

Projeto de pesquisa

Título: Estudo da formação de ligas metálicas em superfícies metálicas e semicondutoras

Proponente: Vagner Eustáquio de Carvalho - UFMG
Coordenador do Grupo: *Propriedades Térmicas e Estruturais de Superfícies*

Equipe:

- Edmar Avellar Soares (Dr.) (UFMG)**
- Roberto Magalhães Paniago (Dr.) (UFMG)**
- Mario Luiz Viana (Estudante Mestrado)**
- Marcus Renato P. de Magalhães (Estudante Mestrado)**
- Elton Luz Lopes (Estudante IC)**
- Fabio Negreiros Ribeiro (Estudante Mestrado)**
- Wendel Simões e Silva (Estudante IC)**

1. Documento de Descrição Detalhada

Objetivo:

O objetivo deste projeto é o estudo, através das técnicas de Difração de Elétrons Lentos (LEED), Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS), Espectroscopia de Perda de Energia (ELS) e Difração de Fotoelétrons (PED), das estruturas atômica e eletrônica das fases observadas na adsorção dos metais Au, Sn, Sb, Pd, Cu e Pb nas faces cristalinas de metais com propriedades catalisadoras tais como prata (*Ag*), cobre (*Cu*), Paládio (*Pd*) e níquel (*Ni*) e compostos semicondutores tais como o *InSb(100)*. Assim nosso objetivo é determinar a estrutura atômica das fases que aparecem durante o processo de adsorção que leva a formação de ligas superficiais.

Motivação:

O desenvolvimento tecnológico de varias áreas da indústria moderna está diretamente ligado ao conhecimento das propriedades físicas e químicas das superfícies dos materiais usados nesta indústria. Adesão, lubrificação, corrosão, catálise e crescimento de filmes finos são alguns exemplos de problemas da indústria moderna que utilizam diretamente o conhecimento das propriedades de superfícies.

Existem várias superfícies que têm despertado interesse na comunidade científica, entre elas estão as superfícies formadas por ligas bi-metálicas. Esse interesse está diretamente ligado à aplicação destas em importantes processos de catálise usados na indústria petroquímica. As ligas superficiais bi-metálicas podem exibir propriedades químicas e catalíticas muito diferentes daquelas observadas em superfícies dos respectivos metais puros que compõem a liga. A caracterização minuciosa das propriedades da superfície neste caso é importante pois, o conhecimento destas propriedades permite correlacionar a reatividade química e seletividade com a estrutura atômica da superfície. O conhecimento das relações estrutura/reatividade e estrutura/seletividade é básico para a obtenção de novos materiais que possam ser moldados de forma a apresentarem determinadas propriedades.

As ligas superficiais bi-metálicas podem ser obtidas simplesmente cortando uma amostra cristalina da liga na orientação desejada ou pela deposição de um determinado metal sobre uma face específica de um cristal metálico (substrato) com o qual se pretende formar a liga. Este processo de crescimento de metais sobre metais de forma controlada, tem sido usado com sucesso para a preparação, além de ligas superficiais, de “overlayers” e super-redes com desejadas propriedades catalíticas, não-corrosivas e magnéticas. Diversos sistemas têm se mostrado adequado à formação de ligas ordenadas superficiais. Essas ligas são caracterizadas pelo “intermixing” de dois componentes metálicos no último plano atômico. A formação deste tipo de liga ocorre quando os átomos envolvidos são semelhantes em tamanho e apresentam tendência a formar soluções miscíveis dentro de um intervalo grande de composições.

Os sistemas escolhidos para serem estudados neste projeto apresentam como característica comum a formação de ligas superficiais ordenadas. Esses sistemas são materiais bi-metálicos que apresentam atividade catalítica e/ou surfactante e, são formados através da adsorção de elementos cuidadosamente escolhidos tais como *Sn*, *Sb* e *Pb* em

substratos de *Ni*, *Cu*, *Pd* e *Ag* [8,9,10]. Além de úteis na indústria, onde são utilizados como catalisadores em reações envolvendo hidrocarbonetos, esses sistemas apresentam uma excelente oportunidade para o estudo das interações atômicas que aparecem nas ligas bi-metálicas. Adicionalmente, a deposição de alguns metais nas faces (100) de compostos semicondutores dos grupos III-V parece promover transições de fase entre algumas reconstruções tal como é o caso de *Au* e *Pd* depositado na face reconstruída $(100)c(8 \times 2)$ do *InSb* resultando numa fase $c(4 \times 4)$ terminada em *Sb* [11].

