusters. Os sítios que mostraram maior eficiência na dehidrogenação foram os formados por Cr^{3+} e os de menor eficiência foram $\text{Cr}^{5+,6+}$. No segundo passo, a ligação C-H do alcano é quebrada, e as ligações OH e Cr-C são formadas. Na etapa final, o alceno é formado, e é liberado da superfície de Cr, e a superfície catalítica é regenerada pela formação de H_2 . Um candidato que pode fornecer sítios de Cr^{3+} é o óxido de cromo tipo Cr_2O_3 . Por isso é fundamental conhecer toda a etapa e a caracterização de crescimento deste óxido, pois diferentes tipos de terminação na superfície e tipos de fases formadas podem influenciar no mecanismo de reação química de dehidrogenação.

2.2 – O estudo do sistema óxido de cromo Cr_xO_y na literatura :

O primeiro modo no qual tentou-se crescer filmes ordenados de óxido de cromo foi realizado através da oxidação de um monocristal metálico de $\text{Cr}(110)$ [18] em uma atmosfera de oxigênio. Utilizando-se desta sistemática, Freund e colaboradores, reportaram a formação e a estabilização de um filme ordenado de óxido de cromo na fase α - $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Utilizaram esta superfície reconstruída para estudar o mecanismo de adsorção de NO e NO_2 sobre os diferentes sítios atômicos. Esta fase do óxido de cromo $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ tem uma célula unitária [19] romboédrica[20,21], a qual é formada por planos de oxigênio que seguem o empacotamento hcp (ABAB), onde cada conjunto de planos é separado por duas camadas de Cr, as quais seguem o empacotamento fcc (ABCABC). Os átomos de Cr

ocupam sítios octaédricos (isto é, o Cr está em sítios rodeados por 6 íons de oxigênio) entre os planos de oxigênio, figura 2.5 (e). Uma segunda fase que poderia formar-se durante o processo de formação do filme de óxido, seria a fase γ [19]. Esta fase possui uma ocupação fracional de átomos de Cr nos sítios tetraédricos (o Cr está em sítios rodeados por 4 íons de oxigênio) e octaédricos no plano formado por átomos de oxigênio, enquanto que para a fase α , quase todos os sítios estão ocupados. As estruturas das células unitárias de superfície da fase α -(0001) e γ -(111) apresentam diferentes tipos de reconstrução. A fase α apresenta uma reconstrução tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e a fase γ apresenta uma reconstrução tipo (2×2) . A figura abaixo ilustra bem as estruturas das duas possíveis fases para o Cr_2O_3 .

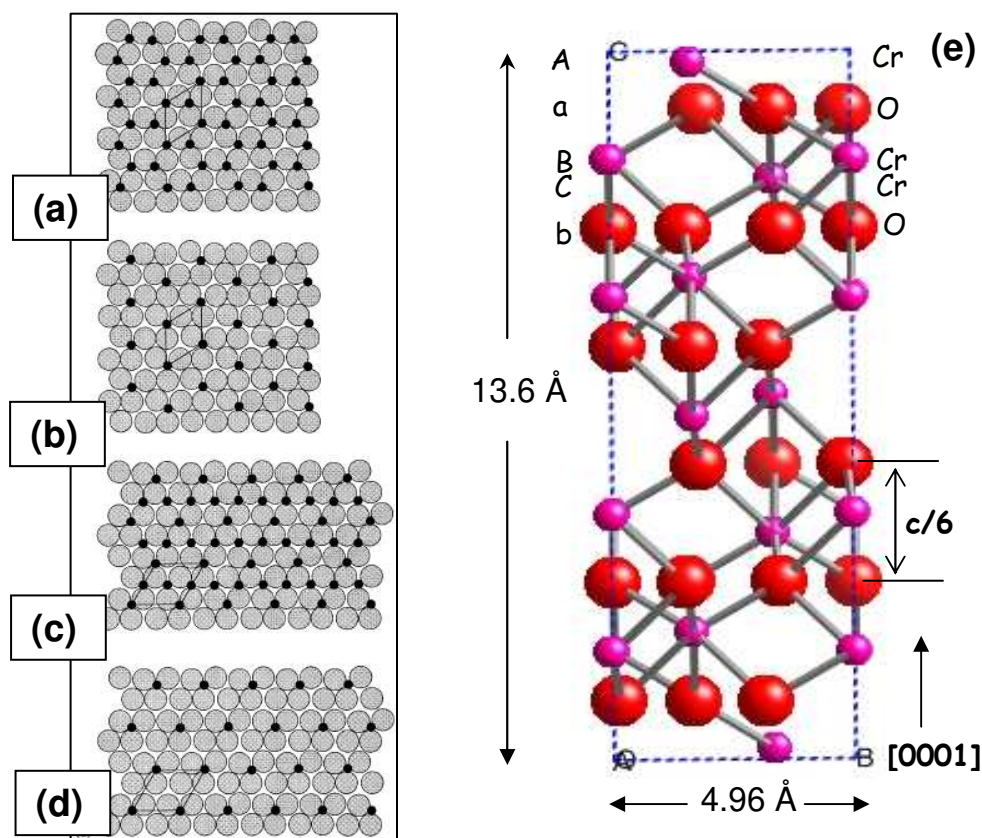


Figura 2.5 : Possíveis terminações da superfície das fases α -(0001) e γ -(111) do Cr_2O_3 . (a) fase α terminada por uma bicamada de Cr^{3+} . (b) Superfície estável da fase α terminada por uma única camada de Cr^{3+} . (c) Fase γ , com todos os sítios de Cr^{3+} ocupados. (d) Uma possível terminação da superfície da fase γ -(111). (e) Visão lateral da célula unitária do α - Cr_2O_3 (0001)[22].

Ao longo dos últimos anos, houve um aumento considerável no número de trabalhos publicados sobre o estudo de filmes de óxidos de superfícies apolares, as quais frequentemente (estruturas tipo rock salt) são superfícies termodinamicamente estáveis. Por exemplo, neste trabalho, mostraremos que dependendo das condições de crescimento, podemos criar uma superfície de Cr_2O_3 com caráter apolar ou polar. A estrutura cristalográfica da fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ obtida através da oxidação do cristal de $\text{Cr}(110)$ foi investigada pela primeira vez usando cálculos periódicos ab initio Hartree-Fock[23]. Neste trabalho Rehbein e colaboradores mostram que a superfície da fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ terminada em átomos de Cr é apolar, e todos os outros casos, são considerados superfícies polares. Neste estudo teórico, eles mostraram que a superfície do óxido poderia ser terminada em bicamadas de átomos de Cr ou de O. Mas que a fase mais estável seria a formada por uma única camada de Cr seguida de uma camada formada por átomos de O, ou seja, uma estrutura com a terminação na seguinte sequência de planos atômicos Cr-O-Cr-Cr-O. Eles determinaram também neste trabalho uma contração de 50% para a primeira distância interplanar (Cr-O) e uma expansão de 3,3% para a segunda distância interplanar (O-Cr), relativa às do volume. No volume de Cr_2O_3 , os valores das distâncias interplanares (Cr-Cr) e (Cr-O) são iguais a 0,471Å e 0,904Å. Sabe-se que o tipo de terminação, pode influenciar no caráter polar ou apolar da superfície. Os parâmetros estruturais da célula unitária (a_0 e c_0) encontrados por Rehbein, apresentaram uma expansão de 1,8% e 1,1% em relação aos seus valores experimentais[24,25] 4,95Å e 13,566 Å. Um estudo muito similar sobre esta caracterização do crescimento de filmes foi adotada para a estrutura corundum do óxido de alumínio Al_2O_3 , onde foi utilizado como suporte os cristais de Ni_3Al (111), Ni_3Al (100), NiAl nas orientações (111), (110) e (100) [26-29].

Um trabalho, mais focado do ponto de vista de determinação da estrutura geométrica, utilizou dinâmica molecular e cálculo LEED[30]. Rohr e colaboradores analisaram a superfície do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$, cuja terminação era igual a CrOCrCrOCrCr . Para obter o filme de 40 Å foi adotado o mesmo procedimento usado por Freund. O padrão LEED observado possuía simetria tipo (1x1). Os cálculos realizados para simular o padrão LEED utilizaram o potencial interno de 4,5 eV e as temperaturas de Debye utilizadas para o θ_0 e θ_{Cr} foram iguais a 600 K e 630 K. As distâncias interplanares usadas nas simulações iniciais, foram iguais ao do volume do óxido, ou seja, 0,94 Å para a 1ª distância

interplanar (Cr - O) e 1,32 Å para a 2ª distância interplanar (O - Cr). Através da realização de cálculos de dinâmica molecular e LEED, não encontraram relaxação no parâmetro de rede paralelo à superfície do cristal. O melhor resultado na análise quantitativa LEED, resultou no fator R_a Pendry igual a 0,057. Após realizar a relaxação dos parâmetros estruturais, também foi determinada uma grande contração para a primeira distância interplanar. A tabela 2.1 apresenta uma comparação dos valores obtidos para as principais distâncias interplares para a fase α do $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$, entre os diversos métodos de cálculos realizados apontados por Rohr.

Sistema	$d_{\text{Cr1-O1}}$	$d_{\text{O1-Cr2}}$	$d_{\text{Cr2-Cr3}}$	$d_{\text{Cr3-O2}}$	Referência
Cr_2O_3					
Din. Molecular	-58%	0%	-36%	+17%	Surf. Sci. 372 (1997) L291
Hartree Fock calc.	-50%	+3,3%	0%	0%	PRB 54 (1996) 14066
LEED	-60%	-3%	-21%	+6%	Surf. Sci. 372 (1997) L291

Tabela 2.1 : Comparação entre os valores de relaxações das principais distâncias interplares do Cr_2O_3 obtidas por diferentes técnicas.

Uma segunda maneira reportada na literatura de crescimento de filmes ultrafinos bem ordenados de óxidos de cromo foi através de evaporação de Cr em um ambiente de gás oxigênio sobre monocristais ordenados aquecidos. Existem poucos trabalhos reportados no qual adotou - se esse procedimento de deposição do óxido de cromo sobre substratos metálicos monocristalinos, entre os poucos que existem, podemos citar alguns, Pt(111)[31,24], Cu(110)[24], Cu(100)[32] e Ag(111)[33-35]. O que se observa nesses trabalhos é muito esforço sobre a determinação das propriedades da estrutura eletrônica e muito pouco sobre a determinação da estrutura cristalográfica de superfície do óxido suportado. Dentre todos os trabalhos publicados, o mais detalhado sobre o ponto de vista estrutural, foi a determinação estrutural de filmes de óxido de cromo depositada sobre o substrato de Ag(111)[35] através da técnica de XPD. A célula unitária hexagonal da superfície de Ag(111) tem um parâmetro de rede igual a 2,89Å. A superfície do $\text{Cr}_3\text{O}_4(111)$ tem uma célula unitária hexagonal com parâmetro de rede igual a 5,72 Å e uma distância interatômica para os planos de átomos de oxigênio igual a 2,85 Å. A fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ tem uma célula unitária hexagonal com parâmetro de rede igual a 4,95 Å e uma distância

interatômica igual a 2,85 Å para os planos de O, cujo empacotamento é hcp. Priyantha e colaboradores, mostraram neste estudo que o óxido de cromo cresce epitaxialmente sobre a superfície da Ag(111). A deposição foi realizada através da deposição sequencial de Cr metálico (tipicamente < 0,5 ML) seguido de oxidação em um ambiente de gás oxigênio, com o substrato aquecido a temperaturas iguais a 240 °C. A deposição dos filmes finos foi realizada até obter-se o óxido com a estrutura desejada. Os filmes de óxido foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como LEED, XPS e XPD. Os filmes com espessuras maiores que 12 Å apresentaram um padrão LEED com a reconstrução $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, o qual é consistente com o óxido $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$. As análises de XPD (Fator $R_a = 0,38$) mostraram que a última camada atômica do óxido apresenta uma terminação formada por uma única camada de átomos de Cr, com uma contração de 50% para a primeira distância interplanar. Não foi observado neste trabalho relaxação no parâmetro de rede paralelo à superfície do óxido. Os filmes com espessuras menores que aproximadamente 5 Å mostraram um padrão LEED com simetria tipo $p(2\times 2)$, o qual seria consistente com a formação de filmes de $\text{Cr}_3\text{O}_4(111)$, entretanto, contrariamente ao que foi reportado pelos trabalhos anteriores, os resultados de XPD sugeriram neste trabalho, que baixas coberturas de óxido de cromo podem não ser atribuído ao $\text{Cr}_3\text{O}_4(111)$. O que se observa na literatura é uma indeterminação sobre a estrutura geométrica correta do filme ultrafino de óxido de cromo associado ao padrão LEED com a reconstrução tipo $p(2\times 2)$. O primeiro trabalho a relatar essa discussão, foi sobre a superfície da Pt[5,31,24]. Sobre a face (111) da Pt depositou-se filmes de Cr_xO_y com razoável sucesso. Porém nenhum trabalho foi encontrado associado à formação de filmes de óxido de cromo sobre as faces (100) e (110) da Pt. Sobre a face (111) do cristal de Pt, existem 3 trabalhos relacionados à deposição de óxido de cromo. Esses trabalhos foram publicados entre 1996 e 1998 pelo grupo de Ulrike Diebold, onde mostraram que o crescimento de camadas de Cr metálico de 2 ML de espessura sobre a Pt(111), cresce segundo uma forma pseudomorfas, ou seja, os átomos de Cr crescem segundo o empacotamento fcc, diferentemente da estrutura bcc encontrada no volume deste material. Em todos os trabalhos, os filmes de óxido de cromo (com espessuras de 0,2 a 8ML) foram depositados sobre a Pt(111), através de evaporação térmica de átomos de Cr (0,05 ML/min) em uma atmosfera de O_2 ($2,0\times 10^{-6}$ mBar), com o substrato aquecido a 600K. Os filmes de óxidos foram caracterizados pelas técnicas ISS, XPS, LEED

e STM. Ulrike Diebold e colaboradores observaram que durante o estágio inicial de formação do filme de óxido sobre a Pt(111), ocorre a nucleação na região de defeitos, seguido do crescimento de camada sobre camada. Também observaram através da técnica de microscopia STM, que para as primeiras 0,2 monocamadas de óxido depositadas, uma estrutura bem ordenada tipo $p(2 \times 2)$ era formada, onde atribuíram a essa estrutura a formação da fase cúbica estável de CrO_2 . Diferentemente, para os filmes de óxido com espessuras próximas de 2 ML, cujo padrão LEED também apresentou uma reconstrução tipo $p(2 \times 2)$, eles atribuíram à formação da fase instável cúbica $\gamma\text{-Cr}_3\text{O}_4(111)$. Acima de 280°C , eles mostraram que a estrutura CrO_2 transforma-se na estrutura Cr_2O_3 . Também atribuíram para os filmes com altas coberturas ($> 3 \text{ ML}$) a formação da fase estável do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Observaram que ao realizar o tratamento térmico (700 K), sobre filmes do tipo Cr_3O_4 (LEED $p(2 \times 2)$), este se decompõe e aglomera-se, formando uma fase estável, cujo padrão LEED apresenta uma simetria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, onde esta permanece estável até temperaturas aproximadamente iguais a 1000 K . Através do padrão LEED, foi observada a coexistência de duas fases para filmes com espessuras entre 2 e 3 ML. Em relação aos parâmetros estruturais, os autores não realizaram a determinação estrutural quantitativa. Por fim, no último trabalho, Robbert e colaboradores [36], realizaram um trabalho teórico-experimental, o qual tentou-se estudar detalhadamente o mecanismo de formação do filme de óxido de cromo reconstruído $p(2 \times 2)$ sobre a Pt(111). Para mostrar qual seria a estrutura correta associada à reconstrução $p(2 \times 2)$, compararam cálculos de estrutura eletrônica com resultados experimentais de UPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta) para a banda de valência do Cr_xO_y . Realizaram cálculos de estrutura eletrônica do volume para os principais candidatos, isto é, CrO_2 , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , onde usaram o método (LMTO-ASA - Linear muffin-tin orbital, Atomic Spheres Approximation). Esse método mostrou um comportamento metálico para ambos os óxidos CrO_2 e Cr_3O_4 . Mais especificamente, afirmaram que o CrO_2 apresenta um comportamento “half-metallic ferromagnet” e o Cr_3O_4 um comportamento tipo “half-metallic ferrimagnet”. Para a fase Cr_2O_3 , mostraram um caráter isolante antiferromagnético. Obtiveram uma boa comparação entre os cálculos de estrutura eletrônica e resultados de UPS para o óxido cuja estrutura apresentou o padrão LEED $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Quando eles compararam os resultados de UPS e LMTO-ASA para filmes de óxido de cromo com espessuras menores que 0,2 ML observaram um

comportamento metálico para o filme, o que seria muito próximo da estrutura do $\gamma\text{-Cr}_3\text{O}_4(111)$. A comparação das medidas de estrutura de banda de valência e cálculos tipo LMTO-ASA de filmes com espessuras maiores que 0,2 ML, indicaram um comportamento tipo isolante, similar a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Dado o caráter isolante e o padrão LEED permanecer com a simetria $p(2\times 2)$ para essas amostras, eles sugeriram que esse comportamento poderia indicar a formação da fase $\gamma\text{-Cr}_3\text{O}_4(111)$ ou seria uma reconstrução da fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$.

Um outro trabalho que tentou explicar a origem da reconstrução $p(2\times 2)$, usou o fato que a interação entre o óxido suportado e o metal pode frequentemente induzir a formação de um óxido que seria termodinamicamente instável no volume sobre a superfície do metal. Um exemplo foi o crescimento de óxidos de ferro sobre a $\text{Pt}(111)$ [37], onde uma camada bem ordenada de $\text{FeO}(111)$ foi formada, a qual não é uma fase estável no volume de FeO a temperatura ambiente. Entretanto esta foi observada nos primeiros estágios de crescimento sobre a $\text{Pt}(111)$. Um caso análogo, seria a formação de óxidos de cromo com estequiometria CrO sobre a superfície de monocristais metálicos. Este tipo de óxido também não é encontrado na natureza. Aparentemente, esse tipo de óxido foi depositado apenas sobre a superfície de perovskitas de Titanato de Estrôncio $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}(100)$ [13] e sobre superfícies de cristais de Cu orientados nas direções cristalográficas (100) [24], (111) [37] e (110) [32]. Tentando correlacionar o motivo pelo qual ocorre a formação e a estabilização do CrO apenas para algumas tipos de superfície, observamos que ambas estruturas Pd e o STO apresentam parâmetro de rede muito próximos, ou seja, ($a_{\text{Pd}} = 3,891 \text{ \AA}$, $a_{\text{SrTiO}_3} = 3,905 \text{ \AA}$). Em um dos sistemas apresentados nesta tese, apresentaremos a determinação da estrutura cristalográfica de filmes ultrafinos de óxido de cromo CrO (figura 2.7) sobre a superfície do $\text{Pd}(111)$. Aparentemente será a primeira determinação estrutural com uma técnica elemento-específica deste sistema.

O tipo de sistemática adotado para o crescimento de filmes de óxidos de cromo sobre a superfície do $\text{Cu}(110)$ e $\text{Cu}(100)$ utilizado por Maetaki e colaboradores[24,32] foi depositar átomos de Cr sobre ambas superfícies de Cu , seguida da exposição ao gás O_2 (20L) e aquecimento a 673K no vácuo. Baseado no aumento linear das intensidades do sinal de XPS do $\text{Cr } 2p_{3/2}$ e $\text{O } 1s$, foi observado que após 29 minutos de deposição ocorre uma mudança na inclinação da reta, onde eles sugeriram que o filme de óxido cresce como ilhas bidimensionais nos primeiros 29 minutos, indicando pelo menos a formação de 1 ML

de filme. O tipo de crescimento do filme fino de óxido é muito dependente das condições de evaporação. O procedimento descrito acima foi repetido para as condições da nossa evaporadora, aonde realizamos a medida de espectros de XPS para os fotopicos do Cr 2p_{3/2} e O 1s após a deposição do filme de Cr_xO_y sobre o Cu(100). Usamos como fonte de excitação a linha K_α do Al. Através dessas medidas de XPS construímos a curva 2.6 onde cada ponto representa uma medida da área do pico de XPS :

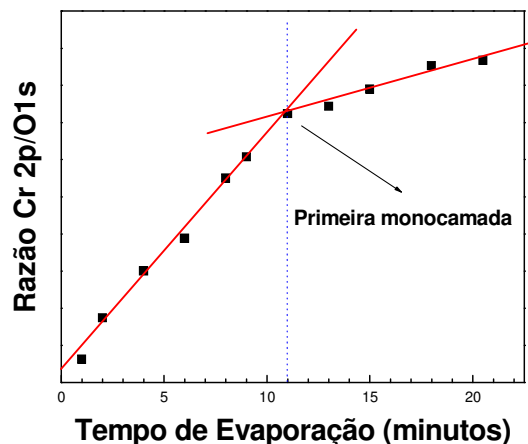


Figura 2.6 : Estudo da variação da intensidade do sinal de XPS para a razão do sinal de Cr 2p_{3/2}/O 1s em função do tempo de evaporação de átomos de Cr sobre a superfície do Cu(100) [Comparado com a referência 24 e 32]

Pelo gráfico da figura 2.6, é possível dizer que a taxa de evaporação era de aproximadamente 0.09 ML/min e o crescimento até completar a primeira monocamada foi bidimensional (aproximadamente em 11 min.). Após um período de aproximadamente 11 minutos não observou-se uma nova variação abrupta da intensidade, o que seria esperado no caso de crescimento camada sobre camada. Com base nestes dados, tendemos a dizer que o crescimento foi misto (camada sobre camada seguido de crescimento em ilhas tridimensionais) ou Stranski-Krastanov (SK).

Para os filmes de óxidos depositados para baixas coberturas (< 2ML), Maetaki sugeriu a presença de dois estados químicos para o Cr, isto é, Cr²⁺ e Cr³⁺, com energias de ligação iguais a 576 eV e 577 eV [24,32], enquanto que o valor da energia de ligação reportada para átomos de Cr⁰ metal é igual a 574,2 eV [32]. Para coberturas maiores (> 2ML), o padrão LEED transforma-se de uma estrutura hexagonal tipo (1x1) para uma

estrutura cujo padrão LEED também apresenta simetria hexagonal $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, sem a presença de estados do Cr^{2+} observada nos espectros de XPS. Através de uma comparação qualitativa nestes trabalhos, eles associaram ao padrão LEED (1×1) a estrutura do CrO e ao padrão com reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a estrutura Cr_2O_3 .

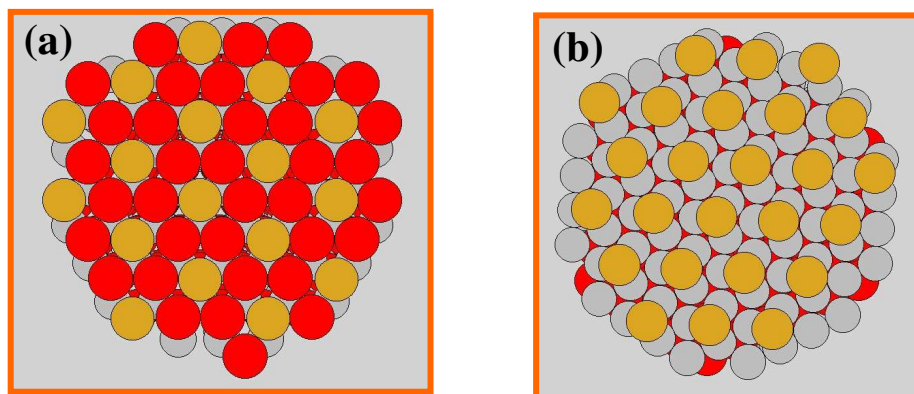


Figura 2.7: $\text{CrO}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Cu}(100)$ substitucional, (b) $\text{CrO}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Cu}(100)$ overlayer. À esquerda : Em amarelo está representado os átomos de Cr e em vermelho átomos de O. À direita: Em amarelo está representado os átomos de Cr e em cinza átomos de O.

Curiosamente, sobre a superfície do $\text{Cu}(110)$ e $\text{Cu}(100)$ não foi observado a formação do óxido de cromo Cr_3O_4 .

Dentre os vários tratamentos térmicos que foram realizados por Maetaki, foi verificado que ao aquecer o sistema óxido de cromo/ $\text{Cu}(110)$ em uma atmosfera de oxigênio ($1,5 \times 10^{-6}$ Torr) a uma temperatura elevada, isto é, 700°C por 5 minutos há uma mudança na forma e na intensidade da linha do pico auger Cu LMM. A posição em escala de energia cinética do pico auger Cu LMM no cobre puro é igual a 918,6 eV, e após aquecer, esta deslocou-se para 916,6 eV, sendo característico do Cu_2O na superfície do filme de óxido de cromo[24,32], ou seja, segregação de átomos de Cu metálico para a superfície do filme de óxido de cromo e formação de óxido de Cu.

Maetaki observou que não existem diferenças significativas entre os filmes de óxidos de cromo depositados sobre a superfície do $\text{Cu}(110)$ e $\text{Cu}(100)$, exceto a formação de óxidos em domínios rodados de 90° entre si sobre o $\text{Cu}(100)$, assim como Maetaki, nossas medidas indicaram comportamento semelhante, o qual está apresentado na figura 2.8.

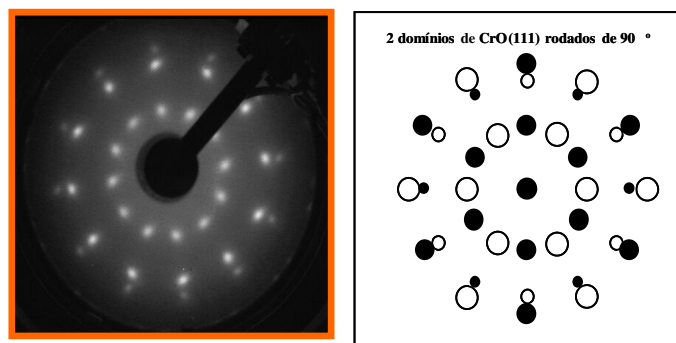


Figura 2.8 : Padrão LEED do óxido de cromo CrO sobre Cu (100), obtido em 46 eV, com uma cobertura de aproximadamente 2ML. Na representação esquemática do lado direito estão os spots formados por círculos abertos e círculos fechados, correspondentes a dois domínios de óxido rodados de 90° entre si [Apresentado Relatório Fapesp].

Uma informação complementar ao trabalho de Maetaki, foi obtido experimentalmente neste trabalho de doutorado, isto é, realizamos a determinação do tipo de terminação da superfície deste óxido CrO quando crescido sobre o Cu(100). A figura 2.9 apresenta uma comparação entre simulação computacional e dados experimentais, obtidos para uma amostra de filme fino de óxido CrO de 3ML de espessura, onde utilizou-se o pacote MSCD para simular curvas polares de XPD. Apesar de ocorrer uma indeterminação no valor exato da espessura do filme fino, a simulação realizada das curvas polares de XPD, mostrou uma clara distinção nos resultados em terminar a superfície em átomos de Cr ou em átomos O, isto é, os resultados sugerem que a última camada atômica do filme é formada por átomos de “O”.

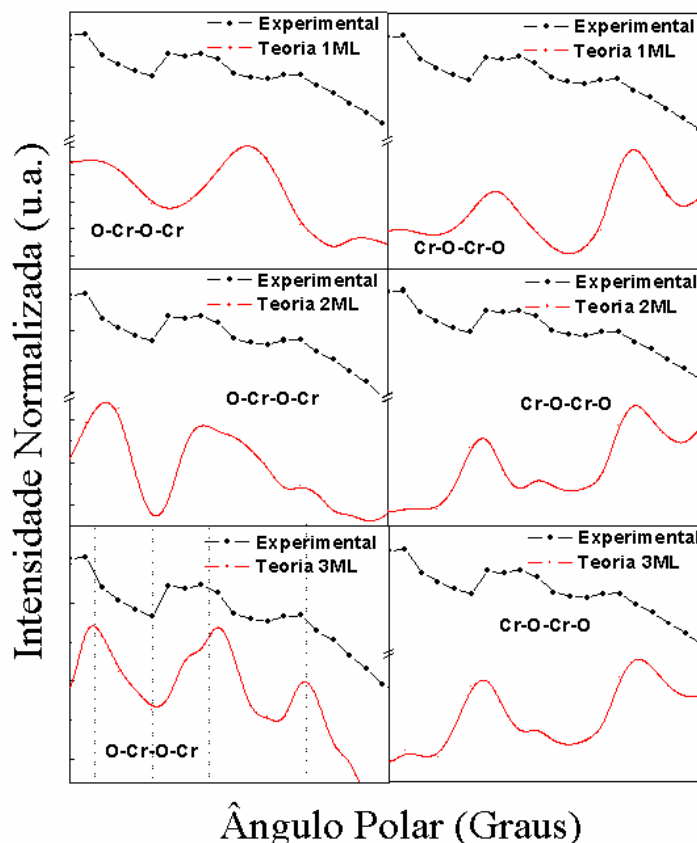


Figura 2.9 : Estudo da variação da intensidade do XPS em função do ângulo polar para as duas possíveis terminações da superfície do óxido de cromo sobre o Cu(100). Foi tomada a intensidade média para cada ângulo azimutal. O modelo que melhor ajusta os dados experimentais é o modelo com 3 ML de espessura e terminação em O-Cr-O-Cr [Apresentado Relatório Doutorado Fapesp].

O último trabalho relacionado a deposição de filmes de óxido de cromo, foi o estudo do crescimento e caracterização de Cr_xO_y sobre o Cu(111) realizado por Huggins e colaboradores[37] em 2005. Os filmes de óxido de cromo foram crescidos sobre o substrato de Cu(111) através da deposição de átomos de Cr metálico seguido da oxidação com o substrato aquecido entre (300-600°C). Neste trabalho os autores usaram LEED e XPS para caracterizar as amostras. Para os filmes com baixas (0,3 - 0,6 nm) e altas coberturas (1,0 - 1,5 nm), foi associada a formação geométrica do óxido CrO e $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$, respectivamente. Mostraram também que usando baixas temperaturas (500°C) o filme cresce camada sobre camada e depois evolui para a formação de multicamadas, todavia para o substrato mantido a altas temperaturas, o crescimento exibe a formação camada sobre camada e depois a formação de ilhas, ou seja, ilhas 3D (Stranski-Krastanov ou

Volmer-Weber). Para a formação do Cr_2O_3 , os dados de XPS mostraram que a energia de ligação do Cr $2p_{3/2}$ mudou de 574,1 eV para aproximadamente 576,2 eV, o qual concorda com o valor esperado para a energia de ligação deste tipo de óxido de cromo. Também observaram um alargamento na forma de linha do Cr $2p_{3/2}$ e mudança de (9,2 para 9,7 eV) na (separação entre os picos de XPS para os fotoelétrons provenientes dos níveis Cr $2p_{1/2}$ e Cr $2p_{3/2}$). Este trabalho apresentou um estudo qualitativo do processo de interação entre o filme de óxido e o substrato de Cu, onde foi evidenciado a formação de um baixo estresse para o filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. Huggins mostrou que a razão entre as intensidade de XPS para o O 1s e Cr 2p mudou drasticamente à partir de 700°C, evidenciando assim a estabilidade térmica do filme de óxido de cromo sobre o Cu(111).

2.3 - A estrutura atômica da superfície do $\text{SrTiO}_3(100)$

Introdução e revisão da literatura:

O outro óxido que foi estudado neste trabalho foi a face (100) da superfície do cristal de titanato de estrôncio dopado com nióbio, $\text{SrTiO}_3(100)\text{-Nb}$ (STO).

Monocristais de STO apresentam parâmetros de rede específicos que podem ser usados como substrato para o crescimento de filmes finos de materiais supercondutores [38]. Este também tem sido usado para o crescimento de filmes e monocristais de Au [39], Pd[40,41], Pt[42], Co[43], Cu[44], Ni[45], Fe[46], Cr[47], Mo[94] e Ag[48], bem como suporte para a formação de ilhas de TiO_x [49], SrO_x [50] e nanodotes de perovskitas[51]. Além do mais, dependendo do tipo de reconstrução da superfície do óxido, este pode ser utilizado para controlar a geometria de formação de nanopartículas, como por exemplo, de Pd[40,52], o qual apresenta uma diferença de 0,36% em relação ao parâmetro do substrato de STO ($a_{\text{STO}} = 3,91 \text{ \AA}$). Silly e colaboradores[40] mostraram através de estudos de STM que a reconstrução tipo (2x1) da superfície do STO possibilitaria a formação de nanopartículas 3D com o formato piramidal (figura 2.10 a), para a reconstrução tipo c(4x2) observaram a formação de ilhas 3D truncadas (figura 2.10 c) e finalmente, para a superfície reconstruída como (4x2) observaram a formação de ilhas bi-dimensionais (figura 2.10 b).

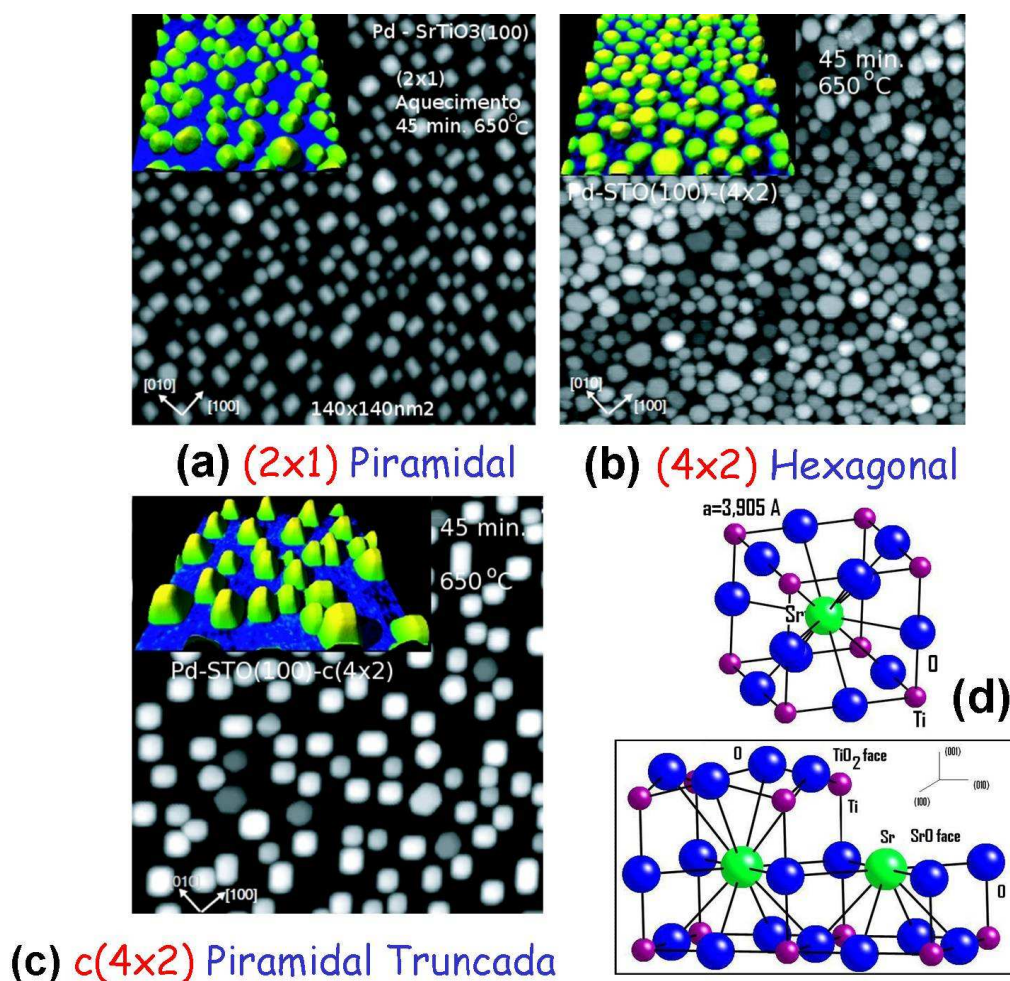


Figura 2.10 : Deposição de Pd a temperatura ambiente sobre diferentes tipos de reconstruções para a superfície do STO seguida de aquecimento a 650 °C. (a) Ilhas de Pd 3D sobre uma superfície de STO(100) reconstruída como (2x1). (b) Ilhas de Pd 2D sobre uma superfície de STO(100) reconstruída como (4x2). (c) Ilhas de Pd 3D sobre uma superfície de STO(100) reconstruída como c(4x2). (d) Célula unitária de uma rede cúbica de SrTiO₃(100). (d) Esquemático das possíveis terminações para STO. A corrugação da superfície está enfatizado apenas para a terminação em TiO₂[53].

Neste trabalho nos concentramos mais em entender a estrutura cristalográfica de um tipo particular de superfície reconstruída como (1x1). Do ponto de vista de determinação da estrutura cristalográfica do STO, existem muitos trabalhos que tentaram determinar as propriedades estruturais das camadas mais internas do material, usando técnicas que envolveram diretamente o uso de raios-X.

Todavia, encontramos poucos trabalhos que realizaram de forma quantitativa a determinação estrutural da superfície do STO.

Titanato de Estrôncio SrTiO_3 é um óxido modelo para estruturas perovskitas de fórmula geral ABO_3 . ‘A’ e ‘B’ são sítios ocupados por cátions com diferentes valências e diferentes raios iônicos.

A estrutura atômica do STO, dada na figura 2.10d, pode ser vista como uma rede de seis átomos de O coordenando átomos de Ti, com átomos de Sr em sítios vizinhos, formando-se assim camadas alternadas de TiO_2 e SrO na direção (100). Dependendo da face do cristal, podemos ter outros diferentes tipos de terminação da superfície, por exemplo, para a face (111) está pode terminar em planos de Ti ou SrO_3 .

O volume do STO segue o grupo espacial “ $\text{Pm}3\text{m}$ ”, com $a = 3.901 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente. Assim, a superfície ideal de $\text{STO}(100)$ pode ser formada por terminação TiO_2 ou SrO . Diferentes métodos de preparação e técnicas de análise foram empregados para elucidar a natureza da superfície do $\text{STO}(100)$ e agora, superfícies bem ordenadas de STO podem ser obtidas[54]. Entretanto a estrutura atômica de superfície do STO é ainda hoje matéria de muito debate. Por exemplo, diferentes reconstruções podem ser obtidas dependendo do tipo de tratamento térmico [55]. Muitos estudos mostram que algumas superfícies são formadas por vacâncias de átomos de oxigênio, enquanto Kubo e Nozoye[56] propõem modelos nos quais átomos de Sr segregam para a superfície. Experimentalmente, uma superfície de terminação única pode ser obtida através da combinação de ataques químicos e de aquecimentos. Recentemente, vários estudos[57-60] tem reportado que durante o tratamento térmico novas fases podem aparecer sobre a superfície do STO. Szot e colaboradores [57] encontraram que em atmosfera oxidante, SrO_x segrega para a superfície na forma líquida e durante prolongado aquecimento cristaliza na forma de SrO . Eles também observaram que o aquecimento em uma atmosfera de O_2 , entre 800 e 1000 °C, pode induzir a formação de TiO ou TiO_2 [61]. Gunhold e colaboradores [58-67] reportaram a formação de ilhas de Ti_2O_3 e SrO sobre a superfície do STO quando aquecidas no vácuo. Szot e colaboradores sugeriram que ambas as terminações podem ser termodinamicamente estáveis.

