

Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas

(*Low energy electron diffraction and atomic structural determination of ordered surfaces*)

C.M.C. de Castilho^{1*}, V.B. Nascimento¹, E.A. Soares², A.S.C. Esperidião¹,
F.B. Mota¹ e V.E. de Carvalho²

¹*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil*

²*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil*

Recebido em 3/1/2005; Revisado em 25/6/2005; Aceito em 27/7/2005

Apresenta-se um breve histórico dos passos que levaram à demonstração de que o espalhamento de elétrons pode fornecer padrões de difração. Segue-se uma descrição dos procedimentos inerentes à difração de elétrons de baixa energia, técnica que hoje, rotineiramente, vem a ser a mais empregada na determinação de estruturas de superfícies em escala atômica. Alguns exemplos ilustrativos são também apresentados.

Palavras-chave: física de superfícies, espalhamento de elétrons, LEED.

We present a brief summary of the steps that lead to the demonstration that electron scattering can result in a diffraction pattern. We include a description of the intrinsic processes in low energy electron diffraction, a technique that, at present, is routinely used for surface structural determination in an atomic scale. We also present some illustrative examples.

Keywords: surface science, electron scattering, LEED.

1. Introdução: Aspectos históricos do comportamento ondulatório dos elétrons

Na última década do século XIX e primeira do século XX, o elétron foi descoberto e surgiram algumas idéias inovadoras que resultaram em significativa transformação nos conceitos fundamentais então vigentes relativos à Física. Neste conjunto é possível relacionar a hipótese de quantização da energia radiante, a interpretação do efeito fotoelétrico e associação onda-partícula. Estas idéias, um pouco mais tarde, culminaram com a confirmação do comportamento ondulatório que as partículas podem apresentar.

No último ano do século XIX, Max K.E.L. Planck (1858-1947) adotou a hipótese de que a energia radiante, ϵ , não varia continuamente como na Física Clássica, mas é quantizada em discretas quantidades que dependem da frequência (ν) da radiação. Assim, a menor quantidade de energia associada à luz é o *quantum* de energia que pode ser expresso como:

$$\epsilon = h\nu, \quad (1)$$

^{1*}E-mail: caio@ufba.br.

onde h é a constante de Planck, cujo valor numérico é 6.626×10^{-34} J.s. Esta hipótese, inicialmente formulada de modo *ad hoc* [1, 2], pode ser considerada como marco inicial do que veio a ser denominado de mecânica quântica. Tendo sido empregada por Einstein e Bohr [3, 4, 5], conduziu a que, por volta de 1920, estivesse mais ou menos estabelecida a impossibilidade da Física Clássica de, adequadamente, descrever fenômenos em escala atômica [4].

O efeito fotoelétrico constituiu ingrediente essencial para o “nascimento” da mecânica quântica. Descoberto em 1887 por H. Hertz (1857-1894), foi explicado por J.J. Thomson (1856-1940) em 1899 como resultado da emissão de elétrons sob a influência da luz. No entanto, sua importância para a explicação de questões fundamentais em Física só começou a ser compreendida a partir de 1905, com o trabalho de Einstein (1879-1955) sobre a teoria quântica da luz.

As investigações, em 1923, a respeito do efeito Compton (em razão de A.H. Compton 1892-1962) evidenciaram o caráter descontínuo da radiação, não tendo, à época, conduzido a uma satisfatória compreensão daquilo que posteriormente veio a ser conhecido como dualidade onda-partícula. No efeito Comp-

ton há uma associação explícita entre uma manifestação ondulatória (luz) - caracterizada por um comprimento de onda λ - e uma propriedade típica de partículas - a quantidade de movimento (momento) p . Assim, o momentum de uma onda seria:

$$p = E/c = h\nu/c = h/\lambda, \quad (2)$$

onde c é a velocidade da luz. Por volta de 1922, Louis de Broglie (1892-1987) começou a tentar associar as idéias de partícula e de ondas, associando uma massa ao fóton em repouso. No período 1923-1924 estas idéias evoluíram tendo como resultado:

$$\lambda = h/p, \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda e p é o momento de uma partícula.

A despeito de uma aceitação mais ou menos generalizada dessas idéias, só em 1927 foi possível se ter uma confirmação experimental do comportamento ondulatório de partículas.

A descoberta do comportamento ondulatório por parte dos elétrons - e conseqüentemente a possibilidade dos mesmos serem susceptíveis de sofrer difração - tem importância e significado comparável à descoberta dos raios-X e à possibilidade dos mesmos serem difratados, conforme os trabalhos de Max von Laue (1879-1960) e colaboradores.

Os trabalhos de C.J. Davisson (1881-1958), L.H. Germer (1896-1971) e G.P. Thomson (1892-1975), que culminaram com a demonstração do comportamento ondulatório para os elétrons, na verdade tiveram início antes mesmo dos trabalhos de de Broglie. Davisson e C.H. Kunsman (1890-1970), nos Estados Unidos, realizaram experimentos com elétrons com energia de até 1500 eV, incidentes e refletidos por uma superfície metálica, tendo então sido observados pontos de máximo e de mínimo nas intensidades refletidas, em função da orientação do cristal relativamente à direção do feixe incidente. Os resultados do experimento, de algum modo, chegaram ao conhecimento de W. Elsasser (1904-1991), que particularmente se interessou pelo problema. Elsasser considerou então a hipótese de que os pontos de máximo e de mínimo poderiam resultar de um fenômeno de difração e como isto estaria relacionado às idéias de de Broglie. Em 1926 Davisson visitou a Inglaterra (onde participou de uma reunião da Associação Britânica de Física) tendo conversado com Born, orientador de tese de Elsasser. No seu retorno aos Estados Unidos, Davisson, juntamente com Germer, deram início a uma nova série de experimentos que resultaram, em 1927, na divulgação dos resultados relativos ao bombardeio de elétrons, sobre uma superfície de Níquel. Estes resultados demonstraram claramente a existência das então denominadas "ondas de de Broglie". Thomson, na mesma mencionada reunião, obteve informações sobre os trabalhos de Davisson. Ao retornar a Aberdeen, onde detinha a cátedra

de Filosofia Natural, encorajou um estudante de pós-graduação, A. Reid, a modificar alguns equipamentos e a dar início a experimentos semelhantes aos relatados por Davisson. Este trabalho resultou na obtenção de figuras semelhantes às obtidas pela incidência de raios-X em amostras policristalinas, como mostrado na Fig. 1.

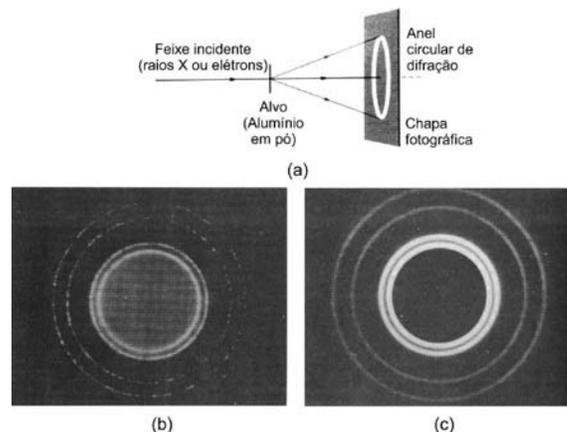


Figura 1 - Figuras de difração para a montagem, esquematicamente mostrada em (a). Em (b) temos o caso do feixe incidente como sendo de raios-X, enquanto em (c) temos o caso de elétrons. Vale observar que, para o caso da figura, o comprimento de onda de de Broglie, para os elétrons, é o mesmo que o dos fótons de raios-X. A semelhança nos padrões de difração é evidente (Fotos com publicação gentilmente autorizada por John Wiley Inc.).

Desde os primeiros anos da descoberta de que os elétrons poderiam apresentar comportamento ondulatório, foi reconhecida a potencialidade da nova técnica para a determinação da estrutura de superfícies. No entanto, foram necessários 30 a 40 anos para que a técnica se tornasse uma ferramenta confiável para o estudo de superfícies. As razões para isto foram de natureza variada, mas podem ser enquadradas como sendo decorrentes de dificuldades de dois tipos: i) de natureza experimental e ii) de natureza teórica. Para uma superfície ter a sua estrutura adequadamente determinada, é necessário que a mesma esteja bastante limpa e assim se mantenha durante um intervalo de tempo suficientemente longo para a realização do experimento. Assim, a amostra a ser examinada precisa estar colocada em um vácuo que a possibilite ficar livre de contaminantes oriundos da atmosfera que lhe é externa, exceto nos casos onde se deseja estudar justamente uma situação de contaminação controlada. Espécies químicas não desejadas necessitam sempre ser removidas, com a superfície contendo apenas o que se deseja de fato examinar. Quando um material, em fase gasosa, é depositado sobre um substrato sólido, ele pode recobrir parcial ou totalmente a superfície exposta. Se o material ocupa, por exemplo, 40% dos sítios disponíveis do substrato, diz-se que há uma cobertura de 0,4. Quando todos os sítios disponíveis são ocupados tem-se uma cobertura de 1,0 ou, de outra maneira,

diz-se que houve a deposição de uma monocamada. Estes valores dependem, entre outros fatores, da temperatura, da pressão e da probabilidade de aderência do que é depositado sobre o substrato. Para exemplificar, se considerarmos uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr (1 Torr = 1/760 da pressão atmosférica), é possível estimar a taxa de incidência das moléculas de um gás sobre uma superfície como correspondendo à formação de uma monocamada atômica a cada 3 s (se assumirmos que todas as moléculas incidentes aderem à superfície). Para uma pressão menor, por exemplo, da ordem de 10^{-10} Torr, esta taxa é reduzida a cerca de 1 monocamada a cada 8 h. Como a realização de um experimento em Física de Superfícies pode demandar horas, depreendemos assim a necessidade de que sejam utilizadas pressões da ordem de 10^{-10} a 10^{-11} Torr, nos experimentos que visem a determinação estrutural de superfícies em escala atômica. Como, à época dos trabalhos de Davisson e Thomson, a tecnologia de vácuo era ainda incipiente, incapaz portanto de que fossem obtidas as necessárias baixas pressões, o uso do espalhamento de elétrons para a determinação de estruturas de superfícies ordenadas permaneceu por um certo tempo no “limbo”, somente passando a ser utilizada de modo rotineiro a partir da década de 60, do século passado. No plano teórico, as dificuldades decorreram, por um lado, da, àquela época, inexistência de modelos teóricos capazes de adequadamente representarem as principais interações que os elétrons do feixe incidente experimentam com os átomos da superfície. Por outro lado, não se dispunha de recursos computacionais necessários ao cálculo, mesmo que um modelo teórico adequado pudesse então ter sido formulado.