Metodologia:

Nas últimas três décadas, o desenvolvimento de técnicas novas e mais confiáveis para a caracterização de superfícies tem tornado viável o estudo sistemático de superfícies bi-metálicas. Dentre essas técnicas a difração de elétrons lentos (LEED) tem se mostrado uma das mais ricas em informações. Essa técnica pode fornecer informações sobre três propriedades da estrutura cristalina na região da superfície: a simetria, a periodicidade e o arranjo atômico. As duas primeiras são complementares e podem ser obtidas facilmente pela mera inspeção do padrão LEED. A terceira é a mais importante informação provida pelo padrão LEED e está contida nas intensidades dos feixes difratados. Atualmente a disponibilidade de recursos computacionais mais avançados tem permitido o estudo, através da técnica LEED, de sistemas complexos tais como ligas superficiais. Em síntese, a análise estrutural via LEED consiste de duas etapas principais. A primeira consiste exatamente na realização do experimento LEED e a coleta dos dados os quais são um conjunto de curvas de intensidade dos feixes difratados em função da energia do feixe de elétrons incidente sobre a amostra, as chamadas curvas $I \times V$. Após a coleta dessas curvas segue-se as seguintes etapas: i) calcula-se teoricamente um conjunto de curvas $I \times V$ para um determinado modelo estrutural para a mesma; ii) efetua-se uma comparação entre os espectros teórico e experimental obtidos, para os vários modelos estruturais teoricamente possíveis para a superfície; iii) esta comparação entre o grau de concordância entre as curvas $I \times V$ experimentais e teóricas é realizada através de uma função de correlação, o denominado fator R, que, pela sua minimização, determina a melhor estrutura entre as consideradas como possíveis teoricamente. Segue-se, portanto, que para a determinação da estrutura da superfície, é necessária uma exaustiva busca no espaço de parâmetros estruturais visando a minimização do fator R. Procedimento semelhante é também usado para a determinação estrutural de superfícies via difração de fotoelétrons (PED). Adicionalmente, as superfícies em estudo são examinadas *in situ* através das técnicas de XPS, UPS e EELS. Essas três últimas técnicas são muito importantes para se fazer o controle de limpeza da amostra e obter informação sobre a estrutura eletrônica das mesmas. Para se fazer o acompanhamento do crescimento de filmes finos ou de formação de ligas ordenadas durante o processo de deposição usa-se a difração de elétrons de alta energia (RHEED) a qual permite ter controle sobre as taxas de deposição.

Situação atual do projeto:

Este projeto é na verdade uma continuação do trabalho que temos desenvolvido ao longo dos últimos anos em nosso laboratório. O estudo de alguns sistemas já foi realizado e outros estão em andamento. A seguir apresentaremos alguns resultados já obtidos até o momento.

1) O primeiro sistema envolvendo a formação de liga de superfície que estudamos foi a fase ordenada $Ag(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-Sb$. Neste sistema, usando a técnica LEED foi possível determinar com precisão a estrutura atômica dessa fase. Foi encontrado que os átomos de Sb ocupam sítios típicos de uma estrutura hexagonal (*hcp*) mas, em substituição aos átomos de Ag resultando assim, numa falha de empilhamento entre o primeiro e segundo planos atômicos na direção (111). Em relação aos valores de volume (*bulk*) foi encontrada uma expansão do primeiro plano de átomos em torno de 4.3 %, uma contração da segunda camada de -0.8% e uma expansão da terceira camada de 2.6% . Os resultados dessa pesquisa foram publicados no *Physical Review B* [1]

2) O segundo sistema estudado foi a fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ-Sb$. Esta fase é muito mais complexa do que a anterior e ao analisar os dados obtidos da experiência LEED várias possíveis estruturas para o sistema foram investigadas. Entretanto dentro da metodologia da análise LEED foi possível identificar algumas estruturas que podem ser a solução do problema mas, não foi possível determinar, com suficiente grau de segurança, qual delas é a melhor. Os resultados dessa análise estão reportados na Tese de Doutorado (defendida em 2001) do então estudante Von Braum Nascimento [14]. Em vista desses resultados não conclusivos através da análise LEED, decidimos coletar novos dados experimentais mas, agora com Difração de Fotoelétrons. Esses dados foram coletados e estão em processo de análise e esperamos com eles poder chegar a uma estrutura mais consistente para esse sistema.