Dois estudos experimentais [62,68] confirmaram que a camada superficial do cristal (100) é formada por camadas com estequiometria $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, sendo estas formadas

através da inserção de camadas extras de SrO na seqüência de camadas da superfície do STO na direção [100].

Em uma investigação recente, duas diferentes terminações, SrO_x e TiO_2 foram identificadas sobre amostras de STO aquecidas no vácuo a temperaturas abaixo de 500°C [69]. A superfície exibe terraços orientados na direção (100), com regiões formadas por terminação SrO e outras por TiO_2 . Trabalhos prévios usando uma variedade de técnicas calcularam ou mediram com algum sucesso relaxações na estrutura de superfície[70-76]. Onde foi considerado basicamente superfícies ideais (100), eletricamente neutras, com as terminações compostas por cátions e ânions em proporções ideais.

A corrugação da superfície “s” (deslocamento relativo do oxigênio com respeito ao átomo de metal na mesma camada) e mudanças nas distâncias internas d_{ij} (i e j são índices das camadas) são definidos na figura 2.11.

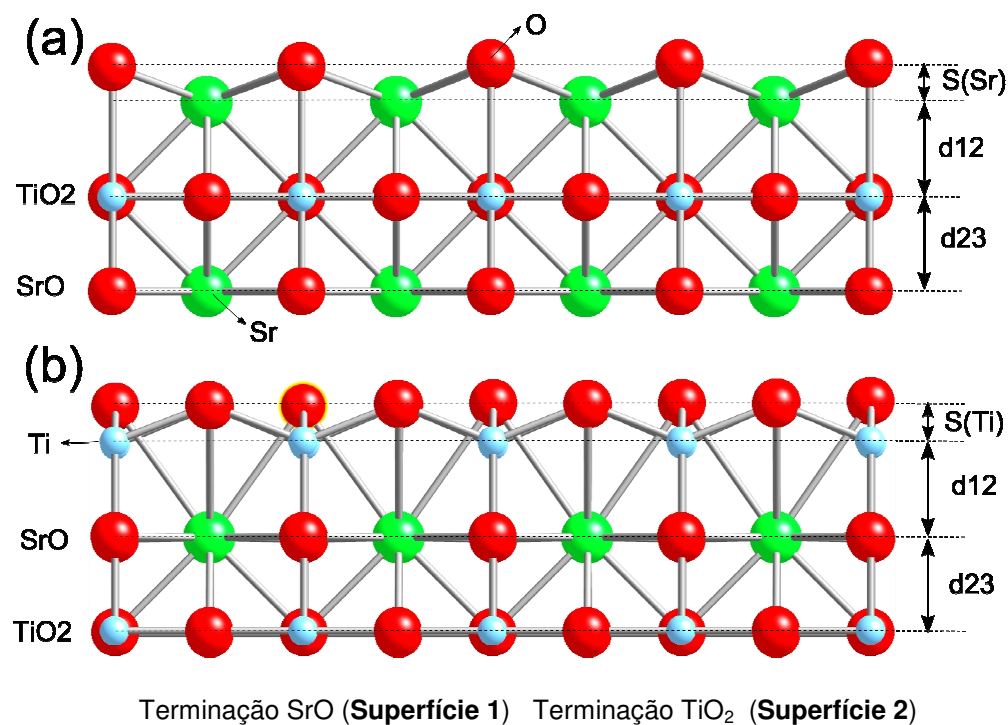


Figura 2.11: Esquemático das possíveis terminações SrO (superfície 1) e TiO_2 (superfície 2) do STO, mostrando os parâmetros estruturais, d_{12} e d_{23} e corrugação da superfície.

Os resultados experimentais obtidos nesta tese para as amplitudes de corrugação estão apresentados na tabela 1 do capítulo 5. Os átomos de Ti do volume, tem 6 átomos de 'O' vizinhos formando um octaedro. Portanto, se na superfície, os átomos de oxigênio estiverem faltando, a ligação Ti-O é quebrada na direção z, ocorrendo, assim, uma contração na superfície, para uma melhor hibridização com os átomos coordenativos. Sobre outro ponto de vista, medidas RHEED concluíram que as distâncias s , Δd_{12} , Δd_{23} estão expandidas[74]. Contudo, devido à alta energia cinética dos elétrons e ângulos rasantes, podem fazer desta técnica não tão sensível as camadas mais próximas da superfície.

Revisão geral dos conceitos envolvidos em XPD

2.4 – Introdução, Difração de Fotoelétrons:

A técnica de difração de fotoelétrons XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) têm sido usada para análise estrutural de superfícies. Muitas superfícies tem sido estudadas, incluindo-se metais, óxidos, semicondutores, átomos e moléculas adsorvidas. Dependendo do sistema, pode-se estudar o arranjo atômico, direção das ligações, distâncias das ligações, propriedades eletrônicas e químicas e simetrias de superfícies.

No experimento de XPD, a fonte de elétrons dentro do material são os fotoelétrons emitidos de um nível eletrônico do átomo, os quais são gerados por fótons de raios-X, e isto faz com essa técnica seja elemento - específica e dependa do tipo de ligação química entre os átomos. A amplitude da onda eletrônica emitida é proporcional a $1/r$, onde r é a distância até os emissores. Isso é a razão pela qual a difração de fotoelétrons é uma sonda estrutural local e também explica porque estruturas de longo alcance são menos acessíveis a este tipo de técnica. O livre caminho médio dos fotoelétrons é um fator determinante na sondagem da difração de fotoelétrons, pois de acordo com a energia do fotoelétron emitido, tem - se diferentes distâncias sondadas por este fotoelétron.

A figura 2.12 mostra esquematicamente o processo envolvido na difração de fotoelétrons, com algumas das variáveis físicas mais importantes. Um elétron localizado, de um nível de caroço, é excitado por um fóton de raio-X. Esse fotoelétron propaga-se como

uma onda esférica ao redor do átomo emissor, podendo ir direto para o detector ou ser espalhado pelos átomos vizinhos, onde temos agora uma onda secundária, partindo do átomo vizinho. Ambas as ondas que vêm diretamente do átomo emissor e as que partem dos átomos vizinhos, propagam-se e interferem-se no detector. Essas ondas tem o mesmo comprimento de onda, no entanto, possuem diferenças de fase. No detector seu padrão de interferência é gravado como função do ângulo de emissão e/ou como função da energia cinética do elétron. Esse padrão de interferência pode ser gerado por um único ou vários espalhamentos, e ambos diferem muito um do outro.

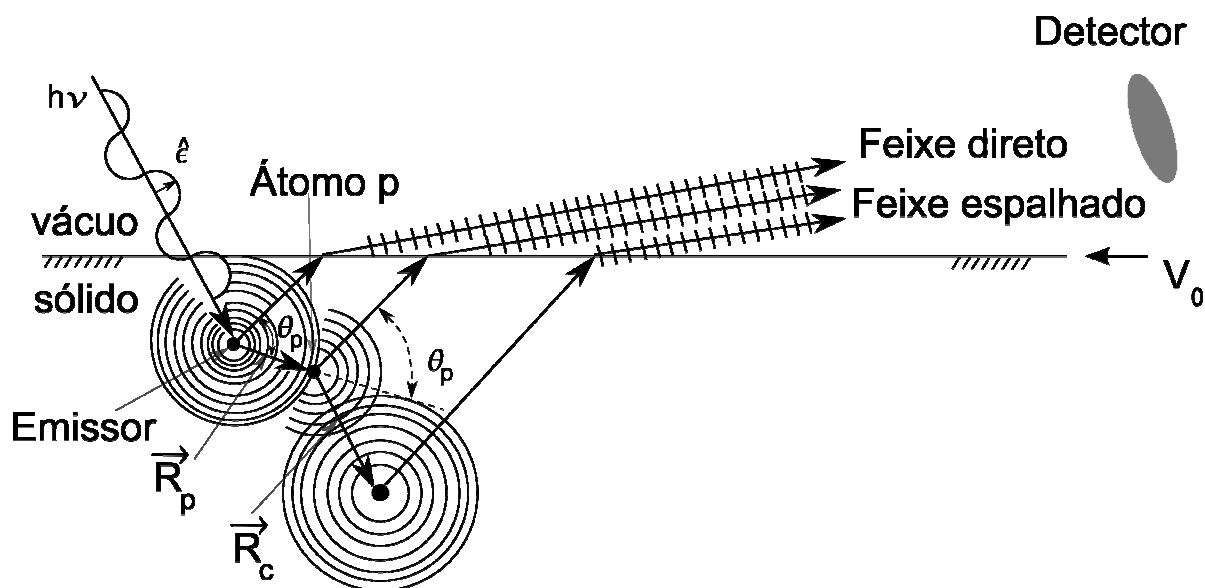


Figura 2.12 : Ilustração dos processos básicos envolvidos em difração de fotoelétrons, para o elétron indo direto ao detector e através de outros caminhos possíveis.

A intensidade $I(\vec{k})$ medida no detector é dada pelo quadrado da função de onda do estado final depois da excitação de raios-X:

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi(\vec{k}) \right|^2 \quad 2.1$$

Onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron observado.

A função de onda final $\Psi(\vec{k})$ é uma soma das ondas emitidas direta e as ondas espalhadas pelos átomos vizinhos, onde as contribuições devido aos espalhamentos múltiplos também estão contidas na função de onda final:

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi_o(\vec{k}) + \sum_l \Psi_l(\vec{k}) \right|^2 \quad 2.2$$

Onde $\Psi_o(\vec{k})$ denota a onda espalhada diretamente do átomo emissor para o detector e $\Psi_l(\vec{k})$ uma onda que sofreu um único espalhamento por um átomo de momento angular “ l ”. Depois de desenvolvermos a equação 2.2 a intensidade pode ser escrita como:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \Psi_o(\vec{k}) \right|^2 + \sum_l (\Psi_o^*(\vec{k})\Psi_l(\vec{k}) + \Psi_o(\vec{k})\Psi_l^*(\vec{k})) + \sum_l \sum_m \Psi_l(\vec{k})\Psi_m^*(\vec{k}) \quad 2.3$$

Onde a amplitude do estado final no detector é descrita, e as regras de seleção estão implicitamente contidas na equação 2.3. O segundo termo na equação acima somado sobre os valores de “ l ” descrevem a interferência entre a onda direta $\Psi_o(\vec{k})$ e a onda espalhada $\Psi_l(\vec{k})$ por um átomo vizinho.

Foi mostrado [77] que o efeito de espalhamento único superestima a intensidade nas direções de ligações, mas se considerarmos a contribuição do espalhamento múltiplo as intensidades são corrigidas, comparando-se com os dados experimentais. Quando consideramos o espalhamento único, todas as componentes da função de onda final estão com a mesma fase e ao quadrarmos as amplitudes, podem originar um grande aumento na intensidade. No espalhamento múltiplo, as diversas componentes da função de onda final tem fases aleatórias e quando quadramos a soma de suas amplitudes as diferenças de fases provocam interferência destrutiva, diminuindo-se a intensidade final do sinal coletado, figura 2.16.

O efeito do livre caminho médio dos fotoelétrons é introduzido por um fator de amortecimento em $\Psi_l(\vec{k})$. Certamente o livre caminho médio pode ser encontrado da teoria e de certos tipos de experimentos. Tanuma, Powell e Penn[78] desenvolveram uma fórmula empírica para calcular o livre caminho médio válida na escala de 50 a 2000 eV, a qual é dada por:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \log(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} \quad 2.4$$

Onde λ é o livre caminho médio em Å, E é a energia do elétron em eV, $E_p = 28.821(N_v \rho/M)^{1/2}$ é a energia de plasmon do elétron livre (eV), N_v é o número de elétrons de valência por átomo, M é a massa atômica ou molecular e os termos β, γ, C e D são dados por:

$$\begin{aligned} \beta &= -0,0216 + 0,994/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 7,39 * 10^{-4} \rho \\ C &= 1,97 - 1,096 \times 10^{-3} E_p^2 \\ D &= 53,4 - 0,025 E_p^2 \end{aligned}$$

Onde E_g é a energia do gap do material (eV), ρ é a densidade do bulk (g/cm³)

A relação entre a energia E do elétron e o número de onda k é dada por:

$$k = 0,512331\sqrt{E}$$

Outros fatores, tais como, amplitude de espalhamento atômico $f_l(\theta_l)$ e fases de espalhamento $\phi_l(\theta_l)$, são funções do ângulo de espalhamento θ_l , e também estão contidas na função de onda final. Outro fator que também contribui para amortecer a intensidade do sinal de difração são às vibrações térmicas dos átomos, a qual é introduzida pelo fator de Debye-Waller[80], W_l , que é expresso por:

$$W_l = \exp[-k^2(1 - \cos \beta)\sigma_c^2]$$

Na equação acima σ_c^2 é o quadrado do deslocamento médio do átomo, o qual é escrito como[66]:

$$\sigma_c^2 = \frac{3(h/2\pi)^2}{2M_s k_B \Theta_D} \left\{ \left[1 + \frac{4}{t^2} \left[\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{t}{n} \right) \exp(-nt) \right] - \frac{2}{q_D^2 |R_j - R_{j-1}|^2} [1 - \cos(q_D |R_j - R_{j-1}|)] + \right. \right. \\ \left. \left. \frac{4}{t q_D |R_j - R_{j-1}|} \sum \frac{-1}{n^2 + q_D |R_j - R_{j-1}|/t^2} \times \left[\frac{\exp(-nt)n \times \sin(q_D |R_j - R_{j-1}|) + \frac{q_D |R_j - R_{j-1}|}{t} *}{\cos(q_D |R_j - R_{j-1}|) - \frac{q_D |R_j - R_{j-1}|}{t}} \right] \right] \right\} \quad 2.5$$

Onde

M_s é a massa atômica média, k_B é a constante de Boltzmann, Θ_D é a temperatura efetiva ou média de Debye, $t = \Theta_D/T$, T é a temperatura da amostra em Kelvin, $|R_j - R_{j-1}|$ é a distância internuclear, $q_D = \omega_D/v$ é o vetor de onda de Debye, v é a velocidade do som o qual é tomado como constante na aproximação de Debye, ω_D é a frequência de corte a qual é dada por $(6\theta^2 v^3 N/V)^{1/3}$, N é o número de modos de fónons acústico num volume V .

Se a distância entre o átomo emissor e o centro espalhador for grande em relação ao comprimento de onda podemos utilizar a teoria de ondas planas, supondo a frente de onda no emissor como plana, e escrever o termo de interferência como[81]:

$$\psi_m^*(\vec{k}) \psi_l(\vec{k}) = e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} = e^{-i|\vec{k}| \left| \vec{R}_p \right| \cos \theta_p} \quad 2.6$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron e este varia com a energia do fóton incidente na amostra, \vec{r}_m e \vec{r}_l são os vetores de posição da onda direta e onda que sofreu espalhamento uma única vez e θ_p é o ângulo entre esses dois vetores, conforme ilustrado na figura abaixo:

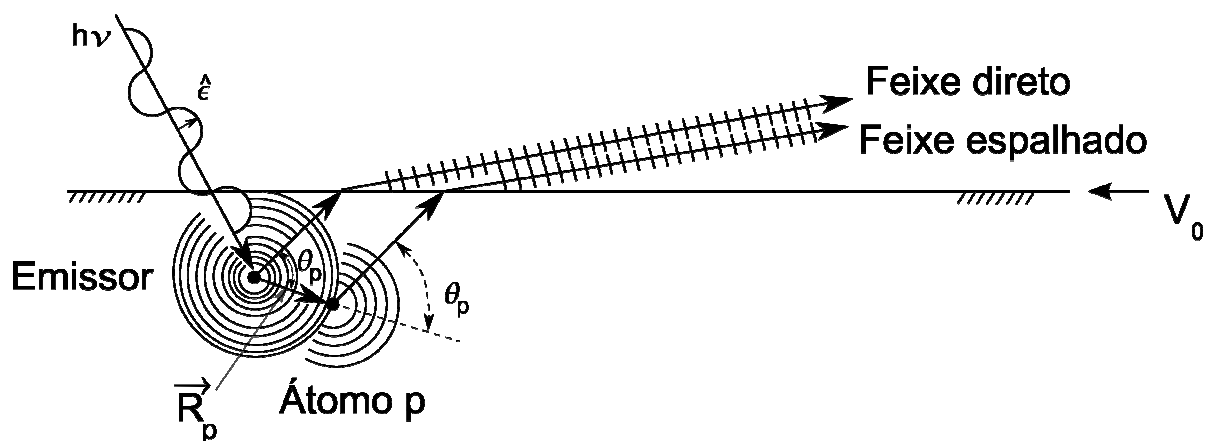


Figura 2.13: Representação do feixe de ondas que vai direto ao detector de elétrons e da onda que sofreu um único espalhamento por um átomo espalhador centrado em \vec{R}_p .

Nos experimentos de difração de fotoelétrons, os elétrons que escapam são coletados em um pequeno ângulo sólido ao longo de uma determinada direção, determinada pelos ângulos polares e azimutais θ e φ , os quais são mostrados na figura 2.14a :

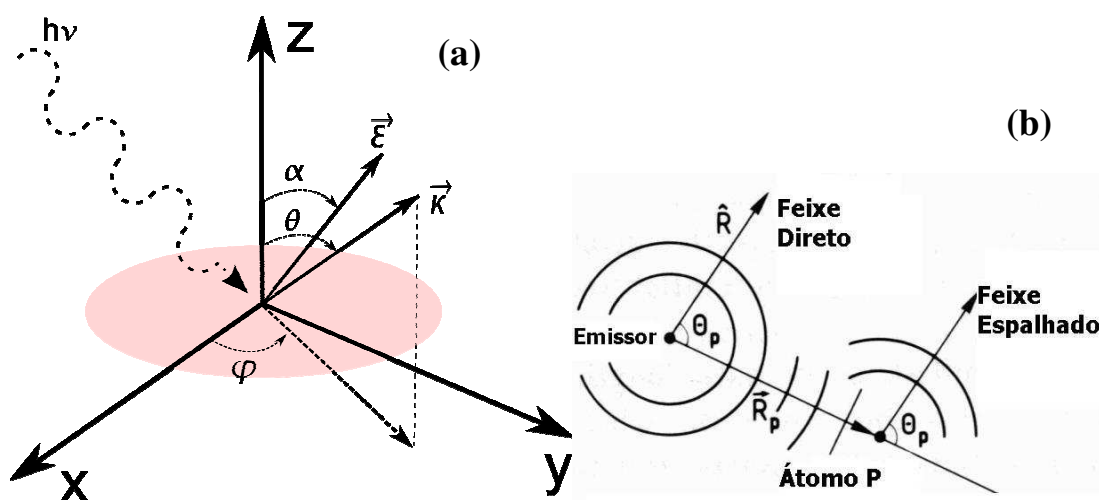


Figura 2.14: (a) Geometria utilizada em um experimento de difração de fotoelétrons, onde α (ângulo entre vetor polarização do fóton e normal a superfície do cristal), θ e φ (ângulo polar e azimutal), ϵ (vetor polarização do fóton) e κ é o vetor de onda do elétron, (b) Representação do feixe de ondas que vai direto ao detector de elétrons e da onda que sofreu um único espalhamento por um átomo espalhador centrado em \vec{R}_p .

A equação 2.6 mostra que podemos explorar a técnica de XPD de duas maneiras, variando o \vec{k} do fotoelétron, e isso é feito através da variação da energia do fóton excitador, ou usando o modo angular no qual variamos os ângulos θ e ϕ (ver figura 2.14) com a energia do fóton constante. Neste último caso pode-se usar fontes convencionais de raios-x além de radiação síncrotron. No nosso caso usamos somente o modo angular.

Quando um fotoelétron percorre a rede em seu caminho até a superfície ele pode sofrer interações não elásticas, dando origem a um fundo de elétrons “secundários”. Existem vários tipos de interação, elétron-elétron, elétron-buraco, elétron-fônon, etc., cuja intensidade (secção de choque) depende da energia cinética do elétron. A figura 2.15 mostra o livre caminho médio em função da energia cinética para vários materiais. A contribuição destes elétrons aos espectros precisa ser removida da contribuição dos elétrons elásticos para facilitar a análise dos espectros.

A possibilidade de variar a energia do fóton excitador oferecida pelo uso de radiação síncrotron nos possibilita a escolha da energia cinética do fotoelétron e, portanto o livre caminho médio do elétron dentro do sólido. Com as energias normalmente usadas neste tipo de medida isto significa poder restringir a região amostrada a praticamente uma monocamada atômica ou expandi-la a três ou quatro, de acordo com o interesse específico.

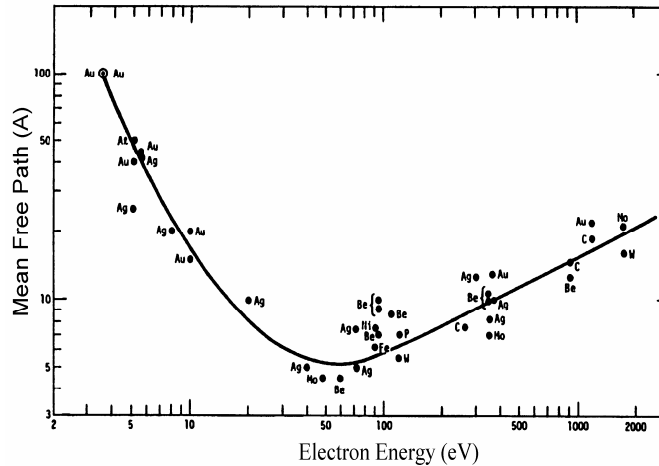


Figura 2.15: Curva de livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons em diferentes materiais[82].

Para uma descrição dos dados experimentais é necessário incluirmos os diferentes possíveis caminhos [82] que o elétron pode fazer ao sair do sólido e também levarmos em

conta os processos de espalhamento múltiplo, ou seja, somando sobre todas as possíveis funções de onda que este elétron pode assumir. Apenas para ilustrar isso, considere o seguinte exemplo abaixo (figura 2.16). Este exemplo é referente à distribuição angular dos elétrons para uma cadeia formada por dois átomos de cobre, onde os elétrons tem energia cinética (Cu 3p) iguais a 917 eV. Neste exemplo [77] é mostrado como a intensidade do sinal coletado é modulada com a quantidade de átomos de Cu metálico na cadeia, ou seja, quando os processos de espalhamento único e/ou múltiplo estão presentes em nossos modelos, para um ângulo de coleta igual a 45° em relação à normal da superfície do cristal.

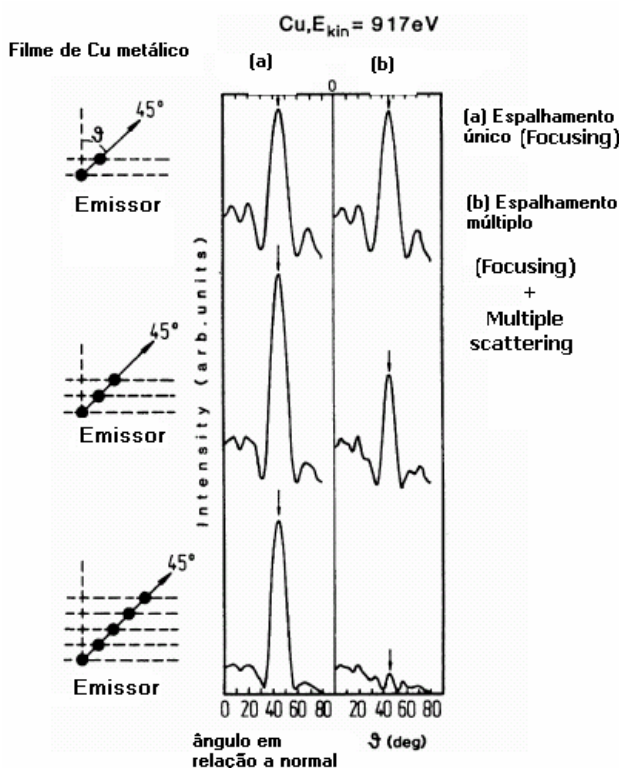


Figura 2.16: Intensidade do sinal de fotoelétrons calculada para cadeias de átomos de Cu como função do ângulo polar para elétrons, modelamento com um único espalhamento e elétrons modelados com espalhamentos múltiplos [77].

Na figura 2.16(b) está incluso o “forward focusing” e “multiple scattering” e esta mostra que à medida que o número de cadeias de Cu vão sendo completadas, tem-se um peso maior na contribuição dos elétrons que sofrem múltiplos espalhamentos pelo cristal

antes de escaparem do cristal de Cu(100), deixando assim o pico do fotoelétron do Cu3p com uma intensidade menor. Esse efeito na intensidade é devido ao fato que os átomos tendem a focar os elétrons na cadeia, o qual é chamado de “focusing”, e é um dos efeitos mais importantes no espalhamento múltiplo de cadeia de átomos no regime de espalhamento múltiplo[83]. A faixa de energia cinética, onde ambas contribuições de espalhamentos únicos e múltiplos estão presentes, é de 100 a 1000 eV.

Um outro efeito de menor importância, dependendo do regime de energia que estamos trabalhando, é o da superfície sobre os elétrons. O fotoelétron ao sair do material perde energia devido ao potencial interno formado pela soma da função trabalho e largura de banda de valência. O espalhamento por este potencial altera a direção do fotoelétron, o qual será refratado a partir do ângulo normal a superfície, efeito similar ao que ocorre em óptica (lei de Snell) segundo a equação[78]:

$$\tan \theta_{out} = \frac{(\sin^2 \theta_{in} - V_o / E_k)^{1/2}}{\cos \theta_{in}}$$

Onde V_o é o potencial interno, E_k é a energia cinética do elétron dentro do sólido, e θ_{in} e θ_{out} são os ângulos polares com respeito à superfície do cristal respectivamente.

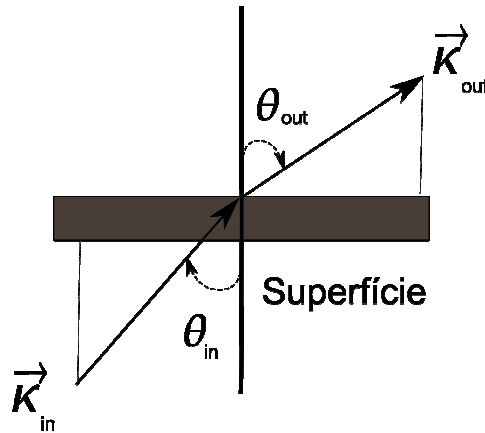


Figura 2.17 : Efeitos da barreira de potencial na superfície sobre os elétrons

O modelo utilizado é de uma barreira de altura V_o , é uma aproximação de primeira ordem no modelo de barreira de superfícies. Uma importante consequência deste modelo é a predição que o fotoelétron será refratado a partir do ângulo normal a superfície.

$$E_{in} = E_{out} + V_o \quad k_{in} \sin \theta_{in} = k_{out} \sin \theta_{out}$$

onde V_0 é o potencial interno, E_{in} and E_{out} são as energias cinéticas do fotoelétron dentro e fora do material, k_{in} and k_{out} são os números de onda dentro e fora do material e θ_{in} and θ_{out} são os ângulos que descrevem direção do fotoelétron antes e depois da refração, veja figura 2.17.

2.5 – Teoria de XPD :

Seja a figura 2.14b, deixe-nos supor que o analisador está na posição \vec{R} . Temos que calcular a corrente, dI que atravessa um elemento de área $d\vec{S}$, normal à direção de

detecção, $\hat{R} = \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}$.

Assim :

$$dI = \vec{j} \cdot d\vec{S} = \vec{j} \cdot \hat{R} R^2 d\Omega = j_R R^2 d\Omega \quad 2.7$$

onde j_R é a componente radial da densidade de corrente, a qual é dada por:

$$j_R = \frac{\hbar}{m} \left[\text{Im} \psi^*(\vec{R}) \frac{\partial \psi(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \right] \quad 2.8$$

onde $\psi(\vec{R})$ é a função de onda dos fotoelétrons que chegam no detector. Na aproximação de único espalhamento e usando o modelo de ondas planas, válido para centros espalhadores longe do átomo emissor ou elétrons com energia cinética alta [84], isto é:

$$2k|\vec{R}_p| \gg l_{IN}(l_{IN} + 1) \quad 2.9$$

onde l_{IN} é o momento angular da onda incidente e $\vec{\psi}(\vec{R})$ é a superposição de uma onda emergindo diretamente do átomo emissor e ondas que foram espalhadas uma única vez pelos átomos vizinhos, segundo à aproximação descrita acima e ilustrada na figura 2.13.

Portanto a função de onda no detector é escrita como:

$$\Psi(\vec{R}) = \Psi_{DIR}(\vec{R}) + \sum_P \Psi_{ESP}^P(\vec{R}) \quad 2.10$$

Consideramos que o potencial de cada átomo é esfericamente simétrico para distâncias iguais a $r < a$ e vai a zero quando $r \geq a$, onde a é o raio do átomo. Denotemos o número quântico de momento angular de um estado final de um estado de caroço por (l, m) .

Longe do emissor, e em qualquer direção $\hat{r} = \vec{r}/r$, a onda que sai diretamente $\vec{\psi}_{dir}^{l,m}(\vec{r})$ pode ser escrita como:

$$\vec{\psi}_{dir}^{l,m}(\vec{r}) = \frac{D_l \exp[i(kr - l\pi/2 + \delta_l^o)]}{2ikr} Y_{lm}(\hat{r}) = \frac{D_l}{2} (-i)^{l+1} \exp(i\delta_l^o) \frac{\exp(ikr)}{kr} Y_{lm}(\hat{r}) \quad 2.11$$

onde δ_l^o é o deslocamento de fase sofrido pelo elétron no potencial espalhador e D_l é uma constante de normalização. Note que a função radial em $\vec{\psi}_{dir}^{l,m}(\vec{r})$ é a parte da onda após sofrer espalhamento.

Para computar $\vec{\psi}_{esp}^{(p)}(\vec{R})$ nós consideramos que $\vec{\psi}_{dir}^{l,m}(\vec{r})$ pode ser aproximada por uma onda plana (válido se a equação 2.9 for satisfeita) de amplitude $\vec{\psi}_{dir}^{l,m}(\vec{R}_p)$ e vetor de onda $k\hat{R}_p$, quando alcançar o centro espalhador p em \vec{R}_p . Então a onda espalhada pelo átomo p na direção θ_p (um único espalhamento) pode ser escrita como [81]:

$$\Psi_{ESP}^P(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR_p}}{kR_p} Y_{lm}(\hat{R}_p) f(\theta_{R_p, R-R_p}) \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{R}_p|}}{|\vec{R}-\vec{R}_p|} \quad 2.12$$

onde $f(\theta_{R_p, R-R_p})$ é o fator de espalhamento atômico do átomo p, para uma onda plana.

Desde que $\left| \vec{R} \right\rangle \left| \vec{R}_p \right\rangle$, nós podemos escrever o termo que dá a sensibilidade estrutural dessa técnica como:

$$\left| \vec{R} - \vec{R}_p \right| \approx \left| \vec{R} \right| - \vec{R}_p \cdot \hat{R} = \left| \vec{R} \right| - \left| \vec{R}_p \right| \cos \theta_p$$

De forma semelhante para dois espalhamentos:

$$\Psi_{ESP}^{P,C}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR_p}}{kR_p} Y_{lm}(\hat{R}_p) f(\theta_{R_p, R-R_p}) \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{R}_p|}}{|\vec{R}-\vec{R}_p|} f(\theta_{R-R_p, R-R_p-R_C}) \frac{e^{ik(R-R_p-R_C)}}{ikR} \quad 2.13$$

Onde R_C é o segundo centro espalhador

Agora a equação para a onda espalhada, calculada na posição do analisador de elétrons é escrita como:

$$\psi_{Esp}^{lm(p)}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} \exp(i\delta_l^0) \frac{\exp(ik|\vec{R}|)}{k|\vec{R}|} Y_{lm}(\hat{R}_p) f_p(\theta_p, k) \frac{\exp[ik|\vec{R}_p|(1-\cos \theta_p)]}{|\vec{R}|} \quad 2.14$$

Nós obtemos para a função de onda total (l,m):

$$\psi^{lm}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-i)^{l+1} \exp(i\delta_l^0) \frac{\exp(ik|\vec{R}|)}{k|\vec{R}|} \left[Y_{lm}(\hat{R}) + \sum_p \frac{\exp[ik|\vec{R}_p|](1 - \cos\theta_p)}{|\vec{R}_p|} f_p(\theta_p, k) Y_{lm}(\hat{R}_p) \right] \quad 2.15$$

Onde

$$f(\theta_{R_p, R-R_p}) = \frac{1}{ik} \sum_{l'} T_{l'} (2l'' + 1) P_{l'}(\cos\theta_{R_p, R-R_p}) \text{ é o fator de espalhamento para ondas planas}$$

O fator de espalhamento de elétrons é muito sensível a energia cinética dos mesmos, por exemplo, para os átomos de Si[85], para energias acima de 500eV existe praticamente só espalhamento na direção frontal ($\theta = 0^\circ$); quando a energia é menor, próximo a 50 eV, existe uma amplitude de espalhamento em $\theta = 180^\circ$, ou seja um átomo abaixo do emissor pode espalhar um elétron em direção a superfície. Em um outro exemplo, podemos ilustrar o caso de uma cadeia linear formada por átomos de Ni[77]. Para fótons com 1000 eV de energia, observa-se à medida que a direção de incidência do elétron se aproxima da normal, ocorre um forte evento de difração, conforme ilustrado na figura 2.18. Em nossas medidas usamos fótons com energias entre 700 e 810eV provenientes da linha SGM do LNLS e fótons mais energéticos de uma fonte convencional ($K\alpha$ do Al) com 1486,6eV. Em ambos os casos a energia cinética dos elétrons eram maiores do que 100eV e portando existiu pouco retro-espalhamento.

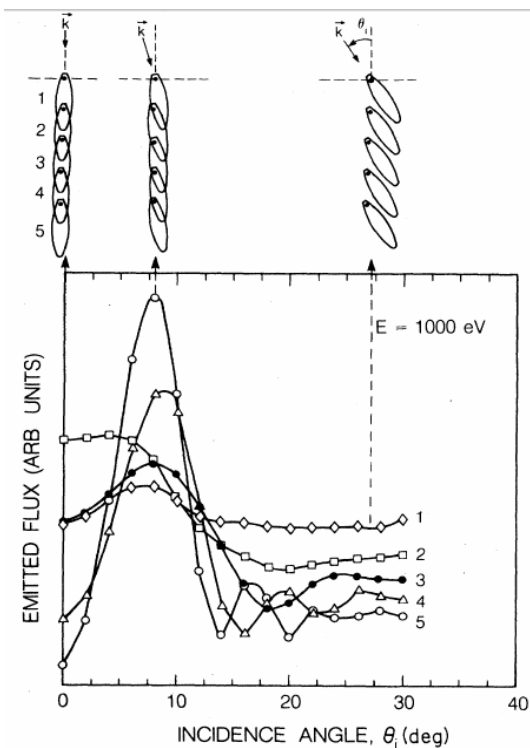


Figura 2.18: Amplitude de espalhamento de uma onda plana provenientes do átomo de Ni[86] em função do ângulo de incidência.

O espalhamento tipo não frontal para ângulos diferentes de $\theta = 0^\circ$, é um método muito utilizado [86] para se determinar direções intra-moleculares de moléculas adsorvidas pela superfície e para a determinação de direções interatômicas em superfícies de cristais. No caso de retro-espalhamento, também é muito importante para determinarmos estruturas de interface. No início do ano de 1990, descobriu-se em um padrão de difração de elétron Auger [87,88,89] um outro tipo de mecanismo de espalhamento, ou seja frontal focado. Para entendermos como é o efeito desse mecanismo de espalhamento frontal, temos que entender que, basicamente, no caso do espalhamento por apenas um átomo, esse age sobre o elétron que está passando por ele, análogo a uma lente eletrostática tipo convergente. Considere o caso de uma cadeia de átomos alinhada no qual um elétron, no regime de espalhamento frontal, será emitido de um átomo no fim da cadeia. Este elétron será espalhado pela cadeia conforme ilustrado pelas trajetórias abaixo [77].

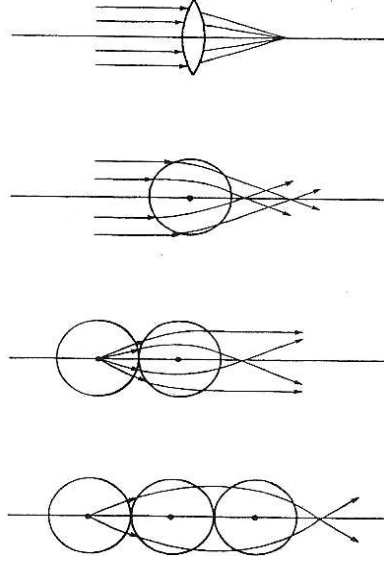


Figura 2.19: Trajetórias no regime clássico de espalhamento frontal focado [12]

Assim se somarmos na equação 2.15 sobre todos os possíveis estados (l,m) :

$$\vec{\psi}(\vec{R}) = \sum_{l,m} M_{l_i m_i, lm} \vec{\psi}^{lm}(\vec{R}) \quad 2.16$$

Onde $M_{l_i m_i, lm}$ é o elemento de matriz de transição de estados entre um estado de caroço inicial de Energia E_i e momento angular (l_i, m_i) e um estado de energia E_f , onde $E_f = E_i + h\nu > 0$ e momento angular (l, m) . Usando 2.7, 2.8 e 2.15, nós temos, somando sobre todos os estados iniciais:

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \sum_{m_i} \left| M_{l_i m_i, lm} [Y_{lm}(\hat{R}) + \sum_p \frac{\exp[ik|\vec{R}_p|(1 - \cos\theta_p)]}{|\vec{R}_p|} \cdot f_p(\theta_p, k) Y_{lm}(\hat{R}_p)] \right|^2 \quad 2.17$$

Onde na prática, o experimento é realizado para um dado estado inicial de valor l_i .

Note que $k \left| \vec{R}_p \right| (1 - \cos \theta_p)$ é a diferença de caminho entre as ondas que vão diretamente para o detector e as ondas espalhadas.

Na aproximação dipolar, a qual negligencia a dependência espacial do vetor de onda da radiação eletromagnética $\vec{A}(\vec{r}) = A_o \hat{\mathcal{E}}$, sendo $\hat{\mathcal{E}}$ o vetor de polarização da onda eletromagnética, figura 2.14, assim pode ser mostrado que [81]:

$$M_{l_i m_i, l m} \alpha \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle \quad 2.18$$

onde “i” e “f” são as funções de onda dos estados inicial e final do átomo isolado, a qual pode ser escrita como respectivamente:

$$\begin{aligned} i &= R_{l_i}(\vec{r}) Y_{l_i m_i}(\hat{r}) \\ e & \\ f &= R_l(\vec{r}) Y_{l m}(\hat{r}) \end{aligned} \quad 2.19$$

Conseqüentemente após substituirmos 2.19 em 2.18 temos:

$$M_{l_i m_i, l m} \alpha \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle = \int Y_{l m}^*(\hat{r}) \hat{e} \cdot \hat{r} Y_{l_i m_i}(\hat{r}) d\Omega \int R_l^*(r) R_{l_i}(r) r^3 dr \quad 2.20$$

Usando a relação:

$$\hat{\mathcal{E}} \cdot \hat{r} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m_{\mathcal{E}}=-1} Y_{l m_{\mathcal{E}}}^*(\hat{\mathcal{E}}) Y_{l m_{\mathcal{E}}}(\hat{r})$$

Temos que:

$$M_{l_i m_i, l m} \propto \rho_{l_i} \frac{4\pi}{3} \sum Y_{l m_\epsilon}^* (\hat{\epsilon}) \cdot \int Y_{l m}^* (\hat{r}) Y_{l m_\epsilon} (\hat{r}) Y_{l_i m_i} (\hat{r}) d\Omega \quad 2.21$$

onde ρ_{l_i} é a integral radial. A integral acima é conhecida como um coeficiente de Gaunt e vai a zero, exceto quando, as condições abaixo que são conhecidas como regras de seleção dipolar, são satisfeitas:

$$\begin{aligned} l &= l_i \pm 1 \\ m &= m_i + m_\epsilon \end{aligned} \quad 2.22$$

Conseqüentemente, o número de termos (l,m) em $dI/d\Omega$, na equação 2.17 é muito limitado. Quando a função de onda inicial é uma onda “S” por exemplo, a expressão para $dI/d\Omega$ torna-se muito simples, desde que apenas as transições permitidas são para os estados p (l=1). Usando as equações 2.17, 2.21 e 2.22 e a referência [90] chega-se a :

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{R} + \sum_{p \neq 0} \frac{f_p(\theta_p, k)}{\left| \vec{R}_p \right|} \exp[ik \left| \vec{R}_p \right| (1 - \cos \theta_p)] \hat{\epsilon} \cdot \hat{R}_p \right|^2 \quad 2.23$$

Finalmente, considerando o livre caminho médio do fotoelétron, que dá origem a um fator de amortecimento, que será responsável pela atenuação da intensidade do sinal coletado assim limitando a soma a um pequeno cluster de átomos em torno do emissor[90,91].

