

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós Graduação em Física

Mateus dos Santos Cardoso

**CRESCIMENTO DE MONOCAMADA DE GRAFENO
SOBRE O RÓDIO(111)**

Belo Horizonte
2025

Mateus dos Santos Cardoso

CRESCIMENTO DE MONOCAMADA DE GRAFENO SOBRE O RÓDIO(111)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Edmar Avellar Soares

Belo Horizonte

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C268c Cardoso, Mateus dos Santos.

Crescimento de monocamada de grafeno sobre o ródio(111) / Mateus dos Santos Cardoso. – 2025.

101 f. : il.

Orientador: Edmar Avellar Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 96-101.

1. Grafeno. 2. Difração de elétrons. 3. Fotoemissão. I. Título. II. Soares, Edmar Avellar. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 547.12(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada "**Crescimento de Monocamada de grafeno sobre o Rh(111)**" de autoria de **MATEUS DOS SANTOS CARDOSO** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física**, em 06 de março de 2025.

Belo Horizonte, 06 de março de 2025.

Prof. Edmar Avellar Soares

Orientador
Departamento de Física/UFMG

Prof. Vagner Eustáquio de Carvalho
Departamento de Física/UFMG

Prof. Luís Eugênio Fernandez Outón
Departamento de Física/UFMG

Prof. Carlos Basílio Pinheiro
Departamento de Física/UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 07/03/2025, às 12:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luis Eugenio Fernandez Outon, Professor do Magistério Superior**, em 07/03/2025, às 13:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vagner Eustaquio de Carvalho, Professor(a)**, em 13/03/2025, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Basilio Pinheiro, Membro de comissão**, em 23/03/2025, às 13:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?

Aos meus adorados pais e sogros, Rita de Cássia dos Santos Cardoso, Ernesto Alves Cardoso, Isabel Rosa Oliveira e Mirai Ribeiro Santos, cujo esforço e apoio foram os fundamentos que sustentaram minha jornada e tornaram possível a realização desta conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais que sempre me apoiaram na minha carreira acadêmica, à minha mãe Rita de Cássia dos Santos Cardoso e ao meu pai Ernesto Alves Cardoso. À minha linda e amada namorada Julia Oliveira Santos, pela companhia, apoio e carinho, principalmente nos últimos e tumultuados meses desse trabalho. Aos meus sogros Isabel Rosa Oliveira e Mirai Ribeiro Santos pelo apoio e ajuda na conclusão desse trabalho. Aos meus amigos da pós, João Vitor, Pedro Roberto, Gustavo Henrique, Joás Jardim, Willyan Cardoso, Dhieniffer Luane, Vanessa Clara, Matheus Rodrigues, Luana Ávila, Taynara de Souza e Guilherme Souza, pelo grande apoio, brincadeiras, resenhas e conversas jogado fora, cada um com a sua maneira.

Ao Prof. Dr. Edmar Avellar Soares pela orientação, sugestão de trabalhos, paciência na execução do trabalho e as brincadeiras no laboratório. Ao Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho pela ajuda sempre que solicitada, brincadeiras e resenhas no laboratório. Ao Clóvis pelas conversas e aprendizado em física de superfícies e ajuda na compreensão em fotoemissão e tratamentos de dados em Python, a sua ajuda foi muito importante para a conclusão desse trabalho. Ao Pedro Henrique pelas conversas e aprendizado em física de superfícies e pela ajuda no tratamento de dados do ARPES, a sua ajuda foi crucial. Ao Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago pelas ajudas sempre que solicitado. Ao Prof. Dr. Mario Sérgio Carvalho Mazzoni pelas aulas ministradas com dedicação e paciência em sala de aula.

Aos órgãos financiadores, CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro. Ao Departamento de Física da UFMG pelo espaço e infraestrutura cedidos para a realização do trabalho.

RESUMO

Esta dissertação apresenta as etapas de preparação, caracterização e análise da interface grafeno/Rh(111), empregando as técnicas XPS, LEED, STM e ARPES. O trabalho foi realizado no sistema UHV da SPECS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. O substrato de Rh(111) foi preparado com ciclos de sputtering e annealing, seguido pelo crescimento do grafeno, utilizando propeno sob condições controladas de temperatura e pressão. A qualidade da interface foi verificada pelas técnicas mencionadas.

Os resultados de XPS mostraram dois picos no espectro do C 1s, indicando dois ambientes químicos distintos para os átomos de carbono, associados a diferentes interações com o substrato. Medidas LEED revelaram uma estrutura Moiré com periodicidade de 3,3 nm, corroborada por imagens STM de alta resolução, que evidenciaram variações estruturais na interface. As medidas em ARPES confirmou a presença do cone de Dirac próximo ao ponto K' da zona de Brillouin, mostrando que o grafeno estava dopado. A velocidade de Fermi foi determinada a partir dos gráficos de dispersão linear do cone de Dirac.

Os resultados demonstram que o grafeno cresce em uma estrutura tipo Moiré sobre o Rh(111), com interação química diferenciada entre o grafeno e o substrato. Este estudo contribui para a compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais dessa interface.

Palavras-chave: grafeno/rh(111); difração de elétrons; fotoemissão.

ABSTRACT

This dissertation presents the stages of preparation, characterization, and analysis of the graphene/Rh(111) interface, employing the techniques XPS, LEED, STM, and ARPES. The work was carried out in the SPECS UHV system at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The Rh(111) substrate was prepared through cycles of sputtering and annealing, followed by the growth of graphene using propene under controlled temperature and pressure conditions. The quality of the interface was verified using the aforementioned techniques.

XPS results showed two peaks in the C 1s spectrum, indicating two distinct chemical environments for the carbon atoms, associated with different interactions with the substrate. LEED measurements revealed a Moiré structure with a periodicity of 3.3 nm, corroborated by high-resolution STM images, which evidenced structural variations at the interface. ARPES measurements confirmed the presence of the Dirac cone near the K' point of the Brillouin zone, indicating that the graphene was doped. The Fermi velocity was determined from the linear dispersion plots of the Dirac cone.

The results demonstrate that graphene grows in a Moiré-type structure on Rh(111), with differentiated chemical interaction between the graphene and the substrate. This study contributes to the understanding of the electronic and structural properties of this interface.

Keywords: graphene/rh(111); electron diffraction; photoemission.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina 3D do cloreto de sódio com íons Na e Cl alternadamente nos pontos de rede de uma rede cúbica simples. [1].	19
Figura 2 – Redes de Bravais [1].	22
Figura 3 – Célula unitária cúbica simples. (a) é uma representação tridimensional da célula unitária cúbica simples, destacando a sobreposição e a disposição dos átomos no espaço. (b) representa a mesma célula por um modelo de esferas e hastes, que evidencia a posição dos átomos nos vértices do cubo e suas conexões geométricas. [1].	23
Figura 4 – Rede de Bravais (à esquerda) representa a distribuição periódica dos pontos no espaço. A base (centro) consiste em um conjunto de átomos associados a cada ponto da rede. A combinação da rede com a base gera a estrutura cristalina final (à direita) [Philip Hofmann - arquivo pessoal].	26
Figura 5 – Zonas de Brillouin da rede cúbica de face centrada. As células estão no espaço recíproco, e a rede recíproca é centrada no corpo [1].	28
Figura 6 – Estrutura de bandas idealizada para um isolante topológico. Esse diagrama caracteriza a presença de estados de superfície protegidos topologicamente, comuns em isolantes topológicos tridimensionais como Bi_2Se_3 ou Bi_2Te_3 . Esses estados são robustos contra perturbações e apresentam um comportamento semelhante ao de metais na superfície, enquanto o interior do material continua sendo um isolante [2].	30
Figura 7 – Esquema com modelos em esfera das vistas superiores de três tipos de faces para a rede FCC. Em 2(a) é mostrada a face (111) de maior estabilidade, em 2(b) a face (100) e em 2(c) a face (110) de menor estabilidade entre as três. As marcas em amarelo mostram as células unitárias visualizadas em cada face [3].	33
Figura 8 – Livre caminho médio inelástico de elétrons em função da energia cinética. O eixo horizontal é definida pela energia cinética dos elétrons (eV), variando aproximadamente de 1 a 3000 eV. O eixo vertical é definida pelo valor de $\lambda_m a^{-1/2}$, uma forma normalizada, onde λ_m é o livre caminho médio e a representa um parâmetro atômico médio. A escala logarítmica permite visualizar claramente a variação exponencial do livre caminho médio com a energia [4].	35

Figura 9 – Representação das quatro principais redes de Bravais bidimensionais: (a) quadrada, (b) hexagonal, (c) retangular e (d) retangular centrada. Cada rede é definida pelos vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, com respectivos módulos e ângulos característicos ϕ . As células unitárias estão indicadas em linhas escuras, destacando a simetria e a geometria específica de cada arranjo [1].	36
Figura 10 – Diferentes modificações estruturais que podem ocorrer em decorrência de uma superfície. Na relaxação (a) ocorre alteração na distância entre os planos em relação ao <i>bulk</i> mantendo a simetria planar do volume. Na reconstrução (b) a periodicidade paralela ao plano é quebrada e uma nova estrutura superficial pode surgir. Na segregação (c) a simetria também não é necessariamente mantida e os átomos do volume ocupam sítios na superfície. Na adsorção (d) átomos externos se alojam na superfície podendo alterar estrutura e sua periodicidade [3].	39
Figura 11 – (a) Representação esquemática do processo XPS, onde, as três linhas de baixo, E_1 , E'_1 e E''_1 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, E_v , E'_v e E''_v , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada. (b) Espectro exploratório de XPS de uma amostra contendo vários elementos químicos [5].	42
Figura 12 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico [6].	43
Figura 13 – Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita) [6].	45
Figura 14 – Representação ilustrativa do HSA [6].	48
Figura 15 – Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton e o caminho do fotoelétron pelo analisador até ser detectado. O detector de elétrons coleta os elétrons, amplia o sinal e converte em dados [6].	48
Figura 16 – Espectro XPS do meteorito Zagami [6].	49
Figura 17 – Esquema de montagem do ARPES [7].	49
Figura 18 – (a) Estrutura de bandas de uma monocamada. (b) Estrutura de bandas de uma bicamada. Grafeno ao longo das direções de alta simetria $\Gamma-K-M-\Gamma$ como determinado por ARPES para grafeno sobre substrato SiC(0001). As linhas pontilhadas são cálculos DFT de filmes livres, ou seja, não suportados sobre substrato [8].	51
Figura 19 – Geometria de um experimento ARPES. (a) Para $\theta=0^\circ$ e $\tau=0^\circ$, o analisador detecta elétrons emitidos na direção normal à superfície. (b) O analisador detecta elétrons emitidos em ângulos θ e τ distintos em relação à normal da superfície. Imagem retirada de [2].	55

Figura 20 – Espectros de Be(0001) com diferentes energias de fóton utilizando radiação síncrotron [8].	57
Figura 21 – Espectros ARUPS (Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) de Ag(111), medidos com energia do fóton $h\nu = 21.2$ eV, para ângulo de emissão entre $\theta = 0$ e $\theta = 65$ na direção ΓLUX da zona de Brillouin, revelando a dispersão dos estados da banda de valência [8].	57
Figura 22 – Imagem de estrutura de bandas eletrônicas na superfície, obtido por ARUPS para a amostra de Bi(110) [8].	59
Figura 23 – 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 [9].	60
Figura 24 – (a) Arranjo experimental da óptica LEED. (b) Diagrama no qual se encontram representados 4 feixes difratados. 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) [9]. . .	61
Figura 25 – Esquema gráfico dos níveis de energia da amostra e da ponta em função da distância [3].	65
Figura 26 – Esquema simplificado da técnica STM desde a geração da corrente de tunelamento até o processamento dos dados [3].	66
Figura 27 – Metais utilizados como substrato para o crescimento epitaxial de grafeno [10]. Para mais detalhes, veja o texto abaixo.	68
Figura 28 – Grafeno como base para os materiais com outras dimensionalidades [10].	71
Figura 29 – Rede favo de mel como sobreposição de duas redes triangulares, A e B (Vermelho e Azul). Os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores base de expansão da rede triangular A e a representa a distância carbono-carbono [10].	72
Figura 30 – Vetores primitivos da rede recíproca e a primeira zona de Brillouin (delimitada em azul) [10].	72
Figura 31 – Estrutura da banda π do grafeno e Cone de Dirac no ponto K em destaque [10].	74
Figura 32 – Crescimento de grafeno em Rh(111) monitorada pela unidade de exposição Langmuir (L). (a) Espectros de C 1s durante a exposição ao propeno a 920 K; a exposição ao propeno dos espectros coloridos é mostrada na legenda, enquanto os espectros em preto foram registrados em exposições intermediárias entre os valores fornecidos; durante o experimento, a pressão na câmara aumentou lentamente de 8×10^{-9} para $1,5 \times 10^{-8}$ Torr. (b) Ajuste do espectro saturado de C 1s [11].	78

Figura 33 – (a) Modelo de esferas do sistema grafeno/Rh(111). Círculos, triângulos, quadrados e estrelas indicam as posições de alta simetria para os átomos de carbono sobre Rh(111). (b) e (c) Vistas superior e lateral, respectivamente, dos mapas de diferença de densidade eletrônica, plotados em unidades de $e/\text{\AA}^3$, calculados para o sistema grafeno/Rh(111) [12].	80
Figura 34 – (a) Imagem STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) da superfície limpa de Rh(111). O detalhe ($1,9 \times 1,9 \text{ nm}^2$) mostra um zoom com resolução atômica de (a). (b-d) Camadas de carbono preparadas em Rh(111) em diferentes temperaturas de craqueamento: (b) 600 K, tamanho da imagem $100 \times 100 \text{ nm}^2$, detalhe de $8 \times 8 \text{ nm}^2$; (c) 700 K, tamanho da imagem $70 \times 70 \text{ nm}^2$, detalhe de $2,8 \times 2,8 \text{ nm}^2$ da região A; (d) 800 K, tamanho da imagem $80 \times 80 \text{ nm}^2$, detalhe de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ da região de borda entre as regiões C e D [12]. .	81
Figura 35 – (a) Imagem STM em larga escala ($150 \times 75 \text{ nm}^2$) da camada de grafeno de domínio único em Rh(111). O detalhe mostra a imagem LEED correspondente. (b) Imagem STM com resolução atômica ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) da estrutura Moiré do sistema grafeno/Rh(111). Condições de tunelamento: $U_t = -0,55 \text{ V}$, $I_t = 10 \text{ nA}$. (c) Imagem STM calculada do grafeno/Rh(111): a integração foi realizada na faixa de energia $E - E_x = -0,5 \text{ eV}$ e a distância entre a ponta e a amostra foi definida como $2 \text{ \AA}$ [12].	82
Figura 36 – Resultado de XPS para a amostra de grafeno/Rh(111). Destaca-se no gráfico as principais assinaturas energéticas do Ródio e do Carbono. A notação MNV refere-se a um tipo específico de transição Auger, que ocorre em elementos de número atômico intermediário a alto.	85
Figura 37 – Espectro de alta resolução do Rh 3d. Pontos azuis correspondem aos dados experimentais e a linha vermelha corresponde ao ajuste.	86
Figura 38 – Espectro de alta resolução do C 1s usando Al K_α . Pontos azuis correspondem aos dados experimentais.	86
Figura 39 – Espectro XPS em detalhe dos picos C 1s obtido com radiação $h\nu = 417 \text{ eV}$. Pontos azuis representam os dados experimentais, as curvas vermelha e verde representam o ajuste teórico de cada uma das componentes e a linha preta representa a soma das componentes C1 e C2.	87
Figura 40 – Padrões LEED do grafeno/Rh(111)-(12×12) para diferentes energias. . .	88
Figura 41 – Modelo de estrutura com ângulos de visão diferentes: (a) vista lateral e (b) vista superior. As esferas em azul representam os átomos de C e os cinzas do Rh(111).	89
Figura 42 – Imagens STM do grafeno/Rh(111) em diferentes escalas. O perfil periódico evidencia um padrão Moiré em escalas distintas.	90