3) O terceiro sistema estudado envolvendo a formação de liga de superfície foi a fase $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-Sn$. A motivação para o estudo desse sistema veio da observação de que a adição de átomos de Sn em alguns metais de transição melhorou significativamente as suas “*performances*” em catálise heterogênea. Os dados experimentais de LEED foram analisados e os resultados foram os seguintes: ocorre a formação de uma liga tipo Ni_2Sn com os átomos de estanho ocupando substitucionalmente os átomos de Ni mas, sem a ocorrência de falha de empilhamento. Um ótimo acordo entre dados experimentais e teóricos foi obtido (fator R = 0.17) e a estrutura encontrada é muito próxima da terminação cristalográfica de volume para esta face, isto é, foi encontrada apenas uma pequena contração de -0.5% do primeiro plano atômico e uma expansão de 0.5% do segundo (em relação aos valores de volume). Além disso foi observado que os átomos de Sn se situam um pouco acima dos átomos de Ni no primeiro plano resultando numa corrugação de $(0.45 \pm 0.03)\text{Å}$. A amplitude dessa corrugação parece decrescer com a redução da densidade atômica da face cristalina. Os resultados desse trabalho foram publicados na *Surface Science*[12].

4) Com o objetivo de tentar compreender o que acontece com átomos de antimônio adsorvidos nas faces cristalinas de prata realizamos um experimento no qual depositamos Sb na face (110) de Ag. Através dos padrões de difração observados foi possível identificar duas fases ordenadas com os átomos de Sb ocupando sítios com as simetrias (4x1) e c(2x2). As figuras 1 e 2 mostram os padrões LEED, na energia de 116 eV, para ambas as fases.

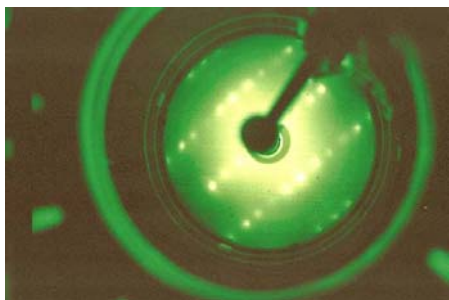


Fig. 1. Padrão LEED ($E_p=116$ eV ; $\theta > 0.5$ ML) da fase $Ag(110)(4 \times 1)-Sb$.

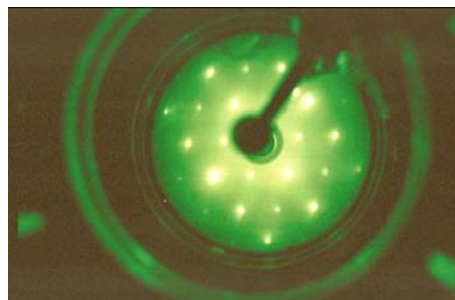


Fig. 2. Padrão LEED ($E_p=116$ eV ; $\theta \approx 0.5$ ML) da fase $Ag(110)c(2 \times 2)-Sb$.

A taxa de cobertura de *Sb* foi determinada através dos espectros de XPS. Para a fase $Ag(110)c(2 \times 2)-Sb$ foram coletados os dados experimentais de LEED (curvas $I \times V$), de UPS e de EELS e foi realizada a análise estrutural. Nesta análise foram investigados os modelos representados na Fig. 3. O melhor modelo encontrado é aquele em que os átomos de *Sb* ocupam sítios totalmente substitucionais na primeira camada atômica de $Ag(110)$.

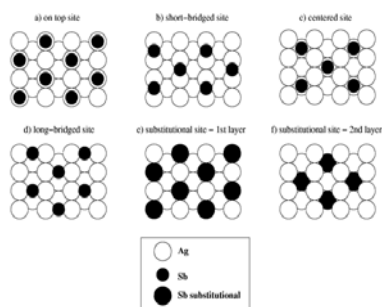


Fig.4. Modelos investigados para a estrutura atômica da fase $Ag(110)c(2 \times 2)-Sb$.