Devemos também adicionar um fator de Debye-Waller, o qual contabiliza os efeitos de vibrações térmicas dos átomos na rede, assim a equação 2.23 pode ser escrita como:

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{R} e^{\frac{-L}{2\lambda}} + \sum_P \frac{\hat{e} \cdot \hat{R}_P}{R_P} f(\theta_{R_P, R-R_P}) W_P e^{\frac{-L}{2\lambda}} e^{ik R_P (1 - \cos \theta_{R_P, R-R_P})} \right|^2 \quad 2.24$$

Onde λ é o livre caminho médio do fotoelétron dentro do material, L é a distância que o fotoelétron percorre no material e W_p o fator de Debye-Waller.

Apesar da aproximação do fator de espalhamento para o caso de ondas planas, ser usado com sucesso na maioria dos casos, existem na literatura teorias[92] feitas com fatores de espalhamento de ondas esféricas que seria válido para qualquer distância entre centros espalhadores. Os cálculos, entretanto tornaram-se muito mais complexos e fisicamente menos transparente. O cálculo computacional das integrais que representam o acoplamento de momento angular nos múltiplos espalhamentos torna-se muito demorado, mesmo com computadores de alto desempenho, provavelmente ficando inviável.

2.6 – Referências

- [1] V. Ponc, Appl. Catalysis A: General **222** (2001) 31
- [2] G.A. Samorjai, K. McCrea, Appl. Catalysis A: General **222** (2001) 3.
- [3] C.T. Campbell, Surface Science Reports **27** (1997) 1-111.
- [4] Masatake Haruta, Catal. Today **36** (1997) 153-166.
- [5] U. Diebold, Surface Science Reports **48** (2003) 53-229.
- [6] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weikamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysts, vol. **4**, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.
- [7] J.F. Woodman, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 1393.
- [8] R. L. Burwell, Jr., A. B. Littlewood, M. Cardew, G. Pass, C. T. H. Soddart, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 6272.
- [9] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Chem. Rev. **96** (1996) 3327 and B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Catal. Today **51** (1999) 223.
- [10] F.E. Frey, W.F. Huppke, Ind. Eng. Chem. **25** (1933) 54.
- [11] F.E. Frey, W.F. Huppke, US Pat. **2** 098 959 (1937).
- [12] *Binary alloy phase diagrams*, ed.-in-chief Thaddeus B. Massalski; ed. Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker, (publisher : Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986) and Max Hansen and Kurt Anderko, *Constitution of binary alloys*, 2nd ed., (New York [etc.]: McGraw-Hill, 1958).

- [13] Tese de doutorado: Stabilizing CrO by epitaxial growth, Oana Corina Rogojanu, University of Groningen, the Netherlands (2002).
- [14] C.P. Poole, D.S. Mac Iver, Adv. Catal. **17** (1967) 223.
- [15] K.K. Kearby, in: P.H. Emmet (Ed.), Catalysis, Fundamental Principles, Chapter 10, vol. **3**, Reinhold, New York, p. 453.
- [16] A. Hakuli, A. Kytokivi, A.O. Krause, T. Suntola, J. Catal. **161** (1996) 393.
- [17] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. **100** (1996) 14437.
- [18] C. Xu, M. Hassel, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, Surf. Sci. **258** (1991) 23-34.
- [19] www.felipeb.com/cimat/ecs/ecs.htm.
- [20] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol **2**, second ed., 1964 (chapter5).
- [21] X.-G. Wang, A. Chaka, M. Scheffer, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3650.
- [22] C. Rehbein, N.M. Harrison, A. Wander, Phys. Rev. B **19** (1996) 14066.
- [23] C. Rehbein, N.M. Harrison, A. Wander, Phys. Rev. B **54** (1996) 14066 - 14070.
- [24] A. Maetaki, K. Kishi, Surf. Sci. **411** (1998) 35.
- [25] C. Xu, B. Dillmann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3551.
- [26] V.E. Heinrich, P.A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [27] Y. Jelizova, R. Franchy, Applied Surface Science **187** (2002) 51.
- [28] R. Franchy, Surf. Sci. Rep. **38** (2000) 195.
- [29] A. Fürcht, A. Tungler, S. Szabó, Z. Schay, L. Vida, I. Gresits, Appl. Catal. A: General **231** (2002) 151.
- [30] F. Rohr, et al, Surf. Sci. **372** (1997) L291.
- [31] L. Zhang, M. Kuhn, U. Diebold, Surf. Sci. **375** (1997) 1.
- [32] A. Maetaki, M. Yamamoto, H. Matsumoto, K. Kishi, Surf. Sci. **445** (2000) 80.
- [33] M.A. Henderson, S.A. Chambers, Surf. Sci. **449** (2000) 135.
- [34] S.A. Chambers, Y. Liang, Y. Gao, Phys. Rev. B **61** (2000) 13233.
- [35] W.A.A. Priyantha, G.D. Waddill, Surf. Sci. **578** (2005) 149-161.
- [36] Robbert et al, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (3), May/Jun 1998.
- [37] C.P. Huggins, R.M. Nix, Surf. Sci. **594** (2005) 163-173.
- [38] R. Sum, H. P. lang, H.-J. Güntherodt, Physica C **242** (1995) 174.
- [39] F. Silly, M.R. Castell, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 086104.

-
- [40] Fabien Silly, Martin R. Castell, PRL **94** (2005) 046103.
 - [41] T. Wagner, G. Richter, M. Rühle, J. Appl. Phys. **89** (2001) 2606.
 - [42] X. Chen, T. Garrent, S.W. Liu, Y. Lin, Q.Y. Zhang, C. Dong, C.L. Chen, Surf. Sci. **542** (2003) L655.
 - [43] F. Silly, M.R. Castell, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 053106.
 - [44] T. Conard, A.-C. Rousseau, L. M. Yu, J. Ghijen, R. Sporken, R. Caudano, R.L. Johnson, Surf. Sci. **359** (1996) 82.
 - [45] D. Vlachos, M. Kamaratos, S.D. Foulis, C. Argirusis, G. Borchardt, Surf. Sci. **550** (2004) 213.
 - [46] F. Silly, M.R. Castell, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 063106.
 - [47] B. Koslowski, R. Notz, P. Ziemmann, Surf. Sci. **496** (2002) 153.
 - [48] F. Silly, M.R. Castell, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 213107.
 - [49] A. Gunhold, L. Beuermann, M. Frerichs, V. Kempter, K. Gömann, G. Borchardt, W. Maus-Friedrichs, Surf. Sci. **523** (2003) 80.
 - [50] B. Rahmati, J. Fleig, W. Sigle, E. Bischoff, J. Maier, M. Rühle, Surf. Sci. **595** (2005) 115.
 - [51] D. Ruzmetov, Y. Seo, L.J. Belenky, D.-M. Kim, X. Ke, H. Sun, V. Chandrasekhar, C.-B. Eom, M.S. Rzchowski, X. Pan, Adv. Mater. **17** (2005) 2869.
 - [52] G. Rijinders, S. Curras, M. Huijben, D. Blanck, H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 1150; Kotecki, DE; Baniecki, JD; Shen, H, et al., IBM J. Research and Development **43** (1999) 367-382.
 - [53] Multiple Scattering X-Ray Photoelectron Diffraction Study of the SrTiO₃ (100) surface, A. Pancotti, N. Barrett, L.F. Zagonel, G. M. Vanacore, Journal of Applied Physics **106** (2009) 034104.
 - [54] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arkane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, H. Koinuma, App. Surf. Sci. **107** (1996) 102.
 - [55] N. Erdman, L.D. Marks, Surf. Sci. **526** (2003) 107.
 - [56] T. Kubo, H. Nozoye, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1801.
 - [57] K. Szot, W. Speier, U. Breuer, R. Meyer, J. Szade, R. Waser, Surf. Sci. **460** (2000) 112.

- [58] A. Gunhold, K. Gomann, L. Beuermann, M. Frerichs, G. Borchardt, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, *Surf. Sci.* **447** (2002) 507-510.
- [59] K. Szot, W. Speier, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 5909.
- [60] M. R. Castell, *Surf. Sci.* **516** (2002) 33.
- [61] S.N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **11** (1958) 54.
- [62] Y. Liang, D. Bonnell, *Surf. Sci.* **285** (1993) L510.
- [63] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 4908.
- [64] T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai, S. Kawai, *Surf. Sci.* **278** (1992) L153.
- [65] Y. Haruyama, H. Fukutani, Y. Aiura, Y. Nishihara, T. Komeda, S. Kodaira, T. Maryama, H. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 543.
- [66] A. Hirata K. Saika, A. Koma, A. Ando, *Surf. Sci.* **319**, (1994) 267.
- [67] L.-F. Zagonel, N. Barrett, O. Renault, A. Bailly, M. Bäurer, M. Hoffmann, S.-J. Shih, D. Cockayne, *Surf. Inter. Analysis* **40** (2008) 1709-1712.
- [68] K. Szot, W. Speier, J. Herion, C. Freiburg, *Appl. Phys. A* **64** (1997) 64.
- [69] J. Fompeyrine, R. Berger, H.P. Lang, J. Perret, E. Machler, Ch. Gerber, J.-P. Locquet, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1697.
- [70] J. Padilla and D. Vanderbilt, *Surf. Sci.* **418** (1998) 64.
- [71] C. Cheng, K. Kunc, and M.H. Lee, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 10409.
- [72] E. Heifets, E. A. Kotomin, and J. Maier, *Surf. Sci.* **462** (2000) 19.
- [73] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, and K. Muller, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2009.
- [74] T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, and M. Kawai, *Surf. Sci.* **377** (1993) 287-288.
- [75] A. Ikeda, T. Morishita, and Y. Kido, *Surf. Sci.* **433** (1999) 520.
- [76] G. Charlton, S. Brennan, C. A. Muryn, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, and G. Thornton, *Surf. Sci.* **457** (2000) L376.
- [77] M. L. Xu, J. J. Barton, M. A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 8275.
- [78] Y. Chen and M. A. Van Hove
http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html
- [79] M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998).
- [80] Y.Z. Yoo, P. Ahmet, Z. Jin, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki, Y. Konishi, Y. Yonezawa, J.H. Song and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4125.

-
- [81] Concepts in Surface Physics, Second edition-Springer, M.-C. Desjonquieres D. Spanjaard.
 - [82] D. Briggs and M. P. Seah; Practical Surface Analysis by Auger and X-ray.
 - [83] M. -L. Xu, J. J. Barton, and M. A. Van Hove, Phys. Rev. B **39** (1989) 8275.
 - [84] Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. J. J. Rehr and R. C. Albers.
 - [85] C. Westphal, Surf. Science Reports **50** (2003) 1-106.
 - [86] Role of multiple scattering in x-ray photoelectron spectroscopy and Auger. W. F. Egelhoff, Jr. Physical Review Letters **59** (5) (1987) 559.
 - [87] W. F. Egelhoff, Jr. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **16** (1990) 213.
 - [88] C. S. Fadley Synchrotron Radiation Research; Advances in Surface Science ad R. Z. Bacharach (Plenum : New York) 1992.
 - [89] S. A. Chambers srf. Sci. Rep. 16, 261 (1992), Physical Review B **41** (12) (1990) 8139.
 - [90] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall, C. S. Fadley: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 117.
 - [91] D. Sébilleau, G. Trégliat, M. C. Desjonquieres, D. Spanjaard, C. Guillot, D. Chauveau, J. Lecante: J. de Physique **49** (1988) 227.
 - [92] A. Liebsch: Phys. Rev. B 13, 544 (1976) Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1985).
 - [93] Y.J. Kim, C. Westphal, R.X. Ynzunza, H.C. Galloway, M. Salmeron, M.A. Van Hove, C.S. Fadley, Phys. Rev. B **55** (1997) R13448-R13451.
 - [94] E. Tchernychova, C. Scheu, T. Wagner, Q. Fu, M. Rühle, Surf. Sci. **542** (2003) 33.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

Apresentaremos neste capítulo as principais etapas envolvidas em experimentos de difração de fotoelétrons, desde o processo de limpeza do cristal até a última etapa que são as medidas de XPS, LEED e XPD. Para evitarmos a contaminação da superfície, todos os processos de preparação e medidas das amostras foram realizados em UHV (Ultra-alto-vácuo). Para o uso da técnica de espectroscopia de elétrons é necessária uma fonte de raios-X monocromática ou quase monocromática. Normalmente utilizamos radiação síncrotron ou fontes de raios-X convencionais (Al, Mg) K_{α} . Após o processo de preparação do cristal descrevemos o processo de deposição (MBE) e caracterização (XPS, LEED) dos filmes finos de óxido de cromo sobre superfícies ordenadas de Pd(111). Também apresentaremos detalhes de como realizamos as medidas de XPD, tratamento de dados e a simulação de XPD usando o software MSCD. Por fim, apresentaremos alguns detalhes da linha de luz síncrotron SGM que usamos para realizar as medidas de XPS, XAS e XPD.

3.1 – Instrumentação

Para realizarmos estudos das propriedades de uma superfície, tais como: composição química, estrutura eletrônica e posição atômica, é fundamental garantirmos uma superfície limpa por isso toda instrumentação tem que ser compatível com UHV (ultra-alto-vácuo). O regime de UHV é obtido por um sistema de bombeamento, que incluiu bombas: mecânicas, turbo moleculares, iônica e de sublimação de Ti. A câmara principal pode ser isolada da bomba turbo e linha de luz através de válvulas pneumáticas e manuais. A figura 1 apresenta a câmara de análises utilizada para a preparação das amostras e nos experimentos de XPS, LEED e XPD.

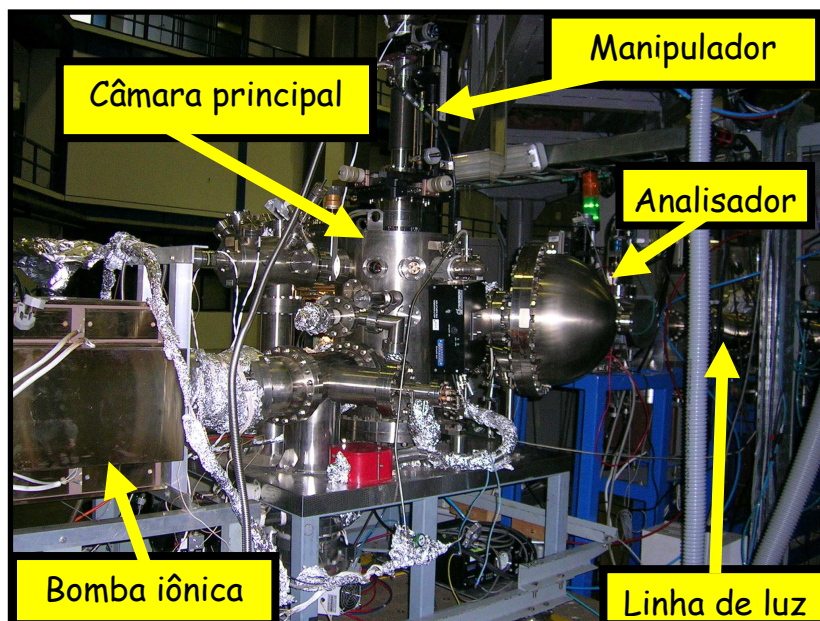


Figura 3.1 : Câmara de análise de superfícies utilizada nos experimentos de XPS e XPD.

A limpeza da superfície foi realizada através do bombardeamento de íons de argônio, e a verificação de contaminantes, tipos e concentração de átomos nas primeiras camadas é realizada por XPS[1,2] (X-ray Photoelectron Spectroscopy). O ordenamento da superfície é obtido por tratamento térmicos da amostra, e a verificação do grau de cristalinidade é realizada através da técnica LEED [3,4] (Low Energy Electron Diffraction). Para realizarmos o crescimento das camadas de filmes finos foi utilizada técnicas tipo MBE (Molecular Beam Epitaxy) associado à oxidação in-situ de átomos no caso de filmes de óxido de cromo. Para estudar a dinâmica de crescimento utilizamos a análise de ARXPS (Angular Resolved X-Ray Photoemission Spectroscopy). Para estudarmos a estrutura cristalográfica dos filmes usamos a técnica XPD[5] (X-Ray Photoelectron Diffraction).

Os espectros de XPS e XPD foram medidos com um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução angular e energia (Omicron EA125HR) montado com geometria fixa, trabalhando no modo multi-deteção com 5 detectores tipo channeltron. O analisador está montado com seu eixo paralelo ao plano do anel de armazenamento do LNLS. O analisador faz um ângulo de 60° com a direção da propagação do feixe de fótons, de forma que o vetor de polarização da luz (linear) faz um ângulo de 30° fixo com relação ao analisador. A fonte de raios-X convencional do tipo Al K_α ou Mg K_α acoplado na câmara de análises faz um ângulo de 90° em relação ao eixo do analisador de elétrons.

Todos os experimentos utilizaram o modo de aquisição CAE (Constant Analyser Energy), aonde a energia cinética final dos elétrons que chegam à fenda de entrada dos hemisférios é sempre a mesma, garantindo a resolução constante ao longo de todos os espectros. Lentes permitem selecionar a área sobre a amostra monitorada pelo analisador e ou o ângulo de aceitação do mesmo. Desta forma selecionamos para as experiências de XPD o modo onde o ângulo sólido de aceitação é de aproximadamente $1,0^\circ$ e a área amostrada da superfície é de aproximadamente $1,0 \text{ mm}^2$ (aproximadamente o tamanho do feixe de fótons focalizado na amostra com radiação síncrotron). No modo CAE a resolução do analisador em energia no caso de excitação com Luz Síncrotron depende de três fatores: as fendas de entrada e saída do hemisfério, fixadas no nosso caso em 4.0mm e 6.0mm respectivamente, o ângulo sólido de entrada que depende da magnificação usada, e principalmente da energia de passagem. A resolução final dos espectros de XPS também depende da resolução do feixe de fótons usados para excitar a amostra. É interessante notar que no caso de fótons provenientes de um ânodo a forma de linha será Lorentziana [5-7] e para radiação Síncrotron será Gaussiana[8]. A largura de linha final do espectro experimental é o resultado da convolução de três componentes, devidos às contribuições: da largura natural da linha (lorentziana), da fonte excitadora (Lorentziana ou Gaussiana) e do analisador de elétrons (Gaussiana).

As fontes de radiação foram:

A - Um anodo de (Al, Mg) K_α (1486.6 eV e 1253,6 eV), que produz radiação não polarizada.

B - Linha de luz SGM (Spherical Grating Monochromator) [9], onde a radiação era linearmente polarizada e era possível variar a energia desde 250 eV até aproximadamente 1000 eV.

As várias técnicas de análise e preparação da amostra estavam dispostas em dois níveis na câmara de Ultra Alto Vácuo, que era blindada contra campos magnéticos por uma parede dupla de “ μ -metal”. O posicionamento e movimentação da amostra entre os níveis foi feito por um manipulador que permitia mover a amostra com 5 graus de liberdade (x, y, z, θ (polar), ϕ (azimutal)) e era capaz de aquecê-la “*in-situ*”.

A superfície do $\text{SrTiO}_3(100)$ dopada com Nb (STO) foi estudada num outro sistema de análise numa cooperação com o grupo de Fotoemissão do centro CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), Paris-França, coordenado pelo Dr. Nicholas Barrett.

3.2 - Preparação da amostra

Foi usado um cristal de Pd(111) de 10 mm de diâmetro, 2mm de espessura e com 99,98% de pureza nominal. O cristal foi polido mecanicamente e depois eletroliticamente para retirar os defeitos introduzidos pelo polimento. O suporte da amostra era de Mo e permitia o alinhamento preciso do cristal para que a normal à sua superfície fosse paralela ao eixo de rotação axial do manipulador de amostras. A limpeza da superfície *in-situ* foi feita por ciclos alternados de bombardeamento com íons de argônio (1,5 kV) e por uma hora de aquecimento através de bombardeamento de elétrons (tipicamente 1KV, 30 mA, 5 minutos). O processo de aquecimento teve como objetivo ordenar a superfície do cristal de Pd(111), onde este foi realizado lentamente, para evitar a dessorção de gases do porta-amostra, prejudicando o UHV dentro da câmara de análise, necessário para a realização do experimento. A cada etapa das medidas a limpeza da superfície foi verificada por XPS. Após o resfriamento do cristal de Pd(111) por 30 minutos, verificamos a recristalização da superfície do cristal de Pd(111) com LEED, aonde observamos uma estrutura tipo p(1x1), indicando que a superfície estava ordenada. A determinação da temperatura foi feita através de um pirômetro óptico, com o qual era possível medir temperaturas de 300 °C até 1300 °C. A deposição dos filmes finos de óxido de cromo foi feita através da evaporação de átomos de Cr em um ambiente de gás oxigênio ($1,0 \times 10^{-6}$ mBar) com o substrato aquecido à temperatura de aproximadamente 350 °C, com uma célula tipo Knudsen, a qual foi extensivamente degasada antes de ser utilizada. A evaporação de Cr foi feito bombardeando-se com um feixe de elétrons energéticos o cadinho de alumina suportado por um cadinho de molibdênio. A taxa de evaporação era controlada pela corrente de íons emitida pelo material, que estávamos evaporando. Este tipo de célula é indicado quando necessitamos de um controle preciso da taxa de evaporação. As células de evaporação foram posicionadas de tal maneira que fosse possível analisar continuamente por XPS a superfície da amostra durante o crescimento do filme. Para calibrar o fluxo da célula, foi crescido um filme espesso, depois realizamos medidas de XPD[10] para realizar as análises de ARXPS. À partir da atenuação dos fotoelétrons pelo filme de óxido ou metal, provenientes do substrato, foi possível determinar aproximadamente a espessura do filme depositado, conseqüentemente o fluxo para aquelas condições de evaporação e assim

calibrar os tempos de evaporação para os filmes ultra finos. A pressão na câmara durante a deposição foi sempre menor que $1,5 \times 10^{-9}$ mbar.

Após cada evaporação o LEED mostrava que o filme tinha muitos defeitos que eram minimizados por tratamento térmico da amostra (*tipicamente usava-se $T = 650$ °C*). A tabela 1[11-13] mostra as pressões de vapor dos metais depositados. Fica claro que nenhum dos metais ou mesmo o óxido evaporaram durante os tratamentos térmicos efetuados. A temperatura de evaporação do óxido de cromo em uma pressão de 10^{-8} mbar é da ordem de 2100 °C.

Elemento	T. Evaporação (°C)	Pressão Vapor (mbar)
Cr	837,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Pd	842,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Cr _x O _y	2100,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Tabela 3.1: Pressão de vapor do Cr, Cr_xO_y e Pd [11-13].

3.3 - Composição por XPS

A equação de quantificação é obtida através de uma relação de comparação das intensidades (número de fotoelétrons por unidade de tempo, por unidade de área) dos foto picos dos elementos constituintes do filme. Para o nosso caso em particular, vimos que o analisador tem uma abertura estreita para entrada dos fotoelétrons, e foi operado com energia de passagem constante (CAE). Tivemos uma taxa de iluminação uniforme em ambas análises para o “Cr” e “O”, e supondo que os filmes eram homogêneos, dentro destas considerações, podemos escrever a intensidade de um fotopico através da equação [14]:

$$I_{\alpha} = \sigma_{\alpha}^j(h\nu)L_{\alpha}(\gamma)N_{\alpha}\lambda_{\alpha}T(E_{\alpha})$$

α sendo Cr ou O, $\sigma_{\alpha}^j(h\nu)$ é a seção de choque de foto-ionização de um orbital j, $L_{\alpha}(\gamma)$ é a eficiência angular (ou assimetria angular) que depende do ângulo γ , formado entre a direção do fóton incidente e a normal do analisador, N_{α} é a densidade atômica, λ_{α} é o livre caminho médio dos elétrons e $T(E_{\alpha})$ representa a transmissão do analisador, neste caso proporcional a $1/E_{\alpha}$.

Levando em conta o modo de operação do analisador, o mesmo em todas as condições de análise, e tomando $\lambda \cong E_\alpha^{1/2}$ temos:

$$N'_\alpha \alpha \frac{I_\alpha E_\alpha^{1/2}}{\sigma_\alpha^j(h\nu)}$$

onde N'_α é a densidade atômica proporcional. A expressão para a concentração é então:

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} \frac{\left(\frac{I_x E_x^{1/2}}{\sigma_x^j(h\nu)} \right)}{\sum_i^n \left(\frac{I_i E_i^{1/2}}{\sigma_i^j(h\nu)} \right)}$$

x é o índice do elemento à ter sua concentração determinada, e n é o índice do números de elementos no filme fino (aqui usamos $n=2$).

A intensidade de um fotopico é dada por toda a distribuição representada pela forma de linha, ou seja, é a área sob a curva, obviamente com a eliminação das contribuições secundárias como, background [23], satélites de raio-X, plasmons, etc. A forma de linha, contudo, é alargada pelas contribuições referentes a fonte de excitação e ao instrumento, gerando consequentemente uma área maior. Como o interesse aqui é para fins de comparação e como o modo de operação usado no instrumento é CAE (Constant Analyser Energy), não há necessidade de separar as contribuições (deconvoluir as funções responsáveis pela forma de linha) que aparecerá em igual magnitude para ambos picos dos elementos dos filmes finos. As concentrações foram calculadas usando os valores tabelados de $\sigma(h\nu)$ [15] determinados por Scofield [16], o livre caminho médio $\lambda_\alpha(E_\alpha)$ é aproximadamente proporcional a $E_\alpha^{1/2}$.

3.4 - Medidas de XPD

Nos estudos de XPD [17,18,19] angular, foram utilizados fótons de 1486,6 eV (radiação Al k_α), 1253,6 eV (radiação Mg k_α) e luz linearmente polarizada da linha SGM do LNLS. Como o filme de óxido de cromo e a face (111) do paládio têm simetria tipo C3 os dados de XPD só precisaram ser medidos variando o ângulo azimutal (ϕ) de 0 a 120° em passos de 3° para que todas as estruturas fossem observadas. O ângulo polar (θ), definido pelo eixo do analisador e normal à superfície da amostra, foi variado de 5° em 5° de 10 a 70° para alguns casos e para outros casos variamos o ângulo polar em passos de 3° de 10 a

72°. A região central do padrão de difração representa o ângulo normal à superfície, e as bordas regiões com ângulos rasantes a superfície. Para propósitos de visualização, os dados foram então simetrizados por uma reflexão tipo C₃. Na comparação dos cálculos com os dados, foram usados somente os dados realmente medidos. Para compararmos os dados experimentais com os fornecidos pela teoria utilizada pelo “software” MSCD, foi necessário realizar os ajustes do início do ângulo azimutal “ ϕ ” da medida experimental e da teoria. Para analisar os dados, foram simulados vários modelos com o código MSCD [17], comparando valores experimentais com valores teóricos da quantidade denominada χ , que é definida como:

$$\chi = \frac{I(E, \theta, \phi) - I_o(E, \theta, \phi)}{I_o(k, \theta, \phi)}$$

Onde $I(k, \theta, \phi)$ representa a área da componente de interesse do pico do fotoelétron de um elemento como função dos ângulos θ , ϕ e da energia cinética E (constante, no nosso caso), e $I_o(k, \theta, \phi)$ é uma média sobre todos os ângulos ϕ para um dado ângulo θ , isto é, denota o background no experimento. A medida da qualidade do sinal de difração, mostrada nos padrões de difração obtido experimentalmente, foi obtida através da razão da diferença entre o máximo e o mínimo pelo valor máximo do sinal.

O grau de concordância entre a teoria e o experimento foi quantificado através de um fator de qualidade definido como R_a :

$$R_a = \sum \frac{(\chi_t^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_t^i)^2 + (\chi_e^i)^2}$$

Onde χ_t^i e χ_e^i são, respectivamente, os valores de χ derivados da teoria e do experimento.

O fator de qualidade R_a pela sua própria definição é muito mais sensível à posição dos picos do que à intensidade dos mesmos. Quanto mais “errado” for o modelo mais distante de zero será o R_a . Contudo a estrutura correta não necessariamente produzirá valores próximos de zero se não forem encontrados os parâmetros estruturais corretos, sendo geralmente necessário realizar otimizações dos parâmetros estruturais.

Para os modelos com estruturas atômicas distintas que apresentaram fatores de qualidade R_a praticamente idênticos ou padrões de difração de difícil distinção visual, foi

analisado o valor do R_a em função do ângulo polar “ θ ”. Para decidir qual o melhor modelo, tomou-se aquele com maior quantidade de pontos com baixos valores de R_a em função de “ θ ”.

Foi feito uma medida da incerteza da qualidade associada ao valor numérico do R_a . A incerteza pode ser estimada usando a seguinte equação:

$$Var(R_{\min}) = R_{\min} \sqrt{2/N}$$

Onde R_{\min} é o fator R_a mínimo e N é o numero de curvas experimentais polares. Esse procedimento foi introduzido por Pendry[20] para análises quantitativa de LEED, e adotada para XPD[21]. Um estudo das incertezas associadas neste contexto também foi feito por Van Hove e colaboradores [4].

Para a otimização estrutural dos modelos propostos, i.e. distâncias interplanares e laterais, foi utilizado um programa baseado num algoritmo genético [22]. Algoritmos Genéticos (GA) são uma classe de algoritmos que utilizam técnicas inspiradas pela biologia evolucionária, tais como, elitismo, seleção, mutação e recombinação. GA é muito útil quando aplicado para a otimização de problemas que requerem uma extensiva procura em um espaço de parâmetros que apresentam vários mínimos locais e também em casos que apresentam muitos parâmetros a serem procurados, que é o caso de óxidos.

Em nossas análises usamos em alguns casos tipicamente clusters com raios de 10 Å e profundidade maior de 12 Å, com aproximadamente 220 átomos (mais que 5 camadas). Nós permitimos no programa até 8 espalhamentos e usamos a quarta ordem na expansão de Rehr-Albers [17].

3.5 - Medidas de XPS, XAS e XPD na linha SGM do LNLS

Para realizarmos os experimentos de XPS e XPD utilizando fótons com energia de 700 eV usamos a linha SGM (Spherical Grating Monochromator). Normalmente essa linha de luz é dedicada para espectroscopia de nível de caroço de elementos leves, metais de transição e terras raras.

Para realizar os experimentos de medida de XPS ou XPD foi usado a grade de 746 sulcos/mm, aonde esta forneceu-nos fótons de 700 eV com um fluxo 10 vezes mais intenso

que a grade de 1492 sulcos/mm. O tamanho do feixe de luz sobre a amostra é 0,5x0,5 mm. Dependendo da energia que estamos trabalhando a resolução $E/\Delta E$ é da ordem de 1000.

A figura 3.3 apresenta os principais componentes ópticos da linha de luz SGM. O feixe de luz síncrotron é colimado no plano horizontal e vertical por dois espelhos esféricos que fazem a focalização horizontal e vertical do feixe. A luz passa através da fenda de entrada e ilumina as grades de difração. A energia é então selecionada por uma fenda de saída e re-focalizada sobre a amostra por um outro espelho do tipo toroidal.

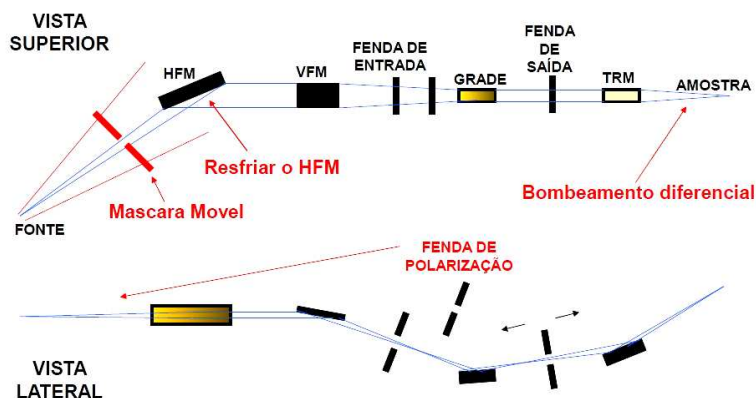


Figura 3.2: Principais componentes ópticos da linha SGM [9].

3.6 – Referências:

- [1] Modern Techniques of Surface Science – D. P. Woodruff, T. A. Delchar, Second Edition, Cambridge Solid State Science Series.
- [2] Concepts in Surface Physics, M. –C. Desjonquères D. Spanjaard, Second Edition, Springer, Berlin.
- [3] Low Energy Electron Diffraction, LEED, The Theory and its Application to Determination of Surface Structure, J. B. Pendry – (1974) – Academics Press London and New York.
- [4] M.V. Hove, W. Moritz, H. Over, P. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, G. Somorjai, Surf. Sci. Rep. **19** (1993) 191-229.
- [5] C. Westphal, Surface Science Reports **50** (2003) 1-106.
- [6] J. K. Cashin et al., Rev. Sci. Instr. **42** 1670 (1971).

-
- [7] J. Schweppe, R.D. Deslattes, T. Mooney, C.J. Powell, *Jornal of Electron Spectroscopy and Phenomena* **67** (1994) 463-478.
 - [8] The Soft X-Ray Spectroscopy Beam Line at the LNLS: Technical Description and Commissioning Results, M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M.C. Rocha, and H. Tolentino, LNLS.
 - [9] A. Rubens B. de Castro, Guilherme B. Fraguas, J. Geraldo Pacheco, Paulo T. Fonseca, Rogério N. Suave, J. Cristiano V. da Silva, Edson G.L. da Silva, Manuel E.H. Gouveia Jr. E A.B. de Carvalho. Comissioning of the SGM beamline. *Comunicação Técnica LNLS* 06/1997.
 - [10] E. A. Soares, A. De Siervo, R. Landers, G.G. Kleiman, *Surf. Sci.* **497** (2002) 205.
 - [11] G. Broden, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1972.
 - [12] T. Gustafsson, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, 1973.
 - [13] *Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques*, Fred Rosebury, Massachusetts Institute of Technology.
 - [14] BRIGGS, D., SEAH, M. P., *Practical Surface Analysis*. John Wiley & Sons, 1983, pp 186.
 - [15] HÜFNER, S., *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, 1996, 2ed, cap 4.
 - [16] SCOFIELD, J. H., *J. Electron Spectrosc.* **9**, 117(1980).
 - [17] http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html
 - [18] A. de Siervo, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP (2002).
 - [19] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
 - [20] J. Pendry, *P. Phys. C: Solid State Phys.* **13** (1980) 937.
 - [21] F. Bondino, G. Comelli, A. Baraldi, R. Rosei, S. Lizzit, A. Goldoni, R. Larciprete, G. Paolucci, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 075402.
 - [22] M. L. Viana, R. Diez Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, V. E. de Carvalho, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 446002.
 - [23] D. A. Shirley, ed., *Electron Spectroscopy*, (North Holland, Amsterdam, 1972).

Capítulo 4

Resultados

Caracterização estrutural da superfície de filmes ultrafinos de óxidos de cromo sobre Pd(111)

4.1 - Resultados de LEED, ARXPS e XPS.

Introdução:

Óxido de cromo crescido ordenadamente sobre monocristais metálicos tem sido objeto de vários trabalhos na literatura, principalmente sobre a sua estrutura eletrônica determinada por XPS e UPS. A estrutura geométrica dos átomos tem recebido bem menos atenção. Uma procura detalhada da literatura, revela quatro estudos, Cu(100)[1], Cu(110)[2], Cu(111)[3] e Pt(111)[4], usando apenas LEED e XPS. Na maioria destes trabalhos não se chegou a uma determinação detalhada da estrutura cristalográfica. Um trabalho mais detalhado foi apresentado por Priyantha e colaboradores [5], aonde dependendo da cobertura, pressão do gás “O₂” e da temperatura de aquecimento do substrato de Ag(111), descreveram a formação de duas fases de óxido de cromo, uma p(2x2) e outra $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ou até mesmo a coexistência das duas fases. Aparentemente, eles observaram que deveria ocorrer a formação de uma fase p(2x2) quando a cobertura não excedesse 3 ML e a formação da reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ para coberturas maiores que 4 ML. Utilizando XPD mostraram que a reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ vista por LEED estaria associada ao óxido α -Cr₂O₃(0001), porém, não obtiveram uma determinação conclusiva para a reconstrução p(2x2) que inicialmente[4] havia sido associado ao Cr₃O₄(111).

Apesar do estudo do sistema Cr_xO_y sobre Ag(111) realizar pela primeira vez a caracterização da estrutura geométrica de filmes de óxido de cromo suportado, ainda não é um trabalho completo, pois algumas questões ainda deveriam ser estudadas:

- a) Crescimento de filmes de óxido em diferentes orientações;
- b) Tipos de empacotamentos;
- c) Se houve ou não expansão no parâmetro de rede paralelo à superfície;
- d) Se houve ou não expansão/contração entre os planos atômicos no filme de óxido;
- e) Tipos de terminação possíveis da última camada atômica do filme;
- f) Se houve ou não corrugação na superfície do filme de óxido;

4.1a - Crescimento de filme ultrafino de óxido de cromo (3,5 Å)

Para compreendermos mais detalhadamente a estrutura cristalográfica e as propriedades eletrônicas dos filmes finos de óxido de cromo, iniciamos com os primeiros testes de deposição sobre monocristais metálicos de paládio. Os experimentos foram realizados in-situ em condições de ultra-alto-vácuo (UHV) com pressão base de 2.0×10^{-10} mBar.