Em 1937 Davisson e Thomson foram contemplados com o Prêmio Nobel de Física pela demonstração experimental da difração de elétrons em cristais. Há, nisto, um fato curioso e merecedor de registro. Em 1906, J.J. Thomson (pai de G.P. Thomson) foi agraciado com o Prêmio Nobel, em razão das suas investigações sobre a condução da eletricidade nos gases que, em última instância, evidenciavam a existência do que então era entendido como uma nova partícula: o elétron. Decorridos 31 anos, o seu filho recebeu o mesmo prêmio por demonstrar que esta mesma partícula poderia se comportar como uma onda!

2. Como e porque estudar a estrutura de superfícies em escala atômica

O contacto que temos com os corpos, seja ele visual ou táctil, necessariamente ocorre através da superfície dos mesmos. Ainda que muitas propriedades dos corpos decorram primordialmente do seu volume, em muitos fenômenos e aplicações os átomos da superfície desempenham importante papel. Os exemplos são vários. Hoje em dia os dispositivos eletrônicos são cada vez

menores, com os átomos da superfície desempenhando funções muito importantes. Isto ocorre em razão de que, quando produzimos dispositivos cada vez menores, a razão entre o número de átomos da superfície e o número total de átomos do dispositivo aumenta, *i.e.*, temos, “proporcionalmente”, mais átomos de superfície por unidade de volume de material. Há, portanto, a necessidade de saber quais são estes átomos e onde estão localizados. O estudo do fenômeno da corrosão, por sua vez, requer uma compreensão de como ocorrem as reações químicas na superfície dos materiais, com o exemplo dos metais sendo um caso de evidente importância tecnológica. Cerca de 90% da produção da indústria química ocorre mediante processos que, de uma forma ou de outra, envolvem reações de catálise heterogênea - catálise onde os reagentes apresentam-se em fases distintas, *i.e.*, líquido-gás ou sólido-gás. Um detalhado conhecimento, a nível atômico, destes fenômenos, exige a capacidade de responder a duas questões básicas: i) onde estão situados os átomos que compõem a superfície - portanto uma questão estrutural; e ii) quais são estes átomos - uma questão de identidade química.

As questões acima são mais facilmente respondidas quando há regularidade na disposição atômica e, para esta discussão, é útil considerarmos inicialmente uma distribuição regular de átomos em três dimensões, isto é, um cristal.

2.1. Estruturas cristalinas em três e duas dimensões

A expressão cristal, para um físico, possui um significado distinto do significado que a mesma palavra apresenta na linguagem comum. Quando as pessoas empregam o termo cristal, geralmente estão se referindo a um corpo com o aspecto de um cristal de rocha (quartzo) ou uma pedra preciosa ou semi-preciosa (tipo topázio ou ametista). Estes são, inegavelmente, também cristais para um físico. Só que, para este, o termo cristal abrange uma classe de materiais bem mais vasta e com um significado bem mais preciso. Em Física, um cristal significa um material cuja composição resulta de um arranjo de átomos, ou grupo de átomos, dispostos de modo bastante regular uns em relação aos outros. Desta maneira, um cristal corresponde a um arranjo “infinito” de unidades constituintes que se repetem em composição e em arranjo relativo. As aspas, na palavra infinito, na verdade querem significar “muito grande” pois, qualquer corpo real não é infinito e portanto apresenta uma fronteira, um limite - um corpo é limitado pela sua superfície externa. Um corpo macroscópico, de volume da ordem de cm^3 , possui da ordem de 10^{23} unidades constituintes que se repetem periodicamente. Assim, um cristal é um aglomerado de um número desta ordem de unidades constituintes, dispostas com regularidade espacial. Estas unidades

constituintes podem ser um único átomo ou um grupo de átomos.

Quando um cristal cresce num ambiente de laboratório, ou mesmo na natureza, mantido sob condições físicas constantes, sua forma permanece imutável durante o crescimento, como se seus blocos constituintes elementares estivessem sendo empilhados continuamente. Assim, um cristal pode ser definido como um arranjo tridimensional periódico de átomos limitados por suas faces. A investigação dos ângulos formados por essas faces data do século XVII, e demonstra que os cristais formam 32 classes diferentes. A comprovação, através de experimentos de difração de raios-X, foi feita no início do século passado, com os trabalhos de W.H. Bragg, W.L. Bragg e M.T.F. von Laue.

Como as unidades construtivas, que se repetindo periodicamente resultam num cristal são absolutamente idênticas, a um ponto qualquer de cada unidade corresponde um outro ponto equivalente em todas as outras, como pode ser visto na Fig. 2. A este conjunto de pontos idênticos, um em cada célula construtiva, denomina-se de rede cristalina - no caso a rede primitiva do cristal. Se a cada ponto desta rede associamos uma unidade idêntica, esta denominada de base, podemos dizer que, simbolicamente, um cristal é composto por uma rede

mais uma base. Assim,

$$\text{CRISTAL} = \text{REDE} + \text{BASE}.$$

Existem 14 tipos de redes distintas em três dimensões, segundo as características de cada cristal: cúbica (3 tipos), tetragonal (2 tipos), ortorrômbica (4 tipos), monoclinica (2 tipos), triclinica, trigonal (2 tipos) [6]. Em duas dimensões, no entanto, temos apenas 5 possibilidades para a forma da unidade que se repete periodicamente, *i.e.*, a célula unitária: quadrada, retangular, hexagonal, oblíqua e retangular centrada, conforme mostrado na Fig. 3.

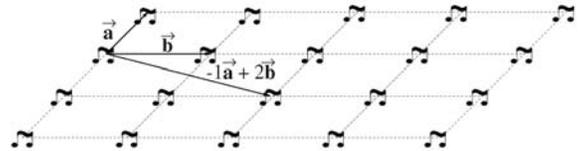


Figura 2 - Representação simbólica de um arranjo periódico de um aglomerado de átomos (representado por um símbolo musical) formando um cristal em duas dimensões. Uma combinação linear dos vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} , do tipo $\mathbf{T} = m \mathbf{a} + n \mathbf{b}$, com m e n inteiros, corresponde a um vetor translação entre dois pontos equivalentes do cristal.

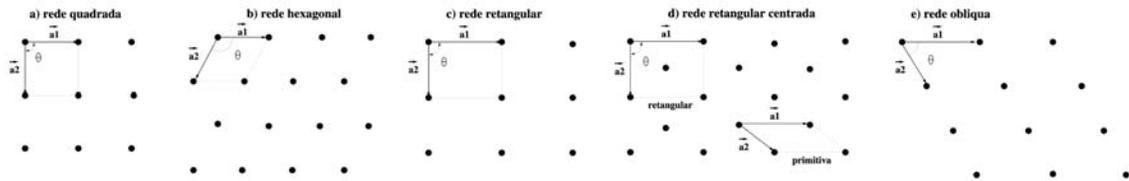


Figura 3 - Representação esquemática das 5 possíveis redes periódicas em duas dimensões: a) rede quadrada, com os vetores unitários de mesmo módulo e perpendiculares; b) rede hexagonal, com os vetores unitários de mesmo módulo formando entre si um ângulo de 120 graus; c) rede retangular, com os vetores unitários de módulos diferentes e perpendiculares; d) rede retangular centrada, com os vetores unitários de módulos distintos e perpendiculares, correspondendo a um caso não primitivo, *i.e.*, é possível escolher uma célula menor para a rede, sem a vantagem dos vetores unitários serem perpendiculares; e) rede oblíqua, com os vetores unitários de módulo distintos e formando um ângulo que não é 60 nem 120 graus.

Os diversos planos de um cristal são indicados pelo que se convencionou denominar de índices de Miller [6]. Segundo esta convenção, num cristal de estrutura cúbica, por exemplo, os planos correspondentes às faces do cubo são os planos (100), (010) e (001), juntamente com os outros três com o número 1 tomado com sinal negativo. Similarmente, os planos que contêm as diagonais das faces são os planos (110), (101) e (011), enquanto o plano (111) corresponde àquele que contém a diagonal do cubo, conforme mostrado na Fig. 4.

Um cristal pode ser partido de tal forma que passa a exibir uma superfície composta por átomos que anteriormente faziam parte do volume da amostra. Este processo, denominado de clivagem, coloca os átomos da

superfície recém-formada em condições totalmente distintas, se comparadas àquelas pré-existentes quando os átomos se encontravam no interior do cristal. O número de vizinhos próximos a cada átomo é reduzido, fazendo com que as forças de atração e ou de repulsão que cada átomo da superfície experimenta sejam modificadas. A consequência desta alteração sobre a superfície como um todo pode ser apenas uma ligeira acomodação dos átomos, fazendo com que variem as distâncias que separam as primeiras camadas da face exposta. A uma situação deste tipo denominamos de *relaxação*. Neste caso, a simetria de cada camada atômica não é modificada. Uma situação oposta ocorre quando há uma mais intensa alteração das forças que atuam em cada átomo,

fazendo com que os átomos das primeiras camadas sofram significativas mudanças nas suas posições, podendo resultar em uma superfície, ainda ordenada, mas com simetria distinta da existente no interior do cristal. Neste caso, denominamos o processo de *reconstrução*. Estes dois casos extremos são mostrados na Fig. 5. As camadas (planos atômicos) mais próximas da in-

terface entre o cristal e o meio externo (vácuo, ar ou outro material) são denominadas de camadas superficiais. Àquelas mais internas, que não sofrem alteração nas posições atômicas em razão da descontinuidade superficial, são denominadas de camadas internas, de volume ou, como é usual no jargão dos físicos, camadas de “bulk”.