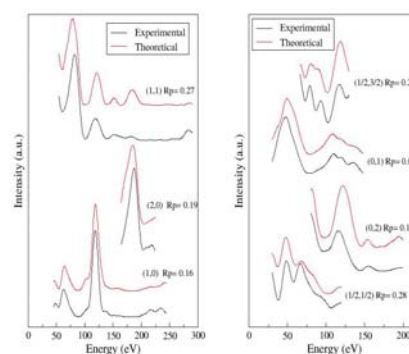
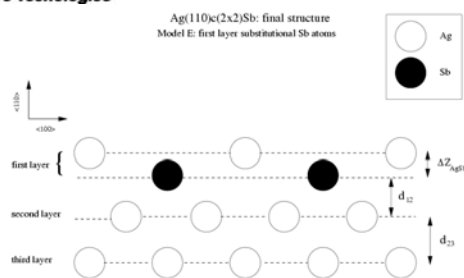


Fig.5: Comparação entre as curvas $I \times V$ obtidas experimentalmente e aquelas calculadas para o modelo totalmente substitucional.

Ao se examinar as curvas $I \times V$ para os diferentes feixes difratados observa-se que a concordância entre as curvas experimentais e teóricas é muito boa como pode ser visto na figura 5. Uma representação esquemática da estrutura encontrada é mostrada na figura 6 juntamente os valores dos parâmetros encontrados nos processos de otimização da estrutura na análise LEED. Observa-se, portanto que não ocorre corrugação significativa para este sistema e que a presença de *Sb* na superfície provoca uma redução na relaxação da primeira camada atômica de -7.8% para -5.3% em relação aos valores de volume (bulk). Os resultados obtidos nessa pesquisa foram submetidos para publicação na *Surface Science* [15]



Parameter	final value
$\Delta Z_{AgSb}(\text{rumple})$	$(\downarrow 0.05 \pm 0.05) \text{ \AA}$ ($\downarrow 4.2\%$)
$d_{12} (\Delta d_{12})$	$(1.37 \pm 0.04) \text{ \AA}$ (-5.3%)
$d_{23} (\Delta d_{23})$	$(1.48 \pm 0.04) \text{ \AA}$ ($+2.5\%$)
d_{BULK}	1.4443 \AA
Θ_{D1}	$(160 \pm 60) \text{ K}$
Θ_{D2}	$(170 \pm 100) \text{ K}$
Θ_{DBULK}	250 K
final R_P	0.19

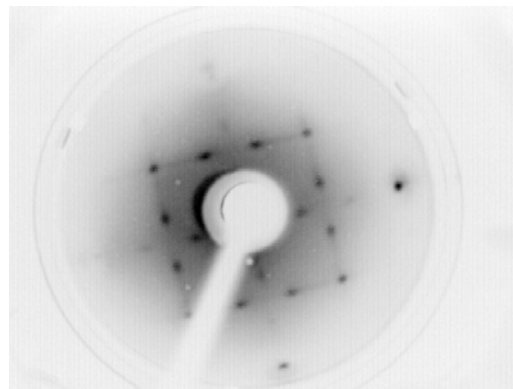
Fig. 6: Representação esquemática da estrutura encontrada para a fase $Ag(110)c(2 \times 2)-Sb$ com a definição e valores dos parâmetros investigados nesta análise. O símbolo Θ representa a temperatura de Debye para o cristal e para as duas primeiras camadas atômicas.

Quanto à fase $Ag(110)(4 \times 1)-Sb$ não foram ainda coletados bons dados experimentais. Esta fase parece ser menos estável, mas acreditamos ser possível estudá-la mais detalhadamente. Em breve voltaremos a obter esta fase para tentar coletar dados experimentais de boa qualidade. Será também investigada a ocorrência de outras fases nesse sistema.

5) Com o objetivo de dar continuidade ao estudo da interação entre átomos de antimônio nas faces cristalinas de prata realizamos um outro experimento onde Sb foi depositado na face (100) de Ag . Neste caso foi possível identificar três fases ordenadas estáveis as quais foram obtidas em diferentes taxas de deposição (cobertura) e diferentes temperaturas do substrato. O processo de formação das fases ordenadas foi acompanhado *in situ* através da difração de elétrons de alta energia (RHEED) e a simetria de cada fase foi registrada através de padrões LEED. Para se obter a taxa de cobertura e distribuição eletrônica na banda de valência, em cada caso, foram coletados espectros de fotoelétrons com raios-X (XPS) e com ultravioleta (UPS). As figuras 7 e 8 mostram os padrões LEED e RHEED para as três fases ordenadas que foram observadas, isto é, as fases $Ag(100)c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-Sb$, $Ag(100)c(8 \times 2)-Sb$ e $Ag(100)c(7\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-Sb$. Houve indícios de formação de uma fase tipo $Ag(100)c(5\sqrt{2} \times \sqrt{2})-Sb$ mas esta se mostrou muito instável não sendo possível registrar os padrões de difração, pelo menos nesta experiência.