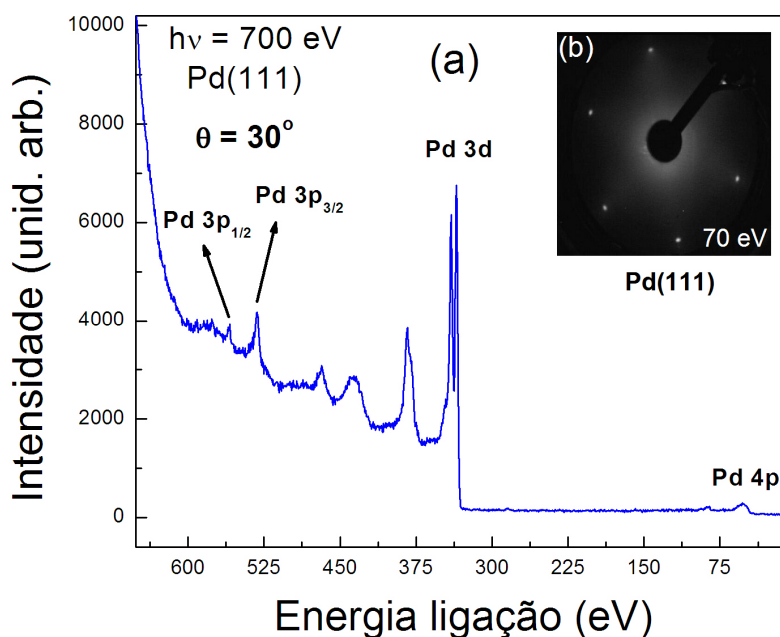


Figura 4.1 : (a) Espectro de XPS do cristal de Pd(111) limpo e ordenado, excitado com radiação síncrotron, com fótons de 700 eV de energia. (b) Padrão LEED do cristal de Pd (111), depois de aquecido a aproximadamente 900 °C.

Após a limpeza (figura 4.1a) e reconstrução da superfície do Pd(111) (figura 4.1b), iniciamos o crescimento do filme de óxido de cromo (Cr_xO_y). Os filmes de óxido de cromo foram obtidos através da oxidação de átomos de cromo por gás oxigênio “O₂”, como descrito no capítulo 3.

Para evaporarmos os átomos de Cr foi utilizado uma evaporadora tipo MBE (Molecular Beam-Epitaxy), com o material a ser evaporado inserido em um cadinho de alumina. A evaporadora tinha sua taxa de evaporação monitorada através da corrente de íons emitida. Os parâmetros de deposição/formação dos filmes de óxido de cromo, isto é, pressão de gás “O₂” dentro da câmara, temperatura do cristal e espessura dos filmes, foram determinados com base no procedimento descrito por Priyantha e colaboradores [5], o qual foi adaptado para as condições da evaporadora Omicron[6] montada no sistema de análises utilizado neste trabalho.

Tipicamente, o procedimento adotado para a deposição de filme finos de óxido de cromo reconstruídos na fase tipo p(2x2), foi evaporar o Cr metálico por 5 minutos em uma atmosfera de O₂ a $2,0 \times 10^{-6}$ mBar com o substrato aquecido a uma temperatura de aproximadamente 350 °C. A atmosfera de “O₂” e temperatura foram mantidas por 5 minutos após a deposição do filme, quando foram restabelecidas as condições de UHV com a amostra a 350 °C por 2 minutos adicionais para ordenar a superfície. Dependendo da amostra realizava-se o ordenamento da superfície com tratamento térmico (*valor típico de 650 °C*).

No processo de deposição dos filmes de óxido de cromo, precisávamos obter uma taxa de evaporação de átomos de Cr que fosse compatível com a taxa de formação de óxido sobre a superfície do substrato. Para isso, foram realizados vários testes de deposição de filmes de óxido de cromo, onde basicamente foi variado a pressão do gás “O₂” dentro da câmara de análise e a temperatura do substrato.

Para determinarmos a quantidade de material depositado sobre o cristal de Pd(111), ou seja, a espessura do filme, foi verificado como ocorre a atenuação angular dos fotoelétrons do Pd 3d_{5/2} ao passar através do filme de óxido, utilizando a técnica ARXPS (Angular Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy).

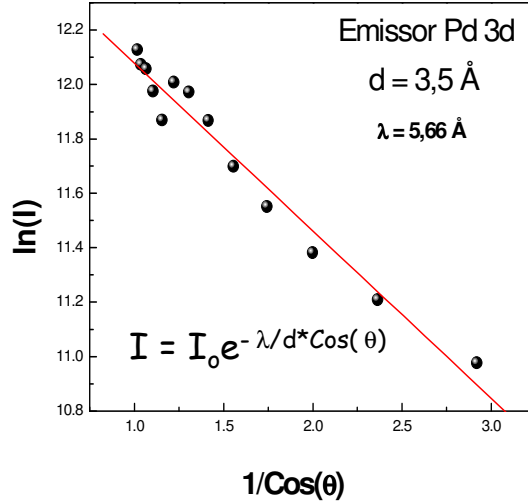


Figura 4.2 : Curva de crescimento do óxido de cromo sobre Pd(111), onde tomamos o valor médio da área da curva de XPS para fotoelétrons do Pd 3d_{5/2}, passando através do filme de óxido de cromo. A taxa de evaporação de Cr foi determinada em aproximadamente 0,7 Å/min.

A equação que descreve a atenuação dos fotoelétrons do Pd 3d_{5/2} pelo filme de óxido é escrita como:

$$I_{Pd} = I_o e^{\frac{-\lambda}{d \cos(\theta)}}$$

onde I_{Pd} é a área sobre o pico de XPS para o Pd 3d_{5/2}, I_o é a intensidade do Pd 3d_{5/2} para um cristal de Pd limpo, λ_{Pd} é o livre caminho médio em Angstrom para o Pd 3d_{5/2}, θ é o ângulo entre a normal da superfície do cristal e o eixo do analisador de elétrons e d é a espessura percorrida pelos elétrons. Para o cálculo do livre caminho médio [7], consideramos que o Pd 3d_{5/2} possuía energia cinética igual a 365 eV, uma vez que a energia dos fótons foi de 700 eV.

A espessura foi determinada tomando-se o coeficiente angular da reta representada por $\ln(I)$ versus $1/\cos\theta$. Onde “I” representa a média das intensidades de XPS dos fotoelétrons do Pd 3d_{5/2} dos ângulos azimutais, para cada ângulo polar (θ) medido.

Pelo gráfico da figura 4.2, determinamos que a espessura do filme fino foi em torno de 3,5 Å. Como conhecemos exatamente o tempo de deposição (5 minutos) do filme de

óxido de cromo, podemos quantificar em 0,7 Å/min a taxa de formação do filme sobre o cristal de Pd(111). A curva no qual foi realizada a determinação da espessura do óxido mostrada na figura 4.2, apenas indica, de forma qualitativa, ou seja, nos informa que para um dado tempo de deposição obtém-se um filme com aproximada espessura.

Existe um trabalho reportado na literatura que sugere que o crescimento deste óxido é do tipo misto camada sobre camada (Frank Van der Merwe) e com a formação de ilhas após uma dada espessura depositada [8]. Um segundo trabalho descreve que dependendo da temperatura do substrato, o óxido de cromo pode crescer na forma de ilhas 2D ou 3D [9]. Com base na referência [9], tendemos a dizer que no nosso caso, após o tratamento térmico do filme, obtemos a formação de ilhas tipo 3D.

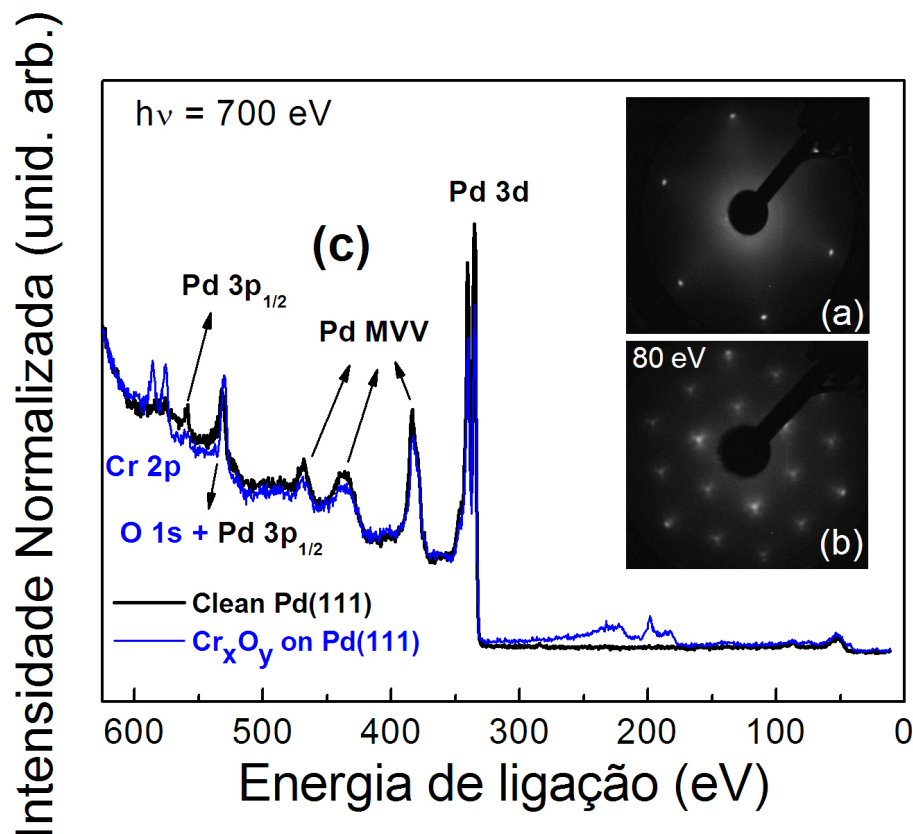


Figura 4.3 - (a) Padrão de difração do Pd(111) limpo, (b) Padrão de difração do sistema Cr_xO_y sobre Pd(111), (c) Curva de XPS do sistema Pd(111) limpo e óxido de cromo sobre Pd(111) excitado com radiação síncrotron, com fótons de 700 eV de energia.

A figura 4.3c também apresenta o espectro de XPS típico obtido para o cristal de Pd(111) limpo e para o filme fino de óxido de cromo depositado sobre o cristal de Pd(111).

A figura 4.4 apresenta o espectro de XPS obtido em alta resolução para a superfície de um filme muito fino de óxido de cromo sobre o Pd(111), com espessura aproximadamente igual a 3,5 ML. Foi verificado através do espectro de XPS, que a razão da composição obtida através dos respectivos picos de XPS do Cr 2p_{3/2}/O 1s, após o crescimento foi igual a 1,1±0,1 e isto sugere que a fase obtida neste crescimento de óxido tem uma composição tipo CrO, com padrão LEED tipo p(2x2). Para calcular essa razão entre as intensidades do Cr 2p_{3/2}/O 1s, foi considerado nos ajustes um “background tipo Shirley”. No ajuste dos dados experimentais, usamos uma forma de linha que inclui a assimetria dos picos representada através da aproximação de Doniach-Sunjjic [10]. Todos os picos foram convoluídos com uma função gaussiana que leva em conta o alargamento devido à resolução do analisador. Após “fitarmos”^{*} os dados tomamos as respectivas áreas abaixo do pico de XPS. A energia de ligação obtida para o Cr 2p_{3/2} (576,1±0,1) eV também sugere que a fase formada foi a de um óxido com estequiometria tipo CrO[1,2,11].

Entretanto, alguns trabalhos reportados na literatura [4], sugerem que o óxido obtido seria um óxido de cromo com a estequiometria do tipo Cr₃O₄. Todavia, os dados medidos através de XPS, i.e., energia de ligação e concentração vão de encontro ao esperado pelo padrão LEED, pois se tivéssemos esta fase, não deveríamos ter medido a energia de ligação para o Cr 2p_{3/2} igual a (576,1±0,1) eV e sim 575,8 eV

Frequentemente, a formação de pontos extras em torno do ponto principal no padrão LEED está ligada à diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do material depositado sobre a superfície.

^{*} Denominamos “fitar” o ajuste da curva usando o método dos mínimos quadrados e funções que levam em conta os fenômenos físicos envolvidos.

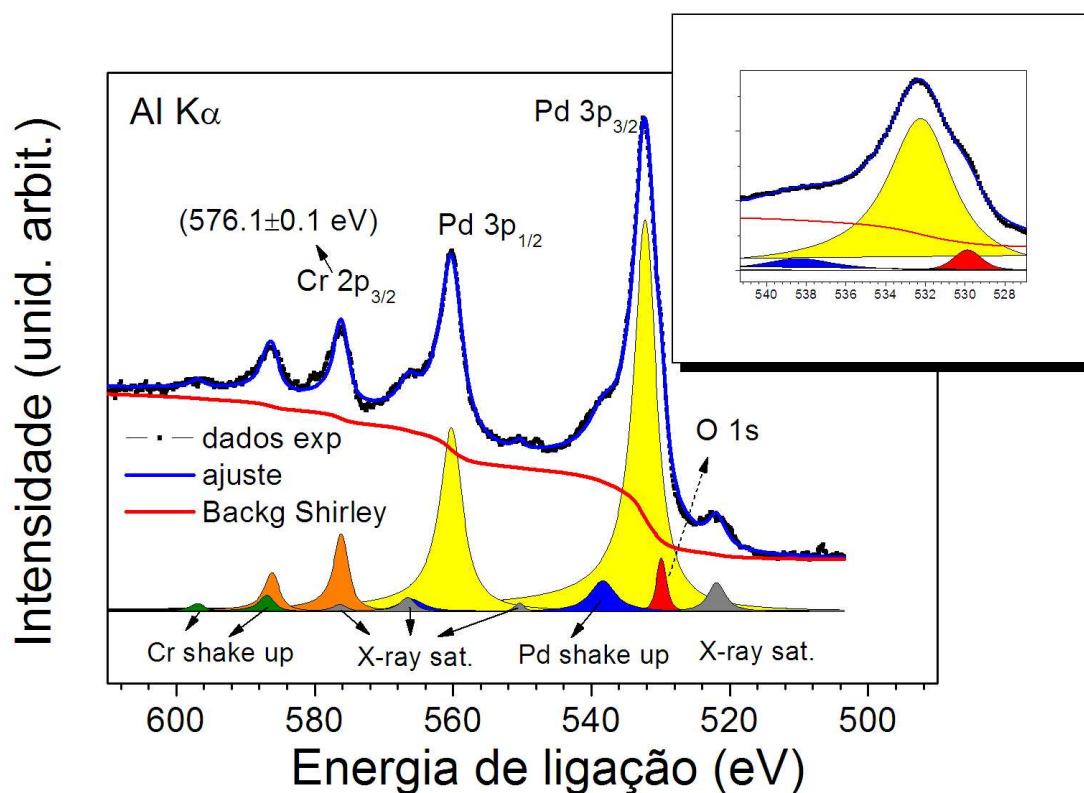


Figura 4.4 : Espectros de XPS medido em alta resolução do Cr 2p, Pd 3d e O 1s depois do aquecimento a 350 °C, coletados com fótons de uma fonte de raios-X convencional de Al K α . A figura inserida chama atenção para a contribuição do sinal do O 1s abaixo do pico do Pd 3p_{3/2}.

A discrepância no parâmetro de rede do filme de óxido de cromo em relação ao parâmetro de rede do substrato, explicaria a formação do padrão de Moiré observado na figura 4.5.

Não observamos em nossos dados a coexistência das fases p(2x2) e ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° como foi reportado para o sistema Cr₂O₃ ou Cr₃O₄ sobre Ag(111)[5]. Também foi reportado a coexistência das duas reconstruções para o sistema Cr_xO_y sobre Pt(111)[4]. Waddill[5] e colaboradores também concluíram através de simulação de XPD, que a fase p(2x2) possivelmente não seria do óxido de cromo tipo Cr₃O₄.

Ainda neste sistema foi possível refrigerar o porta amostras com nitrogênio líquido a uma temperatura em torno de 120 K. Devido à diminuição no grau de agitação dos átomos que compõem a superfície, o padrão LEED (figura 4.5c) obtido após o resfriamento, apresentou-se menos difuso que o obtido a temperatura ambiente (figura 4.5c).

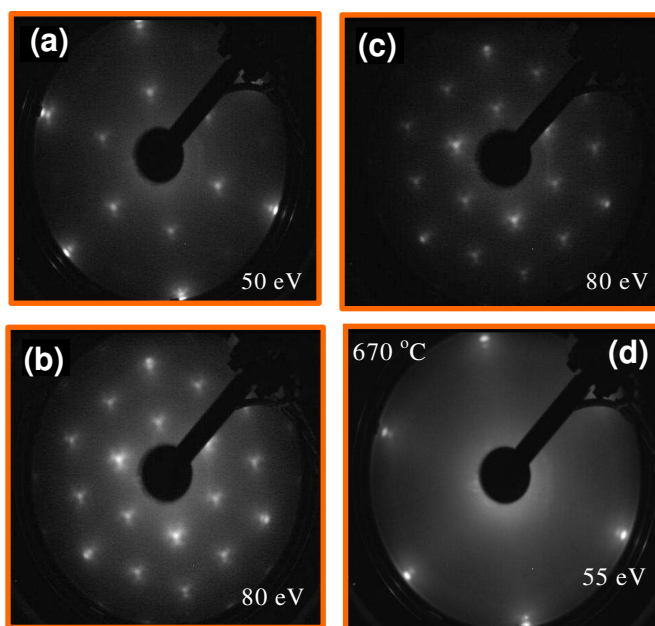


Figura 4.5 : (a) Padrão LEED obtido com 50 eV para CrO sobre Pd(111), estrutura tipo Moiré p(2x2) para o filme evaporado com pontos duplos para o substrato. (b) Padrão LEED obtido com 80 eV a temperatura ambiente. (c) Padrão LEED obtido a 80 eV com o filme a 120 K. (d) Padrão LEED do filme de óxido de cromo muito fino aquecido a 670 °C por 5 minutos. A estrutura tipo p(2x2) desapareceu, ficando somente os pontos duplos próximos aos pontos do substrato.

Após aquecimento à 670 °C por um tempo igual a 5 minutos, observamos o desaparecimento da fase p(2x2), formando-se uma estrutura tipo (1x1), com pontos duplos no padrão LEED, conforme ilustrado na figura 4.5(d). Os pontos duplos sugerem a formação de uma estrutura com parâmetro de rede maior que o do substrato.

Baseados nas informações dos padrões LEED, e em informações prévias da literatura, podemos imaginar três situações que seriam compatíveis com a reconstrução p(2x2):

- 1) Camadas atômicas de Cr_2O_3 na reconstrução p(2x2).
- 2) Camadas atômicas de Cr_3O_4 na reconstrução p(2x2).
- 3) Camadas atômicas de CrO na reconstrução p(2x2).

Portanto apesar de nossas análises de XPS indicarem a formação de CrO[11], no estudo da estrutura atômica (XPD[12]) serão consideradas todas estas possibilidades.

4.1b - Crescimento de filme grosso de óxido de cromo (11,8 Å)

Com o intuito de obter a reconstrução $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ do óxido, foi crescido um filme mais espesso, utilizando os mesmos parâmetros do filme anterior, mas continuando a deposição por 15 minutos (figura 4.6), obtendo-se um filme com espessura em torno de 11,8 Å.

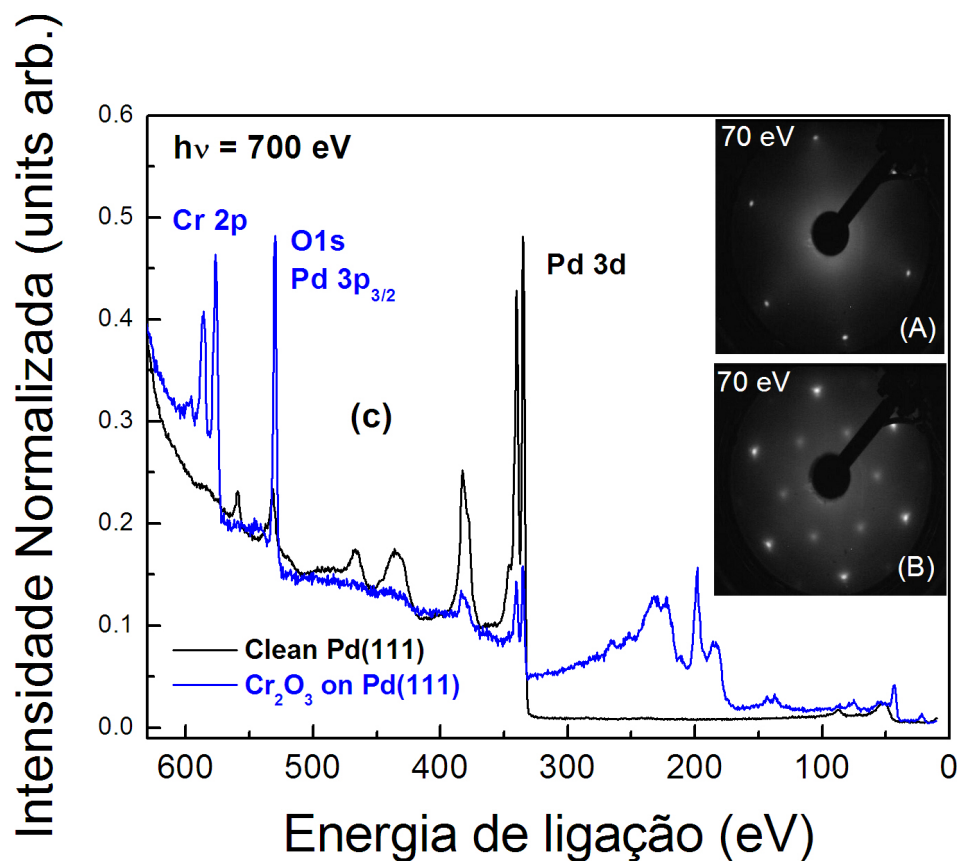


Figura 4.6 - (a) Padrão de difração do Pd(111) limpo, (b) Padrão de difração do sistema Cr₂O₃ sobre Pd(111), (c) Curva de XPS do sistema Pd(111) limpo e óxido de cromo sobre Pd(111) excitado com radiação síncrotron com fótons de 700 eV de energia.

A energia de ligação igual a $(576,9 \pm 0,1)$ eV (figura 4.7 b) obtida para o Cr 2p_{3/2} nos espectros de XPS medidos em alta resolução, a reconstrução $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ vista no padrão LEED (figura 4.8) e informações prévias da literatura[1,2,3,13], sugerem a formação do óxido com estequiometria tipo Cr₂O₃. Para as energias de ligação iguais a

(597,6 e 588,2) eV observa-se duas estruturas de satélite de shake-up. O spin órbita medido foi igual a 9,5 eV[14], e isso também corrobora para a formação do $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. As respectivas larguras (FWHM) para o Cr $2p_{3/2}$ e Cr $2p_{1/2}$ foram iguais a 3,2 eV e 4,0 eV (figura 4.9). Os dois picos de XPS não são muito largos, como foi obtido para um cristal de Cr_2O_3 por Aronniemi e colaboradores [13], aonde eles reportaram larguras (FWHM) em torno de 3,1 eV e 3,9 eV.

A figura 4.7d mostra o espectro de XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) medido para as bordas K do Cr em um filme grosso de óxido $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. O espectro de XAS apresenta uma estrutura dupla constituído por duas bordas LIII e LII. Os dois picos principais estão centrados ao redor de 578,4 eV para a borda LIII e 586,8 eV para a borda LII. Suas larguras (FWHM) são iguais a 3,0 eV e 3,5 eV e a razão entre as intensidades das bordas é igual a 1,6.[13]. Observamos o aparecimento de um ‘ombro’ na borda LIII em 577,1 eV. Não foi observada nenhuma formação de estrutura entre as duas bordas. Na borda LII dois ‘ombros’ foram observados em 586,9 eV e 587,4 eV. Nossos dados são comparáveis com o espectro de absorção XAS medido para um “bulk” de Cr_2O_3 [13]. Para o “bulk” de Cr_2O_3 , as posições centrais dos picos LIII e LII são 578,3 e 586,9 eV. As larguras (FWHM) são iguais a 2,9 e 3,6 eV e a razão entre as intensidades é igual a 1,4. Na borda LIII aparece um pico em 577,1 eV sobre o lado de mais alta energia. Na borda LII dois picos foram resolvidos em 586,3 e 587,5 eV, o qual concorda com outros estudos XAS [13].

Também não observamos deslocamentos químicos apreciáveis para os fotoelétrons do Pd $3d_{5/2}$ e Cr $2p_{3/2}$ antes e após o aquecimento (figura 4.11b), sugerindo que não houve grande interação química entre o filme de óxido de cromo e o substrato de Pd, o que é ideal, pois deseja-se uma superfície que não interaja quimicamente com materiais depositados sobre ela, como por exemplo, superfícies com propriedades de suporte para partículas catalisadoras [8,15]. Para facilitar a visualização das componentes que formam os picos de XPS na figura 4.7(a), foi realizado um deslocamento vertical do espectro medido em relação as componentes da decomposição “fitting”.

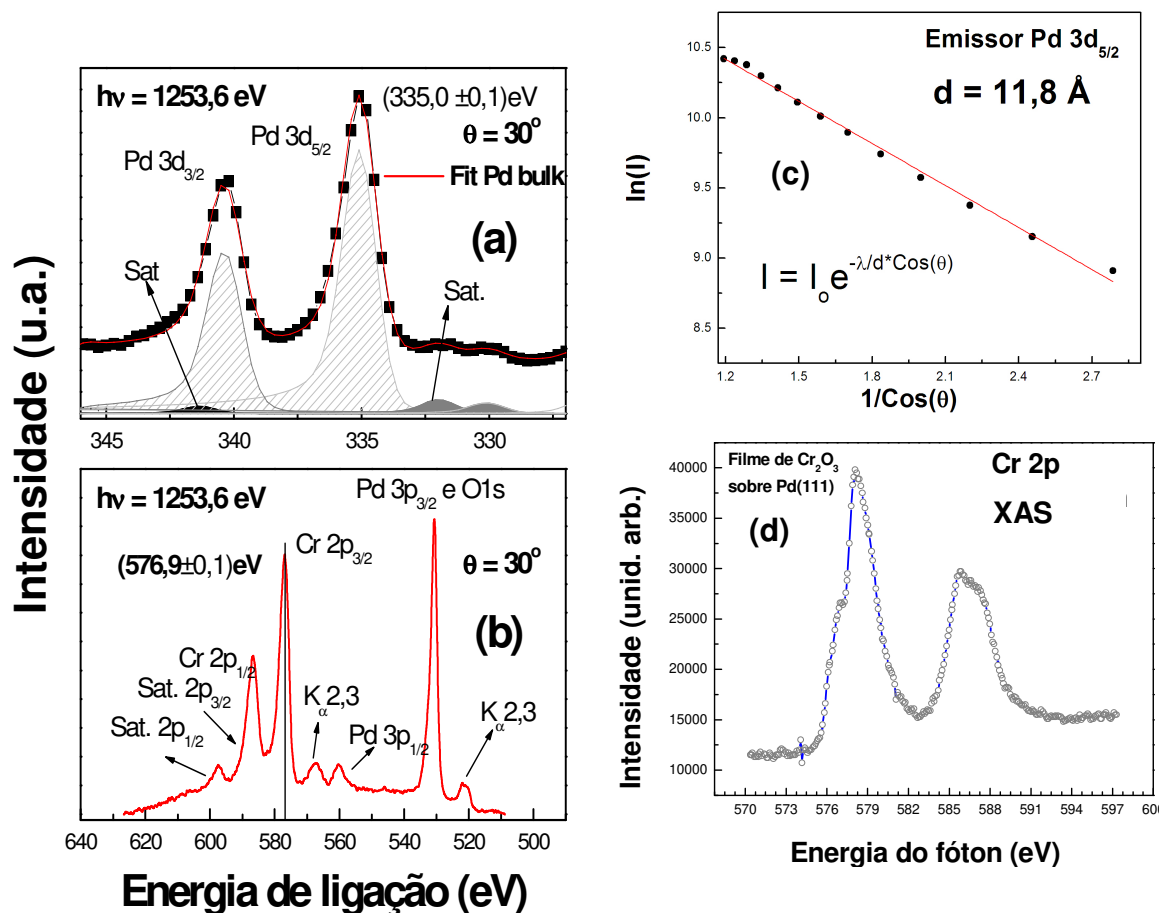


Figura 4.7 – Espectro de XPS obtido do filme grosso de óxido de cromo após a evaporação, utilizando fótons de energia igual a 1253,6 eV de uma fonte de excitação com ânodo de Mg K_α. Superior: **(a)** Pd 3d_{5/2} (335,0±0,1) eV. Inferior: **(b)** Cr2p_{3/2} (576,9±0,1)eV e O 1s (531,0±0,1)eV. A posição em energia do pico do Pd 3p_{3/2} coincide com a do pico do O1s. **(c)** Curva de crescimento do óxido de cromo sobre Pd(111), onde tomamos o valor médio da área da curva de XPS para foto-elétrons 3d do Pd, passando através do filme de óxido de cromo. A taxa de evaporação foi determinada em aproximadamente 0,79 Å/min. **(d)** XAS das bordas L_{III} e L_{II} do Cr de filme fino de óxido de cromo suportado por um cristal de Pd(111).

O padrão LEED apresentado na figura 4.8 (a,b), obtido com elétrons de baixa energia cinética, sensível à superfície, apresentou um bom padrão de qualidade. Este padrão LEED foi obtido também com a amostra refrigerada com nitrogênio líquido. Os pontos devidos ao substrato são bastante intensos, quando comparamos com as intensidade dos pontos que são provenientes do óxido. Isso provavelmente é um forte indício de que existem regiões descobertas do cristal de Pd(111), indicando uma possível formação de

ilhas de óxido sobre a superfície do cristal de paládio.

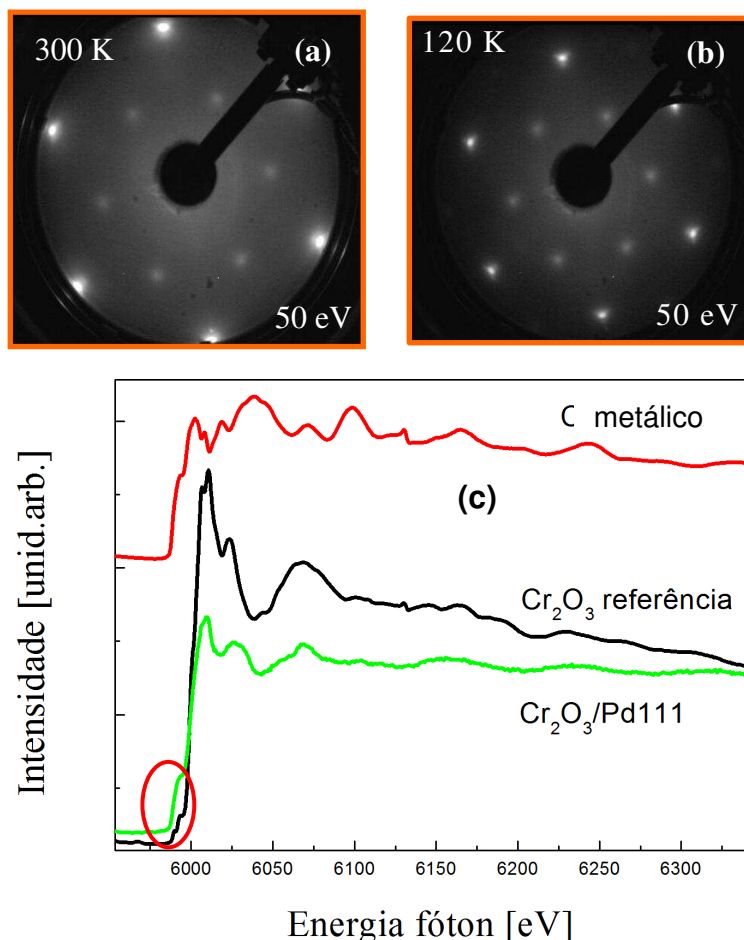


Figura 4.8 : Padrão LEED para a fase Cr_2O_3 crescida sobre o Pd(111). (a) Temperatura ambiente. (b) refrigerada com nitrogênio líquido. (c) Absorção da borda K do Cr realizada para Cr metálico, pó de Cr_2O_3 e filme fino de Cr_2O_3 depositado sobre a superfície do cristal de Pd(111). A pré borda ilustra a diferença entre o óxido e o metal.

Para calcularmos a relação das intensidades dos fotoelétrons do Cr $2p_{3/2}$ e O $1s$, utilizou-se as áreas dos espectros de XPS apresentado na figura 4.9. Seguindo o mesmo procedimento utilizado para o filme fino de óxido, obtivemos para este filme uma razão das áreas igual a $(0,68 \pm 0,01)$, a qual é muito próxima do valor esperado (0,67) para um óxido com estequiometria tipo Cr_2O_3 . Uma medida adicional da absorção de raios-X na borda K do Cr, realizada na linha XAFS 2, também sugere a formação do Cr_2O_3 , como apresentado na figura 4.8c.

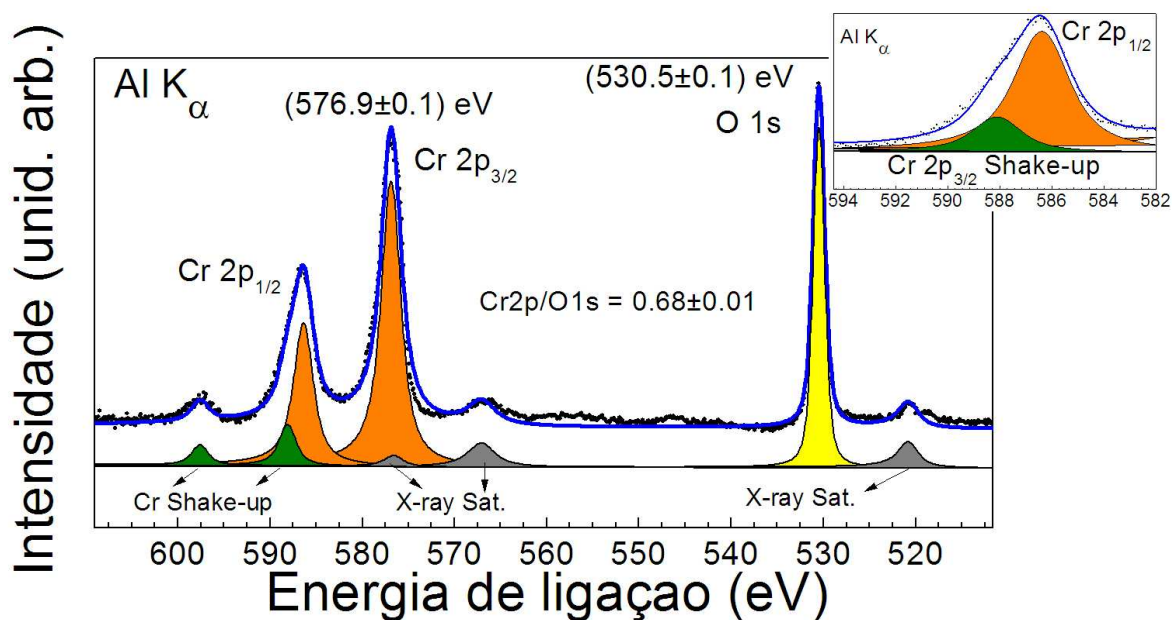


Figura 4.9: Espectro de XPS obtido em alta resolução para um filme grosso de óxido de cromo sobre um cristal de Pd(111), utilizando-se uma fonte convencional de raios-X Al K α . Esse espectro foi utilizado para o cálculo da composição, obtida da razão das áreas de Cr2p_{3/2}/O1s.

Com o intuito de verificarmos o efeito da temperatura sobre o filme de óxido de cromo reconstruído como ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° em função do tempo de aquecimento, aquecemos a amostra em três diferentes temperaturas, 550°C, 700° e > 700°C.

Primeiramente, verificamos se havia carregamento elétrico da amostra durante a aquisição dos dados de fotoemissão. Isso foi feito mantendo-se a amostra a uma temperatura constante de 550°C por um tempo de 20 minutos, medindo-se simultaneamente espectros de XPS para os fotoelétrons do Cr 2p em intervalos de um minuto. Para essa temperatura de aquecimento não encontramos deslocamentos químicos, observados na figura 4.10, pois se isso estivesse ocorrendo, esperaríamos encontrar mudança na posição do pico para o sinal de XPS do Cr 2p. A seta mostrada na figura 4.10 indica o sentido do crescimento do tempo.

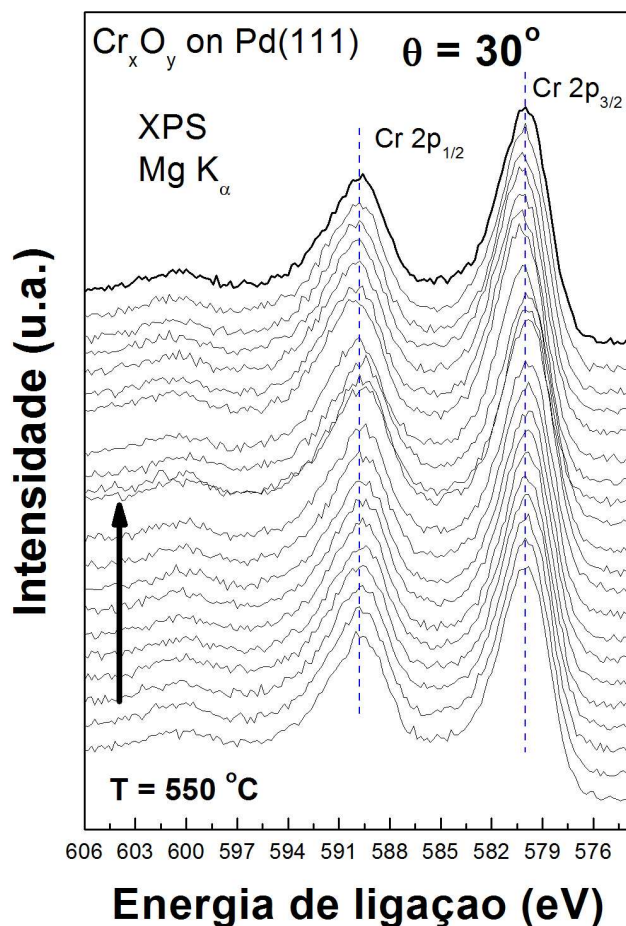


Figura 4.10: Análise de deslocamento químico do pico de XPS do Cr 2p em função da temperatura, utilizando-se uma fonte de raios-X convencional de Mg K _{α} .

Com o propósito de verificar a estabilidade térmica do filme de óxido para temperaturas mais elevadas, aquecemos a amostra a 700 °C, medindo-se com fótons de 1253,6 eV os fotoelétrons do Pd 3d e Cr 2p. Os fotoelétrons foram coletados em um ângulo de 30° com a normal ao analisador de elétrons.

O aquecimento da amostra a 700 °C resultou numa variação na relação das intensidades de XPS devidas ao Cr 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2} como mostrada na figura 4.11a.

O fato da relação das intensidades mudarem indica que o Cr₂O₃ formou ilhas tridimensionais aumentando a área descoberta de Pd.

Muito provavelmente esse efeito não foi devido à evaporação do filme de óxido de cromo, pois este material evapora para uma temperatura em torno de 2000 °C [16] para uma

pressão igual a 10^{-4} mBar e tão pouco seria devido a um efeito da evaporação do cromo metálico, pois para esta pressão este evaporaria em 837 °C [16].

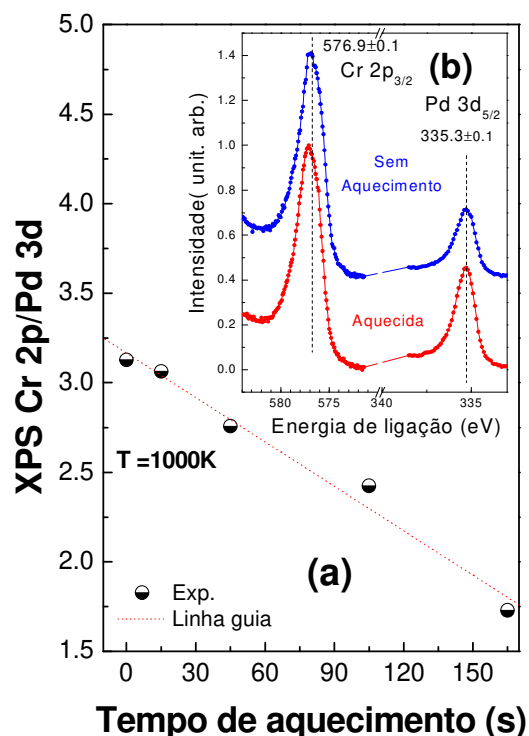


Figura 4.11: (a) medida da razão do sinal de XPS de fotoelétrons do Cr 2p/Pd3d em função do tempo de aquecimento utilizando fótons de 1253,6 eV. (b) Espectros de XPS para o Cr 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2} antes e após aquecimento.