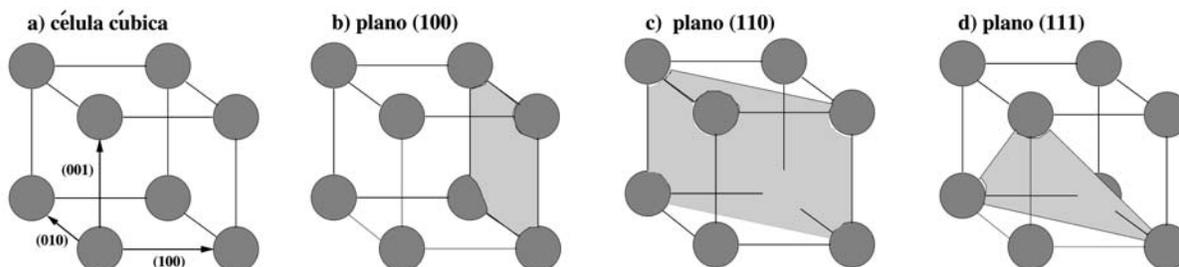


Figura 4 - a) Direções [100], [010] e [001] em relação a um sistema de eixos cartesianos. As direções [110], [101] e [011] correspondem às diagonais das faces do cubo e a direção [111] à diagonal do cubo. b) Plano (100), correspondente à face de um cubo. c) Plano (110), contendo duas diagonais de faces do cubo. d) Plano (111), perpendicular a uma diagonal do cubo.

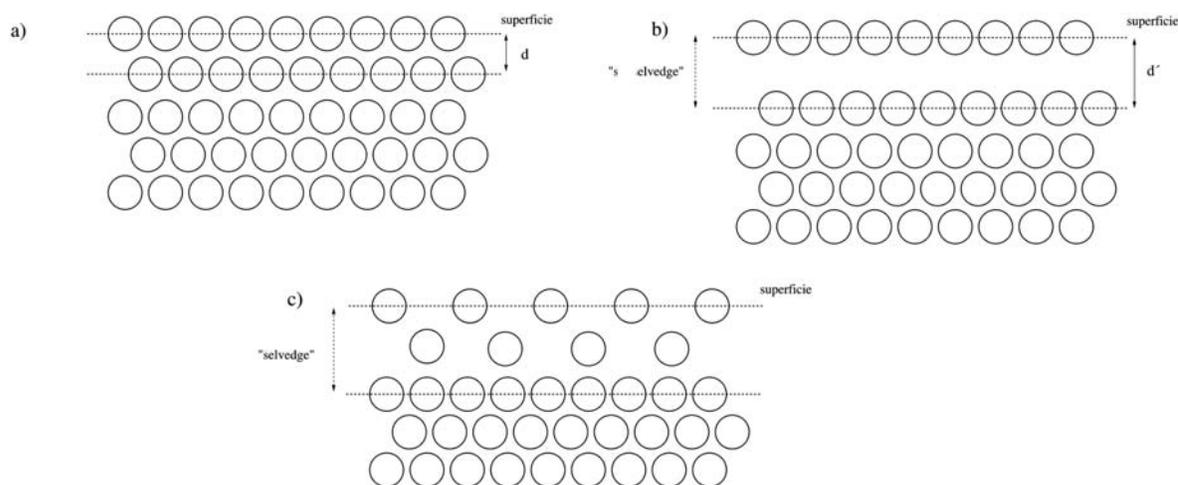


Figura 5 - Para um cristal que, cortado por clivagem, apresenta a sua superfície inalterada, quando comparada com o que ocorre no interior do cristal, antes da clivagem (condição de “bulk”), a situação pode ser representada como no caso (a). Em geral a superfície exposta por clivagem apresenta modificação que, no caso de preservar a simetria da superfície original denominamos de relaxação - caso (b). Caso a estrutura da superfície recém-exposta seja regular mas com simetria distinta daquela do “bulk”, temos a reconstrução - caso (c). A região correspondente às camadas superficiais onde se pode notar alteração com respeito à situação de “bulk” é denominada de “selvedge”.

2.1.1. Nomenclatura de superfícies

Conforme já visto, a(s) camada(s) mais externa(s) de um cristal pode(m) apresentar uma estrutura regular distinta daquela dos planos mais internos do cristal. Isto ocorre, no caso de um material sem deposição de elemento químico distinto, em consequência da quebra de ligações atômicas dos átomos mais externos. Alternativamente, esta estrutura distinta pode decorrer justamente devido à deposição de um outro material. As-

sim, torna-se necessário estabelecer uma notação que relacione a estrutura periódica da(s) camada(s) mais externa(s) com a estrutura das camadas mais internas (camadas de “bulk”). A notação mais utilizada é a notação de Wood [7]. Esta relação entre as duas estruturas é feita comparando-se a dimensão e a orientação dos pares de vetores unitários capazes de gerar os vetores de translação das duas superfícies. Assim, sejam **a** e **b** os vetores unitários da estrutura das superfícies regulares que constituem as camadas de “bulk” e **a'** e

\mathbf{b}' os vetores correspondentes à camada (ou camadas) mais externa(s). Sejam n e m os números que indicam a razão entre os módulos dos vetores, *i.e.*, $|\mathbf{a}'| = n |\mathbf{a}|$ e $|\mathbf{b}'| = m |\mathbf{b}|$. Desta maneira, indicamos a formação de uma estrutura ordenada, caracterizada pelos vetores \mathbf{a}' e \mathbf{b}' sobre um substrato cujas superfícies ordenadas são caracterizadas pelos vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} do seguinte modo: $X(hkl) - p(n \times m)R\Theta - A$ ou, se for o caso, $X(hkl) - c(n \times m)R\Theta - A$, onde:

X - indica o composto ou elemento químico que constitui o substrato;

(hkl) - os índices de Miller que especificam o plano cristalino do substrato;

p (ou c) - indica se a célula é primitiva (p) ou se é centrada (c);

$(n \times m)$ - m e n indicam a razão entre os vetores que definem as células unitárias que se repetem, nos planos da superfície comparativamente com os planos internos, *i.e.*, do volume;

$R\Theta$ - a rotação a que estão sujeitos os vetores \mathbf{a}' e \mathbf{b}' em relação aos vetores \mathbf{a} e \mathbf{b} ;

A - indica a natureza do elemento químico, distinto do que constitui o substrato, denominado de adsorvato, se houver.

Consideremos então os casos abaixo e o seu significado:

a) Si(111) - $p(7 \times 7)$. Queremos com isto indicar que a face (111) do Silício apresenta uma reconstrução onde os vetores da célula unitária da superfície são cada um 7 vezes maior que os da célula unitária dos planos mais internos. Isto ocorre “naturalmente”, *i.e.*, sem a presença de nenhuma outro elemento adsorvido. Este comportamento é muito comum em superfícies de semicondutores.

b) Rh(110) - $c(2 \times 2)$ -O. Neste caso temos que a adsorção de Oxigênio sobre a face (110) de Ródio, gera uma superfície ordenada com uma célula unitária (não primitiva) que possui uma área quatro vezes maior, comparada com da célula primitiva dos planos mais internos. Neste exemplo, bem como no anterior, os vetores da célula unitária da superfície são paralelos aos da célula unitária dos planos mais internos.

c) Ag (111) - $p(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ - Sb. Neste caso, a deposição de Sb sobre a face (111) da prata possibilita uma fase ordenada, onde os vetores da célula unitária da superfície, além de possuírem um módulo maior, estão girados, em relação aos correspondentes das células dos planos mais internos.

A Fig. 6, A e B, mostra duas situações que ilustram bem o emprego desta nomenclatura.

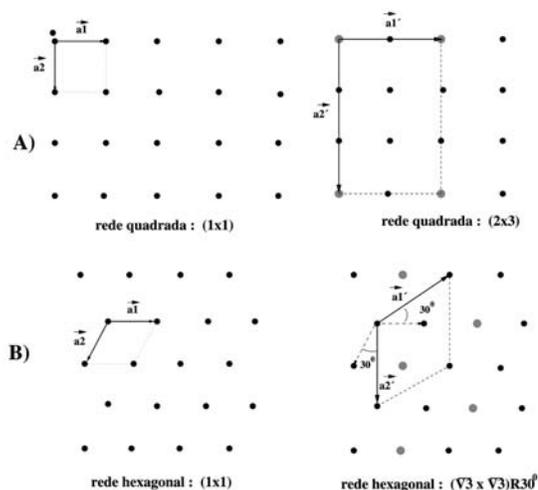


Figura 6 - Exemplos de superfícies com reconstrução e relação com a estrutura do substrato. O caso A representa uma rede quadrada, sem rotação, e a mesma rede onde um dos vetores primitivos está multiplicado por 3 e o outro multiplicado por 2. No caso B, uma rede hexagonal, onde a fase reconstruída tem os vetores primitivos girados de 30° e aumentados de um fator igual a $\sqrt{3}$.

3. Os elétrons como ferramenta para a investigação de materiais

O uso de elétrons como sonda, ou “elemento de prova”, para o estudo de cristais e de outros materiais está, hoje, presente em várias técnicas. Elétrons são utilizados na determinação estrutural (disposição espacial e identidade química dos átomos constituintes do material) de sólidos, no que concerne ao seu arranjo tridimensional, portanto ao seu volume, e também das suas superfícies. Assim, elétrons incidem sobre a amostra que se deseja examinar nos vários tipos de um Microscópio Eletrônico (Transmission Electron Microscope – TEM, Scanning Electron Microscope – SEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM [8]) e também em outras técnicas. Entretanto, o caminho para a situação atual foi, na verdade, bastante longo, em razão, principalmente, de dificuldades tecnológicas.

Quando se deseja estudar o arranjo dos átomos constituintes de uma amostra, um aspecto facilitador deste processo decorre da possível distribuição regular das unidades básicas que compõem o material. Quando isto ocorre, ou seja, quando há regularidade espacial na disposição relativa das unidades constituintes, é possível utilizar técnicas de difração. Nessas técnicas, os elétrons do feixe incidente são espalhados pelos elementos constituintes da amostra - os centros espalhadores. O que é espalhado por um centro espalhador pode, em determinadas direções, interferir cons-

trutiva ou destrutivamente com o espalhamento resultante de um outro centro, resultando assim num conjunto de feixes difratados. Isto é o que ocorre quando se explora a difração de raios-X e, uma vez que, como vimos, o elétron possui características ondulatórias, a difração também ocorre quando elétrons são utilizados. Há, no entanto, diferenças no tratamento a ser dado à difração de raios-X e à difração de elétrons. A principal e fundamental diferença resulta do fato do elétron ser uma partícula carregada, enquanto os fótons (radiação eletromagnética) não possuem carga. Isto faz com que a intensidade espalhada seja, no caso dos elétrons, da ordem de 10^4 vezes maior do que para os raios-X.