Figura 43 – (a) Relação de dispersão de energia $\times$ momento paralelo para o cone de Dirac no ponto K' ($\tau=-33^\circ$). (b) Superfície de Fermi no ponto K'.	91
Figura 44 – Relação de dispersão energia (eV) $\times$ momentum paralelo ($1/\text{\AA}$) (parte superior) para ângulos (τ) diferentes. Ajustes lineares de dispersão energia (eV) $\times$ momentum paralelo ($1/\text{\AA}$) (parte inferior) a partir das dispersões com ângulos (τ) diferente.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura [6].	47
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	SUPERFÍCIES E SÓLIDOS	18
2.1	Cristais 3D	18
2.1.1	Rede de Bravais	21
2.1.2	Célula Unitária	22
2.1.3	Fator de Empacotamento	23
2.1.4	Base	25
2.2	Rede Recíproca	27
2.3	Estrutura de Bandas	29
2.4	Superfícies	31
2.4.1	Tipos de Rede em 2D	35
2.4.2	Rede Recíproca em 2D	37
2.4.3	Relaxações, Reconstruções e Nomeclaturas	38
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	40
3.1	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X - XPS	41
3.1.1	Análise Teórica	43
3.1.2	Arranjo Experimental	46
3.2	Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo - ARPES	48
3.2.1	Análise Teórica	52
3.2.2	Arranjo Experimental	54
3.3	Difração de Elétrons de Baixa Energia - LEED	59
3.3.1	Arranjo Experimental	60
3.4	Microscópio de Tunelamento com Varredura - STM	62
3.4.1	Análise Teórica	63
3.4.2	Arranjo Experimental	64
4	CRESCIMENTO DE GRAFENO EM METAIS	68
4.1	Grafeno	70
4.2	Crescimento de grafeno em Metais (Ir, Ni, Pd, Ru, Cu, Co, Fe)	75
4.3	O Sistema grafeno/Rh(111)	77
5	RESULTADO E DISCUSSÕES	84
5.1	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X - XPS	84
5.2	Difração de Elétrons de Baixa Energia - LEED	88
5.3	Microscópio de Tunelamento com Varredura - STM	90

5.4	Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo - ARPES	91
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	94
	REFERÊNCIAS	96

1 Introdução

Como as interações dos sólidos com seus vizinhos ocorrem exatamente através de suas superfícies, o estudo das propriedades das superfícies de sólidos cristalinos é fundamental para a compreensão científica das propriedades dos materiais. A física de superfície começou como uma subárea que ao longo dos anos evoluiu para se tornar um ramo completo de pesquisa. Neste ramo de pesquisa, o objetivo é compreender os processos, químicos e físicos que ocorrem nas superfícies dos materiais, especialmente eletromagnéticas e ópticas, e explorar suas características e funcionalidades, o que inclui semicondutores, metais puros e ligas, cerâmicas, polímeros e até mesmo proteínas [8]. Por outro lado, o desenvolvimento de sistemas de ultra-alto-vácuo UHV na década de 1960 permitiu o estudo desses sistemas. Nesse caso, o sistema citado é essencial para garantir que o material estudado não seja contaminado por gases adsorvidos, durante o processo de medida. As técnicas experimentais (Difração de Elétrons de Baixa Energia - LEED, Microscópio de Tunelamento com Varredura - STM, Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo - ARPES e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X - XPS) que utilizam elétrons como sonda são as mais importantes na análise de superfícies devido ao alto poder de sondagem em escalas atômicas e uma profundidade de penetração limitada, o que os torna ideais para investigar as camadas mais externas dos materiais, podendo ser gerados e manipulados com precisão através de campos elétricos e magnéticos, permitindo uma investigação mais detalhada do material a ser estudado. Isto é devido ao baixo valor do livre caminho médio que esses elétrons apresentam em uma ampla faixa de energia cinética [13] [14]. Assim, é possível garantir que seja observado apenas as camadas atômicas iniciais do material. Como as interações dos sólidos com sua vizinhança ocorrem exatamente através da superfície, o estudo das propriedades das superfícies é fundamental para a compreensão científica das propriedades dos materiais.

Em laboratórios de Estado Sólido, as propriedades de um dado material são estudadas através da aplicação de “forças externas” (como um gradiente de temperatura, um campo elétrico, um feixe de laser, um pulso de campo magnético, etc.) a uma amostra, e da observação das respostas do material a estes estímulos [15]. Como as propriedades da superfície são definidas principalmente por sua estrutura cristalina, a determinação das propriedades microscópicas das superfícies é extremamente importante para a tecnologia. Como resultado, um filme fino de metal ou óxido que cresce em diferentes direções cristalográficas pode apresentar propriedades químicas, elétricas e magnéticas que variam em relação aquelas apresentadas pelo volume e também, de acordo com cada orientação cristalográfica. Isso demonstra a importância de investigarmos os vários caminhos possíveis que esses materiais podem seguir.

Ao longo das últimas décadas, vários sistemas foram estudados por meio de técnicas de superfície e se destacaram entre aqueles que podem ter uso tecnológico. Entre esses, podemos destacar o grafeno e o Rh. O grafeno é um material que tem várias aplicações promissoras, como em microeletrônica e sensores. As camadas de grafeno em superfícies compactadas como as redes Rh(111), Ru(0001), Ir(111) e Pt(111) são extremamente importantes. Esses sistemas são interessantes do ponto de vista de que os átomos metálicos depositados no topo de tais sistemas grafeno/metal formarão arranjos ordenados de aglomerados devido à estrutura do tipo moiré da camada de grafeno nas superfícies onde ocorre o descasamento do parâmetro de rede. Nesse tipo de estrutura, a geometria do sistema (deformação de uma camada de grafeno), bem como a variação espacial da carga (potencial) definem a estrutura e as propriedades eletrônicas do sistema [11] [12].

Nesse trabalho foi investigado o crescimento de monocamada de grafeno sobre a face Rh(111). Os dois materiais foram preparados em uma câmara de ultra-alto-vácuo (UHV). A preparação dessa interface foi otimizada até que uma ótima qualidade cristalográfica e ausência de contaminação fossem obtidas. As técnicas experimentais usadas para a investigação das propriedades eletrônicas e propriedades estruturais, foram:

1. Espectroscopia de Fotoeletrons Excitados por Raio X (XPS);
2. Espectroscopia de Fotoeletrons Resolvida em Ângulo (ARPES);
3. Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED);
4. Espectroscopia de Tunelamento por Varredura (STM).

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. O capítulo 1 apresenta a motivação para o estudo do sistema. O capítulo 2 apresenta uma revisão de superfícies e sólidos dentro do contexto de Física do estado sólido. O capítulo 3 aborda as principais técnicas experimentais usadas no trabalho, bem como suas bases físicas. O Capítulo 4 aborda uma revisão sobre estudos com sistemas que envolve o grafeno e resultados já conhecidos sobre o grafeno e suas propriedades, já os resultados de uma monocamada de grafeno sobre Rh(111) são mostrados no Capítulo 5 e finalizando com o Capítulo 6 contendo as conclusões.

2 Superfícies e Sólidos

O estudo das superfícies e dos sólidos é essencial para a compreensão dos fenômenos físicos que ocorrem na interface entre diferentes materiais e nas camadas superficiais dos cristais. As superfícies desempenham um papel crucial em processos como adsorção, catálise e crescimento epitaxial, sendo de grande interesse tanto para a pesquisa fundamental quanto para aplicações tecnológicas [16].

As superfícies podem ser classificadas de acordo com sua estrutura e ordenação atômica. Entre os principais tipos de superfícies estão as superfícies ideais, reconstruídas e desordenadas. Cada uma dessas categorias apresenta características distintas que afetam suas propriedades eletrônicas e químicas [17]. Além disso, podem ser estudadas através de técnicas experimentais como difração de elétrons de baixa energia (LEED) e microscopia de tunelamento com varredura (STM), que permitem obter informações detalhadas sobre sua estrutura [18]. Os sólidos, por sua vez, podem ser classificados em diferentes categorias de acordo com suas propriedades eletrônicas e estruturais. Os metais possuem bandas eletrônicas parcialmente preenchidas, permitindo a condução elétrica eficiente. Já os semicondutores apresentam um *gap*¹ que pode ser controlado por dopagem ou aplicação de campos elétricos, tornando-os fundamentais para a indústria eletrônica. Os isolantes possuem um *gap* amplo, impedindo a condução de corrente elétrica sob condições normais.

Nas seções seguintes, serão discutidos em detalhes os diferentes tipos de superfícies e sólidos, suas propriedades estruturais e eletrônicas, bem como as técnicas utilizadas para sua caracterização. Essas análises são fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos tecnológicos que dependem das interações entre elétrons e estruturas cristalinas para seu funcionamento eficiente.

2.1 Cristais 3D

Os cristais tridimensionais (3D) são sólidos cuja estrutura é organizada de forma ordenada e repetitiva em três dimensões espaciais. Essa ordenação ocorre devido à interação entre os átomos, íons ou moléculas que compõem a rede cristalina. A estrutura desses materiais influencia diretamente suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas, sendo fundamental para diversas aplicações tecnológicas [1]. O estudo de cristais 3D tem sido amplamente

¹ Se refere à diferença de energia entre a banda de valência (ocupada por elétrons) e a banda de condução (onde os elétrons podem se mover livremente para conduzir corrente elétrica).

abordado na literatura, especialmente no contexto de materiais semicondutores, cerâmicos, metálicos e biomateriais [19].

A estrutura dos cristais 3D pode ser descrita pelo conceito de rede de Bravais, que define os arranjos possíveis das unidades básicas em um padrão tridimensional. Existem 14 redes de Bravais diferentes, classificadas em sistemas cristalinos como cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, romboédrico e hexagonal [20]. A estrutura de um cristal pode ser descrita matematicamente por vetores de translação que definem sua periodicidade espacial. Além disso, a célula unitária, é fundamental para descrever suas propriedades. A composição química e as interações intermoleculares influenciam a forma como os átomos se organizam no espaço tridimensional [21].

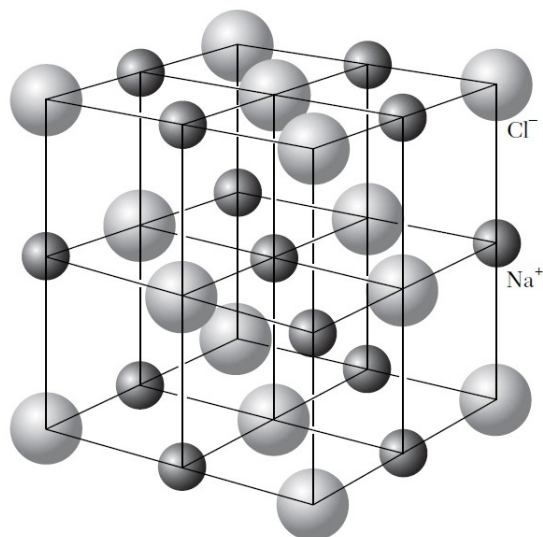


Figura 1 – Estrutura cristalina 3D do cloreto de sódio com íons Na e Cl alternadamente nos pontos de rede de uma rede cúbica simples. [1].

A figura 1 representa a estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl), conhecido como sal de cozinha. Uma célula unitária para essa estrutura cristalina é gerada a partir de um arranjo FCC para os ânions com um cátion localizado no centro do cubo e um cátion no centro de cada uma das 12 arestas do cubo. Uma estrutura cristalina equivalente resulta de um arranjo no qual os cátions estão localizados nos centros das faces. Dessa forma, a estrutura cristalina do cloreto de sódio pode ser considerada como duas redes FCC que se interpenetram — uma composta pelos cátions e outra pelos ânions. Alguns dos materiais cerâmicos comuns que se formam com essa estrutura cristalina são NaCl, MgO, MnS, LiF e FeO [20]. Na estrutura apresentada, os íons Cl^- são representados por esferas de maior tamanho e em tom mais claro, enquanto os íons Na^+ são ilustrados como esferas menores e mais escuras. As ligações entre os íons são representadas por linhas que conectam os átomos dentro da

célula unitária, evidenciando a organização periódica do cristal. A disposição ordenada dos íons ocorre devido à forte interação eletrostática entre os cátions e ânions, resultando em um sólido iônico altamente estável. Esse tipo de arranjo proporciona ao NaCl propriedades como alta dureza, elevado ponto de fusão e solubilidade em água.

A imagem também destaca a repetição tridimensional da unidade básica da rede cristalina, evidenciando a simetria característica dos sólidos cristalinos. Esse modelo é amplamente utilizado no ensino e na pesquisa científica para ilustrar conceitos fundamentais da cristalografia e da química do estado sólido.

Os cristais tridimensionais apresentam uma grande variedade de propriedades físicas que dependem da natureza dos elementos constituintes e de sua estrutura interna. Entre as principais propriedades, destacam-se as propriedades mecânicas, onde resistência e dureza, são determinadas pelo tipo de ligação química e pela estrutura cristalina [22]. As propriedades eletrônicas tais como características semicondutoras, condutividade elétrica e fenômenos como supercondutividade, são importantes para a eletrônica e a nanotecnologia [1]. As propriedades ópticas, que consiste em transparência, refração e absorção de luz, são fundamentais para o desenvolvimento de materiais fotônicos e optoeletrônicos [23]. Por fim, as propriedades térmicas (condutividade e expansão térmica) são fundamentais para aplicações em engenharia de materiais e dispositivos eletrônicos [19].

Os materiais cristalinos tridimensionais desempenham um papel fundamental em diversas áreas tecnológicas. Em semicondutores, como o silício, sua estrutura cristalina permite o funcionamento de transistores e circuitos integrados. Na indústria de cerâmicas, cristais 3D são utilizados na produção de materiais resistentes a altas temperaturas e produtos avançados, como supercondutores e dispositivos fotônicos [21]. A pesquisa em cristais 3D também tem explorado novos materiais, como perovskitas, que apresentam propriedades ópticas e eletrônicas promissoras para painéis solares de alta eficiência. Além disso, avanços na síntese e na caracterização estrutural desses materiais estão impulsionando o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos eletrônicos e sensores [23]. Assim, os cristais tridimensionais desempenham um papel crucial na física da matéria condensada e na engenharia de materiais. O estudo detalhado de sua estrutura e propriedades permite a compreensão e o aprimoramento de suas aplicações tecnológicas. A evolução das técnicas de caracterização e síntese abre novas possibilidades para a utilização desses materiais em dispositivos avançados. O aprofundamento no conhecimento dos cristais 3D contribuirá para a inovação em diversas áreas da ciência e da tecnologia. Nas próximas seções, serão abordados em maior detalhes a rede de Bravais, a célula unitária e a base, com o objetivo de aprofundar a compreensão do tema discutido anteriormente.

2.1.1 Rede de Bravais

As redes de Bravais são um conceito fundamental na cristalografia e na física do estado sólido, fornecendo a base para a compreensão da estrutura tridimensional dos sólidos cristalinos. Uma rede de Bravais é definida como um arranjo infinito de pontos no espaço tridimensional que se repetem periodicamente e que possuem simetria translacional [1]. Esse conceito foi desenvolvido pelo matemático Auguste Bravais (1811-1863) em 1848, que demonstrou a existência de 14 padrões distintos de redes tridimensionais capazes de preencher o espaço sem sobreposição [19].

Uma rede de Bravais é caracterizada por vetores primitivos de translação, que geram todos os pontos da rede pela equação 2.1:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

onde n_1, n_2, n_3 são números inteiros e $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são vetores da base da rede de Bravais [24].

As redes de Bravais podem ser classificadas em sistemas cristalinos distintos, cada um com características geométricas próprias, tendo a cúbica a possibilidade de ser simples, de corpo centrado ou de face centrada. A tetragonal, simples ou de corpo centrado e hexagonal, apenas um tipo [1].

As redes de Bravais são essenciais para a compreensão da estrutura e das propriedades dos materiais cristalinos. A organização atômica dentro dessas redes influencia diretamente as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos materiais. A técnica de difração permite determinar a estrutura cristalina de um material a partir da interação de raios X com os átomos dispostos na rede cristalina. A Lei de Bragg, relaciona o comprimento de onda da radiação, o espaçamento entre planos atômicos e o ângulo de incidência, permitindo a identificação das redes de Bravais presentes em um cristal [24].

A figura 2, mostra os 14 tipos de redes de Bravais em 3D. Nos últimos anos, avanços significativos ocorreram no entendimento das redes cristalinas em materiais bidimensionais, como o grafeno, onde a estrutura de rede influencia diretamente suas propriedades eletrônicas e mecânicas [25]. Nesse sentido, técnicas como a teoria do funcional da densidade (DFT) têm sido amplamente aplicadas para investigar como diferentes redes de Bravais influenciam o comportamento eletrônico dos sólidos [26].