Aparentemente a estrutura cristalográfica do filme de óxido de cromo reconstruído tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ficou estável, isto é, não degradou com o tratamento térmico da amostra à 700°C, como mostra o padrão LEED que permaneceu inalterado, o mesmo acontecendo com o pico de XPS para o Cr 2p_{3/2} (figura 4.11b).

Para temperaturas maiores que 700°C observamos pequenos deslocamentos químicos. Atribuímos estes pequenos deslocamentos, a mudanças de estado químico dos átomos de Cr com a temperatura [1,2]. Essa mudança de estado químico do óxido de cromo foi observada também através da técnica de difração de raios-X [18].

4.2 - Determinação estrutural da superfície de Pd(111) limpa : resultados de XPD

Como base para o entendimento da estrutura geométrica do filme de óxido de cromo, foi determinada a estrutura cristalográfica da superfície limpa do Pd(111) através de XPD, usando a radiação K_{α} do Mg (1253,6 eV). As medidas foram realizadas variando o ângulo polar no intervalo de 0° a 80° em passos de 3 graus e o ângulo azimutal no intervalo de 0° a 120° em passos de 3 graus. O nível excitado foi o Pd $3d_{5/2}$ (com fotoelétrons de 918 eV de energia cinética). Os espectros obtidos permitiram a construção de padrões de difração XPD que estão mostrados na figura 4.12. Para o modelamento da estrutura de Pd limpo utilizou-se o pacote do MSCD [12].

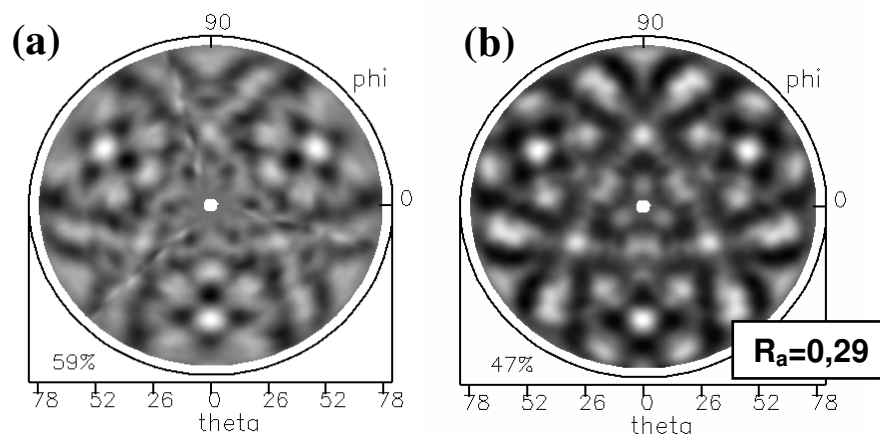


Figura 4.12 : Padrão de difração de fotoelétrons teórico e experimental do Pd(111) limpo, usando picos de Pd $3d_{5/2}$ ($E_k = 918$ eV) para uma fonte de raios-x Mg K_{α} . a) dados experimentais. b) Simulação utilizando o pacote do MSCD [12].

O modelamento da estrutura proposta foi feita utilizando um cluster com aproximadamente 300 átomos de Pd no formato de um parabolóide com 10 \AA de raio e 12 \AA de profundidade, seguindo o empacotamento tipo fcc “ABCABC”. O valor da temperatura de Debye “ θ_D ” e Potencial Interno (V_o) foram iguais a 168 K e 9,0 eV. As distâncias interplanares que minimizaram o fator R_a encontradas estão apresentadas na figura 4.13.

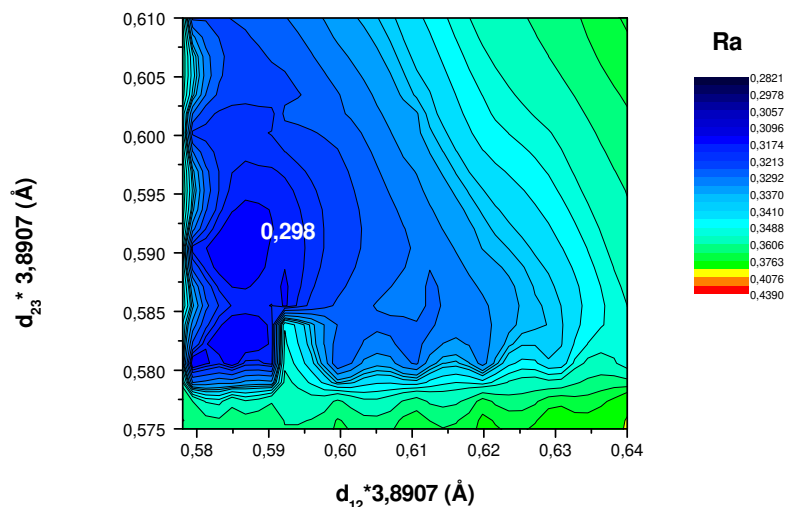


Figura 4.13 : Otimização para as primeiras distâncias interplanares, d_{12} e d_{23} do cristal de Pd (111) limpo.

Após realizarmos o refinamento dos parâmetros estruturais [20] para a estrutura proposta, encontramos os seguintes valores estruturais:

- 1) Parâmetro de rede paralelo a superfície igual a 2,75 Å;
- 2) Distância entre a primeira e a segunda camada atômica foi igual a $d_{12} = (2,21 \pm 0,05) \text{Å}$. O valor encontrado para d_{12} $(2,28 \pm 0,05) \text{Å}$ na literatura [19], determinado por LEED é muito próximo de nossos resultados, com uma expansão igual a 1,3% para d_{12} e o valor para o espaçamento entre planos no volume é igual a $(2,25 \pm 0,05) \text{Å}$.

O padrão de difração que melhor se assemelha aos dados experimentais está apresentado na figura 4.12.

Os baixos valores de R_a encontrados (figura 4.13) indicam uma boa concordância com os resultados obtidos por Siervo [19] e os dados simulados pelo programa MSCD [12] para o padrão experimental obtido com o Pd 3d_{5/2}.

4.3 - Determinação estrutural do filme ultrafino (3,5Å) de CrO usando fótons polarizados de baixa energia (700 eV) : resultados de XPD

Para determinarmos qual das três possibilidades compatíveis com o padrão LEED, discutidas anteriormente na seção 4.1(a), descreveria o sistema Cr_xO_y sobre Pd(111), medimos um conjunto de dados de XPD no modo angular. Para excitarmos os fotoelétrons utilizamos fótons linearmente polarizados com 700 eV de energia provenientes da linha de luz SGM do LNLS, que resultaram em fotoelétrons com energia cinética de $(123,0 \pm 0,1)\text{eV}$ para o nível Cr $2p_{3/2}$ e $(365,0 \pm 0,1)\text{eV}$ para o nível Pd $3d_{5/2}$. Não foi possível coletarmos o sinal de XPS do O 1s, porque existe a coincidência em energia de ligação (B.E. = 531,0 eV) para os fotoelétrons do nível $3p_{3/2}$ do Pd e do nível 1s do “O”.

Com esta escolha de energia cinética os fotoelétrons do Cr $2p_{3/2}$ ficam com uma energia cinética baixa, tornando-os mais sensíveis à superfície e as primeiras distâncias interplanares. Para os fotoelétrons do Pd $3d_{5/2}$ a alta energia cinética torna-os mais sensíveis à forma de empacotamento e as distâncias interplanares das camadas mais profundas do material, pois devem percorrer uma distância de aproximadamente 10 Å antes de saírem do cristal. As medidas foram realizadas variando o ângulo polar de 0° até 70° em passos de 3 graus, referente à normal, e o ângulo azimutal de 0° a 120° em passos de 3 graus. A energia de passagem no analisador de elétrons foi igual a CAE = 40 eV e para as fendas na linha de luz, foi usado uma abertura de 200 μm .

Os espectros de XPS coletados permitiram a construção de padrões de difração de XPD que estão mostrados na figura 4.14. Estes padrões, em especial, o Cr $2p_{3/2}$ emitindo, possuem informações sobre a cristalografia das ilhas de Cr_xO_y na superfície do cristal de Pd(111).

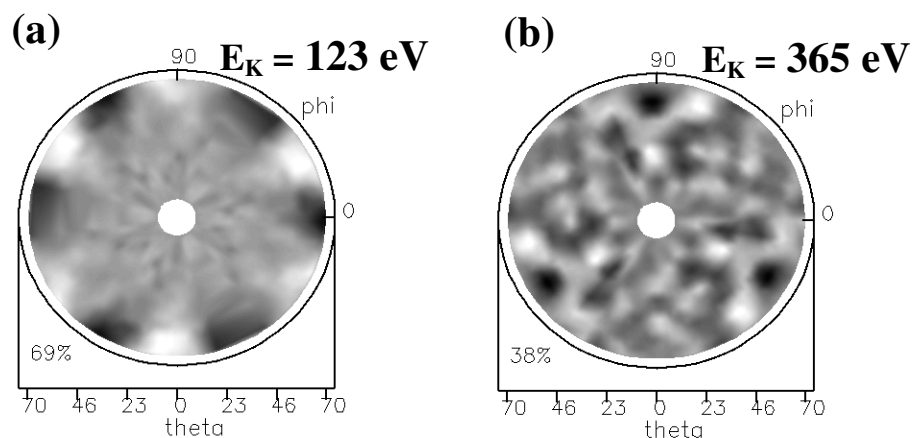


Figura 4.14: Padrão de difração experimental do sistema Cr_xO_y sobre Pd(111). (a) Cr 2p_{3/2} com energia cinética igual a (123,0±0,1) eV, e em (b) Padrão de difração experimental de foto-elétrons onde o emissor é o Pd 3d_{5/2} com energia cinética igual a (365,0±0,1)eV. Os padrões foram medidos utilizando-se fótons de 700 eV de energia da linha SGM, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

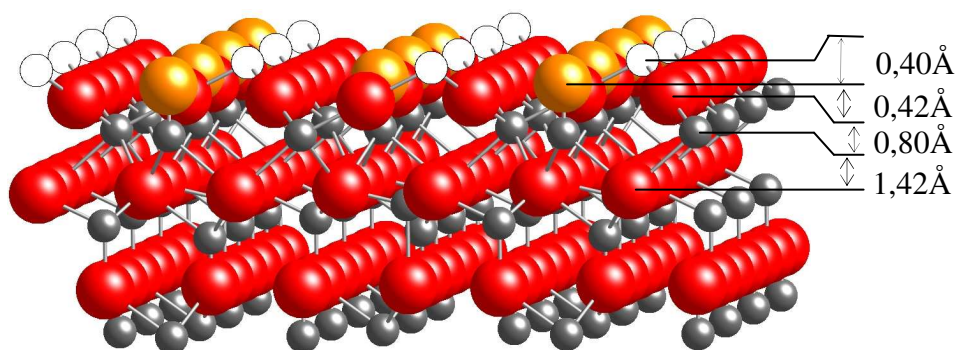
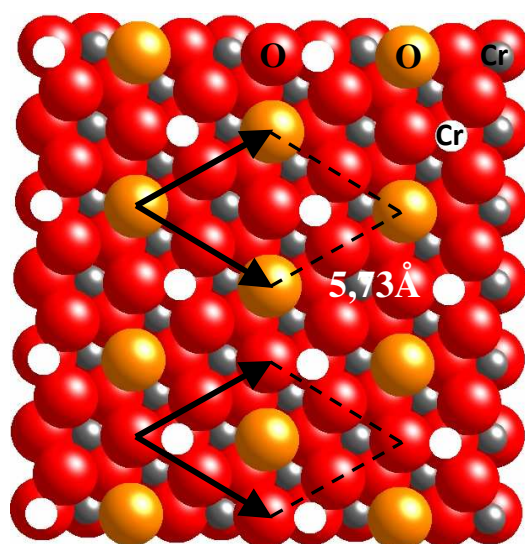
Baseado no padrão LEED, foram propostos três modelos estruturais que são compatíveis com a reconstrução tipo p(2x2):

1) Construímos um cluster de CrO(111) no formato parabolóide, com 10 Å de raio e 12 Å de profundidade, contendo aproximadamente 210 átomos no total, distribuídos em até 3 camadas atômicas.

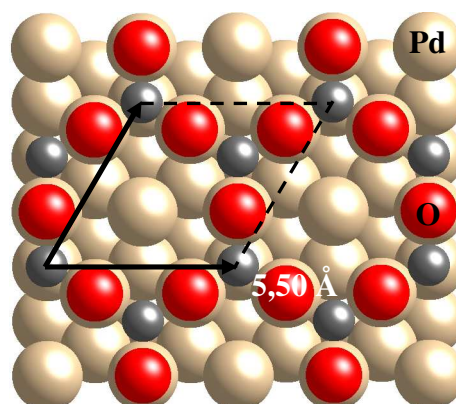
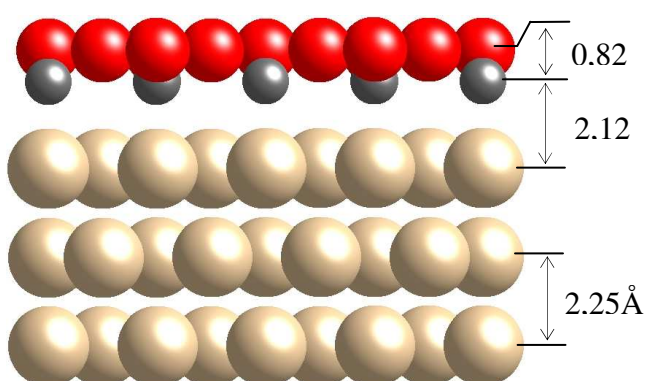
2) Para o outro candidato a estrutura do filme fino, Cr₂O₃-(2x2) construímos um cluster de formato parabolóide, com 10 Å de raio e 19 Å de profundidade, num total de 234 átomos. A estrutura proposta foi baseada em um sistema com um arranjo geométrico dos átomos muito similar a V₂O₃-(2x2)-Pd(111)[21], aonde neste caso a superfície também apresenta o último plano atômico formado por átomos de "O".

3) Finalmente, para a estrutura do Cr₃O₄, construímos um cluster de formato parabolóide, com 10 Å de raio e 19 Å de profundidade, num total de 234 átomos. Os modelos estruturais compatíveis com o padrão LEED para a reconstrução tipo p(2x2), estão apresentados na figura 4.15.

(a) Cr_3O_4 -(2x2)



(b) Cr_2O_3 -(2x2)



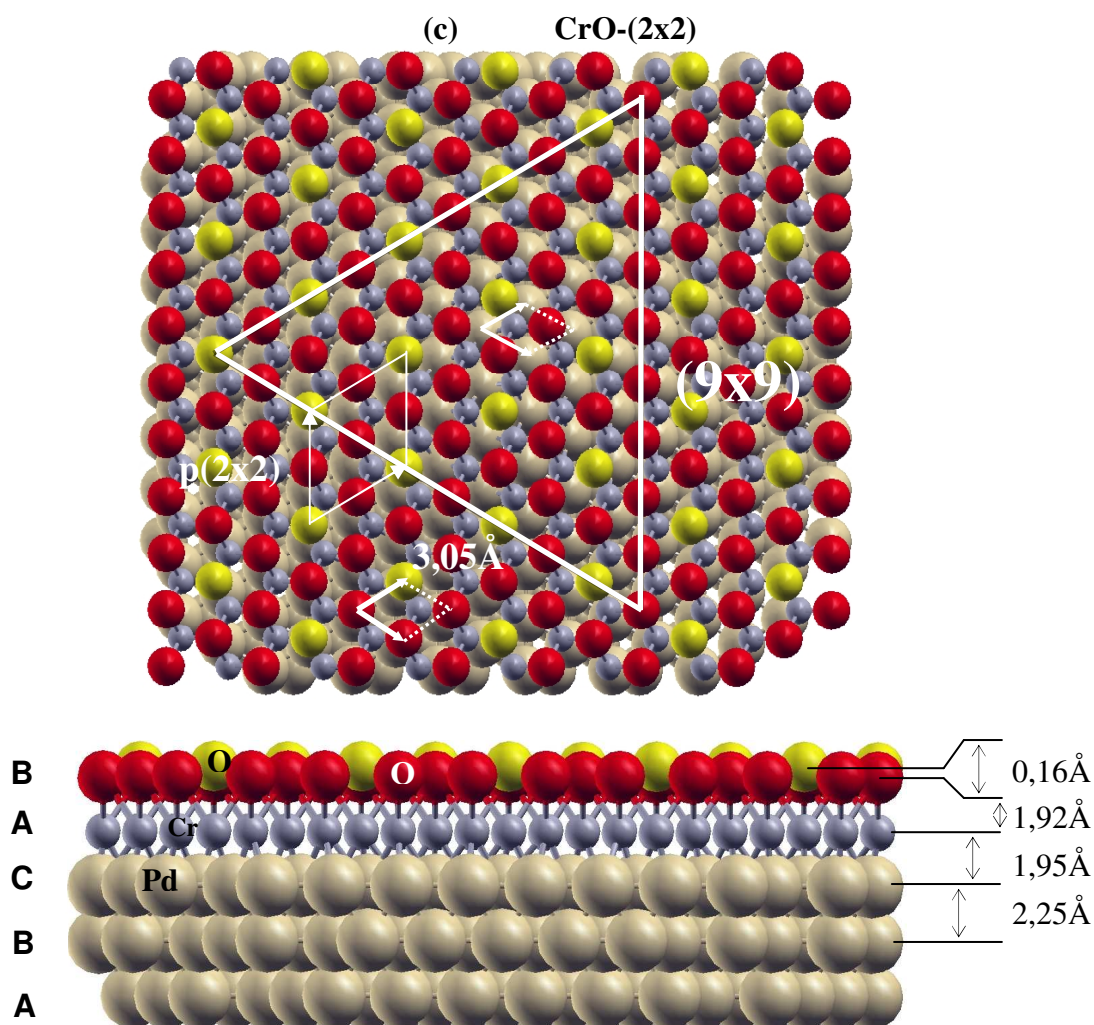


Figura 4.15: Principais modelos estruturais propostos para simular os padrões de difração do filme fino de óxido de cromo sobre um cristal de Pd(111), todos os modelos são compatíveis com o padrão LEED (2x2). **(a)** Vista superior e lateral de uma estrutura tipo Cr₃O₄-(2x2), com terminação da última camada atômica em átomos de Cr. A cor amarela corresponde aos átomos de “O” corrugados, a cor vermelha corresponde aos átomos de “O”, a cor branca e cinza corresponde aos átomos de “Cr” externos e internos. **(b)** Vista superior e lateral de uma estrutura tipo Cr₂O₃-(2x2), com terminação da última camada atômica em átomos de O. As cores vermelho, cinza e amarelo claro representam os átomos de “O”, “Cr” e “Pd”. **(c)** Vista superior e lateral, com periodicidade (9x9) de uma estrutura tipo CrO(111)-(2x2), com terminação da última camada atômica em átomos de O. Esta estrutura apresenta uma corrugação para os átomos de ‘O’ de $(0,16 \pm 0,03) \text{ \AA}$, a qual dá a estrutura p(2x2). As cores amarelo e vermelha representam os átomos de “O” corrugados e átomos não corrugados, as cores cinza e amarelo claro representam os átomos de “Cr” e o “Pd”. Os átomos de “Cr” e “O” seguem o empacotamento fcc do cristal de Pd(111).

4.3.1 - Resumo das etapas realizadas nas simulações de XPD para o filme fino:

1) As simulações de XPD para os três modelos que estamos propondo são complexas, devido ao grande espaço de parâmetro a ser procurado. Adotamos como estratégia realizar as simulações por etapas, primeiramente, mostraremos que quando usamos o sinal do Cr $2p_{3/2}$ emitindo, os modelos CrO(111) e Cr₂O₃-(2x2) apresentaram melhores fatores de qualidade R_a , descartando-se a formação do Cr₃O₄(111).

2) Antes de otimizarmos os parâmetros estruturais do modelo proposto para o CrO(111), baseado nas análises dos fatores de qualidade R_a e na comparação visual entre o padrão experimental e teórico, foi necessário incluirmos nas simulações a possibilidade de formação de mais de um tipo de domínio para o óxido. A inclusão de duas ou três camadas de emissores para o sinal proveniente do Cr e o ajuste no tipo de empacotamento para a estrutura do CrO diminuíram consideravelmente o fator R_a de 0,54 para 0,38 [22].

3) Finalmente, a relaxação na região da superfície e a corrugação na superfície incluídas para cada modelo proposto separadamente, proporcionaram significativas alterações nos fatores de qualidade R_a . Para a estrutura proposta para o Cr₂O₃-(2x2), otimizaremos o modelo proposto na figura 4.15b. Com os resultados de otimização, curvas azimutais e polares de difração para o sinal do Cr 2p, finalmente mostraremos que o modelo CrO(111) reconstruído como p(2x2) descreve melhor a cristalografia para o filme fino de óxido depositado sobre a superfície do cristal de Pd(111).

Na figura 4.16 apresentamos as simulações dos padrões de difração para os modelos propostos: CrO(111), Cr₂O₃-(2x2) e Cr₃O₄(111), utilizando o Cr $2p_{3/2}$ como emissor. Em todos os modelos o último plano atômico era composto por átomos de Cr. No primeiro caso (figura 4.16b), foi considerado o modelo do óxido tipo CrO(111) com um domínio apenas, o qual é visivelmente ruim, sendo que o fator de qualidade $R_a = 0,73$ também demonstra isso.

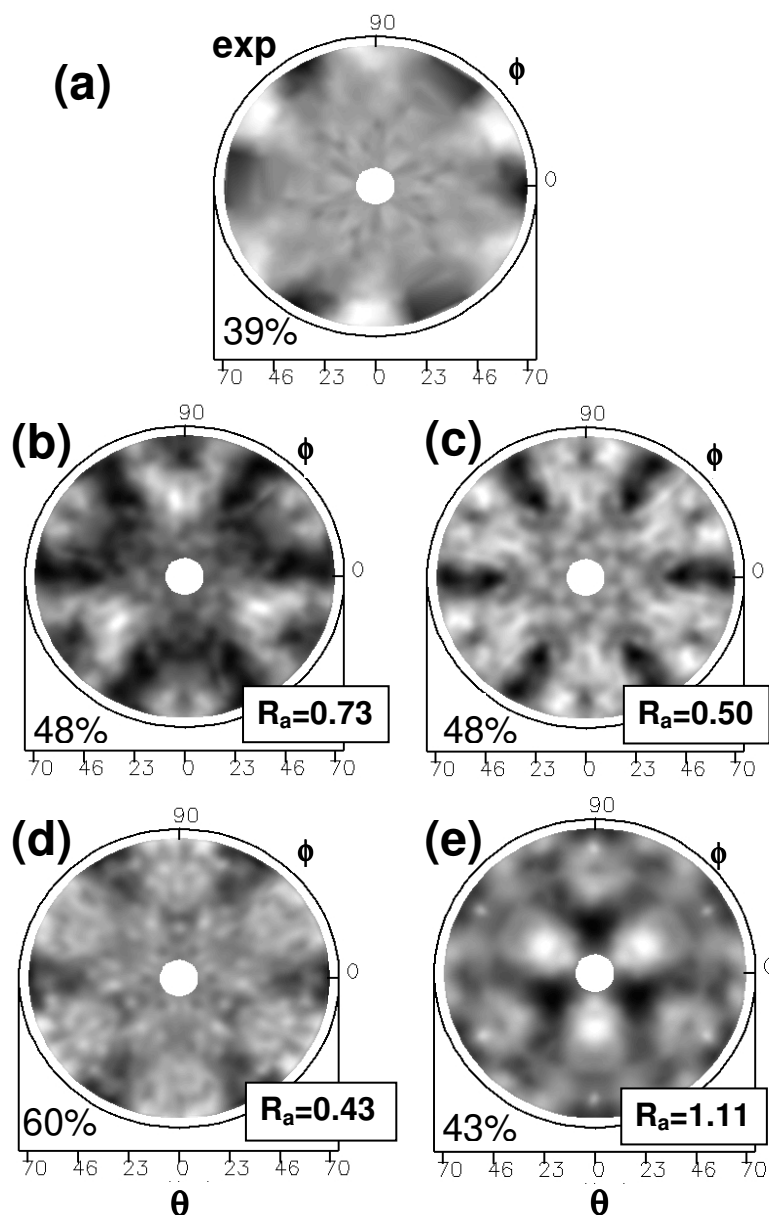


Figura 4.16 : Comparação teoria – experimento para padrões de XPD do sistema Cr_xO_y sobre Pd(111) na fase (2x2), utilizando-se como emissor o sinal do Cr 2p_{3/2}. (a) Dados experimentais obtidos com fótons de 700 eV. Padrão de difração teórico para os principais óxidos de cromo, CrO(111), Cr₂O₃-(2x2) e Cr₃O₄. (b) Modelo CrO(111), com 1 domínio. (c) Modelo CrO(111), com 2 domínios. (d) Modelo Cr₂O₃-(2x2) e (e) Modelo Cr₃O₄(111).

No segundo caso (figura 4.16c), a simulação do padrão de XPD referente a coexistência de dois domínios de óxidos CrO(111) rodados de 60° um em relação ao outro (Ver capítulo 3), baixou consideravelmente o fator de qualidade R_a de 0,73 para 0,5. A

coexistência de domínios também foi observada através de estudos LEED para filmes finos de FeO(111) depositados sobre a superfície do cristal de Pt(111)[23].

No terceiro caso (figura 4.16d), foi considerado o modelo do óxido tipo Cr_2O_3 -(2x2), o qual é visivelmente melhor, sendo que o valor do fator de qualidade $R_a = 0,43$ também reflete isso. O quarto caso (figura 4.16e), é visivelmente incompatível com os dados experimentais, sendo que o fator de qualidade $R_a = 1,11$ também demonstra isso, descartando-se a hipótese da formação do Cr_3O_4 (111).

Da simulação de XPD que realizamos para os modelos propostos, foi possível concluir que os modelos CrO(111) e Cr_2O_3 (0001) apresentaram os melhores fatores de qualidade R_a (0,50 e 0,43) respectivamente. Baseado nisso, discutiremos o efeito de refinarmos os parâmetros estruturais e não estruturais para o dois melhores modelos propostos separadamente:

a) CrO(111)-p(2x2)

Antes de refinarmos os parâmetros estruturais do modelo proposto para o CrO(111), verificamos se houve quebra de empacotamento e determinamos o número correto de camadas de Cr emitindo a serem consideradas nas simulações para o respectivo modelo. Esses estudos revelaram que não houve quebra de empacotamento, pois a simulação com o empacotamento tipo AB, resultou num fator de qualidade R_a igual a 0,41, com a superfície terminando exclusivamente em átomos de 'O'. As análises para os outros empacotamentos não foram satisfatórias, apresentando R_a muito maiores, isto é, BC ($R_a = 0,63$) e para AC ($R_a = 0,54$), a figura 4.15c ilustra o empacotamento AB para o melhor modelo proposto.

A simulação do padrão de XPD para o Cr $2p_{3/2}$ emitindo, com o tipo de empacotamento correto para as camadas atômicas do filme fino de óxido (CrO), mostrou que a espessura do filme fino de óxido crescida foi de aproximadamente 2 ou 3 monocamadas. Esse resultado concorda com o valor da espessura obtido através da técnica XPS apresentado na figura 4.2 b. A tabela 4.1 resume os valores dos fatores de qualidade R_a em função do número de camadas de Cr emitindo para o modelo proposto. Emissores adicionais não produziram grandes efeitos no fator de qualidade R_a .

Fator R_a	Número de camadas
0,41	1
0,38	2
0,39	3
0,39	4
0,39	5

Tabela 4.1 : Estudo do número de camadas de CrO crescidas sobre o Pd(111) em função do fator de qualidade R_a . A tabela mostra que a espessura crescida de óxido foi aproximadamente igual a 2 ou 3 ML de CrO.

Determinado o tipo de empacotamento e a espessura do filme, procuramos otimizar os parâmetros estruturais e não estruturais do filme. Para a estrutura tipo CrO(111), inicialmente, foi relaxado a distância lateral à superfície, obtendo-se através do algoritmo genético “GA”, uma expansão do parâmetro de rede lateral de aproximadamente 11% $L_{CrO} = (3,05 \pm 0,05) \text{Å}$, em relação ao parâmetro de rede lateral experimental do substrato de Pd(111) ($L_{Pd} = 2,75 \text{Å}$). Essa expansão no parâmetro de rede lateral explicaria a formação do padrão de Moiré visto no LEED, obtido para o filme fino de óxido de cromo CrO(111). O valor encontrado para o parâmetro de rede do CrO em nossas simulações de XPD concorda com o valor encontrado para filmes de CrO(111) depositados sobre os substratos de Cu[1,2] e SrTiO₃[11]. O casamento entre o parâmetro de rede do filme de óxido e do substrato só ocorreu após 9 vezes o tamanho do parâmetro de rede do substrato, conforme ilustrado na figura 4.15(c). Esse descasamento entre o parâmetro de rede do filme e do substrato também foi detalhadamente estudado por Somorjai e colaboradores [22,23] para FeO sobre Pt(111) e Pt(100). Encontramos $(0,16 \pm 0,03) \text{Å}$ de corrugação na superfície formada pelos átomos de ‘O’, compatível com a formação da reconstrução p(2x2). Encontramos uma contração de 14,6 % e 13,3% para as distâncias interplanares d_{12} e d_{23} , em relação à distância interplanar do substrato de Pd ($2,25 \text{Å}$).

b) Cr₂O₃(0001)-p(2x2)

Para o modelo que estamos propondo para o óxido Cr₂O₃-(2x2)/Pd(111) variamos a primeira (d_{12}) e a segunda distâncias interplanares (d_{23}). Em relação aos parâmetros originais no volume ($d_{12} = 1,92 \text{Å}$ e $d_{23} = 1,95 \text{Å}$), encontramos uma contração de 57% para

d_{12} (distância entre o plano formado por O e a camada de Cr) e uma expansão de 9,2% para d_{23} (distância formada entre a camada de Cr e a camada de Pd), ou seja, $d_{12} = (0,82 \pm 0,05) \text{ \AA}$ e $d_{23} = (2,10 \pm 0,05) \text{ \AA}$. O parâmetro de rede paralelo à superfície do óxido de cromo obtido após otimização foi igual a 5,50 Å.

A tabela 4.2 resume os valores encontrados após refinarmos os para os parâmetros estruturais e não estruturais para os modelos $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-(2x2)}$ e CrO(111) .

Modelo	R_a	$d_{12}(\text{Å})$	$\Delta d_{12}(\%)$	$d_{23}(\text{Å})$	$\Delta d_{23}(\%)$	$\theta_D(\text{K})$	$V_{in}(\text{eV})$
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-(2x2)}$	0,36	$0,82 \pm 0,05$	- 57	$2,12 \pm 0,05$	+ 9,2	600	14,5
CrO(111)	0,28	1,92	-	1,95	-	600	14,5

Tabela 4.2: Parâmetros finais para os modelos CrO e $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-(2x2)}$. Os símbolos d_{12} e d_{23} representam as distâncias interplanares. $\Delta d_{12}(\%)$ e $\Delta d_{23}(\%)$ indicam a variação em percentagem das distancias interplanares em relação ao volume do respectivo óxido. $\theta_D(\text{K})$ e $V_{in}(\text{eV})$ indica a temperatura de Debye e o potencial interno.

A Figura 4.17 a-c ilustra uma comparação entre o padrão de difração medido experimentalmente para o Cr 2p e os padrões obtidos através de simulação de XPD após realizarmos a otimização das principais distancias interplanares dos modelos propostos para procura o $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-(2x2)}$ e CrO(111) . A simulação do padrão de difração experimental que apresentou melhor fator de qualidade R_a foi obtida para a estrutura do CrO(111) representado na figura 4.17b. Em alguns casos, nas simulações de XPD obtêm-se padrões de difração muito parecidos visualmente ou fatores de qualidade R_a médios praticamente idênticos para modelos diferentes, e isto dificulta o critério de escolha do melhor modelo. Uma maneira que encontramos para contornar esse problema foi verificar a variação do fator de qualidade (R_a) em função do ângulo polar, para cada modelo proposto individualmente. Para isso, verificamos o valor do R_a para cada ângulo polar medido. E a partir disto, baseado no modelo que apresenta o maior número de pontos com baixos fatores de qualidade R_a , decidir qual é o melhor modelo que mais se assemelha aos dados experimentais.

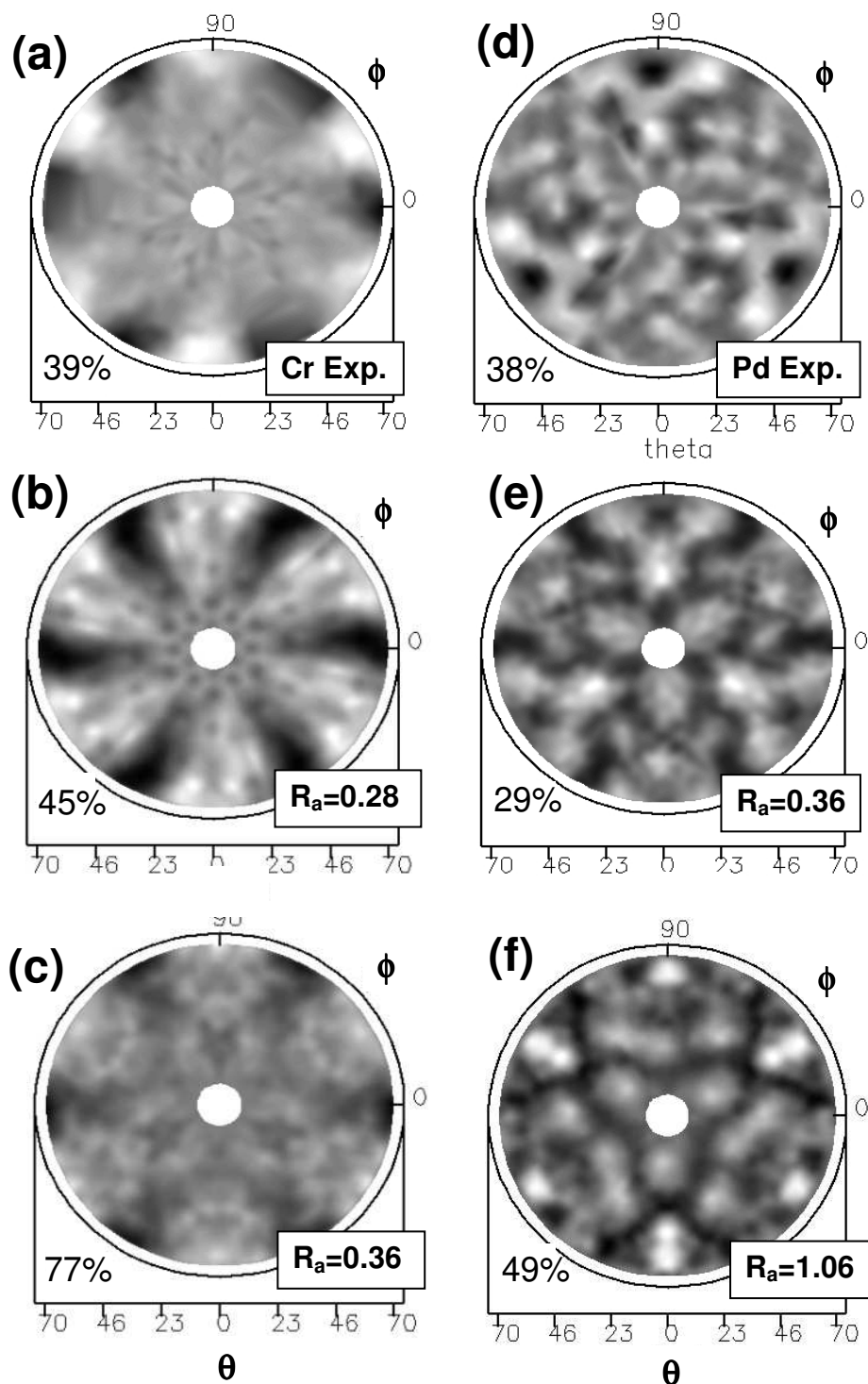


Figura 4.17 : Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2}, obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a) Dado exp. Cr 2p_{3/2}. (b) Modelo proposto – CrO(111), simulado com dois domínios rodados de 60°, pelo MSCD. (c) Simulação de Cr₂O₃-(2x2)/Pd(111). (d) Dados exp. Pd 3d_{5/2}. (e) Modelo CrO(111), com 2 domínios. (f) Cr₂O₃-(2x2).

A figura 4.18 mostra o comportamento do fator de qualidade R_a antes e após de realizarmos a otimização dos principais parâmetros estruturais para os possíveis modelos em função do ângulo polar. Através da figura 4.18 (a) nota-se a grande dificuldade em distinguir quais das curvas representam o melhor modelo, pois apresentam muitos pontos com fator de qualidade R_a muito ruins. Após realizarmos uma procura pelas distâncias interplanares que minimizam o fator de qualidade R_a , nota-se na figura 4.18 (b) que para ângulo polares acima de 35° , o modelo do óxido $\text{CrO}(111)$ apresenta o maior número de pontos com fatores R_a abaixo de 0,4. Para os ângulos polares abaixo de 35° , os quais trazem informação da interface óxido/metal, não obtivemos fatores R_a baixos. Para melhor comparação visual, as curvas que representam os outros modelos relaxados não foram apresentadas na figura 4.18 b.