Consideremos um sólido cujos átomos estão dispostos num arranjo periódico - o que se denomina usualmente como um cristal. Neste contexto, o cristal pode ser visto como uma sucessão de planos atômicos igualmente espaçados. Um feixe de raios-X que incida sobre o cristal é espalhado por planos sucessivos, com cada plano espalhando uma fração da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} da intensidade incidente. Deste modo, a radiação consegue penetrar profundamente no cristal e, conseqüentemente, dois planos sucessivos são excitados por intensidades incidentes praticamente idênticas. O resultado então é que a intensidade total dos raios-X, transmitidos ou refletidos por um cristal, contém, principalmente, informações sobre o que ocorre no volume e não na superfície, uma vez que existe um número muito maior de átomos no interior do cristal do que na sua superfície. A situação não é muito diferente se, em lugar de raios-X, utilizamos um feixe de nêutrons. Os átomos da amostra - centros espalhadores - apresentam, no entanto, uma seção de choque para nêutrons que é ainda menor que para raios-X, resultando em que o espalhamento de nêutrons resulte ainda menos sensível a fenômenos de superfície que o espalhamento de raios-X. Procedimento semelhante, com um feixe de elétrons em lugar de um feixe de raios-X ou de nêutrons, conduz a um resultado diferente, em razão do espalhamento mais intenso experimentado pelo feixe de elétrons incidente em cada plano. Na verdade, a seção de choque para o espalhamento de elétrons é cerca de 10^6 vezes maior que no caso de raios-X. Este fato faz com que a penetração dos elétrons num cristal se restrinja a poucas camadas e, portanto, os feixes espalhados possuem informações que, primordialmente, dizem respeito à superfície do material. A intensidade de espalhamento é também função da energia dos elétrons incidentes, sendo particularmente intenso para elétrons com energia abaixo de 1000 eV, caso em que utilizamos usualmente os elétrons espalhados para trás - elétrons retro-espalhados.

A grande diferença na seção de choque, para o espalhamento de elétrons e de raios-X, requer o emprego de distintas abordagens quando interpretamos a difração. Para raios-X, usualmente, é necessário interpretar a difração apenas como resultado da interferência de feixes espalhados por planos distintos (abordagem cinemática), sem necessidade de considerarmos feixes que sofreram espalhamento em sucessivos e diferentes planos. Para uma adequada interpretação da intensidade do feixe difratado, no caso de elétrons, é essencial considerar o espalhamento múltiplo (abordagem dinâmica), *i.e.*, elétrons que sofreram espalhamento em planos distintos (composição do espalhamento inter-planar) e mesmo o espalhamento em múltiplos centros espalhadores situados num mesmo plano (composição do espalhamento intra-planar). Assim, como é fácil depreender, a teoria necessária para a formulação de um modelo minimamente adequado à difração de elétrons necessita ser bem mais elaborada, no caso da difração de elétrons, que a simples formulação inerente às Leis de Bragg e de Laue, usualmente empregadas na difração de raios-X. A Fig. 7 ilustra, esquematicamente, a diferença entre as abordagens cinemática e dinâmica, para raios-X e elétrons, respectivamente, enquanto a Tabela 1 apresenta uma comparação entre as técnicas de difração de raios-X e de elétrons.

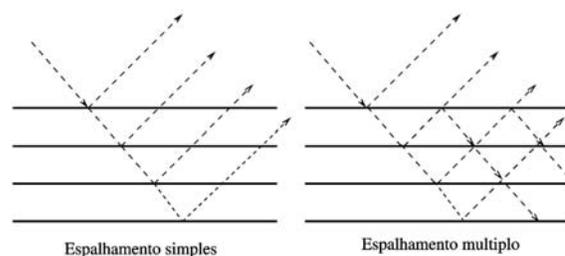


Figura 7 - Comparação entre o processo sofrido pelos fótons de raios-X e pelos elétrons nos planos de um cristal. Como pode ser visualizado, em um determinado plano, os fótons são essencialmente espalhados apenas uma vez. Os elétrons, por sua vez, além de espalhados mais intensamente em cada plano, são espalhados várias vezes, num processo denominado de espalhamento múltiplo.

As várias técnicas que empregam elétrons para a investigação das propriedades cristalinas, de volume ou de superfície, operam em faixas específicas de energia. Na técnica denominada Difração de Elétrons de Baixa Energia (Low Energy Electron Diffraction - LEED) os elétrons incidentes possuem energia entre 20 e várias centenas de eV, enquanto na Difração de Elétrons de Alta Energia (Reflection High-energy Electron Diffraction - RHEED) os elétrons possuem energia na faixa de 10 a 100 keV.

Tabela 1 - Comparação entre as condições de difração de raios-X e de elétrons, em uma adaptação de Soares [9], a partir das observações de Jona *et al.* [10].

Cristalografia de volume (Utilizando raios-X)	Cristalografia de superfícies (Utilizando elétrons)
Amostra monocristalina ou policristalina	Amostra monocristalina
Forma da amostra usualmente arbitrária	Amostra plana e orientada
Presença de impurezas na superfície de pouca ou nenhuma relevância	Presença de impurezas na superfície de extrema relevância
Experimento usualmente realizado à pressão atmosférica	Experimento realizado em ultra alto vácuo (pressão $\sim 10^{-10}$ Torr $\sim 10^{-9}$ Pa) (1 Torr = 1/760 da pressão atmosférica)
O comprimento de onda da radiação incidente é usualmente constante e o ângulo variável	Experimento normalmente realizado a ângulo constante e o comprimento de onda dos elétrons variável (função da energia)
Padrão de difração composto por feixes detectáveis apenas para específicos comprimentos de onda e ângulos	Padrão de difração composto por feixes detectáveis em quase todas as energias e ângulos
Em geral a teoria cinemática (sem consideração do espalhamento múltiplo) é suficiente para a interpretação quantitativa dos resultados	Necessidade de adoção da teoria dinâmica (consideração do espalhamento múltiplo) para interpretação quantitativa dos resultados

4. A técnica de difração de elétrons de baixa energia (Low Energy Electron Diffraction - LEED)

4.1. Introdução

A técnica de difração de elétrons de baixa energia (“Low Energy Electron Diffraction” - LEED) é, de longe, o procedimento experimental mais utilizado na determinação estrutural, em escala atômica, de superfícies. De todas as superfícies com estruturas conhecidas, a maioria foi determinada através desta técnica, como, por exemplo, pode ser visto na Fig. 8 [9, 11, 12].

Neste processo, elétrons com energia na faixa de 20 a 1000 eV, incidentes sobre a superfície da amostra, penetram apenas cerca de 5 a 10 Å, em razão da já mencionada elevada seção de choque. Assim, uma vez que a informação sobre a posição dos centros espalhadores é fornecida pelos elétrons que sofreram espalhamento, estes elétrons “carregam” informação sobre o que ocorreu nesta região. A técnica possui, portanto, a sensibilidade ideal para o estudo de superfícies. O comprimento de onda, em angstroms, dos elétrons, em função da sua energia expressa em elétron-volts, pode ser escrita como:

$$\lambda = h/p \approx (150/\epsilon)^{1/2}.$$

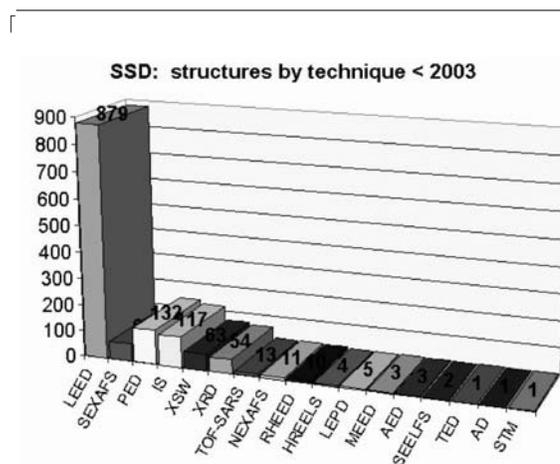


Figura 8 - Estatística representativa da participação proporcional da técnica LEED comparativamente com outras técnicas de determinação estrutural de superfícies [12].

Deste modo, elétrons com energia na faixa de algumas centenas de eV, possuem comprimento de onda da ordem de angstroms, ou seja, da mesma ordem de grandeza que o espaçamento inter-atômico, permitindo assim que, em condições ideais, resoluções próximas a 0,01 Å sejam alcançadas.

Entretanto, a análise LEED completa, que leva à determinação estrutural quantitativa de superfícies, consiste basicamente de duas etapas. A primeira corresponde ao procedimento experimental e conseqüente co-

leta de dados, enquanto a segunda compreende a realização de cálculos teóricos necessários a uma comparação entre os resultados teóricos (resultantes de um modelo concebido para a superfície) e os dados experimentais.

4.2. A montagem experimental

O experimento LEED, no que se refere à sua concepção, é relativamente simples. Em uma câmara, onde é mantido um vácuo na faixa de 10^{-10} Torr, um feixe de elétrons, com energia definida, situada na faixa entre 20 a 1000 eV, é direcionado para incidir sobre a superfície de um monocristal. Os elétrons sofrem então espalhamento ao interagir com os átomos da amostra. Os elétrons a serem utilizados para análise no experimento LEED são aqueles espalhados “para trás” (retro-espalhados) e, entre estes, são selecionados apenas aqueles para os quais o espalhamento é elástico, *i.e.*, aqueles que, após espalhamento, possuem energia cinética igual àquela dos elétrons do feixe incidente. Estes elétrons, para os quais a energia cinética se conserva, correspondem a uma fração da ordem de 2 a 5% do total dos elétrons espalhados.

Para uma amostra ordenada, os elétrons, elasticamente espalhados pelas primeiras camadas do cristal se agrupam em um conjunto de feixes difratados, formando assim um padrão de difração, numa tela fluorescentes - a tela do equipamento - usada para a visualização (Fig. 9). Um esquema simplificado do equipamento é mostrado na Fig. 10.

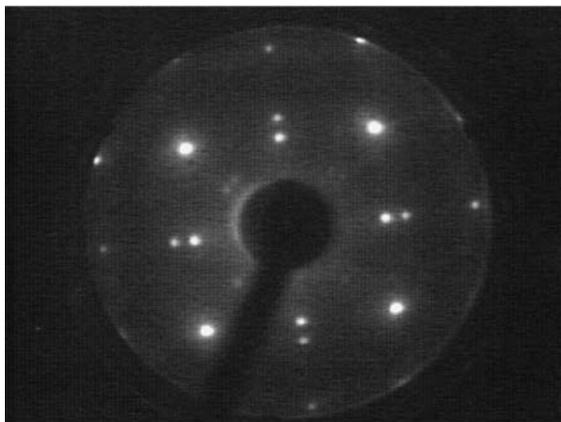


Figura 9 - Padrão LEED para um filme de óxido de estanho crescido sobre Ag(100) após aquecimento a 850 K. A energia cinética do feixe primário é de 142 eV.