Nesse sentido, as redes de Bravais são um conceito central na descrição da estrutura dos materiais cristalinos, fornecendo a base para a compreensão de diversas propriedades físicas. Seu estudo é essencial não apenas para a cristalografia clássica, mas também para aplicações modernas em materiais avançados e nanotecnologia. Os avanços recentes na caracterização

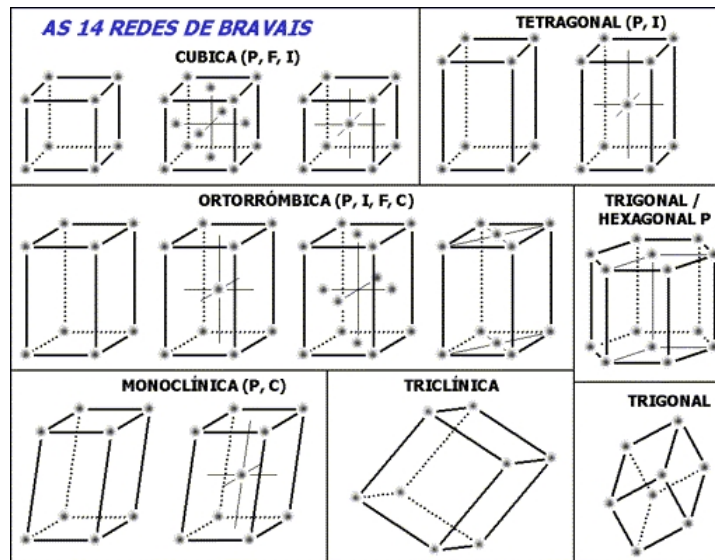


Figura 2 – Redes de Bravais [1].

experimental e na modelagem computacional têm permitido um entendimento ainda mais aprofundado dessas estruturas, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas para aplicações específicas.

2.1.2 Célula Unitária

A célula unitária é um conceito chave na cristalografia e na física do estado sólido. Ela representa a menor unidade repetitiva que define a periodicidade de um cristal. Essa unidade, ao ser replicada em todas as direções do espaço, gera toda a rede cristalina.

A célula unitária é definida pelos vetores de base do cristal, que determinam sua geometria. Esses vetores formam um paralelepípedo que pode ser descrito pelos parâmetros de rede: os comprimentos das arestas e os ângulos entre elas. A escolha da célula unitária não é única, mas há um padrão mais eficiente chamado de célula unitária primitiva, que contém apenas um ponto da rede de Bravais que descreve a periodicidade da estrutura cristalina. As células unitárias podem ser classificadas conforme os 14 tipos de redes de Bravais, divididos em sete sistemas cristalinos principais: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, hexagonal e romboédrico [27]. Dentro desses sistemas, existem células unitárias primitiva (P), de corpo centrado (I), de faces centradas (F) e de base centrada (C), dependendo da posição dos pontos dentro da célula.

A figura 3(b) apresenta a célula unitária cúbica simples (CS), um dos tipos de estrutura cristalina fundamentais na cristalografia e na física do estado sólido. A célula unitária cúbica

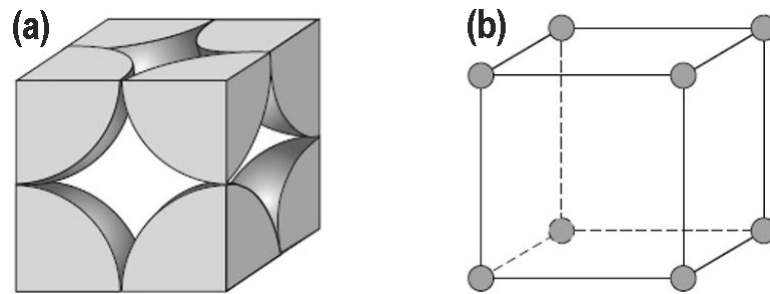


Figura 3 – Célula unitária cúbica simples. (a) é uma representação tridimensional da célula unitária cúbica simples, destacando a sobreposição e a disposição dos átomos no espaço. (b) representa a mesma célula por um modelo de esferas e hastes, que evidencia a posição dos átomos nos vértices do cubo e suas conexões geométricas. [1].

simples é caracterizada por pontos localizados apenas nos vértices do cubo, onde cada ponto é compartilhado por oito células unitárias adjacentes. A figura 3(a) mostra uma representação tridimensional da célula unitária cúbica simples, destacando a sobreposição e a disposição dos átomos no espaço. No lado direito, a mesma célula é representada por um modelo de esferas e hastes, que evidencia a posição dos átomos nos vértices do cubo e suas conexões geométricas.

O conceito de célula unitária é essencial para a compreensão da estrutura e das propriedades dos sólidos cristalinos. Sua análise possibilita o desenvolvimento de novos materiais com aplicações tecnológicas avançadas. Estudos futuros podem se concentrar na manipulação das células unitárias em escala nanométrica para a obtenção de materiais com propriedades únicas.

2.1.3 Fator de Empacotamento

O fator de empacotamento é uma ferramenta conceitual e quantitativa na ciência dos materiais, com aplicações em física do estado sólido e engenharia de materiais. Seu entendimento permite correlacionar estrutura cristalina com propriedades macroscópicas e fenomenologia interfacial, sendo especialmente relevante para a análise de superfícies e o estudo de materiais avançados. Esse fator, também chamado de fator de empacotamento atômico - FEA, é uma grandeza adimensional que quantifica a eficiência com que os átomos ocupam o espaço em uma estrutura cristalina. Esta medida é essencial para o entendimento de propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais, influenciando desde a densidade até a difusividade e a energia superficial de cristais [20]. Matematicamente, o fator de empacotamento é definido como a razão entre o volume total ocupado pelos átomos em uma célula unitária e o volume total da própria célula unitária, portanto, assumi-se, para efeito de cálculo, que os átomos são esferas rígidas e que não há sobreposição entre esferas de células adjacentes [19].

$$FEA = \frac{\text{Volume total dos átomos na célula unitária}}{\text{Volume de célula unitária}} \quad (2.2)$$

Nas redes cristalinas tridimensionais como a rede BCC, existe um átomo em cada vértice do cubo e um átomo adicional no centro da célula. Como cada átomo no vértice é compartilhado entre oito células adjacentes, o número efetivo de átomos por célula unitária é:

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \quad (2.3)$$

O volume de um átomo, assumido como esfera de raio r , é $\frac{4}{3}\pi r^3$. A relação entre o raio atômico e o parâmetro de rede a para BCC é:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \quad (2.4)$$

Assim, o fator de empacotamento é:

$$FEA_{BCC} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = 0,68 \quad (2.5)$$

Já para a rede FCC as considerações iniciais são diferentes, isso acontece devido a rede possuir átomos nos vértices e nos centros das faces do cubo. portanto, o número de átomos por célula unitária é:

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad (2.6)$$

A relação entre o raio atômico e o parâmetro de rede a é:

$$FEA_{FCC} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = 0,74 \quad (2.7)$$

Este é o fator de empacotamento mais alto possível para esferas iguais em estruturas tridimensionais regulares, refletindo a alta densidade de empacotamento da FCC, comum em metais como alumínio, cobre e ouro [20]. Na rede hexagonal compacta (hexagonal close-packed, HCP), os átomos são organizados em camadas alternadas com empacotamento eficiente. A célula unitária contém efetivamente seis átomos. O APF da estrutura HCP também é:

$$FEA_{HCP} = 0,74 \quad (2.8)$$

Essa estrutura apresenta densidade equivalente à FCC, apesar da diferença na simetria cristalina [24]. Embora o conceito de fator de empacotamento seja tradicionalmente aplicado a

redes tridimensionais, ele também pode ser estendido a sistemas bidimensionais, especialmente em superfícies cristalinas e materiais 2D, como grafeno. No empacotamento bidimensional, cada átomo está em contato com quatro vizinhos imediatos, e a célula unitária é um quadrado de lado $2r$:

$$FEA_{2D} = \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = \frac{\pi}{4} = 0,785 \quad (2.9)$$

O empacotamento hexagonal é o mais eficiente em duas dimensões. A célula unitária é um paralelogramo com área:

$$A = 2r \times (\sqrt{3}r) = 2\sqrt{3}r^2 \quad (2.10)$$

A área ocupada por um átomo (por célula) é πr^2 , e o FEA é:

$$FEA_{2D} = \frac{\pi r^2}{2\sqrt{3}r^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,9069 \quad (2.11)$$

Esse tipo de empacotamento é observado, por exemplo, na superfície (111) de metais FCC, sendo relevante para processos de adsorção, crescimento epitaxial e análise de reconstruções de superfície [16, 28].

2.1.4 Base

Na cristalografia, a base é um dos elementos fundamentais para a descrição da estrutura de um cristal. Ela consiste no conjunto de átomos, íons ou moléculas que são associados a cada ponto da rede de Bravais, resultando na formação de uma estrutura cristalina tridimensional. A base, em conjunto com a rede de Bravais, define a periodicidade e simetria do cristal.

A figura 4 ilustra um conceito fundamental da construção de uma estrutura cristalina a partir da soma de uma rede de Bravais e uma base atômica. Essa abordagem permite descrever a organização periódica dos átomos nos sólidos. No lado esquerdo da figura, vemos uma representação esquemática de uma rede de Bravais constituído por um conjunto infinito de pontos dispostos de maneira periódica no espaço, obedecendo a regras geométricas bem definidas. Cada ponto da rede é equivalente e pode ser visto como uma posição onde uma célula unitária do cristal pode ser colocada. No centro da figura, há um conjunto de átomos representados por círculos vermelhos e azuis. Esse conjunto forma a chamada base, que consiste nos átomos ou moléculas que estão associados a cada ponto da rede de Bravais. A base pode ser composta por um ou mais átomos e sua disposição relativa determina muitas

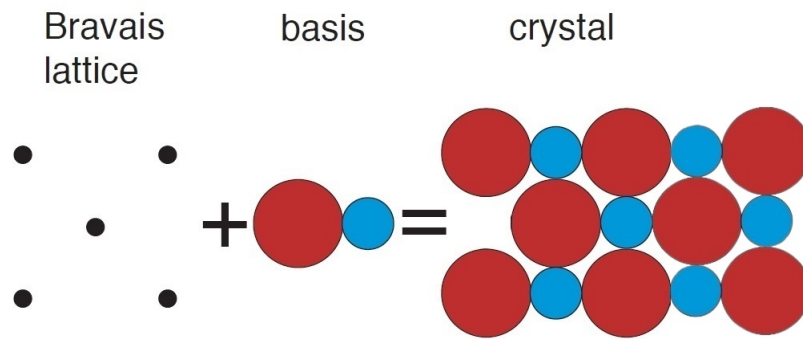


Figura 4 – Rede de Bravais (à esquerda) representa a distribuição periódica dos pontos no espaço. A base (centro) consiste em um conjunto de átomos associados a cada ponto da rede. A combinação da rede com a base gera a estrutura cristalina final (à direita) [Philip Hofmann - arquivo pessoal].

propriedades do material, incluindo sua simetria, densidade e comportamento eletrônico. No lado direito da figura, a combinação da rede de Bravais com a base resulta na estrutura cristalina final. Cada ponto da rede de Bravais recebe uma cópia idêntica da base, gerando a repetição periódica característica dos cristais. O conceito de rede de Bravais e base também é fundamental para a interpretação de padrões de difração de raios X, usados para determinar a estrutura de materiais cristalinos.

A base é uma entidade que pode conter um ou mais átomos, e sua repetição ao longo dos pontos da rede de Bravais gera a estrutura cristalina completa. Diferentes combinações de redes e bases resultam em uma grande variedade de materiais cristalinos, com propriedades físicas e químicas distintas. A importância da base reside na sua influência sobre as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas dos cristais. A presença de diferentes elementos químicos ou arranjos atômicos na base pode modificar significativamente o comportamento do material, tornando a análise detalhada da base essencial para o entendimento dos sólidos cristalinos.

A base pode ser classificada conforme a quantidade e o tipo de átomos que a compõem, por exemplo, a base monoatômica contém apenas um átomo por ponto da rede. Exemplos incluem metais simples como Cu e Al, que cristalizam em redes de Bravais simples com bases constituídas por um único átomo. Já a base molecular é formada por moléculas em vez de átomos individuais. Exemplos incluem cristais de gelo (H_2O) e alguns materiais orgânicos, onde a interação entre moléculas define as propriedades estruturais do cristal [1, 19, 24].

A base é um dos conceitos fundamentais para a compreensão da estrutura cristalina. Sua interação com a rede de Bravais permite a formação de uma infinidade de materiais cristalinos, cada um com propriedades únicas. O estudo detalhado da base possibilita o desenvolvimento de novos materiais para aplicações tecnológicas inovadoras, incluindo eletrônica, fotônica e

armazenamento de energia. Pesquisas futuras podem se concentrar na engenharia de bases complexas em nanoescala para explorar propriedades emergentes em materiais avançados.

2.2 Rede Recíproca

A rede recíproca é um conceito essencial na cristalografia e na física do estado sólido, sendo amplamente utilizada para descrever as propriedades estruturais dos cristais em espaço recíproco. Ela é particularmente importante para a compreensão de fenômenos como a difração de raios X, a dispersão de elétrons. A rede recíproca é derivada da rede direta, servindo como uma representação alternativa que facilita a análise de interações periódicas em materiais cristalinos.

A rede recíproca é definida matematicamente como um conjunto de vetores que são perpendiculares aos planos da rede direta. Assim, a construção é feita a partir dos vetores primitivos da rede direta $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ e os vetores primitivos da rede recíproca $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Logo, são definidos por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.12)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad (2.13)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.14)$$

A relação entre os vetores da rede direta e os vetores da rede recíproca pode ser expressa como:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \text{com } i, j = 1, 2, 3 \quad (2.15)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Essa definição permite a construção da rede recíproca correspondente a qualquer rede de Bravais tridimensional [19]. Outra propriedade da rede recíproca é que pode ser utilizada para definir a superfície de Fermi, que descreve as propriedades eletrônicas de metais e semicondutores. A figura 5, mostra a rede recíproca para a estrutura cúbica de face centrada.

A figura 5 representa a rede recíproca associada a um sólido com estrutura cúbica de face centrada. Nela, observa-se uma célula unitária da rede recíproca contendo poliedros

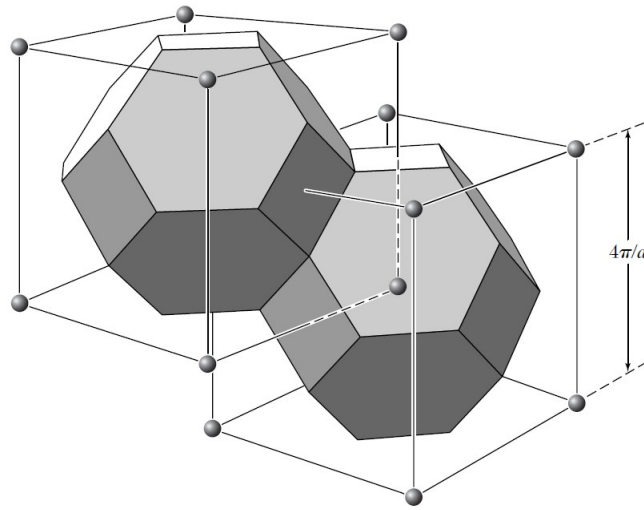


Figura 5 – Zonas de Brillouin da rede cúbica de face centrada. As células estão no espaço recíproco, e a rede recíproca é centrada no corpo [1].

tridimensionais, que representam a primeira zona de Brillouin desse sistema cristalino. A presença de dois poliedros tridimensionais no interior indica a zona de Brillouin do sistema, que para um cristal FCC assume a forma de um octaédrico truncado (ou Wigner-Seitz no espaço recíproco). A anotação $\frac{4\pi}{a}$ representa a dimensão característica da rede recíproca, onde a é o parâmetro de rede da estrutura direta. A construção da rede recíproca é fundamental para o estudo das propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais dos materiais, uma vez que a rede recíproca e a zona de Brillouin desempenham papel central na teoria das bandas eletrônicas e na dispersão de ondas dentro de sólidos cristalinos. Em particular, a zona de Brillouin define os limites das interações entre elétrons e a estrutura de bandas do material. Essa representação gráfica exemplifica como a rede recíproca permite compreender a simetria e a periodicidade dos sólidos cristalinos no espaço de momentos, fornecendo um panorama essencial para a caracterização de suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Portanto, a rede recíproca é amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais. Algumas aplicações incluem difração de raios X, onde a interpretação dos padrões de difração utilizando a condição de Bragg é grandemente facilitada pelo conceito de rede recíproca. Na medição de propriedades eletrônicas, os dados experimentais de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES), a rede recíproca é essencial para a análise das bandas eletrônicas em materiais semicondutores e supercondutores [29].