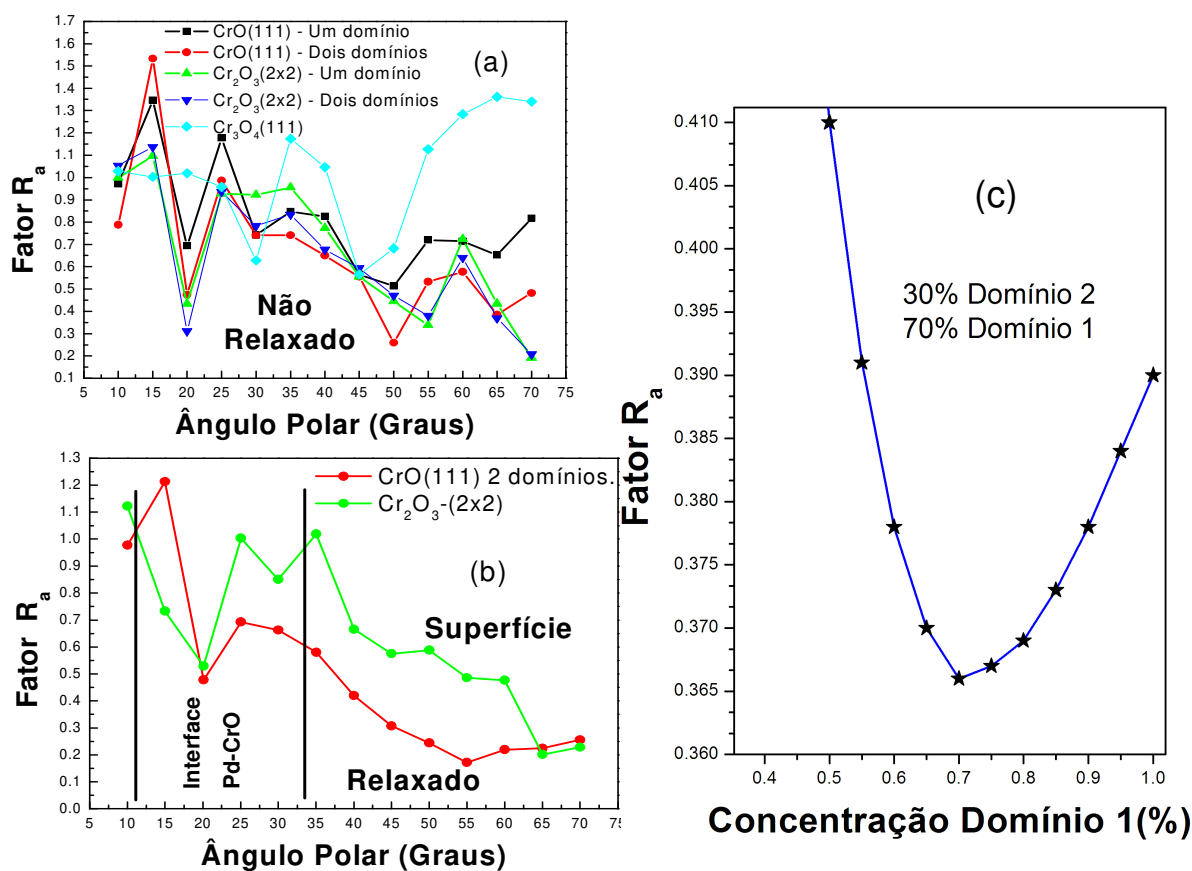


Figura 4.18 : Variação do R_a em função do ângulo polar para os três tipos de óxido de cromo sobre a superfície do $\text{Pd}(111)$, utilizando como emissor os fotoelétrons $\text{Cr } 2p_{3/2}$. A figura (a) mostra a procura realizada antes da relaxação. (b) Mostra a variação após a relaxação estrutural. Abaixo de 35° temos informação de difração da interface Pd-CrO , (c) Combinação linear de domínios de $\text{CrO}(111)$ rodados de 60° entre si.

Finalmente na figura 4.19, apresentamos algumas das curvas de difração azimutais obtidas para 4 ângulos polares, para os respectivos óxidos Cr₂O₃-(2x2) e CrO(111). Está indicado nas curvas apresentadas na figura 4.19 o valor do fator de qualidade R_a para cada modelo proposto. Analisando as curvas de difração azimutais separadamente, observamos que a curva obtida através da simulação, que melhor ajusta os dados experimentais, é aquela obtida para óxido com estrutura tipo CrO(111).

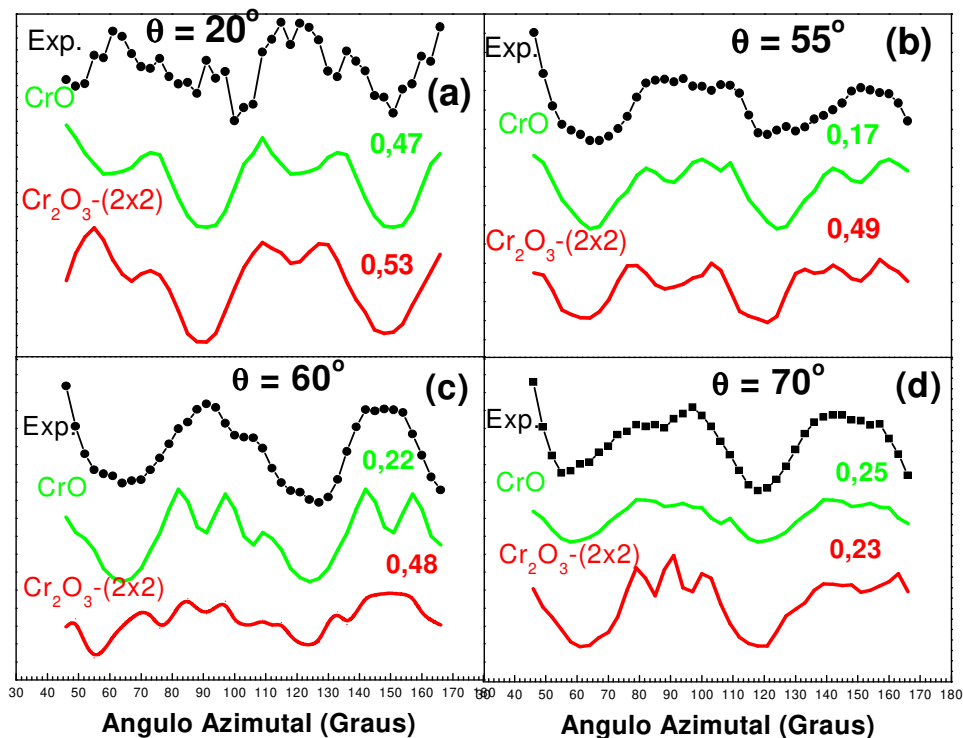


Figura 4.19 – Curvas azimutais de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr 2p_{3/2}, obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a, b, c, d) Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de XPD para diferentes ângulos polares de emissão para o Cr 2p emitindo.

Apesar da dificuldade em realizar a simulação do padrão de difração experimental para Pd 3d_{5/2} emitindo, porque a superfície do cristal de Pd(111) e a superfície do óxido de cromo são incomensuráveis, nota-se que para o sinal do nível Pd 3d_{5/2} emitindo, à medida que o número de camadas de óxido sobre a superfície aumenta (figura 4.17d-f), o fator de qualidade aumenta proporcionalmente, indicando uma piora no modelo, portanto o modelo

que melhor descreve os dados experimentais para o Pd 3d emitindo, é aquele com menor cobertura para a combinação linear dos sinais de dois domínios de CrO rodados de 60° entre si, apresentado na figura 4.18c e 4.17, isto é, CrO(111) $R_a = 0,39$. A situação esperada para a formação de óxidos em domínios (figura 4.18c) seria de pelo menos 50% para cada direção, pois ambas as direções são energeticamente favoráveis (mesma energia de formação). Muito provavelmente, o cristal de Pd(111) apresenta direções preferenciais de crescimento, induzidas por “miscut” da superfície do cristal.

4.4 - Determinação estrutural do filme grosso (11,8 Å) de α -Cr₂O₃(0001) sobre Pd(111), usando fótons não polarizados de alta energia (Mg K_α): resultados de XPD.

Após a deposição do filme grosso de óxido de cromo (> 11,8 Å) sobre a superfície do cristal de Pd(111), sem tratamento térmico, foram realizadas as medidas de XPD no modo angular. Foram utilizados fótons não polarizados de 1253,6 eV de uma fonte convencional de raios-X do tipo Mg K_α, que resultaram em fotoelétrons com energia cinética de 677 eV para o nível do Cr 2p_{3/2} e 918 eV para o nível do Pd 3d_{5/2}. As medidas foram realizadas variando o ângulo polar de 0° até 72° em passos de 3 graus, referente à normal do analisador de elétrons, e o ângulo azimutal de 0° a 120° em passos de 3 graus. No final das medidas dos padrões de XPD, utilizamos XPS para verificar que não havia contaminação na superfície.

Os espectros de XPS para os fotoelétrons do nível Cr 2p_{3/2} (576,9±0,1)eV e nível Pd 3d_{5/2} (335,0±0,1)eV coletados permitiram a construção de padrões de difração de XPD, os quais estão apresentados na figura 4.20. Estes padrões, em especial, o emissor do nível Cr 2p_{3/2}, possuem informações sobre a cristalografia das ilhas de Cr₂O₃(0001) na superfície do cristal de Pd(111). Apesar de depositarmos uma camada de óxido de quase 12 Å sobre a superfície do Pd(111), obtivemos um padrão de difração de XPD para o Pd 3d_{5/2} emitindo bem definido. Isto pode ser uma consequência da alta energia cinética dos fotoelétrons, os quais conseguem “atravessar” a camada de 12 Å do óxido, pois estão no limite do livre caminho médio $\lambda \cong 18 \text{ Å}$ [7], ou ainda isto também evidenciaria regiões descobertas do

cristal de Pd(111), dado o fato do padrão de difração ser bem parecido com a difração do cristal limpo de Pd(111).

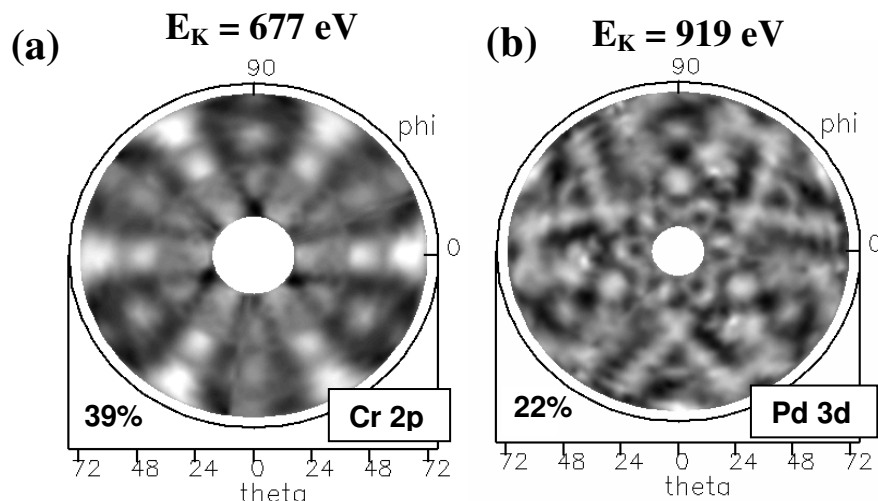


Figura 4.20 : Padrão de difração experimental do óxido de cromo Cr₂O₃ sobre Pd(111). (a) Padrão experimental do emissor Cr 2p_{3/2} obtido para fotoelétrons com energia cinética igual a 677,0 eV, e em (b) fotoelétrons do Pd 3d_{5/2} com energia cinética igual a 919,0 eV.

Para o entendimento mais detalhado da estrutura cristalográfica da superfície, simulamos o padrão de difração experimental usando o nível 2p do átomo de Cr. Baseado na reconstrução tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ observada no padrão LEED, foram propostos cinco diferentes terminações para uma estrutura tipo “bulk” da fase mais estável termodinamicamente do óxido de cromo $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$, as quais são todas compatíveis com a superestrutura apresentada no padrão LEED.

Tipicamente nas simulações dos padrões de XPD que realizamos, o cluster de átomos apresentava um formato de um parabolóide, com 10 Å de raio e 12 Å de profundidade, num total de 280 átomos, distribuídos em aproximadamente 12 camadas para o $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$. A figura 4.21 mostra uma visão lateral dos planos da estrutura tipo “bulk” do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ construída para a determinação estrutural do filme crescido sobre o Pd(111).

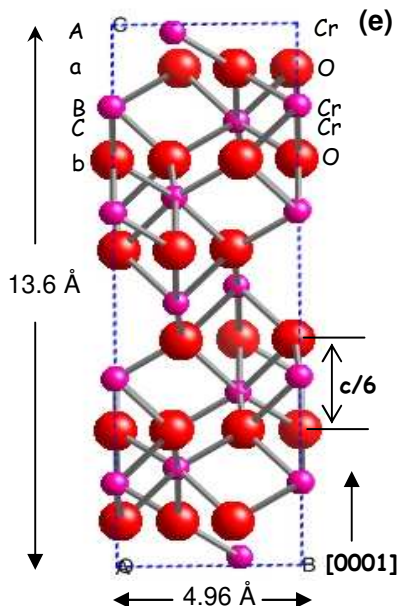


Figura 4.21: Vista lateral dos primeiros cinco planos atômicos da fase α -Cr₂O₃(0001). Esquema da estrutura que forma a célula unitária do α -Cr₂O₃(0001). Esta estrutura é composta por 12 camadas de Cr (Cr1,...,Cr12) e 6 camadas de O (O1,...,O6). Os átomos de O seguem um empacotamento do tipo hcp (ABAB) e os átomos de Cr um empacotamento fcc (ABCABC).

Foram utilizados “Temperaturas de Debye” e potenciais interno do sólido “Inner Potential”, valores intermediários aos dois tipos de átomos, ou seja, para os dois tipos de emissores (Cr 2p e Pd 3d) : Valores da literatura para a Temperatura de Debye e Potenciais Internos ($\theta_{D-Cr} = 600K$ [53] e $V_{Cr} = 14,5$ eV [24]) e ($\theta_{D-Pd} = 190K$ [24] e $V_{Pd} = 9,0$ eV [24]).

Quando comparamos a estrutura cristalográfica dos materiais monoatômicos com os materiais diatômicos, deve-se ter em mente que para determinarmos à estrutura da superfície de compostos diatômicos, temos que considerar fatores adicionais, como por exemplo, a possibilidade de haver mais de um tipo de terminação para a superfície, formação de óxidos com diferentes orientações na mesma amostra. Soares e colaboradores[25] observaram comportamento semelhante no processo de formação de óxidos de α -Al₂O₃(0001), cuja estrutura é análoga ao do óxido de Cr.

No nosso caso, não era possível gerar clusters de átomos no qual a superestrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ coexistisse em dois domínios simultaneamente no nosso modelo, devido ao tamanho da célula unitária e ao grande numero de átomos necessários para realizar a

simulação computacional. Para contornar esse problema nas simulações de XPD que serão apresentadas, foi realizada a rotação dos dados de difração e em seguida foi realizada a combinação linear dos padrões de difração de fotoelétrons, aonde foram atribuídos pesos estatísticos iguais a 0,5 para cada domínio.

A nomenclatura adotada na figura 4.21, identifica os principais tipos de terminação dos planos atômicos associados à estrutura geométrica do Cr₂O₃(0001). A letra “A” mostrada na figura 4.21 está sendo utilizada para determinar o primeiro plano atômico de Cr, “B” para o segundo plano atômico de Cr e “C” para o terceiro plano atômico de Cr, e as letras “a” para o primeiro plano atômico formado por átomos de O e finalmente, a letra “b” para o segundo plano atômico formado por átomos de O.

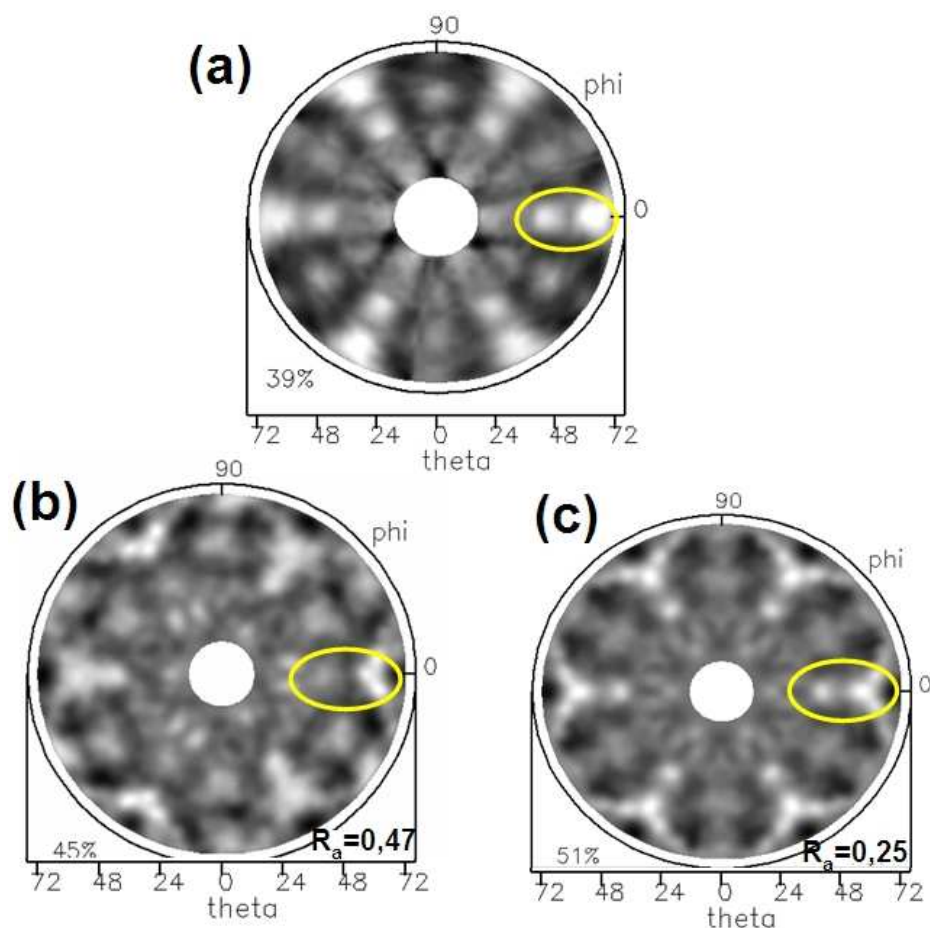


Figura 4.22 : Padrões experimentais e teóricos da difração de fotoelétrons provenientes do Cr 2p_{3/2}, no intervalo polar de 18° a 72°. A energia dos fotoelétrons foi de 677 eV (hν=700eV). (a) representa os dados experimentais; (b) representa a simulação para o modelo α-Cr₂O₃(0001) com a formação de 1 domínio e (c) representa a simulação para o modelo α-Cr₂O₃(0001) com a formação de 2 domínios.

Por exemplo, nossas simulações iniciais de XPD para o sinal do Cr $2p_{3/2}$ apresentadas na figura 4.22 mostraram que a inclusão de um segundo domínio rodado de 60° com o primeiro para o modelo no qual a terminação é do tipo “a”, baixou o fator de qualidade R_a em aproximadamente 50%, além de possibilitar uma melhor comparação visual com o padrão experimental.

No primeiro caso mostrado na figura 4.22 b é evidente a falta de estrutura em $\theta = 48^\circ$, entretanto, quando se inclui nas simulações mais um domínio, estas estruturas estão presentes na simulação (figura 4.22 c).

A figura 4.23 mostra a comparação entre o padrão experimental de XPD para o Cr $2p_{3/2}$ emitindo e os principais tipos de padrões de difração teóricos obtidos para os diferentes tipos de terminação da superfície do óxido $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ (AaBCb, BCbAa, CbAaB, bAaBC e aBCbA) todas reconstruídas como $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre a superfície do cristal de Pd(111).

Os padrões de difração simulados para os modelos não otimizados estruturalmente “CbAaB, aBCbA e AaBCb” apresentados nas figuras 4.23(b,c,d), são visivelmente semelhantes ao padrão experimental de XPD para o Cr $2p_{3/2}$, sendo que os respectivos fatores de qualidade R_a também demonstram isso (0,33, 0,28 e 0,30). Os modelos não otimizados “bAaBC e BCbAa” apresentados na figura 4.23(e,f) são visivelmente insatisfatórios, além do que o fator de qualidade R_a também demonstra isso (0,43 e 0,47).

O fato dos padrões de XPD apresentados nas figuras 4.23 (b,c,d) serem visualmente semelhantes e apresentarem fatores de qualidade R_a similares sugerem duas hipóteses: 1) Como os fotoelétrons do nível $2p_{3/2}$ do átomo de Cr apresentarem energia cinética relativamente alta (677 eV) estes são insensíveis ao tipo de terminação da superfície do óxido de cromo. 2) Uma vez que não realizamos nenhum tipo de tratamento térmico no filme de óxido, poderia ter formado regiões de óxidos com diferentes tipos de terminação na mesma amostra, as quais podem estar separadas por terraços em diversas partes da superfície do cristal [24-26].

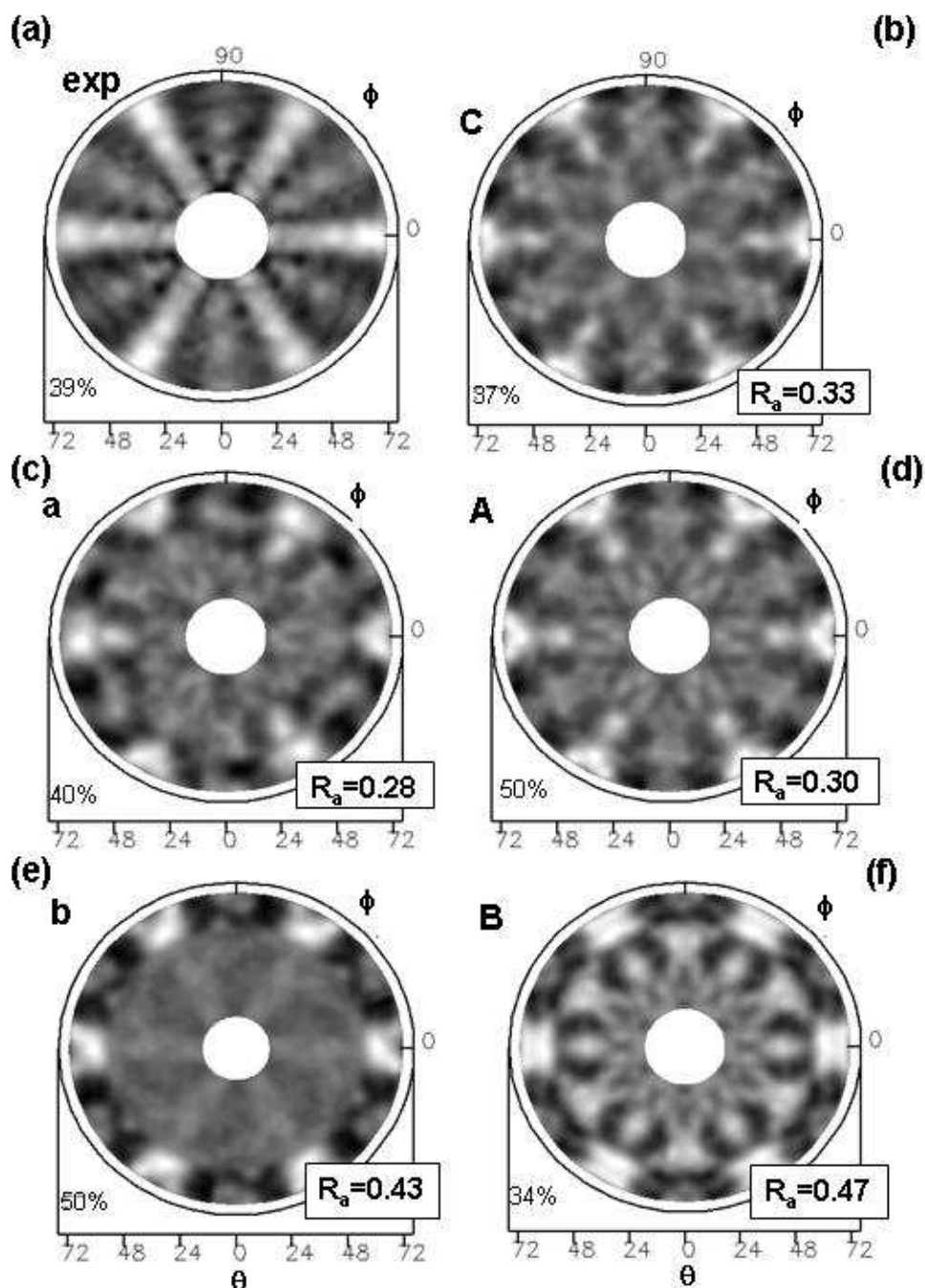


Figura 4.23 : Padrões de difração de fotoelétrons, obtidos no intervalo polar de 0 a 72° em passos de 3°, para o emissor Cr 2p_{3/2}, obtidos com fótons de 1253,6 eV do Mg K_α. Todos os padrões são formados pela combinação linear de dois padrões rodados de 60° entre si. (a) Dado experimental, (b) Modelo proposto com o empacotamento CbAaB, (c) Modelo proposto com o empacotamento aBCbA, (d) Modelo proposto com o empacotamento AaBCb, (e) Modelo proposto com o empacotamento bAaBC e (f) Modelo proposto com o empacotamento BCBaA.

Um estudo recente realizado com a técnica LEED e espalhamento de íons[27,28] para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ mostrou que a superfície deste material é composta por óxidos com diferentes terminações, que quando incluídas nas simulações melhorou o ajuste dos dados teóricos aos dados experimentais[25].

Em todos os modelos propostos foram utilizados 5 camadas de Cr emitindo. A figura 4.24 mostra que quando incluímos 5 camadas de átomos de cromo emitindo em um cluster de átomos proposto para o modelo aBCbA, baixou o fator de qualidade R_a de 0,46 para 0,22. Emissores adicionais aumentaram o fator de qualidade R_a .

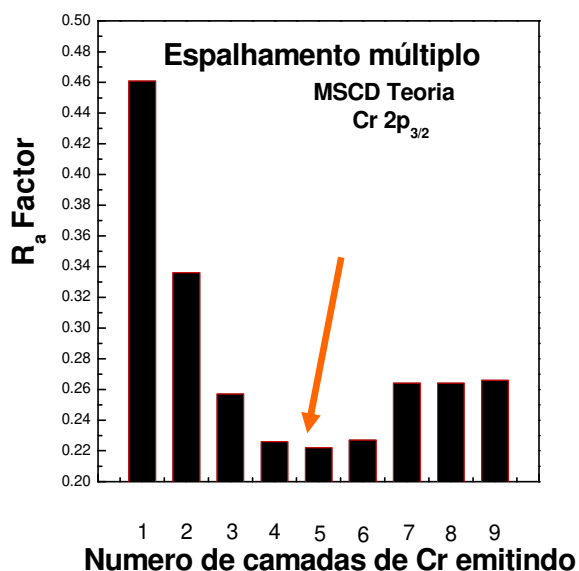


Figura 4.24 : Variação do fator R_a em função do numero de camadas formadas por átomos de Cr emitindo em uma estrutura de Cr_2O_3 na fase $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ crescida sobre o Pd(111).

Após a inclusão de mais um domínio e o número ideal de emissores ($\text{Cr } 2p_{3/2}$) no cluster de átomos para todos os modelos, realizamos um refinamento nos parâmetros estruturais para todas as terminações da superfície do óxido de cromo.

Para agilizar o método de procura das cinco primeiras distancias interplanares dos nossos modelos, usamos a implementação do método de busca global do tipo Algoritmo Genético (G.A.)[29].

Após otimizarmos as principais distâncias interplanares mostrada na figura 4.21 para todos os possíveis modelos, obtemos os seguintes valores para as principais distâncias interplanares apresentadas na tabela 4.3:

Modelo	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
aBCbA	O 1st-Cr 2nd 1,03±0,04	Cr 2nd-Cr 3rd 0,05±0,04	Cr 3rd-O 2nd 0,93±0,04	O 2nd-Cr 1st 1,23±0,04	Cr 1st-O 1st 1,23±0,04
AaBCb	Cr 1st-O 1st 0,92±0,05	O 1st-Cr 2nd 1,09±0,05	Cr 2nd-Cr 3rd 0,07±0,05	Cr 3rd-O 2nd 1,02±0,05	O 2nd-Cr 1st 1,16±0,05
BCbAa	Cr 2nd-Cr 3rd 0,14±0,06	Cr 3rd-O 2nd 1,25±0,06	O 2nd-Cr 1st 0,83±0,06	Cr 1st-O 1st 1,41±0,06	O 1st-Cr 2nd 0,94±0,06
bAaBC	O 2nd-Cr 1st 1,01±0,07	Cr 1st-O 1st 1,22±0,07	O 1st-Cr 2nd 1,10±0,07	Cr 2nd-Cr 3rd 0,26±0,07	Cr 3rd-O 2nd 0,89±0,07
CbAaB	Cr 3rd-O 2nd 0,91±0,06	O 2nd-Cr 1st 0,83±0,06	Cr 1st-O 1st 1,41±0,06	O 1st-Cr 2nd 1,06±0,06	Cr 2nd-Cr 3rd 0,25±0,06

Tabela 4.3: Valores das relaxações entre as principais distâncias interplanares das principais terminações para a fase α -Cr₂O₃(0001) crescida sobre o Pd(111). Os valores de bulk para a distância Cr-O e O-O são 0,94 Å e 0,84 Å.

A distância intra-atômica (parâmetro de rede paralelo à superfície do óxido $a_{||}$) permaneceu idêntica ao do Cr₂O₃ no volume (4,95 Å). Já para as distâncias interplanares encontramos “relaxações” em todos os modelos simulados. A otimização na direção perpendicular mostrou grandes contrações para os primeiros planos atômicos para o modelo “BCbAa”, isto já era esperado para o caso de óxidos. A superfície tende a relaxar para compensar o caráter polar. Isto também foi obtido pela técnica LEED para um cristal de cromo(110) [30,31] e também através de cálculos teóricos [30,31]. Relaxação similar também foi observada pelo grupo de Soares e colaboradores para a estrutura do Al₂O₃(0001)[25]. Em outras terminações observamos expansões para a primeira distância interplanar, como por exemplo, para as terminações “a” e “b”.

Na figura 4.27 é mostrado um gráfico do valor do fator R_a em função da primeira distância interplanar d_{12} para todos os modelos. Está mostrado na figura os valores de expansão e contração para os principais modelos propostos. Verificou-se um mínimo para todos os modelos, no caso para a terminação tipo “aBCbA”, ou seja, uma superfície terminada em uma camada composta apenas de átomos de O.

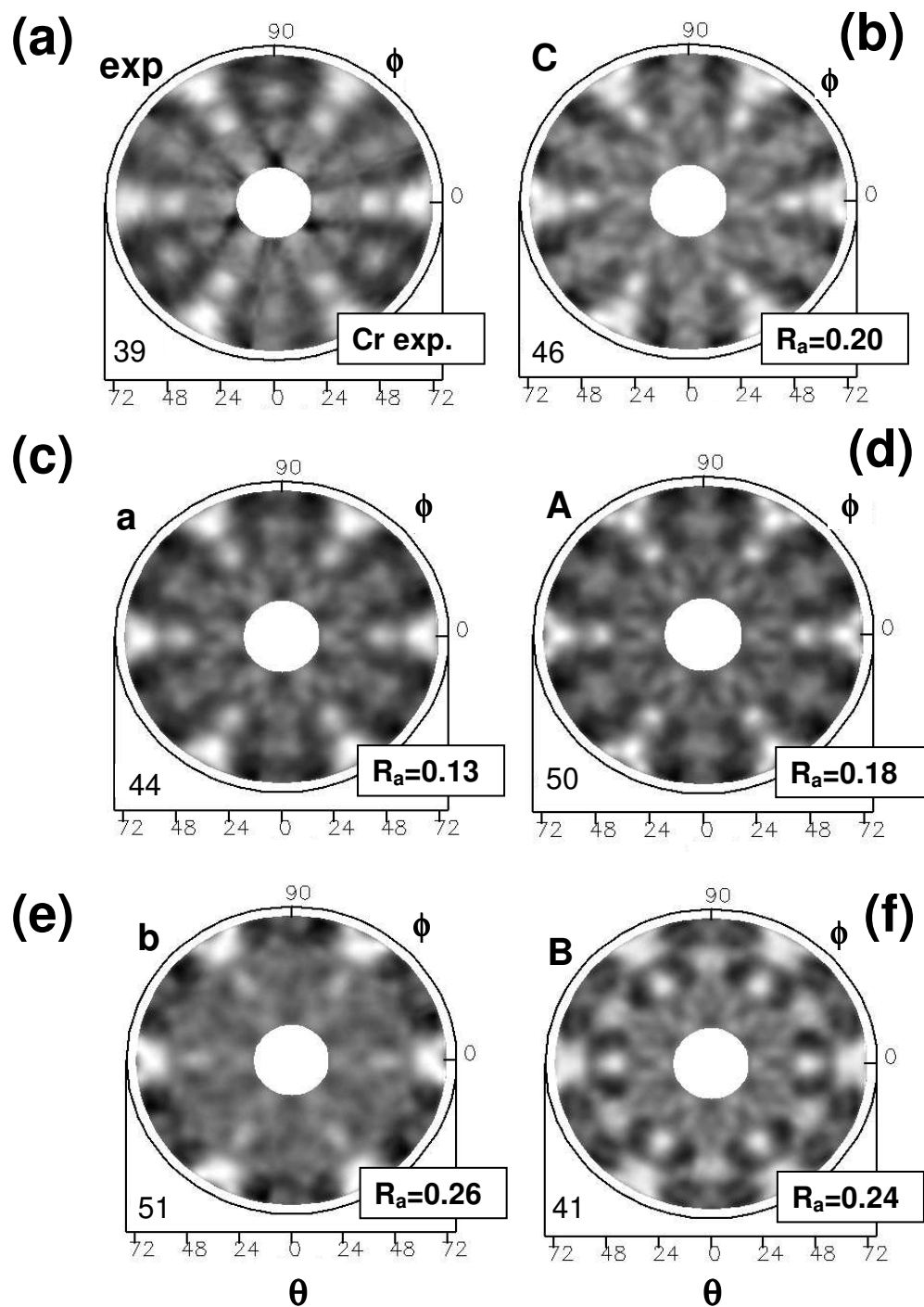


Figura 4.25: Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 0° a 72° em passos de 3°, para o Cr 2p_{3/2}, obtidos com fótons de 1253,6 eV do Mg K_α. (a) Dado experimental, (b) Modelo proposto com o empacotamento CbAaB, (c) Modelo proposto com o empacotamento aBCbA, (d) Modelo proposto com o empacotamento AaBCb, (e) Modelo proposto com o empacotamento bAaBC e (f) Modelo proposto com o empacotamento BCbAa.

Quando incluímos em nossos cálculos, dois domínios, observamos que o valor do fator R_a baixa de 0,30 para aproximadamente 0,13, ou seja, redução de 50% do valor obtido para simulações com um domínio apenas (vide figura 4.26).

Em princípio, a terminação “AaBCb” também possível para este sistema tendo sido observada em sistema semelhante, é consistente com o crescimento de um filme por MBE a fase α -Al₂O₃(0001)[31,32], α -Fe₂O₃(0001)[33] e para o crescimento de um filme de Cr₂O₃ sobre um cristal de Ag(111)[5]. Entretanto, apesar dos fatores de qualidade R_a para esta terminação, mostrados nos padrões de difração de fotoelétrons (figura 4.25) para o Cr 2p_{3/2} emitindo serem baixos, o modelo “aBCbA” se assemelha mais ao padrão experimental, e tem um fator de qualidade $R_a = 0,13$, mais baixo (figura 4.25c).

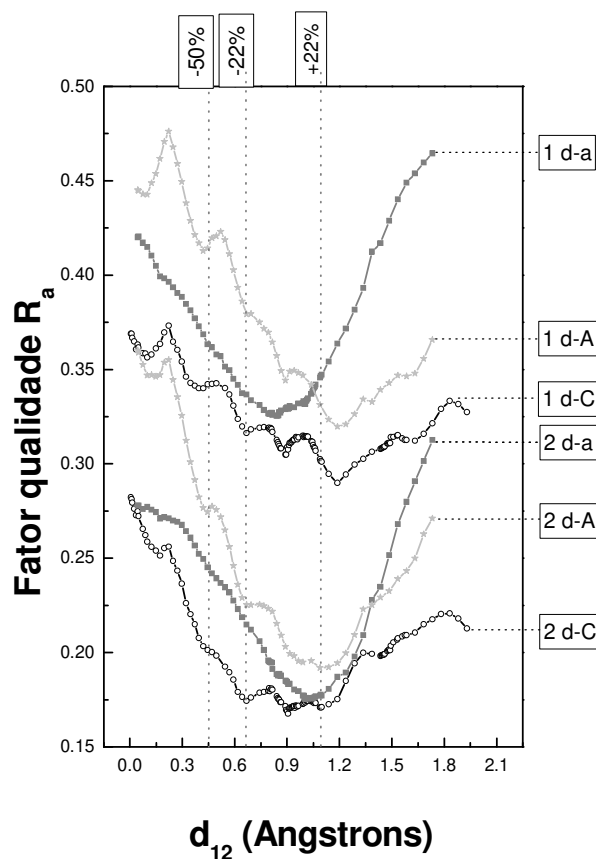


Figura 4.26: Variação do Fator R_a em função da primeira distância interplanar para os principais tipos de terminação da superfície de Cr₂O₃ sobre Pd(111). A notação (1 d-a) corresponde a simulação de óxido com um domínio para o modelo “aBCbA” e (2 d-a) corresponde a simulação de óxido com dois domínios para o modelo “aBCbA” e assim sucessivamente para os outros modelos.

Como a energia dos fotoelétrons é alta, a região do padrão mais sensível a superfície é para ângulos rasantes. A figura 4.27 deixa bastante claro a diferença entre os modelos, favorecendo a terminação em oxigênio seguido de duas camadas de cromo. “aAB”.

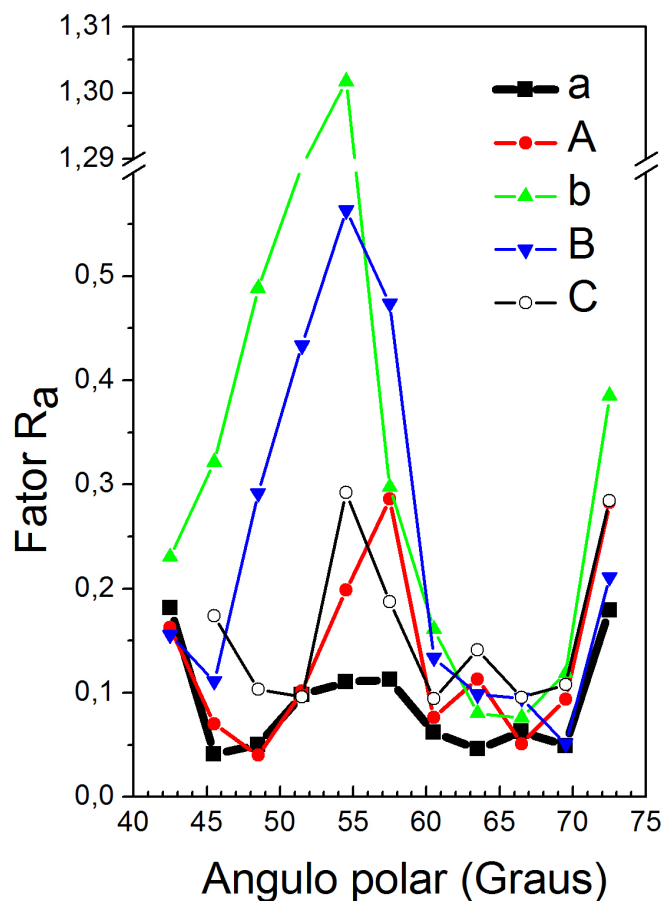


Figura 4.27: Variação do valor do fator de qualidade R_a em função do ângulo polar para os diferentes tipos de terminação para o óxido de cromo sobre a superfície do Pd(111), utilizando como emissor o Cr $2p_{3/2}$. Mostra a variação do R_a após a otimização estrutural.

A figura 4.28 mostra a comparação de algumas das principais curvas de difração obtidas para os vários tipos possíveis de terminação da superfície do óxido de cromo sobre o Pd(111). Nota-se que as curvas de difração do modelo “aBCbA” apresenta um maior numero de estruturas semelhantes ao dado experimental. As curvas à esquerda foram obtidas para estruturas sem nenhuma relaxação e as da direita foram obtidas para modelos com as distâncias entre os planos atômicos otimizadas. Essas simulações foram obtidas utilizando-se o Cr $2p_{3/2}$ como emissor. As setas mostram a diferença de realizar a relaxação

na estrutura. Os círculos representados na figura chamam a atenção para a melhor estrutura simulada, isto é, no dado experimental na região com círculo não há difração, enquanto que para os modelos que não tão bons apresentam estruturas de difração nessa região de $\theta = 90^\circ$.