O aparato experimental LEED é composto basicamente por quatro componentes: um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector e uma câmara de ultra-alto-vácuo. O canhão de elétrons não necessita ser muito sofisticado. Os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungstênio aquecido e são acelerados por uma diferença de potencial V , aplicada entre a amostra e o canhão. Conseguem-se assim obter feixes

de elétrons com energias de 0 a 1000 eV. A intensidade de corrente do feixe de elétrons (feixe primário) é normalmente uma função monotonicamente crescente da tensão aplicada ao canhão. O diâmetro efetivo do feixe de elétrons é da ordem de 1 a 3 mm, com um desvio típico na energia da ordem de 0.5 eV e uma divergência angular de aproximadamente 0.5° . Estes valores fazem com que o feixe apresente um comprimento de coerência, *i.e.*, a dimensão transversal da região da superfície na qual as ondas incidentes (elétrons) chegam essencialmente em fase, de 200 a 500 Å. Desta maneira, a técnica LEED se mostra sensível apenas a regiões da superfície, que apresentem estruturas periódicas ao longo de dimensões da ordem do comprimento de coerência.

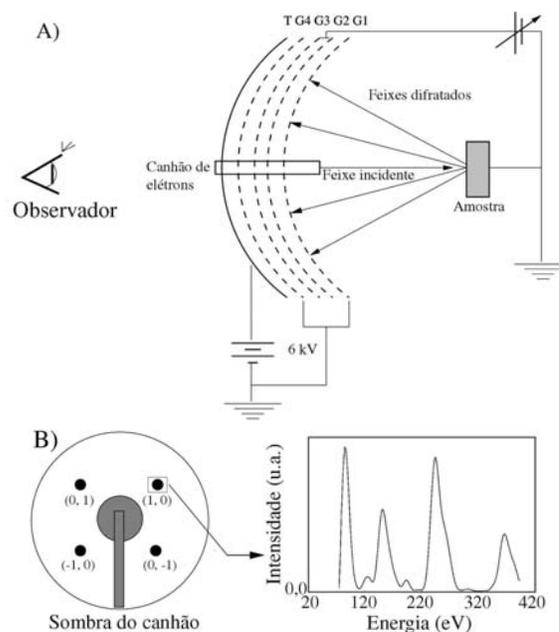


Figura 10 - Esquema típico de um aparato experimental LEED (A). Podem ser visualizadas distintas partes do equipamento: as quatro grades ou, a tela fluorescente e o canhão de elétrons.

Em A é apresentado um corte transversal de um analisador de elétrons do tipo RFA. Este é composto por um conjunto de 4 grades esféricas (G1, G2, G3 e G4), por uma tela fluorescente e por um canhão de elétrons em uma posição central. A grade G1 é aterrada, assim como a amostra monocristalina, de maneira a garantir uma região livre de campos elétricos no “caminho” dos elétrons espalhados na superfície da amostra. G2 e G3 são mantidas em um potencial elétrico de retardar, com intensidade ajustável, de maneira a permitir que apenas os elétrons elasticamente espalhados passem pelo analisador. A grade G4 é também aterrada, visando garantir uma região livre de campos entre esta e a tela fluorescente. Esta é mantida a um potencial acelerador em torno de 5 a 6 kV, com o objetivo de acelerar os elétrons que foram selecionados pelo analisador e assim tornar a imagem do feixe difratado sobre a tela mais nítida. Em B é apresentado um diagrama no qual se encontram representados 4 feixes difratados. Variando-se a energia do feixe primário de elétrons (e conseqüentemente o comprimento de onda dos mesmos) e medindo-se a intensidade dos feixes em função desta energia, pode-se obter uma curva que indica a intensidade espalhada em função da energia do feixe incidente. Estas curvas são usualmente denominadas de curvas $I(E)$ ou $I(V)$.

O goniômetro é a parte do sistema responsável pela sustentação e pela manipulação da amostra, sendo em geral de concepção complexa, do ponto de vista da sua eletrônica e da sua mecânica, e de elevado custo, em razão da necessidade de ser operado em condições de ultra-alto-vácuo. Grande parte dos goniômetros atualmente disponíveis no mercado permite rotações em torno do eixo do plano da amostra assim como em torno de um eixo perpendicular à mesma. Um outro importante tipo de equipamento, tipicamente incorporado ao goniômetro, é o sistema de aquecimento e/ou resfriamento da amostra.

O detector é o dispositivo responsável pela coleta dos elétrons retro-espalhados e pode ser de vários tipos, sendo que o mais comumente empregado é o do tipo "Retarding Field Analyzer" - RFA, apresentado esquematicamente na Fig. 10-A. Este detector é formado basicamente por quatro grades ("grids") hemisféricas e concêntricas, além de uma tela fluorescente, cada qual apresentando um orifício central através do qual passa o feixe de elétrons. A primeira grade é aterrada com o objetivo de garantir uma região livre de campo elétrico entre esta grade e a amostra, evitando assim campos capazes de promover indesejáveis deflexões nas trajetórias dos elétrons difratados. Um potencial elétrico negativo adequado é aplicado à segunda e terceira grades, denominadas de grades supressoras. Os elétrons espalhados, ao penetrarem nesta região, são desacelerados em uma intensidade tal que apenas os elétrons elasticamente espalhados (que não perderam energia no processo de espalhamento) são capazes de passar à região seguinte e podem assim ser transmitidos para alcançar a tela fluorescente. A quarta grade é também usualmente aterrada de modo a reduzir os efeitos de penetração do campo elétrico das grades supressoras sobre a região seguinte. Após esta grade está localizada a tela fluorescente, à qual é aplicado um potencial de aproximadamente 6,0 kV, com o objetivo de acelerar os elétrons elasticamente espalhados (apenas os que conseguiram atravessar a região de desaceleração proporcionada pelas grades 2 e 3) e assim tornar mais nítida a imagem do feixe difratado sobre a tela.

Os dispositivos mencionados (detector, goniômetro e canhão) se encontram no interior de uma câmara de ultra-alto-vácuo, que deverá operar em pressões típicas da ordem de 10^{-10} a 10^{-11} Torr.

A distribuição espacial dos feixes difratados e a variação de suas intensidades com o ângulo de incidência e a energia do feixe incidente fornecem informações sobre o arranjo estrutural dos átomos na superfície. Desta maneira, em contraste com a técnica de difração de raios-X, na qual o comprimento de onda da radiação incidente é mantido fixo (exceto no casos em que se usa a radiação síncrotron), em LEED dispõe-se de um grau extra de liberdade. Assim, através da variação da energia do feixe incidente, modifica-se o comprimento de onda associado aos elétrons.

A realização prática de uma experiência em Física de Superfícies, onde se deseja informação em escala atômica, apresenta dificuldades como:

- i- A superfície da amostra deve ser plana, bem orientada e limpa ou, se contaminada, que o seja de maneira controlada com algum tipo de átomo ou molécula (adsorvato) previamente escolhido;
- ii- O experimento deve ser realizado em uma câmara de ultra-alto-vácuo, com a amostra submetida a pressões da ordem de 10^{-10} - 10^{-11} Torr, de maneira a minimizar o processo de contaminação não controlada da superfície por gases residuais;
- iii- Uma adequada manipulação da amostra requer a utilização de dispositivos sofisticados.

No que se refere especificamente a um experimento LEED, algumas das suas características e cuidados específicos podem ser resumidos como:

- a) É fundamental a eliminação de campos elétricos e magnéticos residuais;
- b) A medida correta do ângulo de incidência (do feixe primário de elétrons) é essencial, ainda que constitua um procedimento não trivial;
- c) O processo de coleta dos dados experimentais é relativamente demorado.

Um observador, como o indicado na Fig. 10-A, verá um conjunto de pontos ("spots") brilhantes (ver Fig. 9). A este conjunto de pontos brilhantes dá-se o nome de padrão de difração LEED, sendo o brilho destes pontos proporcional à intensidade do correspondente feixe difratado.

O padrão de difração projetado na tela, como o mostrado na Fig. 9 e, esquematicamente em 10-B, a título de exemplo, fornece algumas informações sobre a distribuição espacial dos centros espalhadores dos elétrons, *i.e.*, sobre a simetria do arranjo periódico dos átomos. Sendo uma figura de difração, este padrão corresponde à rede recíproca do arranjo periódico da rede cristalina da superfície - esta última correspondendo à rede direta da superfície. Não é possível, no entanto, exclusivamente a partir de um padrão como o da Fig. 9, determinar as posições atômicas na célula unitária, nem é possível obter informações sobre as distâncias interplanares entre os primeiros planos da amostra. Da mesma maneira não se pode depreender, exclusivamente a partir do padrão de difração, nada sobre as amplitudes de vibração dos átomos da superfície e seu distinto comportamento vibracional, quando comparado com os átomos mais internos. Entretanto, essas informações podem ser obtidas através da análise da variação das intensidades dos feixes difratados em função da energia do feixe incidente, as denominadas curvas $I \times V$. Portanto, pode-se dizer que, em síntese,

a parte experimental de uma experiência LEED consiste na coleta das curvas $I \times V$ para todos os feixes difratados que são visualizados na tela fluorescente.

Durante o processo de aquisição de dados coletam-se os padrões de difração produzidos pela superfície. Através de um fotômetro, ou de uma câmera de vídeo controlada por computador, mede-se a intensidade dos feixes difratados em função da energia do feixe incidente. Isto é feito para cada uma das posições dos pontos brilhantes da tela (ver Fig. 10-B). Como a energia dos elétrons de cada feixe depende da tensão aplicada (V), a medida de V constitui uma medida indireta da energia dos elétrons. Em razão disto, estas curvas são denominadas de curvas $I \times V$, cujo comportamento é distinto para cada feixe difratado e dependente da direção de incidência do feixe primário, usualmente mantido fixo. A direção de incidência é caracterizada (em coordenadas esféricas) pelos ângulos Θ (medido em relação à normal à superfície) e Φ (azimutal), que devem ser especificados durante o processo de medida. Na maior parte dos estudos a experiência é realizada sob condições de incidência normal (Θ e Φ iguais a 0), de maneira a possibilitar explorar a eventual simetria do padrão de difração (existência de feixes equivalentes) durante a comparação dos resultados experimentais com os cálculos teóricos do modelo proposto.