Esses dados experimentais estão atualmente em processo de interpretação e análise e, assim que for terminada essa fase, será redigido artigo para ser submetido para publicação.

Fig. 7: Padrão LEED na energia de 96 eV coletado da fase $Ag(100)c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-Sb$. Observe que há coexistência de dois domínios.



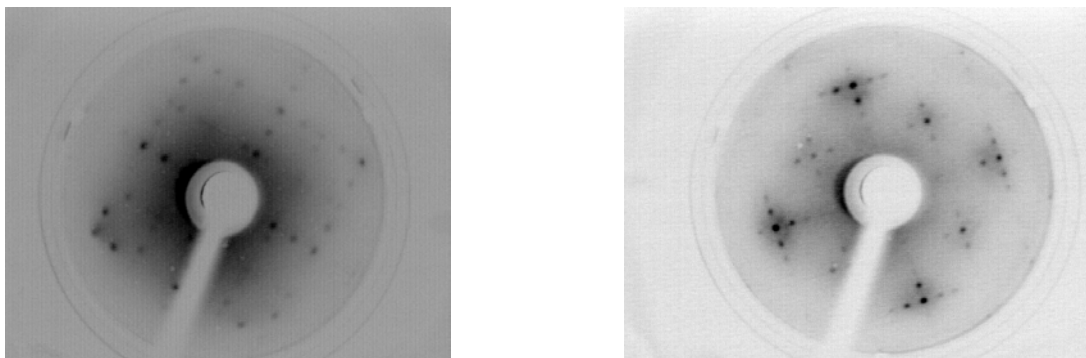


Fig. 8: Padrão LEED (esquerda), na energia de 88 eV, da fase $Ag(100)c(8 \times 2)-Sb$ e o padrão LEED (direita), na energia de 140 eV, típico da fase $Ag(100)c(7\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-Sb$. Ambos os padrões mostram a coexistência de domínios

6) A estrutura atômica da face (100) dos compostos semicondutores dos grupos III-V tem sido objeto de vários estudos. Embora haja um certo consenso sobre vários aspectos da estrutura dessa face, para os vários compostos, ainda existe discrepância sobre alguns pontos. Por exemplo, no caso do $InSb(100)$ ainda existem incertezas quanto a exata estrutura apresentada pela face reconstruída $c(8 \times 2)$, terminada em átomos de In, e pela face, também reconstruída, $c(4 \times 4)$ que é terminada em átomos de Sb [11]. Com o objetivo de ajudar a entender as estruturas dessas faces, decidimos realizar experimentos para esse fim. Como a temperatura de Debye, para esse composto, é relativamente baixa e também pelo fato de que essas estruturas são relativamente complexas - envolvendo um grande número de átomos por célula unitária, o que torna uma análise LEED desses sistemas, bastante difícil - decidimos fazer experimentos de difração de fotoelétrons (PED), técnica esta também usada para a determinação estrutural de superfícies. Assim, com tempos de linhas conseguidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), coletamos os dados experimentais de PED. No primeiro tempo de linha de luz (outubro/2003), coletamos dados para as fases $c(8 \times 2)$ e $c(4 \times 4)$ limpas, isto é, sem deposição de nenhum metal sobre elas e, também, para a situação em que átomos de cobre foram depositados sobre ambas as superfícies. A figura 10 mostra os padrões LEED e PED para a fase $c(8 \times 2)$. Dados semelhantes a estes foram coletados para a fase $c(2 \times 2)$ e também na situação em que átomos de Cu foram adsorvidos sobre ambas as superfícies. Todos esses dados experimentais estão atualmente sendo analisados usando-se uma metodologia que permite a obtenção da estrutura atômica via PED.

No segundo tempo de linha (março/2004) realizamos experimentos para estudar o processo de formação de ligas com a deposição de átomos de paládio sobre a face (100) do $InSb$. Sob condições controladas de taxa de deposição de Pd e temperatura do substrato, foi observada uma transformação da fase $c(8 \times 2)$ - típica da terminação em In - para uma fase cujo padrão LEED é típico da fase $c(4 \times 4)$ (terminada em Sb). Foram coletados os dados de PED usando as emissões 3d do Pd, Sb e In. Esses dados ainda não foram tratados.