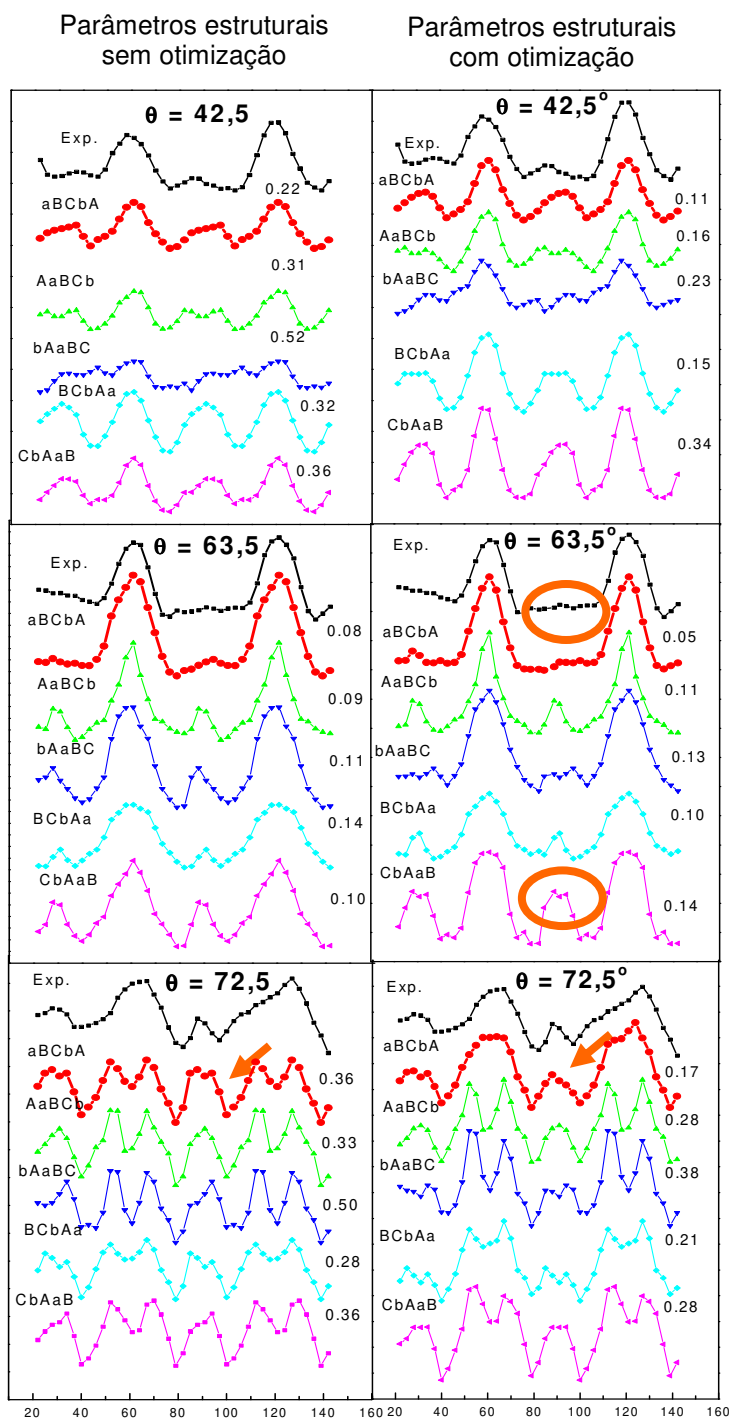


Figura 4.28: Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de XPD para diferentes ângulos polares de emissão para o Cr 2p emitindo. As setas mostram a diferença de realizar a relaxação na estrutura. O círculo chama a atenção para a melhor estrutura simulada. As curvas de difração à esquerda e à direita foram obtidas para estrutura sem relaxação e com relaxação interplanares, respectivamente.

4.5 - Determinação estrutural do sistema α -Cr₂O₃(0001) sobre Pd(111) usando fótons de baixa energia polarizados (700 eV), após aquecimento da amostra a 700 °C : resultado de XPD

A amostra estudada no item 4.4 foi submetida a tratamento térmico a 700 °C por 5 minutos. A baixa reatividade química do óxido de Cr garantiu que a superfície se mantivesse limpa de contaminantes.

Após o tratamento térmico a amostra continuou apresentando uma reconstrução tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. A relação entre as intensidades dos sinais de XPS do Pd 3d_{5/2} e Cr 2p_{3/2} mudaram como é mostrado na figura 4.11, aonde observamos um crescimento do sinal de Pd 3d_{5/2} relativo ao Cr 2p_{3/2}. Como são materiais pouco solúveis, provavelmente isto indica a coalescência do óxido de cromo em ilhas 3D, deixando regiões descobertas de Pd, uma vez que a temperatura utilizada foi insuficiente para evaporar o filme de óxido de cromo (>2000 °C). Com o propósito de realizar medidas de XPD que fossem mais sensíveis ao tipo de terminação da superfície do óxido de cromo, excitamos o material com radiação síncrotron proveniente da linha SGM do LNLS, monocromatizada para a energia de 700 eV, gerando fotoelétrons com baixa energia cinética de 365 eV para o Pd 3d_{5/2} e 123 eV para o Cr 2p_{3/2}. O ângulo polar θ foi variado entre 0° e 70° em passos de 5° e o ângulo azimutal de 0° a 120° em passos de 3°. Os padrões de XPD foram construídos através da medida de espectros de XPS para os fotoelétrons do Pd 3d_{5/2} e do Cr 2p_{3/2}, conforme ilustrado na figura 4.29.

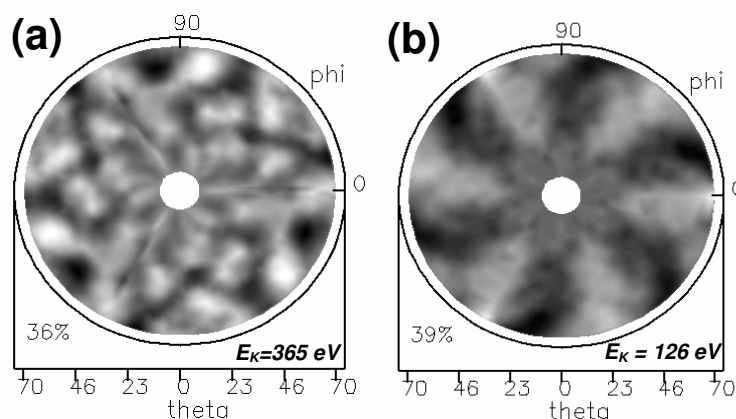


Figura 4.29 : Padrões de XPD obtidos com fótons de 700 eV de uma fonte de luz síncrotron. (a). Padrão experimental para o Pd 3d com energia cinética igual a 365 eV. (b) Padrão experimental para o Cr 2p com energia cinética igual a 123 eV.

Foram testados nas simulações de XPD para o sinal do Cr $2p_{3/2}$ os mesmos cinco modelos estruturais apresentados anteriormente na seção 4.5. Somente a simulação do modelo “BCbAa” do óxido $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ foi comparável (figura 4.30) com o padrão medido experimentalmente.

Os outros modelos simulados não apresentaram nenhuma semelhança com o dado experimental, além de apresentarem um fator de qualidade R_a muito ruim. Apesar de estarmos utilizando fótons de baixa energia, o padrão experimental de XPD obtido com fotoelétrons de baixa energia cinética para o Pd $3d_{5/2}$ (figura 4.29a), também apresentou muita semelhança com o esperado para a difração de fotoelétrons de um cristal do tipo fcc na direção (111), o que nos sugere regiões descobertas da superfície do cristal de Pd(111).

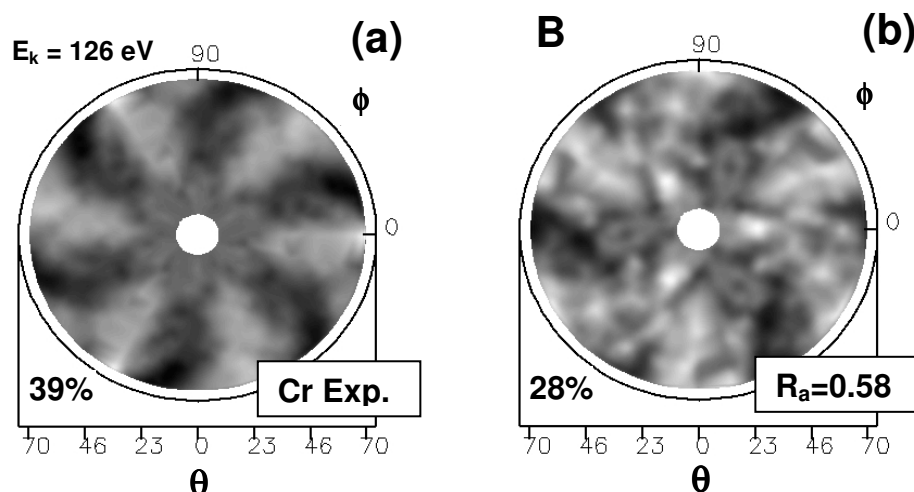


Figura 4.30 : Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr 2p_{3/2}, obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a) Dado experimental para o Cr2p_{3/2}, (b) Teoria MSCD, modelo proposto com o empacotamento BCBaA.

A tabela 4.3 apresenta os valores dos fatores de qualidade R_a obtidos para a simulação de XPD de alguns dos principais modelos em diferentes tipos de terminação para a superfície do α -Cr₂O₃(0001). Nessas simulações iniciais os parâmetros estruturais utilizados foram iguais ao do “bulk” de Cr₂O₃.

Modelo	Fator R_a
AaBCb	1,097
aBCbA	0,939
BCbAa	0,579

Tabela 4.3 : Valores de R_a para as diferentes terminações da superfície do óxido de cromo na fase α -Cr₂O₃(0001).

Depois de realizar um refinamento nos parâmetros estruturais e não estruturais para as principais distâncias interplanares, determinamos que de todos os cinco modelos, apenas um modelo, com uma terminação tipo “BCbAa”[36], apresentou um padrão de difração semelhante com o padrão medido experimentalmente, sendo que o fator de qualidade $R_a = 0,22$ bem baixo mostra esta semelhança. A otimização foi realizada em duas etapas: Primeiramente procurou-se um mínimo para o fator R_a para a primeira e segunda distância interplanar, mantendo-se todas as demais distâncias fixas. Em um segundo refinamento,

manteve-se a primeira e a segunda distância interplanar fixa e otimizou-se até a quinta distância interplanar.

A solução para a superfície do óxido está esquematicamente apresentada na figura 4.35. Está ilustrado na figura os valores das principais distâncias interplanares otimizadas. Nota-se na figura uma grande contração entre o primeiro e segundo plano atômico formado por átomos de Cr.

A tabela 4.4 apresenta os valores dos fatores de qualidade R_a encontrados após otimizarmos os principais modelos.

Modelo	Fator R_a
AaBCb	0,7892
aBCbA	0,8397
BCbAa	0,2270

Tabela 4.4: Valores de R_a das principais terminações simuladas para a fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ crescida sobre o Pd(111).

A curva do fator de qualidade R_a em função do ângulo polar para cada modelo após a otimização, apresentada na figura 4.31 também sugere que o modelo que melhor ajusta os dados experimentais é o óxido com a terminação tipo BCbAa. Apesar de não mostrar bons valores de R_a para os ângulos mais sensíveis as camadas mais internas do óxido de cromo (Cr_2O_3), observa-se uma boa determinação estrutural das camadas mais sensíveis a superfície do óxido “óxido/Pd”. Para os outros modelos simulados, o fator de qualidade R_a para cada ângulo polar estava acima de ($R_a > 0,4$), conforme apresentado na figura 4.31.

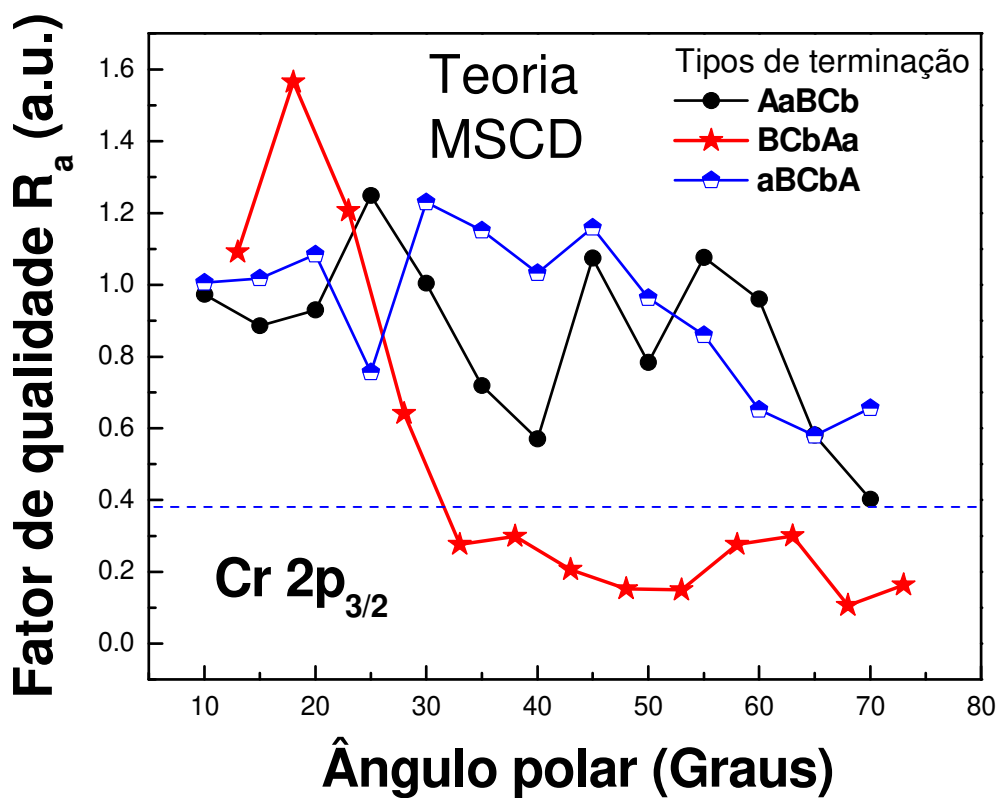


Figura 4.31: Variação do fator de qualidade R_a em função do ângulo polar para os principais tipos de terminação da superfície do óxido de cromo $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ sobre a superfície do cristal de Pd(111), utilizando como emissor o $\text{Cr } 2p_{3/2}$.

Para todos os modelos simulados não encontramos nenhuma relaxação lateral à superfície do óxido de cromo crescido sobre o Pd(111)[14].

Distância interplanar	Valor da otimização (Δd %)
$d_{1,2}$	-68
$d_{2,3}$	-4,7
$d_{5,6}$	-4,7
$d_{6,7}$	-1,5
$d_{9,10}$	-2,5

Tabela 4.5 : Valores das contrações encontradas entre as distâncias interplanares da terminação BCbAa para a fase $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$ crescida sobre o Pd(111). Os valores de bulk para a distância Cr-O, O-O e Cr-Cr são 0,94 Å, 0,84 Å e 0,47 Å.

Na primeira etapa de otimização da primeira (d_{12}) e da segunda camada atômica (d_{23}) para a superfície do $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3(0001)$, encontramos uma contração de $\Delta d_{12} = 68\%$ com relação ao valor não relaxado ($d_{\text{Cr-Cr}} = 0,47 \text{ \AA}$), o que resultou em uma nova distância interplanar igual a $(0,15 \pm 0,03) \text{ \AA}$, conforme está representado na figura 4.32.

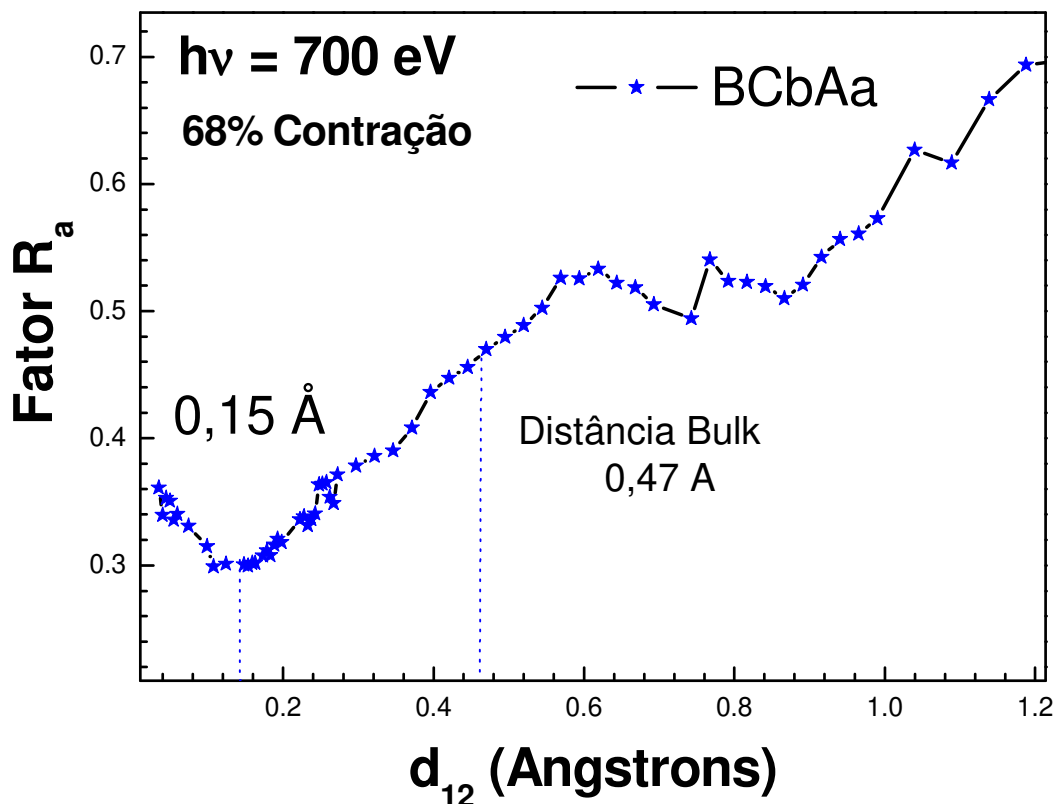


Figura 4.32: Variação do fator R_a em função do espaçamento interplanar entre os dois primeiros planos de Cr-Cr para a superfície terminada em BCbAa.

A segunda distância interplanar d_{23} está contraída de $\Delta d_{23} = 4,7 \%$ com relação ao plano não relaxado ($d_{\text{Cr-O}} = 0,94 \text{ \AA}$), isto é, $(0,90 \pm 0,03) \text{ \AA}$.

A tabela 4.5 apresenta os valores das distâncias interplanares encontradas na segunda etapa de otimização. A distância interplanar d_{56} está contraída de $\Delta d_{56} = 4,7 \%$ com relação ao plano não relaxado ($d_{\text{Cr-O}} = 0,94 \text{ \AA}$), isto é, $(0,90 \pm 0,03) \text{ \AA}$. Também relaxamos as camadas mais internas d_{67} , d_{910} . A distância entre planos d_{67} é reduzida de 1,5%, indo para $(0,46 \pm 0,03) \text{ \AA}$, enquanto que $d_{9,10}$ aparece estar contraída de 2,5 %, isto é,

(0,92±0,03)Å. Relaxações em camadas adicionais não alteraram muito o valor do fator de qualidade.

É importante enfatizar que todas as relaxações da superfície com o algoritmo genético, proveram boas concordâncias entre a simulação e experimento. Por exemplo, depois da otimização, o fator R_a obtido decaiu de 0,58 para 0,23 para o modelo tipo BCbAa. É muito surpreendente o fator de qualidade R_a diminuir em todos os pontos no gráfico apresentado na figura 4.31, este variou de 1,50 (para ângulos polares pequenos) para 0,20 (para ângulos polares grandes).

A tabela 4.5 mostra que as simulações com o MSCD concordam com os resultados prévios da literatura para filmes de óxido de cromo formados através da oxidação da superfície de um cristal de Cr(110). Naquele estudo o óxido Cr₂O₃[0001] apresentou uma grande contração entre o primeiro e o segundo plano atômico [30,34]. Esse estudo foi obtido através da simulação das curvas IxV (LEED). Nesse trabalho, os autores encontraram as seguintes otimizações: $a = -60\%$, $b = -3\%$, $c = -21\%$, $d = +6\%$ e $e = +2\%$ [30] para uma terminação do tipo “Cr-O-Cr-Cr-O”. Apesar de obtermos uma terminação diferente da encontrada por Rohr, observamos contrações da mesma magnitude para as primeiras distâncias interplanares.

Para eliminar os efeitos de borda na simulação, aumentamos o tamanho do cluster usado no cálculo para 450 átomos. O aumento no tamanho do cluster baixou o fator de qualidade R_a . A simulação do padrão de difração de fotoelétrons para a terminação BCbAa, para o Cr 2p_{3/2} emitindo, com os valores de distâncias interplanares otimizados, está mostrado na figura 4.33 (b).

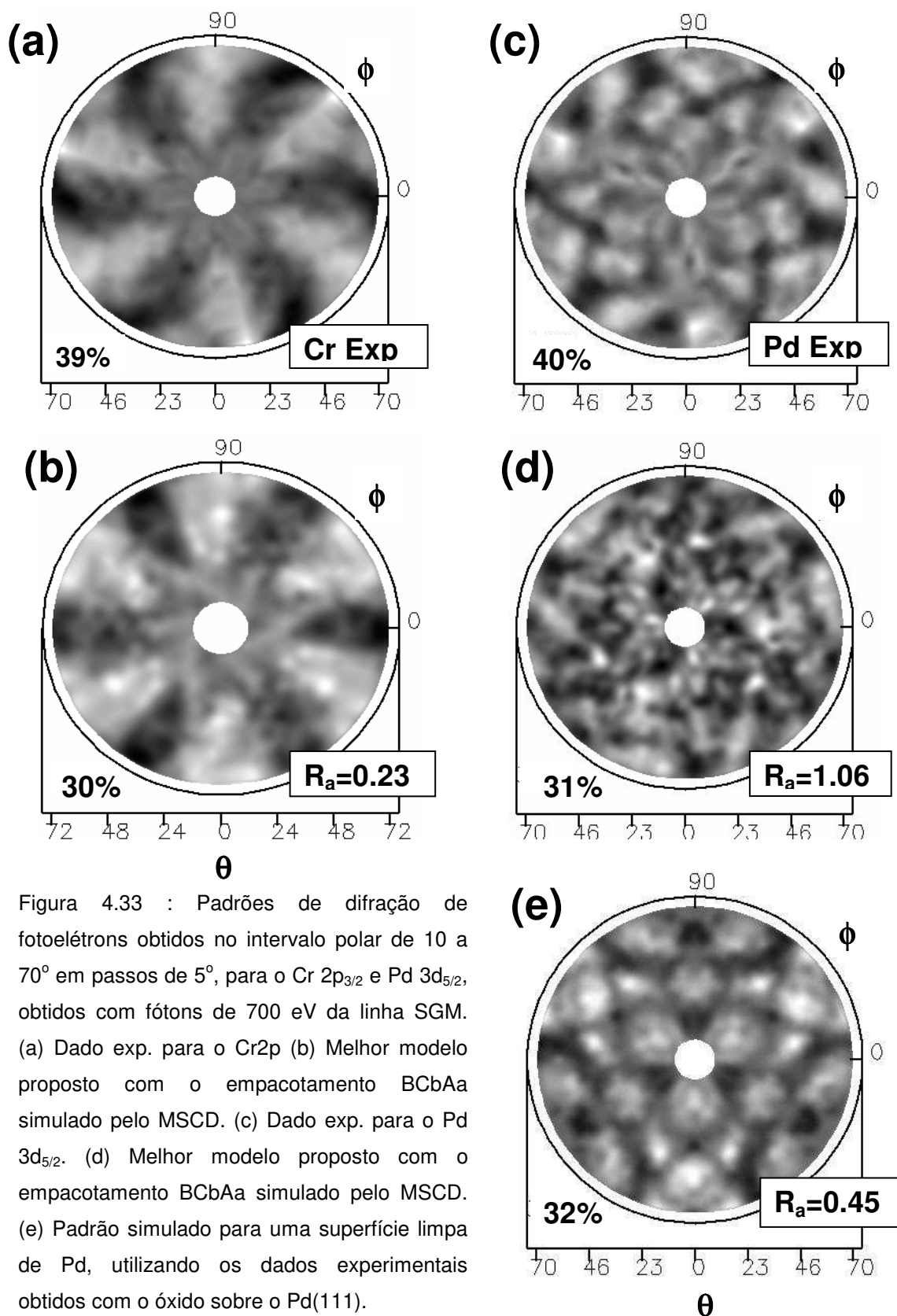


Figura 4.33 : Padrões de difração de fotoelétrons obtidos no intervalo polar de 10 a 70° em passos de 5°, para o Cr 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2}, obtidos com fótons de 700 eV da linha SGM. (a) Dado exp. para o Cr2p (b) Melhor modelo proposto com o empacotamento BCBAA simulado pelo MSCD. (c) Dado exp. para o Pd 3d_{5/2}. (d) Melhor modelo proposto com o empacotamento BCBAA simulado pelo MSCD. (e) Padrão simulado para uma superfície limpa de Pd, utilizando os dados experimentais obtidos com o óxido sobre o Pd(111).

As simulações realizadas para os dados experimentais (figura 4.33c), medido para o Pd 3d emitindo, mostraram que o sinal para o Pd 3d emitindo é composto por duas contribuições, uma formada por regiões limpas de Pd e outra formada por regiões recobertas de óxido. A simulação apresentada na figura 4.33d mostrou que o sinal do Pd é fortemente atenuado, assim a contribuição principal viria de regiões limpas do cristal de Pd (figura 4.33e), mas que o fator de qualidade R_a relativamente grande ($R_a = 0,45$) é consequência da dificuldade de incluir no cálculo simultaneamente as contribuições das duas regiões. Isso indica que muito provavelmente há regiões limpas de Pd e regiões recobertas de óxido de cromo.

Para ilustrar ainda mais a concordância, apresentamos na figura 4.34 uma comparação entre simulação e experimento para curvas azimutais para o Cr 2p_{3/2} emitindo, onde a relaxação está incluída, para o modelo proposto para nove diferentes ângulos polares.

Notamos que seria insuficiente basear o refinamento das relaxações em uma escala estreita de ângulos polares. Das curvas apresentadas, para ângulo polares muito baixo, por exemplo, para o ângulo polar igual a 28°, obtemos um fator de qualidade R_a muito grande ($R_a = 0,64$), mas para ângulos polares maiores, que trazem mais informação estrutural da superfície, obtemos fatores de qualidade $R_a = 0,16$ baixos.

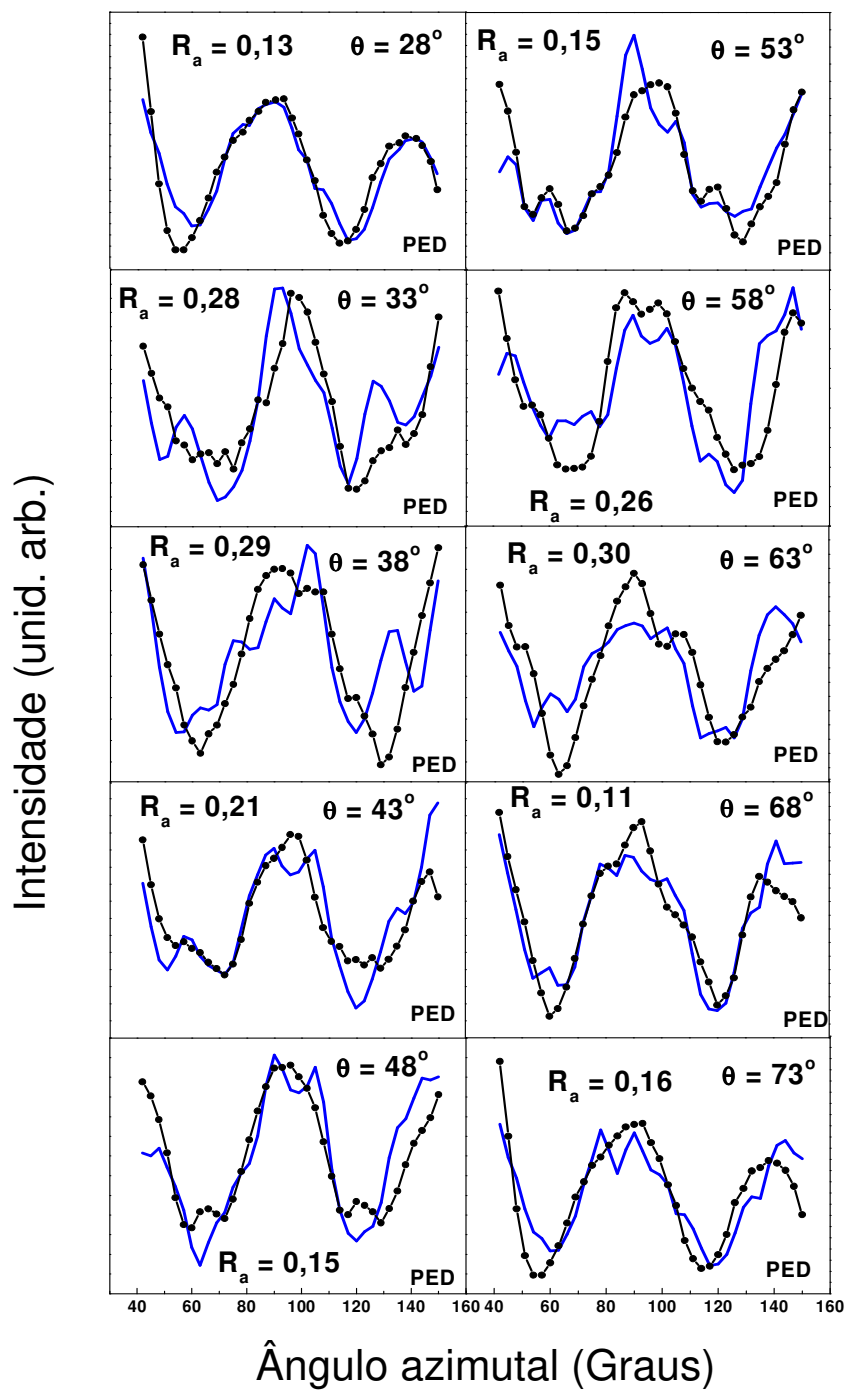


Figura 4.34: Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de XPD para diferentes ângulos polares de emissão para o Cr 2p_{3/2} emitindo. As curvas em azul indicam os resultados da simulação com o MSCD e as curvas em preto indicam os dados experimentais.

A figura 4.35 apresenta a estrutura final determinada para o óxido de cromo α -Cr₂O₃(0001), reconstruído como $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$.

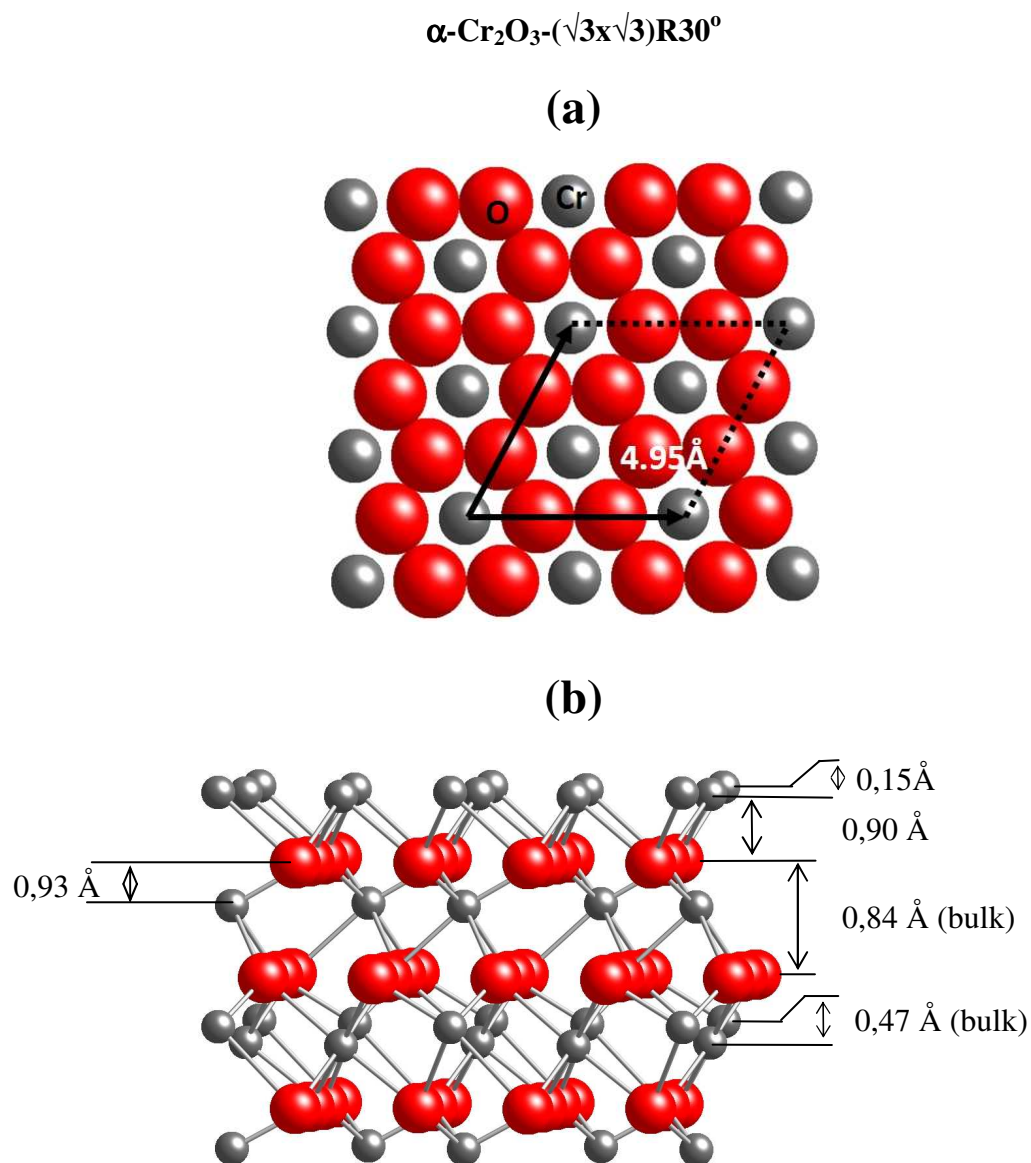


Figura 4.35: Modelo estrutural proposto para simular o padrão de difração do filme grosso de óxido de cromo sobre um cristal de Pd(111) com tratamento térmico a 700 °C, o modelo é compatível com o tipo de reconstrução vista no padrão LEED $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. (a) Vista superior e (b) vista lateral de uma estrutura tipo α -Cr₂O₃-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, com terminação da última camada atômica em átomos de Cr. As cores cinza e vermelhas representam os átomos de “Cr” e “O”.

4.6 – Conclusões:

a) Cr₂O₃ sobre Pd(111)

Através da combinação de XPS, LEED e XPD medidos em dois regimes de energia, isto é, usando-se fótons de 1253,6 eV e 700 eV, pudemos responder a algumas das questões, do ponto vista estrutural sobre o sistema Cr₂O₃ sobre Pd(111). Para a quantidade de material evaporado e temperatura de aquecimento, observamos através do LEED a formação de uma fase ordenada de $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Cr_2O_3$ para este sistema, com um padrão LEED tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

A reconstrução tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ formou-se para filmes de óxido de cromo com coberturas superiores a 10 Å.

Antes do aquecimento, o XPD realizado com raios-X convencional (Mg K_α) mostrou que a terminação “aBCbA” é compatível com os dados experimentais.

Nossos dados sugerem que o modo de crescimento para o óxido de cromo sobre o Pd(111), para baixas taxas de evaporação, foi misto (camada sobre camada seguido de crescimento em ilhas tridimensionais) ou seja, Stranski-Krastanov (SK). A difração de fotoelétrons (XPD) realizada com radiação Síncrotron, se mostrou mais sensível à superfície, e permitiu a correta determinação da terminação da superfície, ou seja, formada por “Cr-Cr-O-Cr-O” [35,36].

O XPS mostrou que a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ permanece estável após o tratamento térmico.

Através da relaxação entre os planos atômicos em relação ao cristal de Pd(111), determinou-se uma grande contração para a primeira distância interplanar (0,15 Å) e na segunda distância interplanar, respectivamente (0,90 Å).

b) CrO sobre Pd(111)

Através da combinação de XPS, LEED e XPD medidos usando-se fótons de 700 eV, pudemos responder a algumas das questões, do ponto vista estrutural sobre o tipo de óxido formado CrO sobre Pd(111) e suas características.

Para a quantidade de material evaporado e temperatura de aquecimento, observamos através do LEED à formação de uma fase ordenada de Pd(111)(2×2)–CrO para este sistema, com um padrão LEED tipo $p(2\times 2)$.

Filmes de óxido de cromo (CrO) crescidos com 3,5 Å de espessura sobre a superfície do Pd(111) apresentam terminação da superfície em átomos de oxigênio.

A reconstrução tipo $p(2\times 2)$ formou-se para filmes de óxido de cromo com espessuras inferiores a 3 Å.

Obtivemos através da simulação uma expansão de 11% no parâmetro de rede lateral a superfície. O parâmetro de rede do óxido (3,05 Å) concorda com o valor reportado para CrO sobre Cu(100).

4.7 – Referências

- [1] A. Maetaki, K. Kishi, Surf. Sci. **411** (1998) 35.
- [2] A. Maetaki, M. Yamamoto, H. Matsumoto, K. Kishi, Surf. Sci. **445** (2000) 80.
- [3] C.P. Huggins, R.M. Nix, Surf. Sci. **594**:1-31-3, 163-173 (2005).
- [4] L. Zhang, M. Kuhn, U. Diebold, Surf. Sci. **375** (1997) 1.
- [5] W.A.A. Priyantha, G.D. Waddill, Surf. Sci. **578** (2005) 149-161.
- [6] <http://omicron.de>
- [7] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Int. Anal. **21** (1993) 165.
- [8] W. Weiss and M. Ritter, Phys. Rev. B **59** (1999) 5201. [9] T. Schalow et al, Surf. Sci. **600** (2006) 2528-2542.
- [10] S Doniach and M Sunjic, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** (1970) 285.
- [11] Tese de doutorado: Stabilizing CrO by epitaxial growth, Oana Corina Rogojanu, University of Groningen, the Netherlands (2002).
- [12] http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html
- [13] O. Seifarth, D. Schmeiber, R. Krennek, A. Sydorenko, M. Stamm, Progress in Solid State Chemistry **34** (2006) 111-119.
- [14] Zimmermann, et al., J. Phys. Condens. Matter **11** (1999) 1657.
- [15] Matthias Morkel, Günther Rupprechter, Hans-Joaquim Freund, Surf. Sci. **588** (2005) L-209-L219.