As curvas $I \times V$, assim coletadas, devem ser numericamente tratadas antes de serem utilizadas na determinação estrutural, passando por um processo de normalização em relação à corrente de elétrons do feixe incidente, em alguns casos suavizados de modo a minimizar os efeitos de ruídos, denominado de ruído de fundo (“background”).

4.3. A determinação estrutural mediante a comparação entre as curvas $I \times V$

A determinação de estruturas de superfícies via LEED, após as etapas experimentais descritas, torna-se um procedimento de busca. As curvas $I \times V$ experimentais são comparadas com curvas $I \times V$ calculadas teoricamente para uma sucessão de modelos teoricamente propostos. Como o número de parâmetros físicos envolvidos no cálculo é muito grande, interpreta-se que, quando uma boa coincidência entre as curvas experimentais e teóricas for conseguida, isto implica que a estrutura para a qual as curvas teóricas foram calculadas deve corresponder à situação medida experimentalmente. Esta comparação, que permite avaliar o grau de coincidência entre as curvas experimentais e teóricas, requer a definição de um fator de confiabilidade (“reliability factor” - R), também utilizado nos estudos estruturais de volume mediante raios-X, havendo vários critérios para esta definição. Por conseguinte, a comparação sobre o grau de semelhança entre as curvas teóricas e experimentais não é apenas visual, havendo

uma definição numérica do grau de similitude entre as curvas. Descreve-se a seguir, sumariamente, os passos para o cálculo teórico das curvas $I \times V$ e como é feita a comparação e a avaliação do grau de coincidência entre as curvas teóricas e experimentais.

4.3.1. O cálculo das curvas $I \times V$

As intensidades dos feixes difratados, coletadas experimentalmente, contêm toda a informação necessária para se determinar não apenas a estrutura da superfície, mas também informações sobre parâmetros não estruturais, como aqueles relativos às amplitudes de vibração dos átomos constituintes das camadas atômicas, com os quais interage o feixe de elétrons incidentes. Atualmente nenhuma outra técnica de determinação estrutural de superfícies é capaz de fornecer comparável volume de informação [11].

A obtenção teórica de toda a informação disponível, entretanto, não é trivial. As forças que atuam entre os elétrons e a rede cristalina são complexas para a formulação de um modelo teórico adequado. Como foi discutido na seção 3, os elétrons, diferentemente dos raios-X, sofrem espalhamento múltiplo [13, 14, 15] ao interagir com um sólido, e isto acontece para átomos de uma mesma camada, bem como entre átomos de camadas distintas. Em razão do espalhamento múltiplo dos elétrons, a técnica LEED, quando comparada com a da difração de raios-X, apresenta uma significativa desvantagem: a impossibilidade de explorar os chamados métodos diretos, através dos quais é possível estabelecer uma relação analítica simples entre a amplitude de difração e a estrutura atômica da amostra [16]. Na verdade, no caso da técnica da Difração de raios-X, existem alguns métodos que permitem obter a estrutura de uma maneira quase direta a partir dos dados experimentais, como os métodos da função de Patterson e o da síntese de Fourier [17].

A razão de não se poder aplicar métodos diretos na análise do espectro LEED vem do fato de que o espalhamento múltiplo introduz picos no espectro que não satisfazem às condições de difração de Bragg - teoria cinemática da difração. Em vista disto, uma metodologia indireta é utilizada, a qual consiste em, a partir de um modelo concebido teoricamente, gerar curvas $I \times V$ (curvas teóricas), comparar com as curvas experimentais e, mediante um processo de otimização, buscar um modelo teórico para o qual as curvas $I \times V$ reproduzam os resultados experimentais.

No cálculo das curvas $I \times V$ teóricas, os seguintes passos são seguidos:

I - Espalhamento atômico:

- a) O potencial no sólido é calculado mediante a superposição dos potenciais atômicos, com o potencial de um átomo sendo obtido através de uma média do potencial, imposta

uma simetria esférica, usando a denominada aproximação “muffin-tin” [18].

- b) O cálculo é baseado na teoria do espalhamento, uma abordagem quanto-mecânica que pode ser encontrada na literatura especializada [19]. Para o caso, temos que considerar o espalhamento múltiplo dos elétrons por átomos individuais que é efetuado utilizando-se o potencial atômico “muffin-tin” e realizado através do método de ondas parciais, em razão da simetria esférica que a aproximação utiliza. O processo de espalhamento é descrito por um conjunto de parâmetros, dependentes da energia e denominados de “diferenças de fase” (“phase-shifts”) [13, 19].

II - Espalhamento intra-camada:

Os coeficientes de reflexão e de transmissão para cada camada atômica são calculados através do espalhamento múltiplo dos elétrons entre os átomos no arranjo periódico bidimensional de uma mesma camada, a partir dos dados de espalhamento atômico obtidos no passo anterior.

III - Espalhamento inter-camadas:

O cálculo do espalhamento entre distintas camadas atômicas é realizado através do método da matriz de transferência [19], uma metodologia que fornece os resultados do espalhamento de um determinado feixe, emergente de uma camada e incidente em outra camada.

O cálculo teórico, para cada modelo proposto, executado segundo os passos acima descritos, produz um conjunto de intensidades dos feixes difratados em função da energia do feixe incidente. Um conjunto, para cada uma das estruturas (modelos), supostamente adequadas para a superfície que se deseja determinar. Durante o processo de determinação estrutural, os passos I, a e b, são executados apenas uma vez, para um mesmo modelo estrutural, uma vez que as diferenças de fase não apresentam uma alta sensibilidade às variações de um mesmo modelo, uma vez que caracterizam a esfera “muffin-tin”, esfera na qual o potencial elétrico é considerado como apresentando uma simetria esférica. Ao se variar os parâmetros estruturais e não estruturais, relacionados a um determinado modelo de estrutura, apenas os demais passos precisam ser repetidos (passos II e III).

A escolha dos parâmetros, estruturais e não estruturais, necessários ao cálculo teórico das curvas $I \times V$ não é um processo preciso, no sentido de que não existem regras fixas para tal. Distâncias interplanares e coordenadas dos átomos constituintes que compõem a célula unitária, por exemplo, têm os seus valores iniciais estabelecidos a partir de indicações indiretas. Assim, valores típicos da situação de volume, ou indicações obtidas

a partir de outros métodos experimentais, constituem “pistas” que, usualmente, mostram-se úteis. A faixa de variação permitida para os valores de cada um dos parâmetros também constitui um fator que requer “sensibilidade” por parte do investigador. A metodologia de variação para os diversos parâmetros, no entanto, não deve estar baseada apenas num processo de tentativa e erro que objetiva conseguir a coincidência entre as curvas, aquelas medidas experimentalmente e as calculadas a partir do modelo teórico adotado, sob pena de tornar-se um processo extremamente tedioso e, fatalmente, frustrante. Que procedimentos adotar para a busca é, então, uma decisão importante na determinação estrutural via LEED, e será discutida na seção 4.3.3. Antes é necessário, no entanto, discutir como comparar curvas experimentais e teóricas.

4.3.2. O fator de confiabilidade

Como previamente discutido, a determinação da estrutura de superfícies via LEED utiliza da comparação entre as curvas $I \times V$, obtidas teoricamente, com as experimentalmente coletadas. Neste processo, os parâmetros estruturais tidos como “mais importantes” (no sentido de que são os que mais intensamente afetam os cálculos) devem ser variados de forma a se ter um conjunto significativo de modelos estruturais, cada um deles fornecendo curvas teóricas distintas. Assim, uma grande quantidade de dados deve ser comparada e há que ser adotado um método sistemático, objetivo e quantitativo de comparação entre curvas, para que se obtenha uma adequada determinação estrutural via LEED. Resulta, portanto, a necessidade de que seja definido, “o que comparar” e “como comparar”. Além disto, a interpretação dos resultados está longe de ser uma questão trivial.

A metodologia normalmente empregada em LEED consiste na utilização de um algoritmo de comparação que fornece, como resultado, um número, cujo cálculo é implementado de maneira que a comparação de duas curvas idênticas resulte o número 0 (zero) e, para curvas sucessivamente mais diferenciadas entre si, este número vá aumentando. Este algoritmo é conhecido como fator de confiabilidade (“reliability factor”) [13], usualmente designado como fator-R. Este é um procedimento que a determinação estrutural via LEED inicialmente “importou” da técnica de difração de raios-X.

Numa análise estrutural, através da difração de elétrons de baixa energia, o que usualmente se dispõe para utilizar na comparação das curvas $I(V)$, teórica e experimental, são os picos nelas presentes. Nestes, as suas posições (energia) e alturas (intensidades), são as principais características a serem exploradas no processo de comparação. Portanto, o objetivo do fator-R é analisar estas características e fornecer o grau de concordância entre as curvas. Uma grande variedade de fatores R tem sido proposta, contudo os mais co-

muns são o fator R_X [13] e o fator R_P de Pendry [20]. O fator R_X leva em conta apenas a altura relativa dos picos e, em sendo assim, resulta não muito sensível aos parâmetros estruturais, uma vez que a altura dos picos é fortemente influenciada por parâmetros não estruturais, tal como a temperatura de Debye dos átomos da superfícies (relacionada às vibrações térmicas dos átomos). O fator R_P , por sua vez, dá maior importância à posição dos picos, e esta característica é fortemente dependente dos parâmetros estruturais.

Os dois fatores R acima descritos, assim como outros, dão ênfase primordial a uma determinada característica das curvas $I(V)$ e a questão de qual fator se utilizar em uma determinação estrutural resulta tornar-se caso-a-caso dependente. Entretanto, devido à sua maior sensibilidade às posições dos picos de difração, que são extremamente sensíveis aos parâmetros estruturais da superfície, o fator R_P é o mais comumente empregado em LEED. Um fator R_P igual ou maior a 1.0 significa que nenhuma correlação existe entre duas curvas, enquanto 0.0 indicaria duas curvas idênticas.

A Fig. 11 mostra, como exemplo, a comparação entre curvas, indicando também o valor do fator R_P em cada caso.