Sua relação direta com a rede de Bravais permite a compreensão de fenômenos fundamentais, como a difração e as propriedades eletrônicas dos materiais. A utilização da rede recíproca em experimentos e simulações proporciona uma ferramenta poderosa para avançar na caracterização e desenvolvimento de novos materiais avançados.

2.3 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas eletrônicas é um conceito primordial na física do estado sólido, descrevendo a distribuição dos estados de energia disponíveis para os elétrons em um sólido cristalino. A compreensão dessa estrutura é essencial para a análise das propriedades eletrônicas dos materiais, permitindo prever seu comportamento como condutores, semicondutores ou isolantes. A teoria surge a partir da solução da equação de Schrödinger para elétrons em potenciais periódicos, levando à formação de bandas de energia separadas por lacunas (*gaps*) proibidas.

A origem da estrutura de bandas pode ser compreendida através do modelo de elétrons independentes, onde os elétrons em um sólido interagem principalmente com o potencial periódico gerado pelos átomos da rede cristalina. Quando átomos individuais são aproximados para formar um sólido, os estados eletrônicos discretos dos átomos isolados se expandem em bandas contínuas devido à interação entre orbitais vizinhos [30]. Esse fenômeno pode ser descrito pelo modelo de Kronig-Penney, que demonstra como a introdução de um potencial periódico leva à formação de bandas de energia e zonas proibidas [31].

A estrutura de bandas é geralmente representada no espaço recíproco, onde a relação de dispersão energia-momento é graficamente ilustrada ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Essa representação permite visualizar a largura das bandas e a existência de *gaps* eletrônicos, facilitando a classificação dos materiais em diferentes categorias eletrônicas [32]. Os sólidos podem ser classificados em três categorias principais com base em sua estrutura de bandas. Os condutores, que possuem bandas de condução parcialmente preenchidas ou sobreposição entre a banda de valência e a banda de condução, permitindo a livre movimentação de elétrons e, conseqüentemente, a condução elétrica. Os semicondutores, que apresentam um pequeno intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução, geralmente inferior a 3 eV. A condução elétrica nesses materiais pode ser modulada por dopagem ou excitação térmica. E por fim, os isolantes, que caracterizam-se por uma grande separação entre a banda de valência e a banda de condução, impedindo a movimentação de elétrons sob condições normais de temperatura e pressão [30]. A estrutura de bandas também pode ser modificada pela introdução de campos elétricos e magnéticos externos, levando ao surgimento de fenômenos como o efeito Hall quântico e a formação de estados de superfície em materiais topológicos [33].

A figura 6 representa um diagrama de dispersão de energia versus momento típico de um isolante topológico. Esse tipo de material exibe um comportamento interessante: enquanto o seu interior (bulk) se comporta como um isolante, a superfície apresenta estados

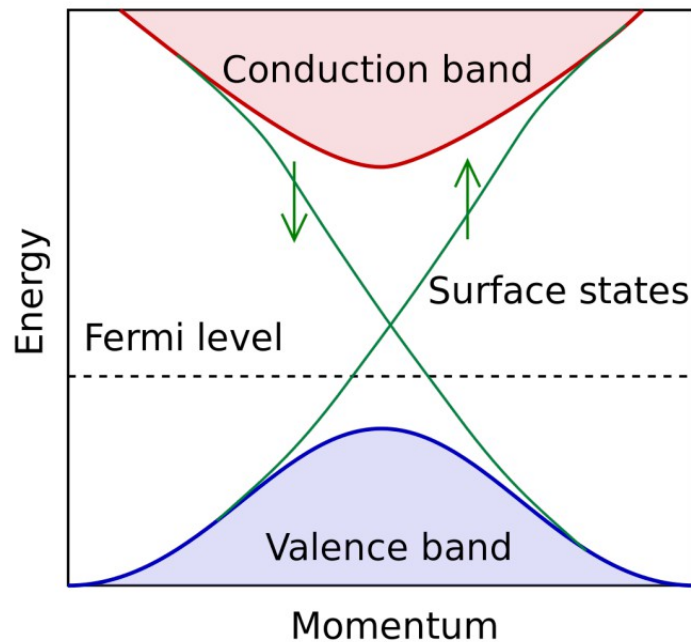


Figura 6 – Estrutura de bandas idealizada para um isolante topológico. Esse diagrama caracteriza a presença de estados de superfície protegidos topologicamente, comuns em isolantes topológicos tridimensionais como Bi_2Se_3 ou Bi_2Te_3 . Esses estados são robustos contra perturbações e apresentam um comportamento semelhante ao de metais na superfície, enquanto o interior do material continua sendo um isolante [2].

condutores protegidos topologicamente. A banda de condução representada na parte superior em vermelho, está separada da banda de valência por um gap de energia. A banda de valência representada na parte inferior em azul, contém os estados eletrônicos ocupados em baixas energias. O nível de Fermi é indicado pela linha tracejada. Já os estados representados pelas linhas verdes cruzando o gap, conectando a banda de valência e a banda de condução. Eles são característicos dos isolantes topológicos e apresentam uma estrutura chamada de cone de Dirac.

Em isolantes convencionais, há um *gap* bem definido entre a banda de valência e a banda de condução, e nenhum estado permitido dentro desse intervalo. Nos isolantes topológicos, estados de superfície metálicos surgem devido à estrutura eletrônica não trivial do material. Esses estados são protegidos por simetria e não podem ser eliminados. A presença de um cone de Dirac (interseção das linhas verdes) indica que os elétrons de superfície se comportam como partículas relativísticas sem massa, semelhantes aos observados no grafeno. Esses estados de superfície apresentam dispersão linear e são protegidos contra espalhamento por impurezas não magnéticas, tornando-os promissores para aplicações em spintrônica e

computação quântica. Esse diagrama é frequentemente utilizado em estudos experimentais e teóricos de materiais topológicos, sendo investigado por técnicas como espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) para determinar a estrutura de bandas desses sistemas.

A compreensão detalhada da estrutura de bandas é essencial para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em materiais avançados. Alguns exemplos de aplicações incluem Dispositivos Semicondutores. Nesse caso a engenharia da estrutura de bandas é crucial para a fabricação de transistores, células solares e LEDs [34]. Os materiais topológicos também são importantes, considerando que o estudo da estrutura de bandas permitiu a descoberta de isolantes topológicos, que apresentam estados de superfície, com isso, tem potentes aplicações em computação quântica [33]. Por outro lado, os supercondutores tem sido fundamental para a compreensão do mecanismo de supercondutividade não convencional [29].

Podemos observar, que a estrutura de bandas eletrônicas é um conceito central na física do estado sólido, permitindo a classificação dos materiais e a previsão de suas propriedades elétricas e ópticas. Métodos teóricos e experimentais têm sido empregados para estudar e manipular essa estrutura, possibilitando avanços tecnológicos significativos. A compreensão detalhada da estrutura de bandas continua sendo essencial para o desenvolvimento de novos materiais funcionais e dispositivos inovadores.

2.4 Superfícies

Os sólidos interagem com suas vizinhanças formando interfaces como, sólido-gás, sólido-sólido, sólido-líquido ou sólido-vácuo. Pode-se dizer que a superfície de um sólido é a sua última camada atômica e portanto as propriedades das interfaces formadas dependem, do arranjo geométrico e do número de átomos presentes na superfície [35].

A partir de meados do século passado, a física das superfícies se tornou um campo muito importante em ciência e tecnologia. Por exemplo, o avanço significativo na microeletrônica seria impossível sem o avanço das técnicas que permitem a análise de superfícies em escala atômica. Diversas teorias e técnicas experimentais foram desenvolvidas para ajudar a compreender a extrema complexidade dos sistemas estudados. Para garantir que as amostras permaneçam limpas por um longo período de tempo, é necessário estabelecer ambientes em ultra alto vácuo . A partir disso, vários métodos experimentais, como microscopia, espectroscopia, difração, deposição atômica e de filmes, foram desenvolvidos [15, 19]. A superfície pode apresentar diferentes , estrutura e graus de ordenamento, podendo ser amorfo (com estrutura desordenada), monocristalino (com um bom grau de periodicidade e um ordenamento bem

definido) ou policristalino (com vários monocristais).

A estrutura superficial dos materiais sólidos pode diferir significativamente de sua estrutura no volume devido à interação com o meio externo e à necessidade de minimizar a energia de superfície. Esses efeitos levam a fenômenos como relaxações e reconstruções, que modificam a disposição atômica da superfície. A compreensão dessas alterações estruturais é essencial para diversas aplicações em ciência dos materiais, nanotecnologia e catálise [16, 36].

Os processos discutidos podem ter maior ou menor probabilidade de ocorrerem. É bem conhecido que tais modificações estruturais terão menor possibilidade de ocorrência quanto maior a densidade superficial de átomos e maior o número de primeiros vizinhos. De acordo com Siervo, para metais do tipo FCC, isso pode ser observado. De acordo com sua pesquisa, se as faces possuem baixo índice de Miller, a probabilidade para ocorrência de relaxações e reconstruções são ainda menores. Dentre essas, a faces tipo (111) de metais apresentam maior densidade superficial atômica, quando em condições de equilíbrio termodinâmico, este tipo de plano é a que apresenta os menores valores de relaxação além de variação desprezível para o parâmetro de rede paralelo à superfície quando comparados aos valores de $bulk^2$. Para estruturas de baixa coordenação atômica N_c (números de vizinhos mais próximos), as ligações simples são mais fortes que as de alta coordenação. O ganho energético será proporcional a $(N_c)^{1/2}$ e nesse caso, a energia por ligação varia com o número de coordenação. Com isso, a energia superficial por átomo (σ) será:

$$\sigma = \frac{(N_c^{bulk})^{1/2} - (N_c^{sup})^{1/2}}{(N_c^{bulk})^{1/2}} E'_{coe} \quad (2.16)$$

onde N_c^{bulk} e N_c^{sup} são os números de coordenação de $bulk$ e da superfície, respectivamente, e E'_{coe} é chamada de energia de coesão. Para a rede FCC, o número de coordenação de $bulk$ é 12 e o número de coordenação superficial para face (111) é 9, possuindo assim uma energia por átomo de $0,134E'_{coe}$, já para a face (110) esse valor sobe para $0,236E'_{coe}$ [35].

A energia de coesão possui contribuições magnéticas e coulombianas; a contribuição magnética é menor do que a segunda e pode ser ignorada na maioria das vezes. A energia de coesão é o aumento da energia dos átomos em uma estrutura cristalina em relação às suas energias livres, dado por $E_{coe} = E_{cristal} - \sum_i E_i^{livre}$ onde $E_{cristal}$ é a soma das energias de todos os átomos da estrutura em condição ligada e E_i^{livre} representa a energia dos diferentes átomos em condição livres (ou não ligados) que constituem o sólido.

Para a rede FCC, a energia de coesão é liberada quando o átomo se torna livre do cristal. Portanto, a energia total de um sistema (ou o que chamamos de energia do cristal

² É a região do material mais interna que está suficientemente distante das superfícies e interfaces.

$E_{crystal}$) é expressa em função da densidade de elétrons e do tipo e arranjo dos átomos na estrutura [37].

A figura 7 ilustra a vista superior da superfície FCC para três diferentes índices de Miller, sendo a face (111) a mais estável das três, por ter menor energia superficial por átomo, e que será importante nos estudos relacionados a este trabalho.

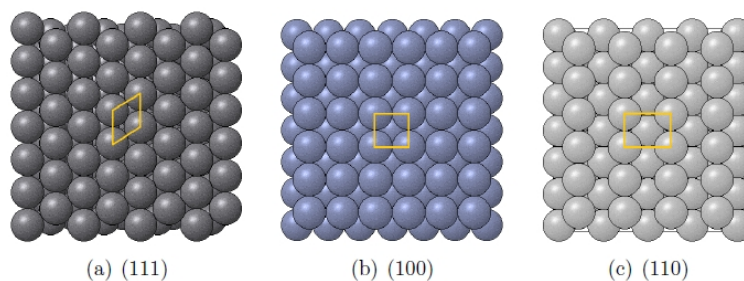


Figura 7 – Esquema com modelos em esfera das vistas superiores de três tipos de faces para a rede FCC. Em 2(a) é mostrada a face (111) de maior estabilidade, em 2(b) a face (100) e em 2(c) a face (110) de menor estabilidade entre as três. As marcas em amarelo mostram as células unitárias visualizadas em cada face [3].

Chama-se superfície ideal aquela em que os átomos ocupam aquelas posições correspondentes ao *bulk*, antes de ser criada à superfície. Daí o nome "ideal". Na superfície real, o arranjo atômico depende de como uma superfície é preparada. Nesse sentido, é possível afirmar que cortes, polimentos e sessões de *sputtering*³ e *annealing*⁴ são determinantes para o estado final da morfologia da superfície.

A estrutura superficial dos materiais sólidos pode diferir significativamente de sua estrutura no volume devido à interação com o meio externo e à necessidade de minimizar a energia de superfície. Esses efeitos levam a fenômenos como relaxações e reconstruções, que modificam a disposição atômica da superfície. A compreensão dessas alterações estruturais é essencial para diversas aplicações em ciência dos materiais, nanotecnologia e catálise [16, 36].

Na análise de superfícies, as técnicas experimentais mais importantes são aquelas que utilizam elétrons como sonda. Este fato é consequência do baixo livre caminho médio apresentado por essas partículas, em uma ampla faixa de energia cinética. Assim é possível garantir que está se sondando apenas as primeiras camadas atômicas do material [38]. Nesse sentido, é possível afirmar que o comprimento de onda do feixe de elétrons está inversamente relacionado à raiz quadrada de sua energia cinética por meio da relação de de Broglie, que descreve o comportamento ondulatório de partículas.

³ Processo que a amostra é bombardeada com íons. O elemento mais usado é o Ar^+ .

⁴ Processo de aquecimento da amostra.

A natureza superficial da interação dos elétrons com a matéria está diretamente relacionada à sua energia cinética. Essa relação pode ser compreendida por meio do comportamento ondulatório dos elétrons, descrito pela relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.17)$$

onde λ é o comprimento de onda do elétron, h é a constante de Planck, e p é o momento linear da partícula. Considerando que para partículas não relativísticas o momento está relacionado à energia cinética (E_k) por:

$$p = \sqrt{2mE_k} \quad (2.18)$$

substituindo a equação 2.18 na equação 2.17, podemos reescrever a equação de de Broglie como:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} \quad (2.19)$$

A equação 2.19 evidencia que o comprimento de onda do elétron é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua energia cinética, o que é um fator importante na resolução espacial das técnicas baseadas em difração e espectroscopia eletrônica [39]. Dado o comportamento de penetração dos elétrons em materiais, as técnicas baseadas na emissão e detecção de elétrons são adequadas para sondar apenas as primeiras camadas atômicas da superfície. A figura 8 ilustra a variação do livre caminho médio (LCM) dos elétrons em função da energia cinética, evidenciando um mínimo em torno de 50–100 eV, que corresponde justamente à faixa energética ideal para análises de superfície [4]. Essa combinação entre curto caminho livre médio e controle sobre a energia cinética dos elétrons faz com que seja possível o desenvolvimento e investigação de processos como adsorção, crescimento de filmes finos e catálise heterogênea.

A figura 8 apresenta um gráfico clássico, que mostra a dependência do livre caminho médio dos elétrons em função da energia cinética. Essa curva é fundamental para o entendimento das técnicas de análise de superfícies, como XPS e LEED, pois justifica a sensibilidade superficial dessas metodologias. Observa-se que a curva apresenta um mínimo em torno de 50 a 100 eV, região na qual o LCM é mais curto — da ordem de poucos ângströms (0,5 - 2 nm). Isso implica que elétrons nessa faixa de energia têm menor capacidade de penetração, tornando-os ideais para sondar exclusivamente as primeiras camadas atômicas de um material.