-
- [16] http://www.lesker.com/newweb/menu_depositionmaterials.cfm.
 - [17] *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **74** (2003) 13–20.
 - [18] M.A. Van Hove and S.Y. Tong, "Surface Crystallography by LEED", Springer-Verlag (Heidelberg) 1979.
 - [19] Tese de Doutorado, Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons, Abner de Siervo.
 - [20] H. L. Davis and J. R. Noonan, *Surf. Sci.* **126** 245 (1983).
 - [21] M. Sambì, M. Petukhov, B. Domenichini, G.A. Rizzi, S. Surnev, G. Kresse, F.P. Netzer, G. Granozzi, *Surf. Sci.* **529** (2003) L234-L238.
 - [22] G.H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **268** (1992) 170-178.
 - [23] Y.J. Kim, C. Westphal, R.X. Ynzunza, Z. Wang, H.C. Galloway, M. Salmeron, M.A. Van Hove, C.S. Fadley, *Surf. Sci.* **416** (1998) 68.
 - [24] From the Integral Scientist Periodic Table of the Elements (ISPT), available on <http://www.qivx.com>.
 - [25] E.A. Soares, M.A. Van Hove, C.F. Walters, K.F. McCarty, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 195405.
 - [26] R. Di Felice, J.E. Northrup, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 16287.
 - [27] J. Ahn, J.W. Rabalais, *Surf. Sci.* **388** (1997) 121.
 - [28] T. Suzuki, S. Hishida, K. Oyoshi, R. Souda, *Surf. Sci.* **437** (1999) 289.
 - [29] M. L. Viana, R. Diez Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, V. E. de Carvalho, J. *Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 446002.
 - [30] F. Rohr, et al, *Surf. Sci.* **372** (1997) L291.
 - [31] C. Rehbein, N.M. Harrison, A. Wander, *Phys. Rev. B* **19** (1996) 14066.
 - [32] C.F. Walters, K.F. McCarty, E.A. Soares, M.A. Van Hove, *Surf. Sci.* **464** (2000) L732-L738.
 - [33] S. Thevuthasan, et al., *Surf. Sci.* **425** (1999) 276.
 - [34] M. Aronniemi, J. Sainio, J. Lahtinen, *Surf. Sci.* **578** (2005) 108-123.
 - [35] Th. Gloege, H. L. Meyerheim, W. Moritz, D. Wolf, *Surf. Sci.* **441** (1999) L917-L925.
 - [36] Maïke Lübke and Wolfgang Moritz, *J. Phys. Cond. Matter* **21** (2009) 134010.

Capítulo 5

Resultados

A estrutura atômica da superfície do SrTiO₃(100)

5.1 – Resultados de LEED, XPS e XPD.

Introdução:

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à determinação da estrutura da superfície (100) do SrTiO₃ (STO). Nas análises de XPD, foi usado como emissor o fotoelétron Sr 3d_{5/2}.

Em todos os cálculos foram usados até 6 eventos de espalhamento múltiplo [1]. Também foram incluídas nas simulações do STO terminações em TiO₂ e SrO. Apresentaremos os resultados de simulações e as respectivas relaxações encontradas, para obter uma interpretação detalhada dos resultados experimentais.

5.2 – Experimental :

Cristais de STO puros tem um gap de 3,2 eV, o que faz deste um material não apropriado para experimentos de XPD, devido à carregamento elétrico. Neste caso, para resolver este problema, foi utilizado um cristal de STO dopado com 0,5 % de Nb [2].

A amostra utilizada nos experimentos foi comprada da empresa SurfaceNet GmbH. O cristal foi montado e alinhado “*in-situ*” com um laser de diodo, com desvio de 1° em relação ao eixo de rotação. A câmara de XPD estava equipada para aquecer a amostra até temperaturas da ordem de 1200 K, e esta também possui um canhão de íons, o qual permitia realizar a limpeza “*in-situ*” da amostra. Após bombardear a superfície com íons de Ar, ela era aquecida “*in-situ*” até 630°C por 1½ horas. Este processo foi repetido até o completo desaparecimento de impurezas, observados por técnicas de XPS. O padrão LEED

para o STO(100), obtidos com elétrons de 158 eV de energia cinética (Figura 5.1a), mostrou uma perfeita simetria (1x1), refletindo uma superfície bem ordenada depois do aquecimento, consistente com a terminação tipo SrO ou TiO₂.

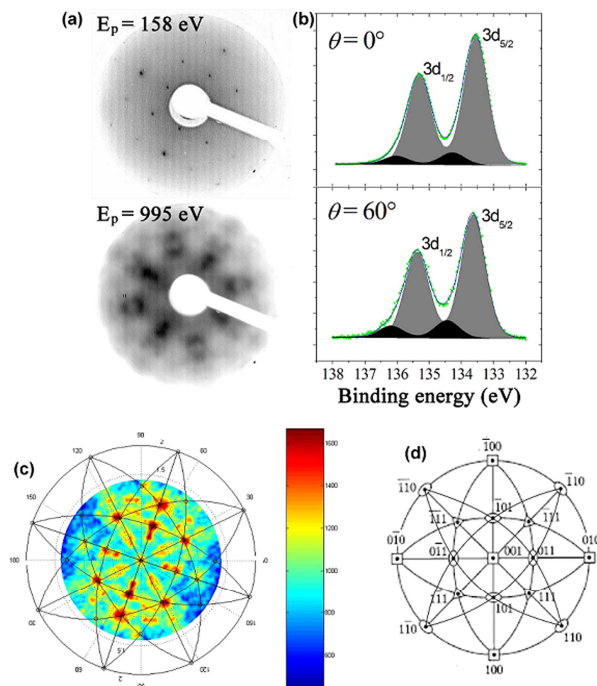


Figura 5.1 : (a) Padrão LEED (1x1) da superfície de STO(100) obtidos com elétrons de 158 eV e 995 eV de energia cinética depois de aquecido a 630°C em ultra-alto vácuo. (b) Espectro de XPS obtido para fotoelétrons do Sr 3d, obtidos a 60° e normal à superfície, mostrando a presença da componente de Sr na superfície (preto). (c) Padrão de difração experimental para o Sr 3d_{5/2}, obtido com uma fonte convencional de Al K_α. (d) Mapa com as principais direções de difração para o STO.

A cristalinidade da amostra para as camadas mais internas foi também confirmada com LEED [3] usando energias mais altas (995 eV), conforme ilustrado na figura 5.1a. Espectros de XPS de alta resolução, obtidos para o Sr 3d em ângulos de 0° e a 60° da normal à superfície, revelaram a presença de duas componentes para o Sr 3d, veja a figura 5.1b. O sinal de XPS medido a 0° é proveniente dos átomos de Sr, presente na estrutura do STO e o medido a 60° é uma contribuição dos átomos de Sr localizado na estrutura do SrO, o qual está sobre a superfície do STO, pois ambos picos estão em posições diferentes. O espectro de XPS para o nível 3d_{5/2} do átomo de Sr medido a 60°, apresentou um deslocamento igual a 0,8 eV em relação ao átomo de Sr localizado na estrutura do STO, e

spin órbita de 1,8 eV. Isso confirma a presença de átomos de Sr na superfície do STO(100).

As análises de XPD foram feitas à pressão base 5×10^{-10} mBar, e a aceitação angular usada foi $\pm 1.0^\circ$ no modo de transmissão fixo, com energia de passagem igual a 40 eV.

A amostra foi montada em um manipulador, o qual permitia rotacionar a amostra de 0° a 360° em ângulo polar e azimutal. Para determinar a estrutura de superfície foi medida a anisotropia da superfície do emissor Sr 3d sobre um largo intervalo de ângulos polares e azimutal, com resolução angular de $\pm 1^\circ$.

Para cada ponto (θ, ϕ) ambas as intensidades de pico de carço e background foram medidas simultaneamente. A intensidade do pico de fotoelétron versus ângulo azimutal são plotadas e estas mostraram fortes efeitos de difração. Na figura 5.1c são mostrados os dados experimentais de XPD como uma projeção planar (polar nas variáveis θ e ϕ) das intensidades XPS do Sr 3d onde $x = \theta \cos(\phi)$, $y = \theta \sin(\phi)$ e $z = \chi(K, \theta, \phi)$ que foi convertido em uma escala de cinzas. O ângulo polar inicial foi $\theta_{\max} = 68^\circ$. Este é reduzido ao longo da normal à superfície, e o ângulo ϕ é ajustado para obter um gradiente uniforme de dados sobre a amostra[4]. As posições das direções de difração estão indicadas na figura 5.1d. As direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ são visíveis no dado experimental, as quais são correspondentes ao conjunto de planos $\{111\}$. Não foram realizadas operações de simetria sobre o conjunto de dados experimentais. O espaço (ϕ, θ) foi explorado totalmente.

5.3 - Simulação com o código MSCD :

As simulações de XPD da superfície do STO(100) são complexas, devido ao grande espaço de parâmetro.

A terminação da superfície do STO(100), SrO ou TiO₂, ou uma combinação de ambos foram testadas. Os dois tipos de terminação na superfície estão mostrados na figura 5.4.

A possibilidade de segregação de SrO(100) para a superfície foi incluída em todos os tipos de terminação. Finalmente, a relaxação na região da superfície e a corrugação na superfície também foram incluídas. Adotamos como estratégia, realizar a simulação por etapas: primeiramente, realizamos a busca pelo tipo de terminação, após isso determinamos

a relaxação entre os planos atômicos e por último a procura pela corrugação na superfície do STO(100).

Para a simulação montamos dois tipos de clusters no formato parabolóide, com toda a simulação baseada na aproximação potencial tipo muffin-tin. O primeiro cluster tinha 22 Å de raio e profundidade de 10 Å, e continha ao total 900 átomos. Este cluster foi utilizado para realizar relaxação nas distâncias interplanares e procura pela corrugação da superfície, iniciando sempre de uma estrutura tipo de volume não relaxada [5]. O segundo cluster foi usado para simularmos as camadas mais internas ao volume do material, o que permitia reduzir o raio do cluster para 10 Å e aumentar a profundidade para 22 Å, suficientemente grande (402 átomos) para evitar efeitos de espalhamentos de borda. A figura 5.2 mostra o segundo cluster utilizado em nossos cálculos, com a superfície do STO(100) terminada em SrO. Para as simulações de XPD, foram suficientes incluímos 5 camadas de emissores.

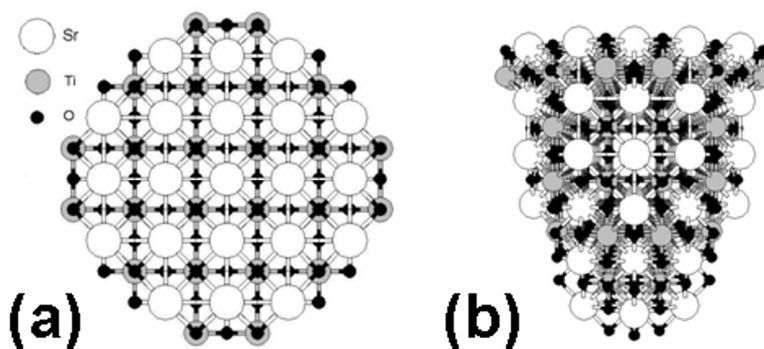


Figura 5.2 : Cluster com 402 átomos utilizados para simular a anisotropia da superfície do STO(100) com terminação em SrO. (a) Vista superior. (b) Vista lateral. As cores em preto correspondem aos átomos de oxigênio, branco aos átomos de estrôncio e cinza aos átomos de titânio.

Emissores adicionais não produziram grandes efeitos no fator de qualidade Ra. A profundidade do cluster de átomos era compatível com o livre caminho médio (20 Å) dos fotoelétrons utilizados nos cálculos. Os outros parâmetros utilizados nas simulações iniciais e posteriormente relaxados tipo: gap, parâmetro de rede e potencial de superfície foram tomados de valores tabelados. Os cálculos foram realizados a temperatura de 300 K. Os valores obtidos após otimização para o potencial de superfície e a temperatura de Debye

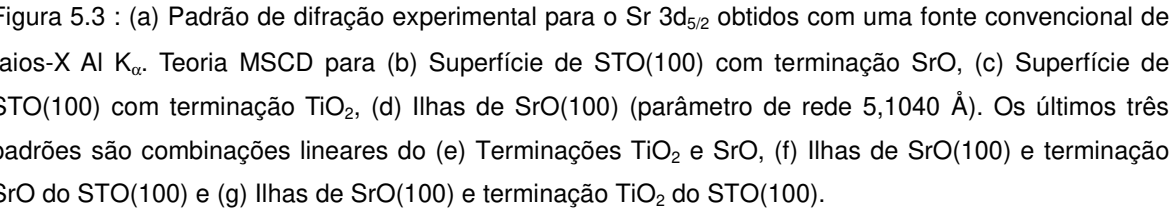
foram: $V_o = 10,5$ eV e $\theta_D = 147$ K, os quais concordam com os valores da literatura.

Para procurar as distâncias interplanares ideais da superfície, relaxamos os primeiros planos atômicos ao longo da direção (z) perpendicular à superfície. Depois de encontrado valores satisfatórios, então estendemos as relaxações para a terceira, quarta e quinta camada atômica do STO(100). Não encontramos relaxações laterais para a superfície de STO(100), para ambas as terminações. Os parâmetros estruturais ideais foram determinados através de um método de ajuste que procura um conjunto de parâmetros que otimiza a concordância entre o padrão de difração experimental e o padrão de difração teórico através da minimização do fator de qualidade R_a [1].

Para achar os melhores parâmetros nas simulações com o código MSCD [1,6] foi usado algoritmo genético[7]. Este método de procura global permitiu otimizar a relaxação das distâncias interplanares de “clusters” com cinco diferentes variáveis d_{12} , d_{23} , d_{34} , d_{45} e d_{56} . Propagamos o erro em todos os parâmetros estruturais de acordo com o apresentado na referência [8].

5.4 - Resultados e discussão :

Na figura 5.3a apresentamos o padrão de difração experimental para o Sr 3d_{5/2} no intervalo de $16^\circ \leq \theta \leq 68^\circ$ para o ângulo polar. A região central representa o ângulo normal à superfície, e as bordas regiões com ângulos rasantes à superfície. A energia cinética dos fotoelétrons foi igual a 1353,6 eV. A intensidade, após a subtração do background é representada por uma escala linear cinza.



Para comparar a simulação com o resultado experimental, as intensidades de XPD são representadas na forma de anisotropia. Em nosso caso tomamos a media sobre todas as intensidades azimutais para cada ângulo polar.

Após realizarmos a otimização das distâncias interplanares, para ambas as terminações individualmente, encontramos a formação de uma corrugação na superfície do STO(100). A figura 5.4a mostra que para a terminação SrO, o plano formado por átomos de “O” está deslocado de $s(\text{Sr}) = 0,168 \text{ \AA}$ em relação ao plano formado por átomos de “Sr”. A figura 5.4b mostra que para a terminação TiO₂, o plano formado por átomos de “O” está deslocado de $s(\text{Ti}) = 0,110 \text{ \AA}$ em relação ao plano formado por átomos de “Ti”. A distância d_{12} sofre uma contração, enquanto d_{23} sofre uma expansão. Também relaxamos as camadas mais internas d_{34} , d_{45} e d_{56} .

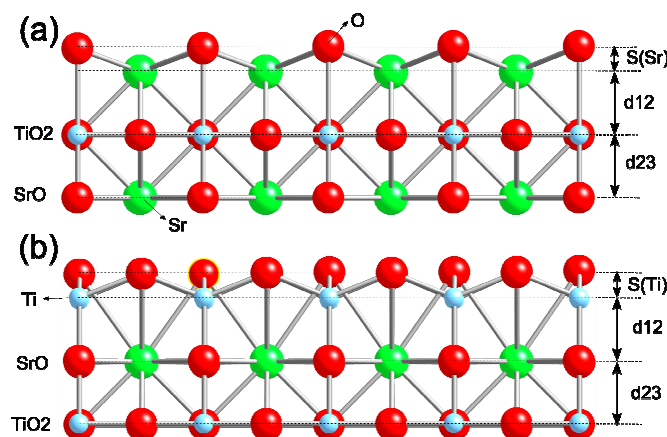


Figura 5.4 : Esquemático das possíveis terminações SrO (a) e TiO₂ (b) do STO, mostrando os parâmetros estruturais, d_{12} e d_{23} e corrugação da superfície. As bolas representadas pela cor em vermelho corresponde ao átomo de oxigênio, as cores em verde corresponde ao átomo de estrôncio e a bola azul corresponde ao átomo de titânio.

Relaxações em camadas adicionais não alteram muito o valor do fator de qualidade R_a , conforme encontrado por Heifets e colaboradores[9]. É importante enfatizar que todas as relaxações da superfície com o algoritmo genético, proveram satisfatórias concordâncias entre a simulação e experimento. Por exemplo, para a superfície não relaxada terminada em SrO com 30% de cobertura de ilhas de SrO, sobre todo o intervalo angular medido, o R_a foi igual a 0,58. Depois da relaxação o fator R_a obtido decaiu para 0,38. Não surpreendente, o

fator de qualidade R_a aumenta em todos os casos com o ângulo polar, este varia de 0,20 próximo a normal para 0,80 para grandes ângulos polares, e depois da relaxação este varia de 0,17 para 0,53, suportando a presença de relaxação. A tabela 5.1 mostra que as simulações com o MSCD concordam com os resultados prévios da literatura.

	Terminação SrO			Terminação TiO ₂		
	$s(\%)$	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$	$s(\%)$	$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$
Esse trabalho	4,3	-3,3	2,2	2,9	-11,0	12,5
Ab initio ^(a)	5,7	-6,7	2,6	1,9	-7,1	3,1
Ab initio ^(b)	7,7	-2,8	1,3	2,0	-1,10	2,8
Shell model ^(c)	8,2	-8,6	3,0	1,2	-6,4	4,0
LEED ^(d)	4±2	-5±1	2±1	2±1	1±1	-1±1
RHEED ^(e)	4,1±0,6	2,6±0,6	1±1	2,6±0,6	1,8±0,6	1±1
MEIS ^(f)	-	-	-	3,1±0,4	2,7±0,2	-
SXRD ^(g)	1,3±0,9	-4±4	+2±3	13±9	5±1	-

(a)Referência 10 (b) Referência 11 (c) Referência 12 (d) Referência 13 (e) Referência 14

(f) Referência 15 (g) Referência 16

Tabela 5.1: Corrugação da superfície e deslocamento d_{ij} (como porcentagem do parâmetro de rede do volume) obtidos através da otimização com o algoritmo genético para simulação de XPD para os principais planos cristalinos SrO e TiO₂ do STO(100).

Obtivemos o mesmo sinal e magnitude para as corrugações na superfície “s” e mudanças nas distâncias interplanares Δd . A distância entre a primeira e a segunda camada d_{12} é reduzida de 3,3% com relação ao valor do volume para 1,89 Å, enquanto d_{23} está expandido de 2,2% com relação ao valor do volume para 1,99 Å.

A amplitude de corrugação “s” (deslocamento relativo do plano de oxigênio com relação camada de Sr) foi obtida como sendo igual a 0,16 Å, ou seja, +4,3% do parâmetro de rede do STO. Para a superfície terminada em SrO, os valores são menores que aqueles obtidos por cálculos tipo ab-initio e shell model, mas os cálculos de XPD são muitos próximos aos obtidos na análise LEED.

No caso da superfície terminada em TiO₂, a simulação de XPD sugere uma grande relaxação interplanar, maior que os calculados teoricamente e observado por LEED. As

distâncias interplanares e incertezas obtidas são dadas na tabela 5.2.

	Distância interplanar (Å)				
	d_{12}	d_{23}	d_{34}	d_{45}	d_{56}
SrO-terminação	1,89±0,05	1,99±0,04	1,92±0,04	1,99±0,05	1,91±0,05
TiO₂- terminação	1,73±0,04	2,20±0,04	1,98±0,05	1,59±0,05	2,26±0,05
SrO(100) sobre SrO	2,55±0,05	2,55±0,05	2,55±0,05	2,55±0,05	2,55±0,05

Tabela 5.2 : Parâmetros estruturais calculados para a superfície relaxada terminada em TiO₂ e SrO do STO(100) e SrO(100).

Para determinar a estrutura final incluímos os resultados de relaxação e corrugação nos três modelos propostos usando um cluster com maior profundidade. As simulações estão mostradas na figura 5.3b-g. A figura 5.3b mostra que a melhor simulação para uma superfície perfeita de STO(100) terminada em SrO. A figura 5.3c é o correspondente resultado para a terminação tipo TiO₂. A formação de ilhas de SrO(100) sobre a superfície terminada em SrO do STO(100) é mostrada na figura 5.3d.

O melhor resultado para uma combinação linear de dois tipos de terminação, SrO(95%) e TiO₂(5%), está mostrado na figura 5.3e. A concordância entre simulação e teoria fica mais evidente através da inclusão de ilhas de SrO(100) cobrindo 30% de uma superfície pura de STO(100) terminada em SrO (figura 5.3f). Uma cobertura de 75% de ilhas de SrO(100) sobre a superfície do STO(100) de terminação tipo TiO₂ também dá uma boa concordância entre simulação e teoria (figura 5.3g). Para comparação, os dados de resultado experimental estão incluídos na figura 5.3. O espectro de XPS de alta resolução claramente sugere a presença de uma componente de Sr na superfície e não mostrou uma evidência de componente no espectro do Ti 2p.

A variação do fator R_a como função dos diferentes tipos de terminação da superfície está apresentada na figura 5.5. A figura inserida mostra que na presença de ilhas de SrO, um mínimo no fator de qualidade R_a é encontrado para ilhas de 3ML de altura. A figura principal mostra o fator R_a como uma função fracional da cobertura de ilhas de SrO(100) sobre as respectivas terminações.

Para comparação, o fator R_a para a combinação linear das terminações SrO e TiO₂ sem ilhas também foram incluídas.

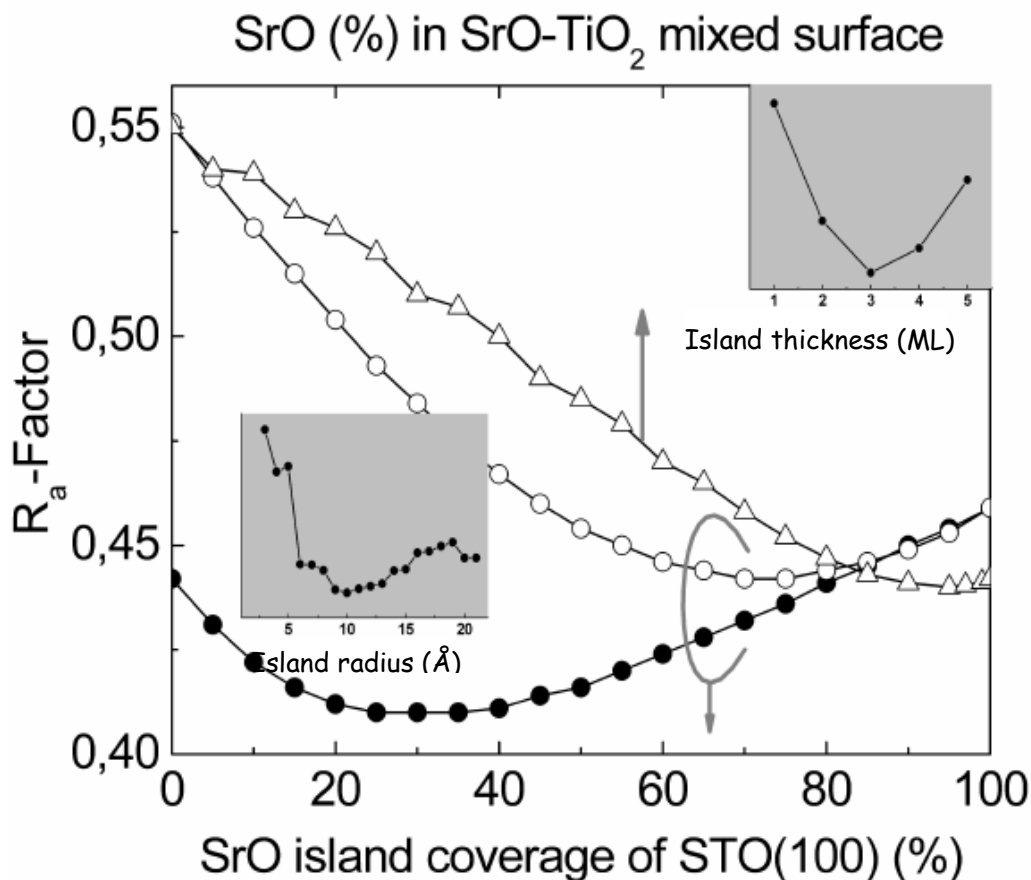


Figura 5.5 : Análise do fator R_a do Sr 3d_{5/2} emitindo, obtido com $h\nu = 1486,6$ eV para uma superfície com cobertura de 3 ML de ilhas de SrO(100) sobre uma superfície limpa com terminação tipo SrO (círculos cheios), indicando um mínimo para uma cobertura de ilhas de SrO(100) de 30%; Ilhas de SrO(100) sobre uma superfície de STO(100), com terminação TiO₂ (círculos abertos), indicando um mínimo para uma cobertura de 25%; e combinação lineares da terminação TiO₂ e SrO (triângulos abertos), indicando um mínimo para a terminação tipo SrO de 95%. Os gráficos inseridos mostram a análise do fator R_a para ilhas de SrO(100) como função da altura e raio, o mínimo de R_a é para ilhas de 3 ML de SrO(100) e raio mínimo de 10 Å.

Para ilustrar ainda mais a concordância, apresentamos na figura 5.6 uma comparação entre simulação e experimento para curvas azimutais, onde a relaxação está incluída, para os modelos propostos para quatro diferentes ângulos polares: a) 26°; b) 34°; c) 44°; e d) 54°.

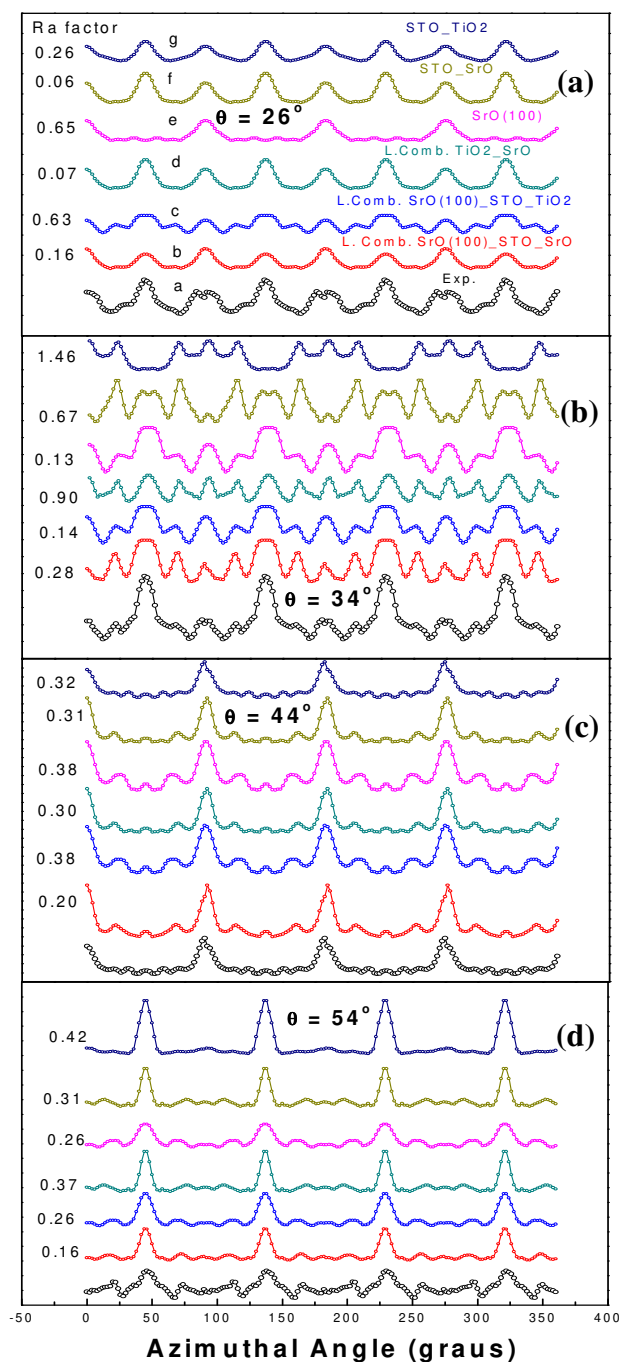


Figure 5.6 : Comparação entre simulação (incluindo a relaxação) e experimento (círculos cheios) usados para quatro diferentes ângulos polares: (a) 26° ; (b) 34° ; (c) 44° ; e 54° . Em cada figura a anisotropia experimental é comparada com as simulações (linhas sólidas) para: (de cima para baixo): plano com terminação TiO_2 , plano com terminação SrO , ilhas de $\text{SrO}(100)$, combinação lineares (95%) e TiO_2 (5%), combinação lineares de STO terminado em TiO_2 (25%) com ilhas de $\text{SrO}(100)$ (75%), e finalmente combinação linear de ilhas de SrO com superfície de STO terminada em SrO (70%). As duas últimas simulações representam a situação de uma superfície de STO com ilhas de $\text{SrO}(100)$.

Em cada figura a anisotropia experimental é comparada com as simulações (linha sólida) para (de cima para baixo): Plano de STO(100) com terminação TiO_2 , plano com terminação SrO, ilhas de SrO(100), combinação linear de planos terminados em SrO (95%) e planos terminados em TiO_2 (5%), combinação linear de planos terminados em TiO_2 (25%) com ilhas de SrO(100) (75%) e finalmente combinação linear de planos terminados em SrO (70%) com ilhas de SrO(100) (30%), dado experimental.

Notamos que seria insuficiente basear o refinamento das relaxações em uma escala estreita de ângulos polares. Em 26° , o melhor fator R_a foi obtido para superfície com terminação única em SrO ou uma combinação linear de planos terminados em SrO e TiO_2 com peso maior na combinação linear em favor do SrO. De um lado, a 34° , a combinação linear do plano com terminação TiO_2 e ilhas de SrO(100) é a que dá melhor R_a . Somente quando analisamos os ângulos polares mais elevados é que podemos resolver essa contradição. Em ângulos polares, mais próximos à superfície, a simulação é particularmente mais sensível a corrugação e a segregação de ilhas de SrO(100).

Assim, depois do aquecimento a 630°C no vácuo, a melhor concordância entre simulação e experimento produz uma superfície de STO(100) com terminação em SrO, com segregação de ilhas de SrO(100) de 3 ML de altura cobrindo 30% da superfície.

Essa solução está esquematicamente ilustrada na figura 5.7, embora a análise de fator R_a sugira que uma pequena porção da superfície possa ser formada por superfície terminada em TiO_2 .

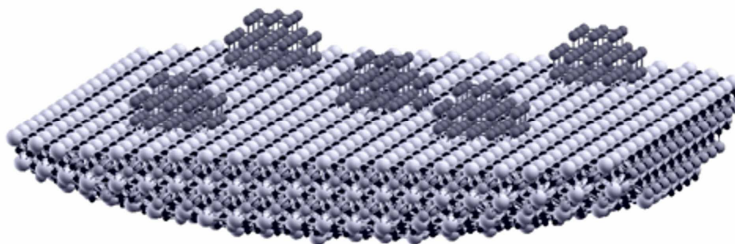


Figura 5.7 : Esquemático lateral da estrutura de superfície usada em simulação de XPD com o pacote MSCD. A superfície do STO(100) está terminada em SrO, com 30% de cobertura de ilhas de SrO(100), de 3ML de altura.

A distância entre planos d_{12} é reduzida de 3,3% com relação ao plano não relaxado, indo para 1,89 Å, enquanto que d_{23} aparece estar expandida de 2,2 %, isto é, 1,99 Å. A amplitude de corrugação foi calculada com 4,3% de expansão.

Usando a noção efetiva de carga, Cheng [17] calculou um aumento na superfície de dipolo devido a corrugação na superfície, como sendo igual a 0,11 eÅ por célula unitária de superfície.

Embora esta seja uma ordem de grandeza menor que o valor do que o momento de dipolo esperado para o material ferroelétrico BaTiO₃, é longe de ser insignificante. A corrugação da superfície, como determinado por XPD, sugere valores similares para o momento de dipolo, assim a idéia das superfícies de STO(100), as quais são neutras deve ser revisada. Além disso, seria interessante estudar o papel da ferroeletricidade de superfícies nas distorções do campo cristalino, por exemplo, crescimento epitaxial de filmes finos magnéticos de óxidos sobre substratos de STO.

5.5 – Conclusões :

LEED e XPD [18] mostraram que aquecendo a 630°C no vácuo leva a formação da reconstrução (1x1) de uma superfície de STO(100) limpa e ordenada terminada em SrO. O deslocamento do Sr 3d no espectro de XPS é consistente com a terminação SrO.

O padrão de difração de fotoelétrons de Sr 3d_{5/2} foi usado para investigar em detalhes a estrutura de superfície do STO(100). Foi observado forte espalhamento nas direções frontais para elétrons com energia cinética de aproximadamente 1 KeV. Para uma análise quantitativa, o padrão de difração experimental foi comparado aos padrões simulados para os modelos estruturais propostos com uma extensa análise para o fator de qualidade R_a . Foram usadas combinações lineares dos diferentes tipos de terminação para a superfície do STO(100), onde empregou-se o algoritmo genético para realizar a procura pelos parâmetros ideais para a superfície do STO(100). A distância entre planos d_{12} é reduzida de 3,3% com relação ao plano não relaxado, indo para 1,89 Å, enquanto que d_{23} aparece estar expandida de 2,2 %, isto é, 1,99 Å. A amplitude de corrugação foi calculada com 4,3% de expansão. A melhor concordância encontrada entre simulação e experimento produziu uma superfície de STO(100) com terminação em SrO, com segregação de ilhas de SrO(100) de 3 ML de altura cobrindo 30% da superfície, incluindo relaxação entre planos

atômicos e corrugação na superfície. A informação detalhada sobre o tipo de terminação da superfície pode ser importante na interface química para o crescimento epitaxial de filme magnéticos, supercondutores e ferroelétricos sobre o STO.

5.6 - Referências:

- [1] Y. Chen, M.V. Hove, MSCD Package, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1998.
http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html
- [2] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rekas. J. Phys. Chem. Solids **60** (1999) 1835-1844.
- [3] J. Pendry, P. Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980) 937.
- [4] A. De Siervo, E. Soares, R. Landers and G.G. Kleiman, Phys. Rev. B **71** (2005) 115417.
- [5] Mitchell R H, Chakhmouradian A R, Woodward P M (2000) Crystal chemistry of perovskite-type compounds in the tausonite-loparite series, $(\text{Sr}_{1-2x}\text{Na}_x\text{La}_x)\text{TiO}_3$ Sample: $x = 0.00$. Physics and Chemistry of Minerals 27 583-589 (2000)
- [6] M.V. Hove, W. Moritz, H. Over, P. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, G. Somorjai, Surf. Sci. Rep. **19** (1993) 191-229.
- [7] M. L. Viana, R. Diez Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, V. E. de Carvalho, J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 446002.
- [8] F. Bondino, G. Comelli, A. Baraldi, R. Rosei, S. Lizzit, A. Goldoni, R. Larciprete, G. Paolucci, Phys. Rev. B **66** (2002) 075402.
- [9] E. Heifets, E. A. Kotomin, and J. Maier, Surf. Sci. **462** (2000) 19.
- [10] J. Padilla and D. Vanderbilt, Surf. Sci. **418** (1998) 64.
- [11] C. Cheng, K. Kunc, and M.H. Lee, Phys. Rev. B **62** (2000) 10409.
- [12] E. Heifets, E. A. Kotomin, and J. Maier, Surf. Sci. **462** (2000) 19.
- [13] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, and K. Muller, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2009.
- [14] T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo, and M. Kawai, Surf. Sci. **377** (1993) 287-288.
- [15] A. Ikeda, T. Morishita, and Y. Kido, Surf. Sci. **433** (1999) 520.
- [16] G. Charlton, S. Brennan, C. A. Muryn, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, and G. Thornton, Surf. Sci. **457** (2000) L376.
- [17] C. Cheng, K. Kunc, and M.H. Lee, Phys. Rev. B **62** (2000) 10409.
- [18] A. Pancotti, N. Barrett, L.F. Zagonel, G. M. Vanacore, J. of Applied Physics **106** (2009) 034104.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi possível determinar de maneira bastante detalhada a estrutura, a nível de monocamada atômica, de várias superfícies formadas por óxidos: Cr_xO_y sobre Pd(111) e a superfície de $\text{SrTiO}_3(100)$. A primeira conclusão, de caráter bem genérico, mas que certamente deve influenciar qualquer trabalho futuro nesta área, é que óxidos apresentam superfícies muito complexas, cujas estruturas dependem criticamente da história térmica e provavelmente do ambiente químico em que está imersa a mesma. Esta constatação é muito importante para qualquer tentativa de entender a influência destes materiais, por exemplo, como suporte em uma reação catalítica ou na formação de uma interface em um dispositivo semiconductor. Esta complexidade por vezes pode ser frustrante, mas por outro lado abre uma série quase inesgotável de estudos interessantes que precisam ser feitos para a compreensão de muitos fenômenos físico-químicos importantes.

No caso do óxido de cromo crescido sobre Pd(111) foi mostrado que existem dois regimes bem distintos, um que existe quando pequenas quantidades de óxido de cromo são depositadas em torno de 3 Å quando se forma um óxido com estequiometria CrO e reconstrução $p(2 \times 2)$. Esse tipo de material que normalmente é instável no bulk, tornou-se estável na superfície (111) do Pd. Neste caso a superfície é estável com tratamento térmico até 800 °C e o filme apresenta uma superfície ligeiramente corrugada com átomos de “O” na última monocamada (0,16 Å). A determinação das distâncias interplanares, $d_{12} = 1,92$ Å e $d_{23} = 1,95$ Å indicou uma expansão. No caso de filmes mais espessos de óxido de cromo crescidos sobre Pd(111), em torno de 12 Å, foi observado uma reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e uma estequiometria Cr_2O_3 que se mantiveram constantes com tratamento térmico até 750 °C. O estudo da estrutura do filme, tal como crescido e após tratamento térmico a 750 °C mostrou o quanto é importante ter uma sonda sensível a espécie química, como é o caso de XPD. Mostramos a formação de domínios rodados de 60° entre si para esse sistema. Apesar da reconstrução vista por LEED e a estequiometria não se modificarem com o tratamento térmico, a estrutura atômica do filme de óxido sofreu grandes

modificações, especialmente do ponto de vista de química da superfície. “O” filme inicial apresentava uma estrutura tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, com uma monocamada de “O” na superfície, enquanto que o filme com tratamento térmico apresentava uma estrutura com a superfície formada por uma dupla camada de átomos de “Cr”. A energia térmica necessária para efetuar esta transformação é pequena ($kT_{(T=1050K)} \approx 0.09\text{eV}$), portanto existe a possibilidade de existirem transformações dinâmicas deste tipo de superfície durante uma reação química catalisada pela superfície, isto mostra que estudos mais aprofundados desta superfície, por exemplo observando a influência de gases adsorvidos, são necessários e interessantes.

No caso da superfície de $\text{SrTiO}_3(100)$ foi mostrado que para o tratamento térmico que a amostra foi submetida, a superfície é composta por regiões recobertas por SrO e outras por TiO_2 . A estrutura de ambas superfícies foi determinada, bem como a proporção da superfície recoberta por cada uma. Novamente ficou claro que esta superfície também tem muitos aspectos que devem ser estudados em maior detalhe, especialmente o efeito da temperatura na estrutura, tendo em vista nosso interesse em utilizá-la como suporte para o crescimento de nano partículas com forma predefinida.

Como conclusão final pode se dizer que este trabalho foi um passo importante no estudo destas superfícies, mas que existem muitos aspectos interessantes que mereceriam mais estudos.