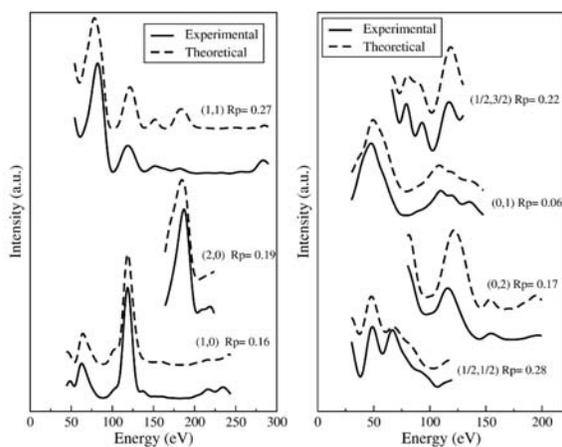


Figura 11 - Curvas $I \times V$ experimentais e teoricamente calculadas para o caso da fase $\text{Ag}(110)c(2 \times 2)\text{-Sb}$. São indicados os valores do fator R_P para cada um dos feixes

4.3.3. Metodologias de busca

Uma vez escolhido um conjunto de parâmetros, estruturais e não estruturais, para a determinação de curvas $I \times V$ teóricas, e efetuada a comparação com as curvas obtidas experimentalmente, resta a questão de como variar os parâmetros na busca pela melhor coincidência possível entre os resultados do experimento e do cálculo. Uma alternativa primitiva que, além de muito tediosa, fatalmente leva ao insucesso, seria variar os parâmetros num processo de tentativa e erro, em busca de um mínimo no valor do fator R . Na prática o procedimento é outro: com mais critério e teoricamente

melhor fundamentado que uma situação exclusivamente dependente do acaso.

Como em muitos outros casos, comuns à Engenharia e à Física, onde se busca minimizar uma função custo - no caso o fator R , pode-se recorrer aos métodos tipo gradiente. Nestes métodos, ao se variar um parâmetro e verificar se a função que se deseja minimizar cresce ou decresce, procede-se a uma alteração sistemática do parâmetro no sentido em que o mesmo resulta fornecer valores sucessivamente melhores para a função custo. Nesse sentido, os métodos baseados no gradiente da função custo são sempre decrescentes (“ladeira abaixo”) e, portanto, uma vez atingido um mínimo local, a função fica “presa” neste mínimo, não podendo assim atingir o mínimo global. Na Fig. 12 temos uma representação esquemática que ilustra o comportamento de métodos do tipo gradiente. A variação do parâmetro x a partir do ponto P , leva a que o valor da função custo decresça até o valor em A , quando na verdade o menor dos mínimos seria B .

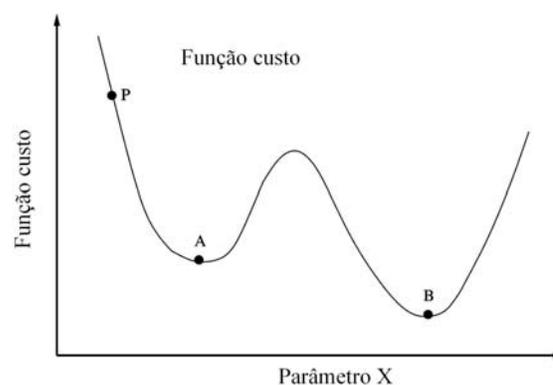


Figura 12 - Esquema representativo de uma curva tipo função-custo em função de um parâmetro. O ponto A corresponde a um mínimo local. Métodos do tipo gradiente, em geral, não conduzem ao mínimo global (ponto B), resultando em uma busca “aprisionada” em um mínimo local (ponto A).

No caso da busca do melhor conjunto de parâmetros (distâncias inter-planares, coordenadas dos átomos em cada célula, temperatura de Debye, etc) em LEED, uma dificuldade imediata se apresenta: o grande número de parâmetros dos quais depende a função custo. Assim não temos um conjunto de valores distintos para um parâmetro, mas um conjunto de valores distintos para cada um dos elementos de um conjunto de parâmetros. O espaço de busca constitui assim uma hipersuperfície (com dimensão igual ao número de parâmetros independentes) onde cada ponto corresponde a um conjunto de n valores associados a n parâmetros diferentes. A complexidade da busca, no entanto, não se restringe apenas à dimensão do espaço de parâmetros. Os métodos tipo gradiente podem, muito facilmente, conduzir a um mínimo local, *i.e.*, a um conjunto de valores dos parâmetros para os quais a função custo atinge um mínimo que não vem a ser o menor dos mínimos, em

lugar do desejado mínimo global. Apesar disso, os métodos de busca baseados na metodologia do gradiente ainda são muito utilizados em LEED [21, 22]. Várias são as modalidades de métodos tipo gradiente, distintas entre si pelo procedimento adotado para a variação dos parâmetros.

Mais recentemente têm sido empregados métodos de busca que procuram distinguir mínimos locais do mínimo global. Especial menção deve ser feita aos métodos tipo Simulated Annealing [23, 24, 25], Fast Simulated Annealing [26, 27] e do Algoritmo Genético [28]. Estes métodos, alguns ainda em desenvolvimento, começam a ser empregados na rotina da determinação estrutural via LEED [29].

5. Alguns Exemplos de determinação estrutural via LEED

Apresenta-se, a seguir, alguns exemplos de determinação estrutural de superfícies via LEED. Os exemplos escolhidos diferem entre si pelo tipo de estrutura formada e pelo tipo de espécie química envolvida.

5.1. Determinação da estrutura atômica da superfície de um metal

Os metais possuem uma importância e aplicabilidade tecnológica evidente. Suas propriedades intrínsecas de serem bons condutores de eletricidade e de calor, de maleabilidade e ductilidade, de elevada resistência mecânica, entre outras características, resultam em grande importância econômica. Os metais, em estado cristalino, *i.e.*, quando formam estruturas periódicas, geralmente apresentam os seus átomos dispostos de tal maneira que formam uma rede cúbica. Uma rede cúbica simples corresponderia a átomos ocupando as posições equivalentes às dos vértices de cubos regularmente justapostos. A maioria dos metais, no entanto, cristaliza-se segundo uma rede cúbica de faces centradas (*fcc* - *face centered cubic*) ou cúbica centrada no corpo (*bcc* - *body centered cubic*). No primeiro caso teríamos átomos ocupando os vértices de um cubo e mais um átomo no centro de cada uma das seis faces do cubo. Neste caso enquadram-se metais como a prata, cobre, ouro e alumínio. No segundo caso (*bcc*) os átomos ocupariam os vértices do cubo mais um no centro de cada cubo, caso em que se enquadram, por exemplo, o ferro e o tungstênio.

As superfícies de alguns metais (prata, ferro, platina, irídio) possuem importância catalítica, *i.e.*, possibilitam a realização de reações químicas de grande importância para a indústria. Em razão disso, é importante estudar como se distribuem os átomos nestas superfícies para que se possa compreender, em maior detalhe, como se processam as reações químicas nestas superfícies. A prata é um exemplo de significativa importância tecnológica para a catálise heterogênea. Os

dois exemplos a seguir, de determinação estrutural envolvendo faces da prata, ilustram bem a utilidade da técnica LEED para o estudo de superfícies.

5.1.1. Estudo de faces de um cristal de prata pura

Um cristal de prata possui uma estrutura *fcc*. Assim, a sua face (111) apresenta uma estrutura hexagonal. Mediante a técnica LEED foi possível determinar que a face (111) da prata não apresenta reconstrução nem relaxação [30], *i.e.*, a estrutura superficial e o espaçamento interplanar das primeiras camadas desta superfície são os mesmos que na região de “bulk”, um fato que não ocorre com outras faces da prata bem como com a face (111) de vários outros metais tipo *fcc*. Com essa mesma técnica, foi possível também estudar o comportamento térmico da face Ag(110) [31]. Esse estudo revelou, por exemplo, que a expansão térmica da prata apresenta, acima de 550 K, um comportamento anômalo. Esta anomalia corresponde a uma mudança abrupta no coeficiente de expansão térmica para a primeira distância interplanar.

5.1.2. Exemplo de um semimetal depositado em metal - antimônio depositado em prata

Muitos processos de crescimento de cristais e de microfabricação de dispositivos eletrônicos utilizam o processo de deposição por evaporação de uma substância sobre um substrato. Este processo é denominado de Epitaxia de Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE) [32]. Em muitos casos um elemento químico, depositado sobre a superfície de um outro material, para certas doses de deposição, forma uma estrutura ordenada. Isto tanto pode ocorrer em razão do elemento depositado ocupar posições intersticiais do substrato ou substitucionais, *i.e.*, ocupando a posição anteriormente ocupada por átomos do substrato. Um exemplo bastante interessante é do Antimônio depositado sobre prata. Mediante o emprego da técnica LEED, foi possível verificar que o antimônio forma estruturas ordenadas quando depositado nas faces (111) [29], (110) [33] e (100) [34]. A Fig. 13 mostra uma das fases que são observadas no sistema Ag(111)-Sb, com os átomos de Sb ocupando posições substitucionais, formando uma superfície bem distinta do caso da prata limpa. Por outro lado, no caso de Sb depositado sobre a face Ag(110), são observadas fases diferentes daquelas apresentadas pela face Ag(111). Nesse caso, a fase observada como a mais estável apresenta uma simetria correspondente a uma reconstrução do tipo Ag(110)c(2x2)-Sb. Na Fig. 14 estão representados seis diferentes modelos que conservam a simetria do padrão LEED e que foram testados na análise desse sistema. Apenas o caso *e*, correspondente a uma estrutura substitucional (similarmente ao caso da face 111), mostrou-

se como adequado, a partir de uma determinação estrutural via LEED.

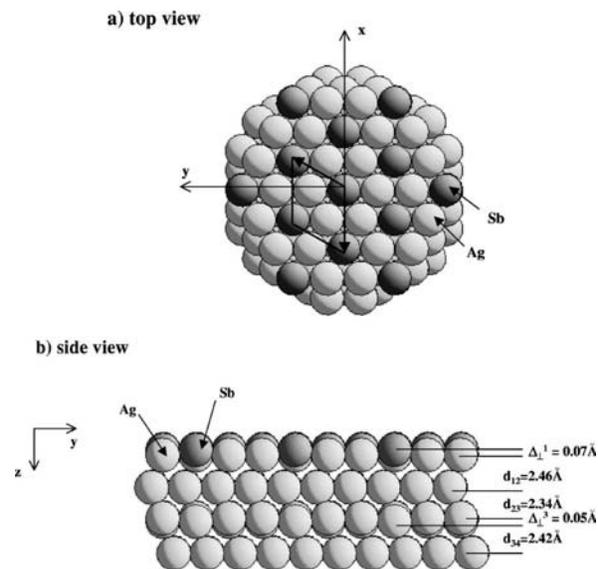


Figura 13 - Superfície da prata (111) com deposição de Sb, formando a estrutura $Ag(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ - Sb$ [30].