À medida que a energia cinética dos elétrons aumenta além de 100 eV, o livre caminho médio cresce gradualmente, permitindo que os elétrons penetrem mais profundamente no

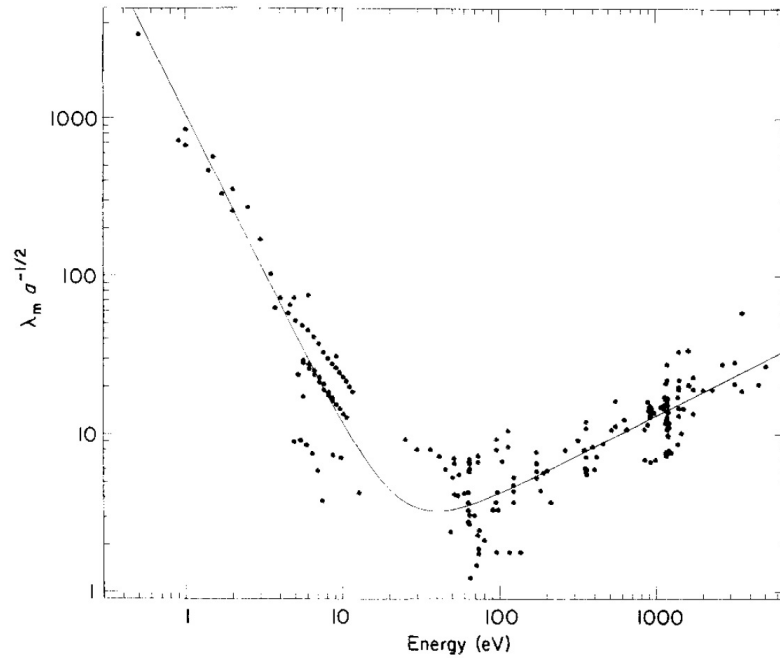


Figura 8 – Livre caminho médio inelástico de elétrons em função da energia cinética. O eixo horizontal é definida pela energia cinética dos elétrons (eV), variando aproximadamente de 1 a 3000 eV. O eixo vertical é definida pelo valor de $\lambda_m a^{-1/2}$, uma forma normalizada, onde λ_m é o livre caminho médio e a representa um parâmetro atômico médio. A escala logarítmica permite visualizar claramente a variação exponencial do livre caminho médio com a energia [4].

material. Por outro lado, em energias abaixo de 10 eV, o LCM também aumenta, o que pode parecer contraintuitivo, mas está relacionado à menor densidade de estados disponíveis para excitação inelástica nessas condições. Esse comportamento em “V” da curva é central para o projeto e a operação de espectroscópios de superfície: a maioria das técnicas eletrônicas é calibrada para operar dentro ou próximo dessa região do mínimo, pois é ali que a emissão eletrônica carrega informações quase exclusivamente da superfície [4].

2.4.1 Tipos de Rede em 2D

Como discutido anteriormente a estrutura cristalina dos sólidos é descrita matematicamente por redes periódicas, que representam a disposição espacial dos átomos em um material. A caracterização dessas redes é fundamental para compreender as propriedades estruturais e eletrônicas dos sólidos, uma vez que influenciam diretamente suas interações interatômicas e comportamento físico-químico. Em duas dimensões as redes cristalinas podem ser classificadas segundo a simetria de sua disposição atômica, levando à definição dos 5 tipos de redes de Bravais.

A posição de qualquer ponto na rede pode ser descrita por:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (2.20)$$

onde $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$, e $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores de translação fundamentais no plano [19]. A figura 9 mostra as cinco redes bidimensionais.

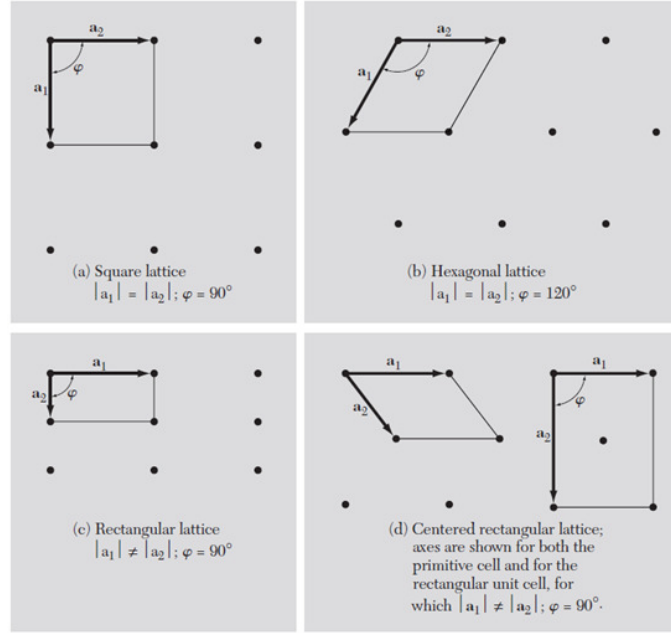


Figura 9 – Representação das quatro principais redes de Bravais bidimensionais: (a) quadrada, (b) hexagonal, (c) retangular e (d) retangular centrada. Cada rede é definida pelos vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, com respectivos módulos e ângulos característicos ϕ . As células unitárias estão indicadas em linhas escuras, destacando a simetria e a geometria específica de cada arranjo [1].

A figura 9 ilustra as quatro das cinco possíveis redes de Bravais bidimensionais, fundamentais para a descrição da periodicidade em materiais com simetria plana, especialmente no contexto da física da matéria condensada e da física de superfícies. Essas representações são cruciais para o entendimento da organização atômica em superfícies cristalinas, filmes finos e materiais bidimensionais como o grafeno.

No canto superior esquerdo 9(a), temos a rede quadrada, caracterizada por vetores de base de mesmo módulo ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$) e ângulo ortogonal ($\varphi = 90^\circ$). Essa rede possui alta simetria e é comum em superfícies cúbicas como a face (100) de cristais FCC. A forma quadrada da célula unitária reflete simetria translacional e rotacional de ordem 4.

Na parte superior direita 9(b), observa-se a rede hexagonal (ou triangular), onde os vetores também possuem mesmo módulo, mas o ângulo entre eles é $\varphi = 120^\circ$. Essa é a rede

com maior simetria possível em duas dimensões, presente em materiais como o grafeno e superfícies metálicas (111). A célula unitária mostra claramente a compactação e eficiência no empacotamento atômico.

Na imagem inferior esquerda 9(c), aparece a rede retangular, definida por vetores com comprimentos distintos ($|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$), mas ainda com ângulo ortogonal. Essa rede reflete uma simetria mais baixa e é frequentemente encontrada em superfícies anisotrópicas, como em óxidos ou em substratos com crescimento epitaxial direcionado.

Por fim, no canto inferior direito 9(d), é apresentada a rede retangular centrada, que inclui um ponto adicional no centro da célula. A figura 9(d) mostra duas possíveis escolhas de célula unitária: uma centrada (não primitiva) e uma primitiva oblíqua (em losango). A presença do ponto central torna a célula unitária retangular simetricamente rica, mesmo com vetores de módulos diferentes. Essa estrutura é útil para descrever reconstruções superficiais e arranjos moleculares com empacotamento eficiente, mas simetria intermediária.

Vale ressaltar que falta na figura 9 a rede oblíqua, a quinta rede de Bravais bidimensional, que se caracteriza por vetores de módulo arbitrário e ângulo φ também arbitrário (diferente de 90° ou 120°). Essa rede representa o caso de menor simetria, sendo comum em estruturas distorcidas ou fases moleculares auto-organizadas. Em conjunto, essas representações gráficas e seus respectivos parâmetros estruturais (módulo dos vetores e ângulo entre eles) são essenciais para a identificação e classificação das simetrias bidimensionais em sistemas reais.

2.4.2 Rede Recíproca em 2D

No caso de sistemas bidimensionais (2D), a construção da rede recíproca apresenta características específicas que refletem a simetria e as propriedades dos materiais de baixa dimensionalidade. Existem diferentes tipos de redes recíprocas em 2D, dependendo da rede direta associada. As principais redes recíprocas em 2D incluem a rede quadrada, hexagonal, retangular e oblíqua, cada uma associada a uma rede direta correspondente. A definição da rede recíproca em 2D é importante para a compreensão de fenômenos como a difração de raios X de baixo ângulo e determinação estrutural via LEED.

A construção da rede recíproca em 2D parte da definição dos vetores primitivos da rede direta, geralmente representados por $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$. Os vetores primitivos da rede recíproca, $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$, são determinados a partir da relação do caso bidimensional, onde a rede recíproca é construída utilizando apenas os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, resultando em:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{A} \vec{a}_2 \quad (2.21)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\vec{A}} \vec{a}_1 \quad (2.22)$$

onde $\vec{A}$ representa a área unitária do paralelogramo definido pelos vetores da rede direta [32].

Em experimentos de difração, como aqueles realizados por LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) e raios X, a interpretação dos padrões obtidos depende diretamente do conhecimento da rede recíproca do material analisado [16]. Além disso, no estudo de materiais bidimensionais como o grafeno e as monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição, a análise da rede recíproca permite a identificação de zonas de Brillouin e a determinação da estrutura eletrônica através de técnicas como a espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) [40].

2.4.3 Relaxações, Reconstruções e Nomeclaturas

O surgimento de uma superfície, pode resultar novas posições de equilíbrio dos átomos da superfície ocorrendo simples deslocamento de uma ou mais camadas atômicas mais externas do sólido (fenômeno conhecido como relaxação) ou até mesmo um rearranjo estrutural completo das camadas mais externas, alterando a simetria da superfície e afetando suas propriedades eletrônicas, ópticas, químicas e vibracionais. Esse fenômeno é classificado como reconstrução. As modificações estruturais mais comuns de ocorrerem em uma superfície são apresentadas na Figura 8. Nota-se que a criação de uma superfície causa mudanças estruturais ao quebrar o equilíbrio de forças locais. Como resultado, os átomos expostos precisam encontrar uma nova configuração de equilíbrio podendo ocorrer uma quebra de periodicidade. Isto pode ocorrer paralelamente ou perpendicularmente ao plano da superfície. Geralmente isso é observado em superfícies sólidas com ligações covalentes devido ao forte caráter direcional dessas ligações.

Um outro fenômeno que pode ocorrer em superfícies é a segregação, sendo mais comum de ocorrer em cristais com mais de um elemento (Figura 10(c)). Nesse caso, átomos que antes estavam no interior do volume podem migrar para a superfície, o que pode resultar em quebra de periodicidade tanto na direção do plano superficial como nas outras direções. Finalmente, na adsorção (figura 10(d)) átomos de outros elementos ou gases são depositados (adsorvidos) sobre a superfície podendo também alterar sua periodicidade. A presença do adsorvato pode, se houver simetria translacional, coincidir estruturalmente com o substrato.

A descrição das estruturas reconstruídas e relaxadas segue convenções estabelecidas na cristalografia de superfícies. A nomenclatura utilizada baseia-se no sistema proposto por Wood, que define a relação entre a célula unitária da superfície e a célula do material de volume [41]. Essa notação é definida como $S(hkl)_{s_1}^{a_1} \times_{s_2}^{a_2} R\Theta - ads$. O termo $S(hkl)$ representa

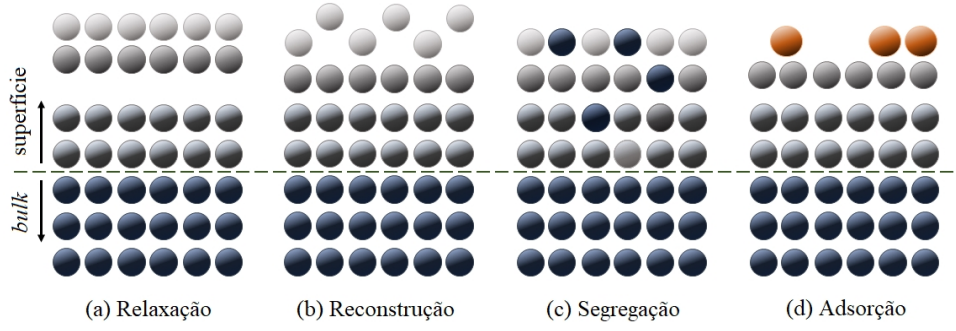


Figura 10 – Diferentes modificações estruturais que podem ocorrer em decorrência de uma superfície. Na relaxação (a) ocorre alteração na distância entre os planos em relação ao *bulk* mantendo a simetria planar do volume. Na reconstrução (b) a periodicidade paralela ao plano é quebrada e uma nova estrutura superficial pode surgir. Na segregação (c) a simetria também não é necessariamente mantida e os átomos do volume ocupam sítios na superfície. Na adsorção (d) átomos externos se alojam na superfície podendo alterar estrutura e sua periodicidade [3].

o plano da superfície cristalina segundo os índices de Miller (hkl). Esses índices descrevem a orientação do plano cristalino em relação à estrutura tridimensional do material. $(\frac{a_1}{s_1} \times \frac{a_2}{s_2})$ indica a relação entre os vetores da rede original do substrato (s_1, s_2) e os vetores da rede da camada adsorvida (a_1, a_2). Esse termo descreve a relação entre a superestrutura formada pela adsorção e a estrutura cristalina subjacente. $R\Theta$ denota uma rotação da rede da camada adsorvida em relação ao substrato por um ângulo Θ . Esse fator é importante na caracterização de superestruturas onde a camada adsorvida não está perfeitamente alinhada com a rede cristalina do substrato. *ads*, indica que a estrutura descrita corresponde a um sistema onde há a presença de átomos ou moléculas adsorvidos na superfície. Esse termo é frequentemente utilizado na nomenclatura de estruturas de adsorção na física de superfícies. Essa notação é amplamente empregada em estudos de superfícies e interfaces, sendo essencial para descrever padrões de adsorção e reconstruções cristalinas.

As reconstruções são indicadas por expressões como $(m \times n)$, onde m e n representam os fatores de multiplicação da célula unitária superficial em relação à estrutura original. Por exemplo, a reconstrução $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ indica que a superfície possui uma célula unitária maior que a célula primitiva do volume. Outros detalhes estruturais, como a presença de átomos adicionais ou remoção de átomos, podem ser representados com letras adicionais, como na reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ com referência a um substrato [36]. Relaxações e reconstruções são fenômenos fundamentais para a compreensão das propriedades das superfícies sólidas.

3 Técnicas Experimentais

A caracterização estrutural e eletrônica de materiais requer a utilização de diversas técnicas experimentais, cada uma delas oferecendo informações complementares sobre diferentes aspectos da amostra em estudo. Neste trabalho, foram empregadas múltiplas abordagens experimentais com o objetivo de obter um entendimento detalhado sobre a estrutura e as propriedades do sistema investigado. As técnicas utilizadas incluem espectroscopia de fotoemissão por raios X (XPS), espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES), difração de elétrons de baixa energia (LEED) e microscopia de tunelamento com varredura (STM).

A XPS é uma ferramenta amplamente utilizada para a análise da composição química e dos estados de oxidação dos elementos presentes na superfície do material. Essa técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, no qual os fótons incidentes removem elétrons dos átomos da amostra, permitindo a identificação dos elementos e a determinação de suas ligações químicas. Dessa forma, o XPS desempenha um papel fundamental na caracterização da química superficial dos materiais estudados. Por outro lado, a técnica ARPES permite investigar a estrutura eletrônica dos materiais, fornecendo informações sobre a dispersão das bandas de energia e a dinâmica dos elétrons próximos ao nível de Fermi. Essa técnica é essencial para o estudo de propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos, sendo amplamente empregada na análise de materiais semicondutores, topológicos e supercondutores.

A LEED é outra técnica crucial utilizada neste estudo, permitindo a determinação da ordenação estrutural dos materiais na escala atômica. Por meio da interação de elétrons de baixa energia com a superfície da amostra, padrões de difração são gerados e analisados, possibilitando a identificação de periodicidades e simetrias cristalinas. Por fim, o STM é uma técnica de imagem com resolução atômica que permite visualizar diretamente a morfologia e a estrutura superficial dos materiais. Baseada no fenômeno do tunelamento quântico, a STM possibilita a obtenção de imagens tridimensionais da superfície, sendo fundamental para a investigação de defeitos estruturais, reconformações atômicas e interações entre átomos individuais.

Nas próximas seções, serão apresentados os princípios fundamentais e os detalhes experimentais de cada uma dessas técnicas, destacando sua importância e aplicabilidade na caracterização dos materiais estudados.

3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X - XPS

O XPS nada mais é do que a aplicação do efeito fotoelétrico, que consiste na ejeção de elétrons de um material exposto a uma determinada frequência de radiação eletromagnética. Os fótons, transferem energia para os elétrons. Se essa quantidade de energia for maior do que a energia mínima necessária para se arrancar os elétrons, estes serão arrancados da superfície do material. Como a energia de cada fóton depende de sua frequência (ν), existe uma frequência mínima necessária para arrancar os elétrons do material [42, 43] .

Em 1887, o físico alemão Heinrich Hertz (1857-1894) descobriu a fotoemissão, que é a emissão de elétrons de uma matéria (sólida, líquida ou gasosa) como resultado da absorção de um fóton, que no caso do experimento em XPS é conhecido como raios-X [7]. Em 1914, Albert Einstein criou uma equação básica da técnica $E_k = h\nu - E_b$, na qual E_k é a energia cinética dos fotoelétrons, $h\nu$ é a energia do fóton incidente e E_b é a energia de ligação do elétron.