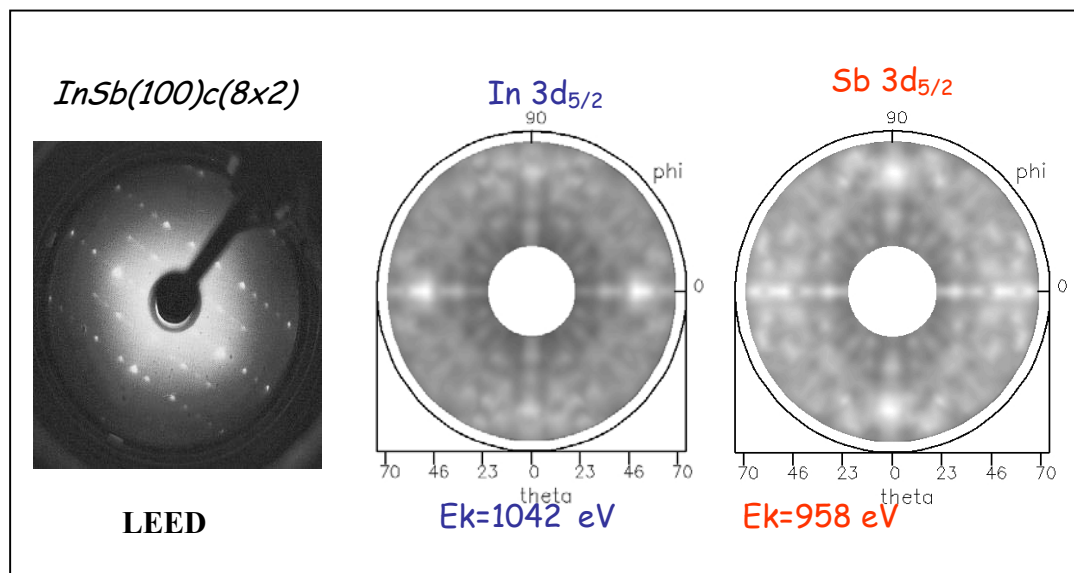


Fig.10: Padrões experimentais LEED e de foto-difração (PED) para a superfície $\text{InSb}(100)c(8 \times 2)$ limpa.

Infra-estrutura de pesquisa:

O nosso laboratório (DF-UFG) é atualmente o único no Brasil com condições de fazer determinação estrutural de superfícies, isto é, possui uma infra-estrutura completa para este fim: além do espectrômetro LEED para a coleta dos dados experimentais sob aquecimento e resfriamento temos uma infra-estrutura computacional adequada, onde um grande investimento tem sido feito tanto no desenvolvimento de novos programas como também na aquisição dos mais modernos existentes na área. Avanços relativamente recentes na teoria LEED permitem a implementação de métodos de busca direta para a análise estrutural LEED. Estes métodos utilizados para a minimização do fator R, apresentam porém, uma séria limitação, sendo incapazes de distinguir entre um mínimo local e o mínimo global, correspondente à real estrutura da superfície. Um método de busca global, baseado no algoritmo de "simulated annealing", foi recentemente desenvolvido em nosso laboratório, para a utilização em cristalografia de superfícies [3]. Este método apresenta a capacidade de localizar o mínimo global do fator R, em meio a todos os mínimos locais existentes no espaço de fase dos parâmetros estruturais e não estruturais. Conjugado a um método de busca direta, para refinamento, permite uma rápida e segura determinação estrutural. Para os cálculos LEED a serem realizados, poderá ser utilizado o método de busca global pelo algoritmo de "simulated annealing" conjugado com métodos de busca direta. Nosso grupo tem trabalhado na implementação deste algoritmo a partir do pacote de programas convencionais desenvolvido pelo Prof. van Hove [4], e o algoritmo tem se mostrado bastante eficiente [7].

Mais recentemente, começamos o desenvolvimento de um programa para busca global em LEED, baseado no método do Algoritmo Genético. Acredita-se que esse método

deverá ser mais eficiente na determinação do mínimo global em sistemas com muitos parâmetros do que o método de "simulated annealing". A primeira versão do programa o já foi implementada e testada pelo estudante de mestrado Mario Luis Viana e deverá em breve passar a ser usada rotineiramente .