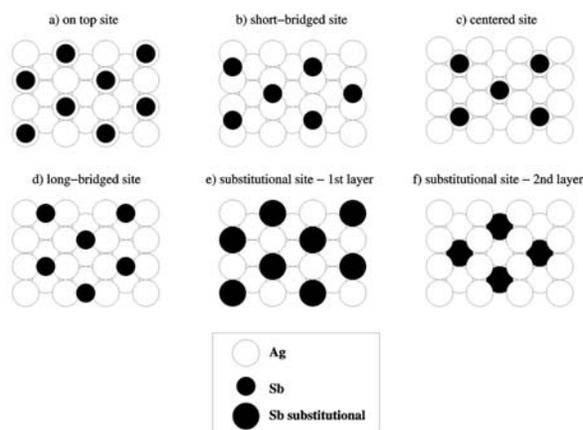


Figura 14 - Possíveis modelos estruturais para a fase $Ag(110)c(2 \times 2)Sb$ [29]: A) sítio “on-top”, B) sítio tipo “short-bridged”, C) sítio centrado, D) sítio tipo “long-bridged”, E) sítio substitucional na primeira camada e F) sítio substitucional na segunda camada. O modelo representado em e é o que melhor mostra concordância com os dados experimentais.

5.2. Exemplo de Determinação da Estrutura da Superfície de um Semicondutor

Muitos semicondutores cristalizam-se na estrutura da Blenda de Zinco, *i.e.*, os átomos ocupam as posições de duas redes *fcc* entrelaçadas, deslocadas uma da outra por um quarto da diagonal do cubo correspondente a cada uma, ao longo desta direção, como mostrado na Fig. 15. Isto ocorre com semicondutores de grande importância tecnológica, como o GaAs e outros compostos do tipo III-V.

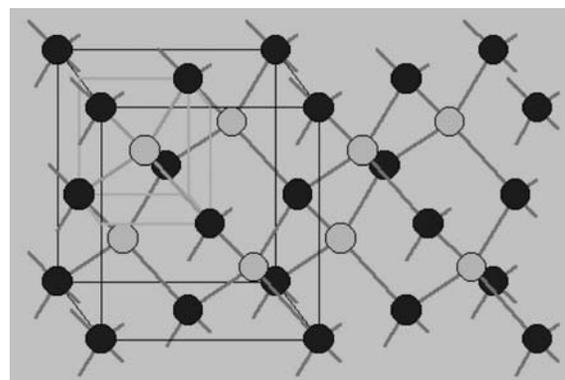


Figura 15 - Esquema representativo da Blenda de Zinco. A estrutura corresponde a duas redes *fcc*, deslocadas uma da outra de um quarto da diagonal do cubo.

Em razão das ligações nos semicondutores apresentarem uma forte componente covalente, a simples exposição de uma face (resultado da clivagem, por exemplo), conduz à reconstrução, em alguns casos resultando em superfícies bem distintas das do “bulk”. A face (111) do Silício, que apresenta uma reconstrução do tipo (7×7) , é um exemplo de significativa complexidade - foram necessários cerca de 20 anos para a determinação desta estrutura!

O InSb constitui exemplo de semicondutor de importância tecnológica cujas faces têm sido estudadas mediante várias técnicas de Física de Superfícies, inclusive LEED [35, 36, 37]. Os experimentos e cálculos realizados pelos Grupos de Física de Superfícies da UFMG e UFBA, levaram à determinação estrutural da face (110) do InSb. Como pode ser visto na Fig. 16, os átomos, tanto de In como de Sb, das primeiras três camadas, se rearranjam, em relação à situação de “bulk”, com deslocamentos em diferentes direções.

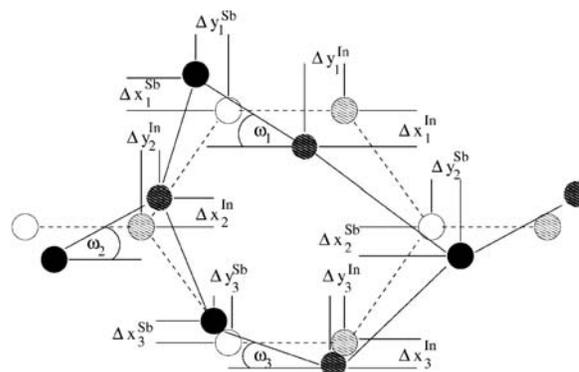


Figura 16 - Vista lateral da superfície (110) de InSb, mostrando a relaxação para as três primeiras camadas. Os círculos cheios e hachurados representam, respectivamente, átomos de Sb e In na estrutura após relaxação. As posições atômicas correspondentes ao volume são mostradas pelos círculos em branco e cinza.

6. Conclusões

A técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED) constitui, ainda hoje, a técnica reconhecida como a mais confiável para a determinação estrutural de superfícies. A despeito do fato de que nenhuma técnica pode, isoladamente, ser a única base para uma determinação estrutural, os resultados LEED têm se mostrado confiáveis para o estudo de muitas superfícies. A maioria das superfícies cujas estruturas foram já resolvidas é de metais e semicondutores, com um pequeno número de átomos na célula unitária. Desta maneira, resta o desafio de resolver superfícies mais complexas, como óxidos e outros compostos binários e ternários, inclusive com a formação de ligas superficiais. Há, portanto, ainda grande espaço para o aperfeiçoamento da técnica, seja na melhoria dos procedimentos experimentais, como também no campo essencialmente teórico.

No Brasil há grupos dedicados ao estudo de superfícies que, rotineiramente, fazem uso de LEED. Neste caso se enquadram os Grupos de Física de Superfície da Universidade Federal da Bahia, da Universidade Federal de Minas Gerais e da Universidade Estadual de Campinas. Há também grupos que trabalham com superfícies em São Carlos, Porto Alegre e Rio de Janeiro.

Agradecimentos

Os autores manifestam o seu agradecimento aos estudantes A.C. Oliveira, T.A. de Assis, M.F. da Silva, M.R. Braga e E.L. Lopes pela leitura crítica do texto original. O trabalho de pesquisa que os autores desenvolvem nas suas respectivas instituições tem o apoio da FAPESB, FAPEMIG, CNPq e CAPES. Este trabalho é dedicado à memória de um dos seus autores, o Prof. Antonio Sérgio Cavalcante Esperidião.

Referências

- [1] M. Planck, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 207 (1900).
- [2] M. Planck, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 237 (1900).
- [3] A. Pais, *Subtle is the Lord* (Oxford University Press, Oxford, 1982).
- [4] B. Pippard, *Twentieth Century Physics* edited by L.M. Brown, A. Pais and B. Pippard (Institute of Physics Publishing e American Institute of Physics Press, Bristol, Philadelphia e New York, 1995), v. 1.
- [5] N. Bohr, *Collected Works* (North-Holland, Amsterdam, 1952), v. 2.
- [6] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido* (Ed. Guanabara II, Rio de Janeiro, 1978).
- [7] E.A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964).
- [8] J.M. Cowley, *Prog. Surf. Sci.* **21**, 209 (1986).
- [9] E.A. Soares, *Estudo da Estrutura Atômica da Superfície (110) do InSb Através do "Automated Tensor LEED Program"*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1994.
- [10] F. Jona, J.A. Stroizer and W.S. Yang, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 527 (1982).
- [11] J.B. Pendry, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 87 (1993).
- [12] <http://electron.lbl.gov>.
- [13] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.M. Chan, *Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination* (Springer, Berlin, 1996).
- [14] M.A. Van Hove and S.Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED* (Springer, Berlin, 1979).
- [15] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974).
- [16] M.M. Woolfson, *An Introduction to X-ray Crystallography Without Derivatives* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1973).
- [17] H. Lipson and W. Cochran, *The Determination of Crystal Structures* (Cornell University Press, Ithaca, 1965).
- [18] T. Loucks, *Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1976).
- [19] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Lalöe, *Quantum Mechanics* (John Wiley and Sons, New York, 1977), v. 2.
- [20] J.B. Pendry, *J. of Phys. C: Condens. Matter* **13**, 937 (1980).
- [21] P.J. Rous, J.B. Pendry, D.K. Saldin, K. Heinz, K. Müller and N. Bickel, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2951 (1986).
- [22] M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, J.P. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke and G.A. Somorjai, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 191 (1993).
- [23] P.J. Rous, *Surf. Sci.* **296**, 358 (1993).
- [24] V.B. Nascimento, C.M.C. de Castilho, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, C. Bittencourt and D.P. Woodruff, *Surface Review and Letters* **6**, 651 (1999).
- [25] M. Kottcke e K. Heinz, *Surf. Sci.* **376**, 352 (1997).
- [26] V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, B.V. da Costa and E.A. Soares, *Surface Science* **487**, 15 (2001).
- [27] E.R. Correia, V.B. Nascimento, C.M.C. de Castilho, A.S.C. Esperidião, E.A. Soares and V.E. de Carvalho, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1 (2005).
- [28] R. Döll and M. Van Hove, *Surf. Sci.* **355**, L393 (1996).
- [29] E.A. Soares, C. Bittencourt, V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, C.F. McConville, A.V. de Carvalho e D.P. Woodruff, *Physical Review B*, **61**, 983 (2000).
- [30] E.A. Soares, V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, A.V. de Carvalho, R. Toomes and D.P. Woodruff, *Surface Science* **419**, 89 (1999).
- [31] V.B. Nascimento, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, E.L. Lopes, R. Paniago and C.M.C. de Castilho, *Phys. Rev. B* **68**, 245408 (2003).

- [32] S.M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (Livraria Editora da Física, São Paulo, 2004), segunda edição.
- [33] V.B. Nascimento, R. Paniago, A. de Siervo, C.M.C. de Castilho, R. Landers, E.A. Soares and V.E. de Carvalho, *Surface Science* **572**, 337 (2004).
- [34] V.B. Nascimento, R. Paniago, D.S. Cruz, C.M.C. de Castilho, E.A. Soares e V.E. de Carvalho, comunicação privada, 2004.
- [35] R.J. Meyer, C.B. Duke, A. Paton, J.L. Yeh, J.C. Tsang, A. Kahn and P. Mark, *Phys. Rev. B* **21**, 4740 (1980).
- [36] V.E. de Carvalho, M. Prutton and S.P. Tear, *Surf. Sci.* **34**, 893 (1987).
- [37] E.A. Soares, V.E. de Carvalho and C.M.C. de Castilho, *Surface Review and Letters*, **5** 241 (1998).