Em 1954, em Uppsala, para uma amostra de cloreto de sódio, foi observado o primeiro espectro de fotoelétrons excitados por raios X [38]. No início dos anos 70, instrumentos comerciais passaram a ser vendidos, mas apenas depois da introdução de sistemas de ultra-alto-vácuo (UHV) a técnica passou a ser realmente comum [38].

No processo de fotoemissão em sólidos a energia cinética do elétron emitido E_k pode ser calculada através da equação 3.1. Nesta equação $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_b é energia de ligação do níveis eletrônicos e Φ é a função trabalho do espectrômetro.

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (3.1)$$

Note que neste caso, E_k é uma grandeza experimental, medida pelo espectrômetro e é dependente da energia do raio X incidente, não sendo portanto uma propriedade intrínseca do material. Já a energia de ligação do elétron E_b é o parâmetro que realmente identifica o elétron, tanto em relação ao elemento do qual ele foi emitido quanto ao nível de energia do qual ele é proveniente. Este processo de excitação eletrônica está mostrado de forma esquemática na figura 11(a). A notação espectroscópica utilizada leva em conta o nível eletrônico do elétron ejetado com os números quânticos n (principal), l (momento angular orbital) e j (momento angular total).

Como ilustrado na figura 11(b), as emissões típicas de um espectro de fotoemissão pertencem a três categorias principais de estruturas: picos de caroço que correspondem à remoção de elétrons de níveis internos (níveis de caroço) de um átomo devido à absorção de fótons de raios X ou feixes de elétrons, banda de valência que é a região do espectro associada aos elétrons que participam das ligações químicas do material, geralmente os elétrons dos

orbitais mais externos. Diferente dos picos de caroço, a banda de valência não tem um único pico bem definido, mas sim uma distribuição contínua de estados eletrônicos. Já os picos Auger são característicos do processo de emissão de elétrons Auger, um fenômeno em que um elétron secundário é ejetado de um átomo após a recombinação de uma vacância eletrônica criada anteriormente. Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado [44].

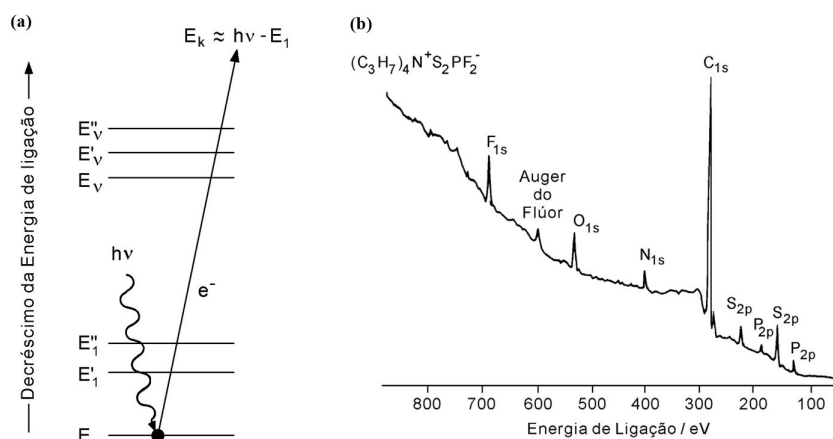


Figura 11 – (a) Representação esquemática do processo XPS, onde, as três linhas de baixo, E_1 , E'_1 e E''_1 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, E_v , E'_v e E''_v , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada. (b) Espectro exploratório de XPS de uma amostra contendo vários elementos químicos [5].

A figura 11(a) explica o mecanismo da fotoemissão, enquanto a figura 11(b) mostra os resultados experimentais desse processo na forma de um espectro XPS. Na figura 11(a) um fóton de alta energia ($h\nu$) interage com um átomo, removendo um elétron de um nível eletrônico profundo (E_1). O elétron ejetado adquire uma energia cinética (E_k) correspondente à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron. Esse processo gera um espectro com picos característicos da fotoemissão.

Na figura 11(b) observa-se que as energias de ligação para os elétrons 1s aumentam com o número atômico, pois há um aumento da carga positiva do núcleo ($C_{1s} < N_{1s} < O_{1s}$), e que mais de um pico para um dado elemento pode ser observado, que é o caso do enxofre e do alumínio que apresentam picos para os elétrons dos níveis 2s e 2p (este com as duas componentes spin-órbita $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) [28, 44]. Os picos no espectro são identificados com base em energias de ligação características, já que cada elemento químico tem níveis eletrônicos

bem definidos (1s, 2p e 3d, etc..) e a energia necessária para remover um elétron de um desses níveis é específica para cada átomo. É possível observar a largura e a altura dos picos que podem indicar o ambiente químico dos átomos, ajudando a diferenciar estados de oxidação ou ligações químicas, e além dos picos de caroço, os picos Auger aparecem em energias específicas que ajudam a confirmar a presença de certos elementos.

De modo geral, quando a superfície de um material é exposta à radiação eletromagnética, ou luz, é possível que elétrons sejam liberados dela. Quando uma energia incidente atinge ou excede um limite de frequência, ocorre o efeito fotoelétrico. Em outras palavras, para que elétrons sejam removidos da superfície de um material, a radiação incidente deve ter uma energia específica. Por outro lado, independentemente da intensidade da luz ou do tempo de exposição à fonte de luz, nenhum elétron será emitido abaixo desse limite, conforme ilustrado na figura 12.

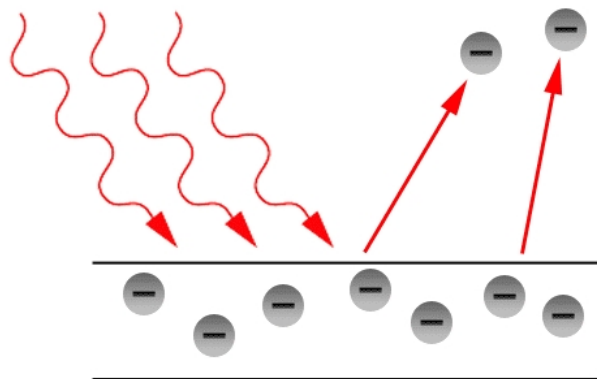


Figura 12 – Representação esquemática do efeito fotoelétrico [6].

Teoricamente, pode-se usar um modelo de três passos do processo de fotoemissão para calcular a fotocorrente ou a corrente fotoelétrica, as quais apresntamos resumidamente a seguir.

3.1.1 Análise Teórica

O primeiro passo envolve descrever o processo de criação do fotoelétron. Nesse modelo, supõe-se que a interação do fóton com um átomo se dá de forma instantânea e, ao ser absorvido pelo átomo, excita o elétron, levando-o de um estado eletrônico inicial para um estado eletrônico final. Portanto, a probabilidade de transição W pode ser dada pela mudança

do estado inicial de um elétron para um estado final, como um fotoelétron, conforme a equação 3.2.

$$W \cong C\delta_k(E_f - E_i - \hbar\omega)m_{fi} \quad (3.2)$$

onde, W é a probabilidade de transição do estado i para o estado f , C uma constante, o termo m_{fi} é a matriz da transição entre o estado inicial $|i\rangle$ e o estado final $|f\rangle$. Já o termo $\delta_k(E_f - E_i - \hbar\omega)$ é a densidade de estados no ponto da energia final de um estado excitado (E_f) e energia inicial de um estado eletrônico (E_i), ou seja, a quantidade de estados disponíveis para a transição. No segundo passo, descreve-se a propagação do elétron dentro do sólido. A probabilidade de um elétron chegar à superfície sem perder energia é proporcional ao livre caminho médio e é descrita pela equação 3.3.

$$Y = \lambda(k, E) \quad (3.3)$$

A sensibilidade à superfície do XPS é determinada por quão fundo um elétron pode ser ejetado e ainda assim escapar sem ser espalhado inelasticamente. A lei de Beer descreve a intensidade, I , dos elétrons emitidos de uma amostra em profundidades maiores que d , onde I_0 representa o número total de elétrons gerados pela amostra que pode ser encontrada pela equação 3.4.

$$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cos \theta)} \quad (3.4)$$

o termo $\cos \theta$ que aparece no denominador do expoente está relacionado com a trajetória dos elétrons que emergem da superfície, ou seja, o caminho que os elétrons percorrem antes de escapar da superfície. Quando $\theta = 0$ a intensidade depende apenas da profundidade (d) e do livre caminho médio (λ). Quando θ aumenta (isto é, os elétrons saem em ângulos rasantes), logo, $\cos \theta$ diminui, tornando o termo $d/(\lambda \cos \theta)$ maior. Isso significa que a atenuação da intensidade cresce, pois os elétrons precisam atravessar uma camada efetiva maior de material antes de emergirem. Por fim, o terceiro processo está relacionado com a ejeção do fotoelétron do material. Unindo os resultados dos três passos, a fotocorrente será expressa pela equação 3.5.

$$I(E, k) \cong \sum m_{fi} Y \partial k(E_f - E_i - \hbar\omega) \partial D(E - E_f(k)) x F(E_i) T(k_{||}, E) \partial_k(k' - k - g) \quad (3.5)$$

O termo $I(E, k)$ é a intensidade medida no experimento, dependente da energia E e do vetor de onda k . O $\sum m_{fi}$ soma sobre os estados finais (f) e iniciais (i), ponderada por um fator m_{fi}

associado à transição. O Y é o fator de normalização ou eficiência do processo de fotoemissão. $\partial_k(E_f - E_i - h\omega)$ é a função delta garantindo a conservação da energia entre estado inicial e final. $\partial D(E - E_f(k))$ é a função densidade de estados projetada sobre os estados finais. Já $F(E_i)$ é a função de distribuição de Fermi, indicando a ocupação eletrônica dos estados iniciais. $T(k_{\parallel}, E)$ é a função de transmissão do elétron na superfície, dependente do momento paralelo ($k_{\parallel}$) e energia (E). $\partial_k(k' - k - g)$ é a conservação do momento, relacionando os vetores de onda (k), (k') e o vetor da rede recíproca (g).

Com base na teoria do processo de fotoemissão apresentada, é possível coletar e interpretar o espectro de fotoemissão. A energia de ligação dos fotoelétrons produzida durante o processo de fotoemissão, mostra informações sobre os átomos presentes na amostra.

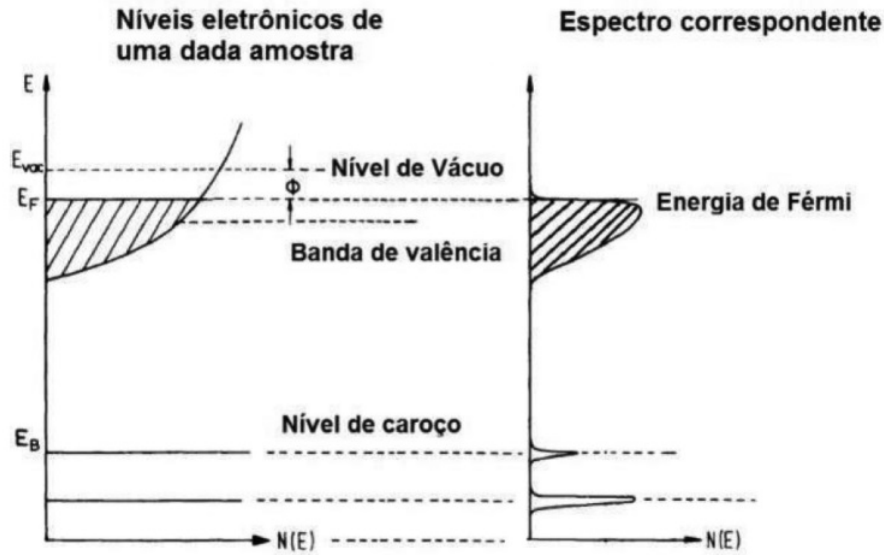


Figura 13 – Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita) [6].

A figura 13 apresenta uma relação entre os níveis eletrônicos de uma amostra (esquerda) e seu espectro correspondente (direita). No eixo vertical E no gráfico a esquerda, representa a energia total dos elétrons na amostra. Já no eixo horizontal representa a densidade de estados eletrônicos $N(E)$, ou seja, quantos elétrons existem para cada nível de energia. No eixo vertical E_b no gráfico a direita, representa a energia de ligação dos elétrons na amostra, medida a partir do nível de Fermi E_f , o eixo horizontal $N(E)$ indica a intensidade dos elétrons detectados na espectroscopia (proporcional à densidade de estados ocupados). Energia de Fermi (E_f) é a energia máxima ocupada pelos elétrons em um material a temperatura zero absoluto. Nível de vácuo (E_{vac}) representa a energia mínima para que um elétron escape da amostra. A diferença entre E_{vac} e E_f é a função trabalho (Φ), a banda de valência é o

conjunto de estados ocupados pelos elétrons na região superior do diagrama de bandas e o nível de caroço representa estados eletrônicos de orbitais internos (como 1s, 2p), que exigem maior energia de ligação para serem removidos. Esses níveis geram os picos de caroço no espectro de XPS como mostrado na figura 13.

O pico na banda de valência corresponde à densidade de estados ocupados na banda de valência da amostra e os picos de caroço são os picos mais profundos no espectro (altas energias de ligação), correspondendo aos elétrons dos orbitais internos da amostra. O nível de Fermi é usado como referência, já que no espectro XPS, a energia de ligação é medida em relação ao nível de Fermi (E_f), e por isso a escala de energia de ligação aumenta da direita para a esquerda em relação aos elétrons que estão fortemente ligados para os ligados fracamente.

Logo, a figura 13 ilustra como os níveis eletrônicos de uma amostra estão relacionados ao espectro do XPS. A posição dos picos fornece informações sobre as composições e ligações químicas do material analisado.

3.1.2 Arranjo Experimental

O equipamento XPS é baseado em processos físicos relacionados ao efeito fotoelétrico em que os elétrons de uma amostra são detectados após serem expostos a radiação eletromagnética. Como consequência disso, as informações encontradas são das camadas mais superficiais da amostra. O experimento em XPS geralmente requer um equipamento com três câmaras: introdução de amostras, preparação e análise. Normalmente, as medidas de XPS são realizadas na câmara de análise e a instrumentação necessária é composta por um canhão de raio X de ânodo duplo, o analisador e o detector de elétrons. Portanto, durante a aquisição de dados, é necessário um regime chamado ultra alto vácuo (UHV). Em alguns equipamentos, o nível de vácuo pode chegar a $7,5 \times 10^{-11}$ Torr.

A fonte de raios X, possui um filamento chamado de cátodo, onde os elétrons são gerados ao se passar uma corrente no filamento. Estes elétrons são acelerados contra um alvo conhecido como ânodo com uma diferença de potencial de aproximadamente 14 kV. Neste processo, um pequeno número de elétrons guiados para o ânodo é desacelerado durante as colisões [6]. Três exemplos de ânodos que podem ser usados em equipamentos de XPS são mostrados na tabela 1 com informações sobre energia, largura de linha.

A energia dos fótons emitidos por cada ânodo está diretamente relacionada ao material utilizado.

O $AlK\alpha$ (1.486 eV) tem uma energia maior do que o $MgK\alpha$ (1.253 eV) porque o

Ânodo (linha)	Energia (eV)	Largura de linha (eV)
$MgK\alpha$	1.253	0,7
$AlK\alpha$	1.486	0,7
$AgK\alpha$	2.984	2,6

Tabela 1 – Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura [6].

alumínio tem um número atômico maior do que o magnésio, o que significa que os elétrons em seus orbitais internos estão mais fortemente ligados ao núcleo. O $AgK\alpha$ (2.984 eV) tem uma energia muito maior porque provém de um material de maior número atômico, e seus fótons podem excitar elétrons com energias de ligação mais altas. Essas diferenças de energia de raios X leva a um impacto direto no espectro do XPS afetando quais níveis eletrônicos podem ser excitados e a resolução espectral do experimento. O $AlK\alpha$ e $MgK\alpha$ são os mais usados em XPS devido ao seu balanço entre energia e resolução.

A largura de linha indica a dispersão da energia dos fótons emitidos pela fonte de raios X. O $MgK\alpha$ e o $AlK\alpha$ possuem largura de linha estreita (0,7 eV), o que proporciona melhor resolução espectral no XPS. O $AgK\alpha$ tem uma largura de linha maior (2,6 eV), o que pode levar a uma resolução menor no espectro de XPS. Fontes com menor largura de linha resultam em espectros mais nítidos, permitindo separar picos de diferentes estados eletrônicos com maior precisão. O $AgK\alpha$, apesar de sua energia maior, raramente é usado para XPS devido à sua baixa resolução. A escolha da fonte de raios X em XPS deve equilibrar energia suficiente para ionizar os elétrons da amostra e resolução suficiente para distinguir os picos no espectro.