Além da possibilidade de se utilizar estes algoritmos de busca global, dispomos também de modernos programas de determinação estrutural automática de superfícies (métodos de busca direta) tais como o SATLEED, LEEDFIT e o ATLM, dentre outros [4,5,6]. Todos estes programas têm sido rotineiramente usados pelo nosso grupo de pesquisa na determinação estrutural de superfícies de materiais semicondutores e metálicos, inclusive de sistemas envolvendo as faces cristalinas de *Ag* [1,2]. Atualmente estes programas estão sendo executados em um cluster de 6 microcomputadores gerenciados pelo *Linux*. Como os cálculos em LEED demandam uma quantidade considerável de tempo, mas não exigem um volume muito grande de memória, temos optado pelo uso de microcomputadores em rede. Estas máquinas têm boa velocidade e quando são usadas de maneira dedicada, apresentam performance adequada para nossos cálculos além de representar um custo significativamente menor do que *workstations*.

Desenvolvimento do projeto:

O desenvolvimento deste projeto continuará sendo feito tanto na coleta de dados experimentais como na análise teórica dos problemas através do tratamento dos dados de acordo com a metodologia específica das técnicas utilizadas. Pretendemos realizar medidas nos sistemas Cu(100)-Sn, Cu(100)-Sb, Ni(110)-Sb e Cu(110)-Sn. Para o InSb(100) devemos realizar novas medidas, de LEED como de PED, com a deposição de Au e Sn sobre as superfícies $c(8 \times 2)$ e a $c(4 \times 4)$ com o objetivo de investigar e entender a ocorrência de transições de fase nesse sistema.

Referências:

- [1] – Soares E.A. , Nascimento V. B., de Carvalho V. E., de Castilho C.M.C., de Carvalho A.V, Toomes R. and Woodruff D. P., em ‘Structure Determination of Ag(111) by Low Energy Electron Diffraction.’, *Surf. Sci.* **419** (1999) 89-96.
- [2] - E A Soares, V E de Carvalho and V B Nascimento em "A layer-by-layer study of CdTe(110) surface Debye temperature and thermal vibrations by LEED" - *Surf. Sci.* **431** (1999) 74-83
- [3] – Rous P. J., *Surf. Sci.*, **296**, 358 (1993).
- [4] – van Hove M. A., Tong S. Y., em “Surface Crystallography by LEED –Theory, Computation and Structural Results” , Springer-Verlag, New York (1979).
- [5] – Kleinle G. Moritz W., Adams D.L., e Ertl G., *Surf. Sci. Lett.* **219**, L637 (1989).
- [6] – Kleinle G., Moritz W. e Ertl G., *Surf. Sci.* **238**, 119 (1990).
- [7] - Nascimento V B, Castilho C M C de, Soares E A, Carvalho V E, Bitencourt C, and Woodruff D P em "The simulated annealing global search algorithm applied to the crystallography of surfaces by LEED" *Surf. Rev. and Letters* **6** (5-6) 1999

- [8] - K. Gurtler and K. Jacobi - *Surf. Sci.* **134** (1983) 309
- [9] - K. Gurtler and K. Jacobi - *Surf. Sci.* **152/153** (1985) 272
- [10] - J. Perdureau and I. Szymerska *Surf. Sci.* **32** (1972) 247
- [11] – M. Goryl, F. Krok, J. J. Kolodziej, P. Piatkowski, B. Such, M. Szymonski *Suf. Sci.* **2004** (*in press*)
- [12]– E. A. Soares, C. Bittencourt, E. L. Lopes, V. E. de Carvalho, D. P. Woodruff -LEED structure determination of the Ni(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn surface – *Surf. Sci.* **550** (2004) 127-132
- [13] em preparação de manuscrito para publicação
- [14] – V. B. Nascimento in “ Processos de Otimização na Análise LEED e Estudo da estrutura dos sistemas Ag(110) e Ag(111)-Sb” ; Tese de Doutorado – outubro/2001 - DF-ICEEx-UFMG -
- [15] - V B Nascimento, R. Paniago, A. de Siervo, C M C de Castilho, R. Landers, E A Soares, V E Carvalho em “ Structural study of the Ag(11)c(2x2)-Sn phase by low energy electron diffraction” submetido à *Surf. Sci.*

Belo Horizonte, 28 de junho de 2004

Vagner Eustáquio de Carvalho - Coodenador