O analisador é um componente do equipamento que vale a pena ser discutido. Normalmente, o analisador do XPS é de deflexão esférica (HSA – analisador esférico eletrostático), que é um dispositivo para medir a energia de elétrons em experimentos de espectroscopia. Ele consiste em uma calota esférica, onde é possível aplicar uma diferença de potencial, criando um campo elétrico separa os elétrons de acordo com sua energia cinética. Apenas os elétrons com uma energia cinética específica seguem uma trajetória estável dentro do analisador e atingem o detector. A variação do potencial permite a análise de um espectro de energias, sendo essencial para investigações em alta resolução energética e seletividade, tornando-se um instrumento fundamental para caracterizar estados eletrônicos de sólidos e moléculas adsorvidas. Um esquema ilustrativo do interno de um analisador HSA é mostrado na Figura 14. O analisador funciona como um selecionador de elétrons; aqueles com a energia escolhida irão até o outro lado, caso contrário serão desviados.

Na Figura 15 é apresentado o esquema experimental do XPS e por fim na figura 16

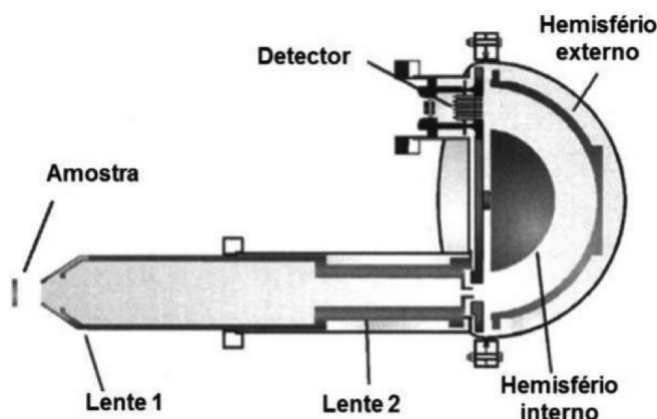


Figura 14 – Representação ilustrativa do HSA [6].

mostra um espectro do meteorito marciano obtido pela técnica de XPS.

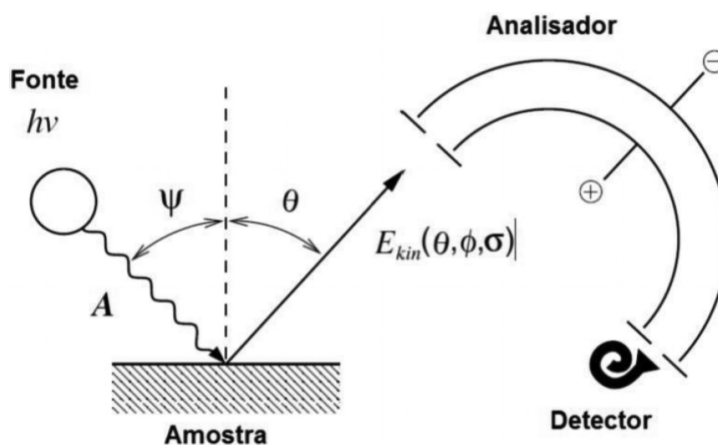


Figura 15 – Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton e o caminho do fotoelétron pelo analisador até ser detectado. O detector de elétrons coleta os elétrons, amplia o sinal e converte em dados [6].

3.2 Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo - ARPES

O ARPES é uma técnica baseada na fotoemissão, como o XPS, mas usando fontes de baixa energia como o emitido pelo $He I\alpha$ com $h\nu = 21,2$ eV. Os elétrons excitados são mais fracamente ligados nos átomos da superfície porque a energia de um fóton ultravioleta é muito menor do que a de um fóton na faixa do raio X. Logo, os níveis de valência e os estados de superfície podem ser estudados, o que é o foco desta pesquisa. Experimentalmente um sistema de lentes coleta fotoelétrons e os envia ao analisador eletrostático esférico. Depois disso,

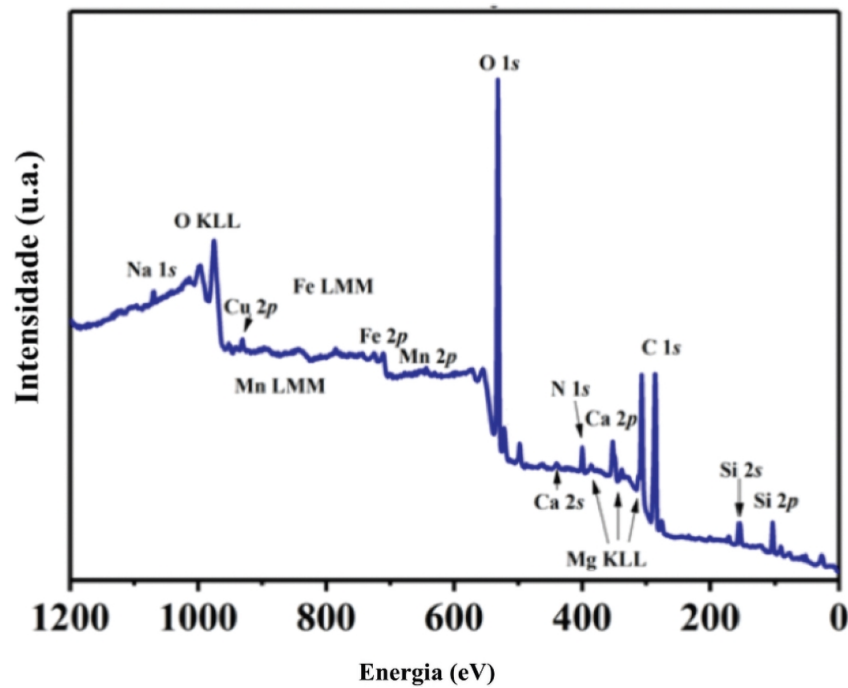


Figura 16 – Espectro XPS do meteorito Zagami [6].

eles chegam ao detector bidimensional, onde são registrados e interpretados. Um esquema da instrumentação usada é mostrado na figura 17.

Ao longo das últimas décadas, a técnica ARPES permitiu o desenvolvimento de espectrômetros de alta resolução em termos de momento e energia. Além disso, a combinação do método com fontes de radiação síncrotron permitiu um mapeamento ainda mais preciso da dispersão de bandas perpendiculares à superfície do substrato. Isso permitiu a análise mais precisa dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi.

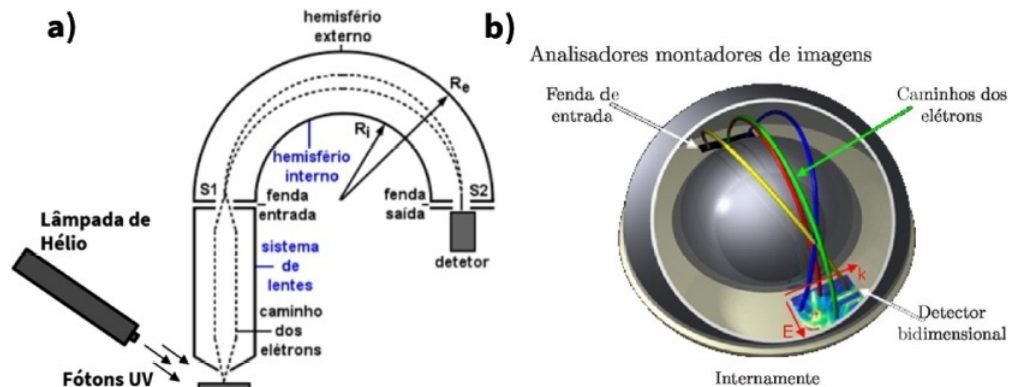


Figura 17 – Esquema de montagem do ARPES [7].

A Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo é uma excelente ferramenta para se obter:

- Informação direta sobre os estados eletrônicos, ou seja, a dispersão $E(\vec{k})$ com alta resolução para os estados próximos ao nível de Fermi da amostra;
- A superfície de Fermi da amostra;
- Uma comparação direta do resultado com a teoria;
- Resultados mesmo sobre amostras pequenas.

De todas as aplicações apresentadas acima, a tentativa de obter a dispersão $E(\vec{k})$ fornece uma busca pela superfície de Fermi dos estados de superfície e o estudo das correlações de muitos corpos [7].

A técnica permite determinar diretamente a dispersão das bandas eletrônicas em função do momento cristalino (k) e da energia. Isso é essencial para entender a estrutura eletrônica de materiais como semicondutores, metais, supercondutores e materiais topológicos. O método revela a energia dos estados eletrônicos ocupados, permitindo identificar o nível de Fermi (E_F) e outros níveis característicos como podemos observar na figura 18, como cones de Dirac e *gaps* de energia. Logo, é possível afirmar que o ARPES é crucial para a visualização de estados de superfície. É possível identificar simetrias específicas dos estados eletrônicos, permitindo compreender a origem das interações de spin e orbitais, estados eletrônicos localizados na superfície do material, muitas vezes diferentes dos estados de volume.

A figura 18 mostra dois diagramas de dispersão de bandas obtidos por ARPES. O eixo vertical representa a energia de ligação (eV), onde o valor 0 eV indica o nível de Fermi (E_f), ou seja, a energia máxima ocupada pelos elétrons em condições normais. Já o eixo horizontal representa o momento paralelo ($k_{||}$), associado à direção de propagação dos elétrons no plano do material. Em 18(a), observa-se a presença de bandas do tipo π e σ , que são características de sistemas como o grafeno ou materiais relacionados. A banda π está associada aos orbitais p_z , enquanto as bandas σ decorrem da interação entre os orbitais sp^2 . O ponto Γ simboliza o centro da zona de Brillouin, enquanto os pontos K e M correspondem a regiões de alta simetria no espaço recíproco do material. A dispersão linear observada próxima ao ponto K em 18(a) indica a presença de um cone de Dirac, típico de materiais como o grafeno.

No diagrama de dispersão de bandas eletrônicas, as bandas π e σ podem ser identificadas com base em suas características de simetria e comportamento nos gráficos de dispersão de energia em função do vetor de onda (k). No grafeno, por exemplo, as bandas σ estão mais afastadas da energia de Fermi e apresentam maior curvatura. Em outros materiais, as bandas

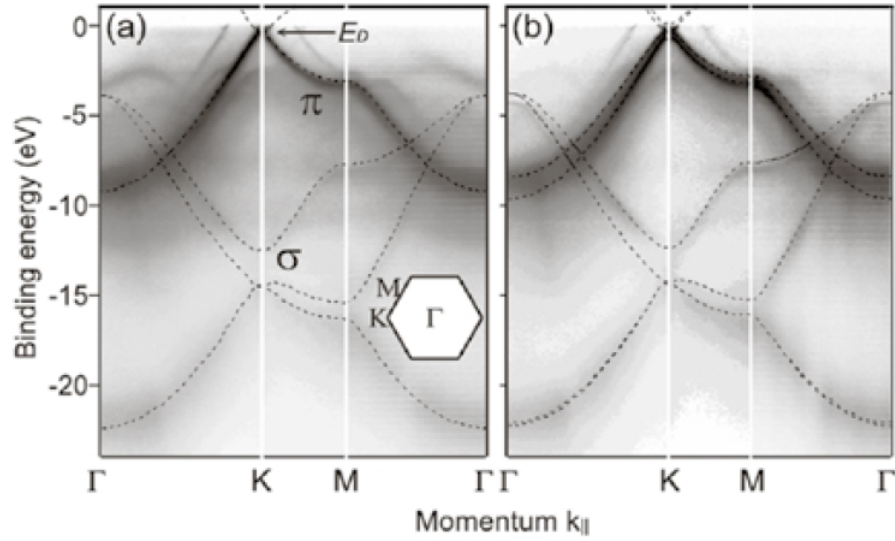


Figura 18 – (a) Estrutura de bandas de uma monocamada. (b) Estrutura de bandas de uma bicamada. Grafeno ao longo das direções de alta simetria $\Gamma - K - M - \Gamma$ como determinado por ARPES para grafeno sobre substrato SiC(0001). As linhas pontilhadas são cálculos DFT de filmes livres, ou seja, não suportados sobre substrato [8].

σ aparecem com maior dispersão e mais afastadas. As bandas π aparecem mais próximas da energia de Fermi e menos dispersivas [45].

O ponto de Dirac (E_D) é identificado como a energia em que as bandas π e π^* se encontram nos pontos K e K', formando o cone de Dirac. Este nível está ligeiramente abaixo do nível de Fermi (E_F), indicando um possível efeito de dopagem no material. A simetria e as curvaturas das bandas nos pontos Γ , K e M são consistentes com a estrutura eletrônica do grafeno ou de materiais bidimensionais similares. Já a banda π^* é associada aos estados anti-ligantes, ou seja, estados de maior energia onde os elétrons não contribuem para a ligação química. Está acima da energia de Fermi, formando a banda de condução e representa estados eletrônicos que podem ser ocupados caso os elétrons ganhem energia por excitação óptica ou térmica.

Ambas figuras mostram a mesma topologia básica das bandas, mas correspondem a diferentes condições experimentais, sendo a 18(a) uma monocamada de *grafeno/SiC(0001)* e a 18(b) uma bicamada de grafeno/SiC(0001). Os resultados obtidos são representativos da análise de sistemas bidimensionais como o grafeno, evidenciando a presença de cones de Dirac e a interação entre diferentes orbitais eletrônicos. Portanto a técnica ARPES se apresenta como uma importante ferramenta para explorar tais propriedades, permitindo o estudo detalhado de fenômenos como dopagem, efeitos de interação e topologias eletrônicas

em materiais avançados [7].

3.2.1 Análise Teórica

Um modelo de aproximação de elétron não interagente é o modelo necessário para uma análise teórica do ARPES. Portanto, a conservação de energia para o fotoelétron é simplesmente $E_k = h\nu - \Phi - E_b$. O cálculo se inicia quando o fotoelétron for liberado no vácuo assim, sua energia será:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (3.6)$$

$$k = \frac{\sqrt{E_k 2m_e}}{\hbar} \quad (3.7)$$

após isolar o vetor de onda k , obtemos a equação 3.7. Já o momento pode ser escrito em componentes paralelas e perpendiculares à superfície.

$$\vec{k} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{\perp} \quad (3.8)$$

Decompondo as componentes, temos que:

$$\vec{k}_{||} = \vec{k}_x + \vec{k}_y \quad (3.9)$$

$$\vec{k}_{\perp} = \vec{k}_z \quad (3.10)$$

Agora, podemos relacionar essas componentes com os ângulos do experimento ARPES. Logo:

$$\vec{k}_{||} = \begin{cases} \vec{k}_x = k \sin \theta \cos \phi \hat{x} \\ \vec{k}_y = k \sin \theta \sin \phi \hat{y} \end{cases} \quad (3.11)$$

$$|k_{||}| = k \sin \theta \quad (3.12)$$

$$\vec{k}_{\perp} = \vec{k}_z = k \cos \theta \hat{z} \quad (3.13)$$

nas equações 3.11, 3.12 e 3.13, os ângulos θ e ϕ estão relacionados à decomposição do vetor de onda $\vec{k}$ em componentes paralelas ao plano da superfície. O θ é o ângulo de incidência e

representa o ângulo entre o vetor de onda total $\vec{k}$ e a normal à superfície. É o ângulo medido a partir do eixo z perpendicular à superfície. O ϕ é o ângulo azimutal e representa a orientação do vetor $\vec{k}_{||}$ no plano da superfície. Esse ângulo é medido no plano xy , definindo a direção da componente paralela do vetor de onda.

Até este ponto, analisamos o comportamento do elétron após sua emissão do material. No entanto, é fundamental compreender as propriedades do elétron dentro do material, uma vez que essa informação é essencial para a interpretação dos resultados experimentais. Porém, a componente paralela do momento no material é conservada na interface entre o material e o vácuo (ignorando potenciais superficiais). Podemos então relacionar a componente do momento do elétron paralela no vácuo com a componente paralela do seu momento no sólido:

$$k_{||,int} = k_{||,ext} \quad (3.14)$$

$$k_{int} \sin(\theta_{int}) = k_{ext} \sin(\theta_{ext}) \quad (3.15)$$

O momento perpendicular não se conserva, pois ocorre quebra de simetria translacional na superfície, tornando difícil a conexão com a componente externa com a interna, logo temos que determinar o $\vec{k}_{\perp}$, fazendo uma aproximação com a componente interna para o potencial interno V_0 .

$$k_{\perp,ext} = k_{z,ext} = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar} \cos(\theta_{ext}) \quad (3.16)$$

$$k_{\perp,int} = k_{z,int} = \frac{\sqrt{2m(E_k + V_0)}}{\hbar} \cos(\theta_{int}) \quad (3.17)$$

É possível obter uma expressão adicional do momento paralelo em termos do ângulo externo, ou do ângulo do experimento, pois as expressões que possuem termos relacionados aos ângulos internos são pouco úteis. O cálculo dependerá de um ajuste de potencial chamado V_0 , e o estado final deverá ser do tipo Bloch.

$$\vec{k}_{ext} = \vec{k}_{||,ext} + \vec{k}_{\perp,ext} \quad (3.18)$$

$$k_{ext}^2 = k_{||,ext}^2 + k_{\perp,ext}^2 \quad (3.19)$$

$$E_f = \frac{\hbar^2(k_{||,ext}^2 + k_{\perp,ext}^2)}{2m} - |E_0| = \Phi + E_k \quad (3.20)$$

considerando aproximadamente livre com dispersão parabólica e ponto mínimo definido por $|E_0|$ quando o elétron está fora do material. Vale dizer que os cálculos de estruturas de bandas poderiam ter usado a energia de forma mais precisa, em vez do estado final de Bloch na aproximação [7].

$$\Phi = V_0 - |E_0| \quad (3.21)$$

$$E_k + \Phi = \frac{\hbar^2(k_{\parallel,int}^2 + k_{\perp,int}^2)}{2m} - |E_0| \quad (3.22)$$

$$E_{cin} + (V_0 - |E_0|) = E_k \text{sen}^2(\theta_{ext}) + \frac{\hbar^2 k_{\perp,int}^2}{2m} - |E_0| \quad (3.23)$$

$$E_k(1 - \text{sen}^2(\theta_{ext})) + V_0 = \frac{\hbar^2 k_{\perp,int}^2}{2m} \quad (3.24)$$

$$E_k \cos^2(\theta_{ext}) + V_0 = \frac{\hbar^2 k_{\perp,int}^2}{2m} \quad (3.25)$$

por fim, isolando o $k_{\perp}$:

$$k_{\perp,int} = \frac{\sqrt{2m(E_k \cos^2(\theta_{ext}) + V_0)}}{\hbar} \quad (3.26)$$

para tentar obter o $k_{\perp}$, é necessário fazer considerações sobre o potencial interno V_0 . No modo experimental para obter o V_0 é preciso medir o espectro para emissão normal, enquanto varia-se a energia do fóton. Dessa forma, obtemos a periodicidade de $E(k_{\perp})$ levando diretamente à V_0 [7].

3.2.2 Arranjo Experimental

Em experimentos de fotoemissão com radiação ultravioleta, são utilizadas duas fontes de luz: luz síncrotron e lâmpadas de descarga de gás. Na lâmpada de descarga de gás, o gás é acionado por um campo elétrico alto (500-1200V). A luz que é emitida chega à câmara de análise por meio de um capilar de quartzo. O pequeno diâmetro interno desse capilar e os estágios de bombeamento diferencial através dele garantem uma baixa pressão (UHV) na câmara de análise. A energia mais utilizada em lâmpadas de espectroscopia de fotoelétrons por ultravioleta (UPS) é em primeiro lugar He I (21.217 eV) e depois He II (40.812 eV).

Outras energias são Ar I (11.623 eV; 11.828 eV), Ne I (16.670 eV; 16.848 eV), Kr I (10.643 eV), Xe I (8.436 eV).

Outro detalhe do arranjo experimental do ARPES é o porta amostras. Geralmente o sistema inclui a amostra montada em uma platina manipuladora com movimentação angular controlada, uma fonte de excitação de elétrons (ou fótons) posicionada verticalmente e um analisador hemisférico de energia, localizado à direita. A geometria relativa entre a direção de incidência da fonte e a direção de detecção do analisador define os ângulos polares (θ) e azimutais (ϕ), essenciais para a análise da distribuição angular dos elétrons emitidos. Esta abordagem angular é baseada no fato de que elétrons emitidos em diferentes ângulos de saída possuem diferentes trajetórias dentro do material, o que implica em diferentes profundidades de origem devido à variação efetiva no livre caminho médio. Assim, ao medir espectros em diferentes ângulos, torna-se possível inferir a concentração e o tipo de elementos presentes em diferentes camadas atômicas, além de informações sobre a rugosidade, orientação cristalina e até a presença de filmes ultrafinos ou contaminações superficiais. Na figura 19 é possível identificar as orientações ϕ (rotação ao redor do eixo z), θ (ângulo polar entre o normal da superfície e a direção do detector) e τ (ângulo entre o vetor normal e a direção de emissão eletrônica) é essencial para uma análise quantitativa e interpretativa correta dos dados.

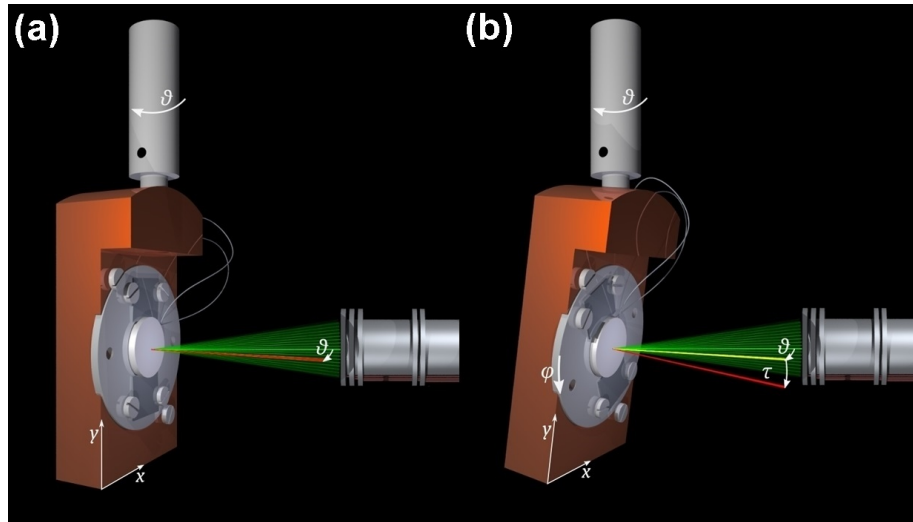


Figura 19 – Geometria de um experimento ARPES. (a) Para $\theta=0^\circ$ e $\tau=0^\circ$, o analisador detecta elétrons emitidos na direção normal à superfície. (b) O analisador detecta elétrons emitidos em ângulos θ e τ distintos em relação à normal da superfície. Imagem retirada de [2].

A figura 19(a), exibe uma configuração clássica de medição, onde o fóton incide perpendicularmente à superfície da amostra, enquanto o analisador coleta os elétrons emitidos em um determinado ângulo polar θ . Este arranjo permite explorar a distribuição angular

da emissão sem alterar a orientação da amostra, o que é útil para sondagens superficiais rápidas com mínima perturbação mecânica. A emissão eletrônica, representada pelos feixes verdes, forma um cone de detecção centrado em torno de um determinado ângulo, e este cone pode ser varrido para registrar espectros em diferentes ângulos — quanto menor o ângulo de emissão em relação à normal da superfície, mais profunda é a região da qual os elétrons podem escapar. Já na figura 19(b), vemos uma situação mais completa onde além do ângulo polar θ , são levados em consideração o ângulo azimutal ϕ (rotação da amostra em torno de seu próprio eixo) e o ângulo τ , que representa a direção de emissão em relação à normal da amostra em coordenadas esféricas. Essa configuração é essencial para análises mais detalhadas de anisotropias estruturais e orientação cristalina da superfície, especialmente em sistemas monoestruturados como monocristais ou filmes epitaxiais. O controle sobre ϕ permite mapear a simetria superficial ao redor do eixo z, útil, por exemplo, na técnica de Difração de Fotoelétrons (XPD). Além disso, essa variação angular é fundamental em análises quantitativas por XPS, uma vez que a intensidade do pico fotoelétrico depende exponencialmente da profundidade de emissão, modulada pelo livre caminho médio e pelo cosseno de θ . Assim, ao variar θ , é possível reconstruir a composição química em função da profundidade com resolução nanométrica. Em ambas as situações, o papel do sistema de manipulação angular é evidenciado: trata-se de um componente de precisão, muitas vezes operado por controle remoto em ultra-alto vácuo, permitindo rotações múltiplas sem perda de alinhamento.

A outra fonte de luz considerada é a radiação síncrotron, cuja energia dos fótons e polarização da luz podem ser controladas de forma ajustável. Essas características conferem uma vantagem significativa para a investigação de propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais. A figura 20, apresentamos a evolução dos espectros em função de $h\nu$ para um cristal de $Be(0001)$, que permite, entre outras coisas, a determinação da dispersão dos estados $E(\vec{k})$.

O analisador hemisférico eletrostático, que é equipado com contagem de elétrons por um ou mais canais, é o analisador de elétrons mais usado. A resolução angular é feita por meio de pequenos detalhes na entrada e na saída do analisador; alternativamente, você pode usar lentes eletrostáticas para realizar essa tarefa. O movimento do analisador pode ser usado para ajustar o ângulo de transferência, mas o posicionamento da amostra usando goniômetros (θ, ϕ) é mais comum. Como mostrado na figura 20 para $Ag(111)$, a dispersão em energia dos estados de volume e de superfície pode ser determinada usando espectros baseados no ângulo de emissão dos elétrons. A resolução teórica para um analisador esférico é aproximadamente

$$\Delta \simeq \frac{E_{pass}}{2R_o} \frac{(\Delta S_1 + \Delta S_2)}{2} \quad (3.27)$$

onde E_{pass} é a energia de passagem, R_o , o raio do analisador, e ΔS_1 e ΔS_2 são os diâmetros

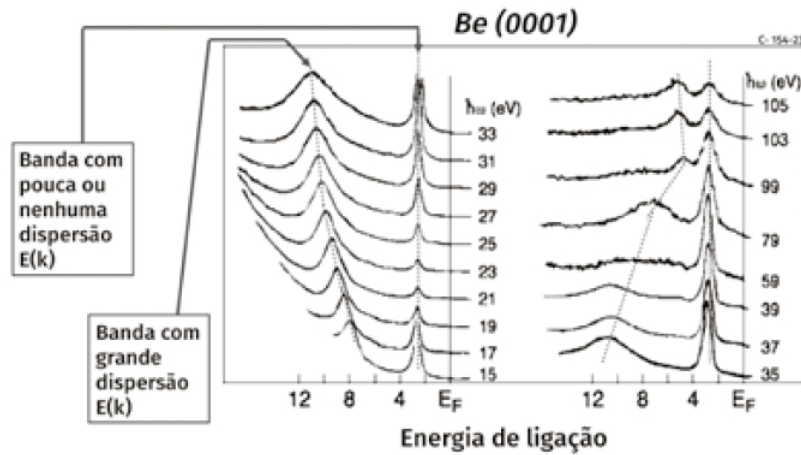


Figura 20 – Espectros de Be(0001) com diferentes energias de fóton utilizando radiação síncrotron [8].

das fendas de entrada e saída, respectivamente.

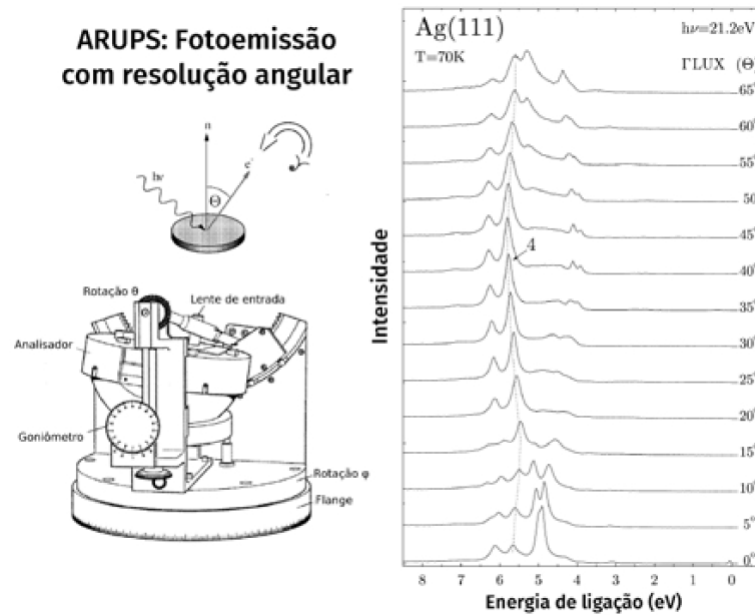


Figura 21 – Espectros ARUPS (Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) de Ag(111), medidos com energia do fóton $h\nu = 21.2$ eV, para ângulo de emissão entre $\theta = 0$ e $\theta = 65$ na direção Γ da zona de Brillouin, revelando a dispersão dos estados da banda de valência [8].

A figura 21, mostra espectros em ARUPS que é uma técnica experimental utilizada para estudar as propriedades eletrônicas de superfícies de materiais. Ela combina a espectroscopia de fotoelétrons com a resolução angular para obter informações detalhadas sobre a estrutura de bandas de um material, ou seja, a maneira como os elétrons se distribuem nos estados de energia

no espaço. Essa técnica é particularmente útil para analisar as superfícies dos materiais, pois permite determinar a distribuição de energia dos elétrons excitados pela radiação ultravioleta (UV), com resolução angular, o que oferece uma visão precisa de como a densidade de estados eletrônicos varia em diferentes direções na superfície do material. A imagem apresenta uma ilustração esquemática da técnica e um conjunto de espectros experimentais obtidos para a superfície Ag(111) a uma temperatura de 70 K. Parte esquerda (Esquema experimental), mostra o princípio da técnica ARUPS, onde um feixe de radiação ultravioleta ($h\nu$) incide sobre a amostra, promovendo a emissão de fotoelétrons. Os elétrons emitidos são coletados por um analisador eletrônico, cujo ângulo de detecção pode ser ajustado, permitindo a análise da dispersão dos estados eletrônicos na superfície do material. O equipamento representado inclui um goniômetro para controle da rotação angular (θ) e um analisador eletrônico que mede a energia cinética dos elétrons emitidos. Parte direita (Espectros ARUPS de Ag(111)), o gráfico apresenta espectros de fotoemissão resolvida em ângulo para uma superfície monocristalina de prata (Ag) com orientação (111). No eixo vertical está a intensidade do sinal detectado, enquanto no eixo horizontal está a energia de ligação dos elétrons (eV). Cada curva corresponde a uma medida realizada em um ângulo específico de emissão (θ), variando de 10° a 68° . Nota-se uma variação na posição e intensidade das linhas espectrais com o ângulo, indicando a dispersão da estrutura de bandas superficiais da prata.

Mais recentemente, os fabricantes de analisadores de elétrons introduziram o uso de MCPs (*Multi-channel plates*) e CCDs (*Charge-coupled devices*) para imageamento 2D dos elétrons. Esse sistema permite simultaneamente a resolução tanto em energia quanto em ângulo, sem a necessidade de giro da amostra, o que acelera em muito as medidas de ARUPS. A utilização de detectores 2D possibilita a visualização quase direta da estrutura de bandas, como, por exemplo, a demonstrada na figura 22 para Bi(110). Na figura 22 os pontos A, B, C, D e E representam estados eletrônicos distintos dentro da estrutura de bandas superficiais do material. O ponto A, são bandas eletrônicas de superfície, possivelmente associadas a estados de *Shockley* ou ressonâncias. O ponto B são estados de superfície localizados dentro da lacuna do *bulk*. Os pontos C, D e E são estados de banda intermediários, podendo estar relacionados à interação da superfície com a estrutura do *bulk*. A presença de contrastes claros no mapa sugere que os pontos destacados correspondem a bandas eletrônicas dispersivas, que podem ser analisadas em função do vetor de onda paralelo $k_{||}$.

As letras $\bar{X}$, $\bar{M}$ e $\bar{\Gamma}$ indicam pontos de alta simetria na zona de Brillouin de uma superfície cristalina. A barra superior (-), indica que esses pontos pertencem à zona de Brillouin da superfície, e não do material tridimensional (*bulk*). O $\bar{\Gamma}$ é o centro da zona de Brillouin da superfície e $\bar{X}$ e $\bar{M}$, são pontos de alta simetria ao longo das bordas da zona de Brillouin. Isso significa que os espectros medidos mostram como as bandas eletrônicas variam

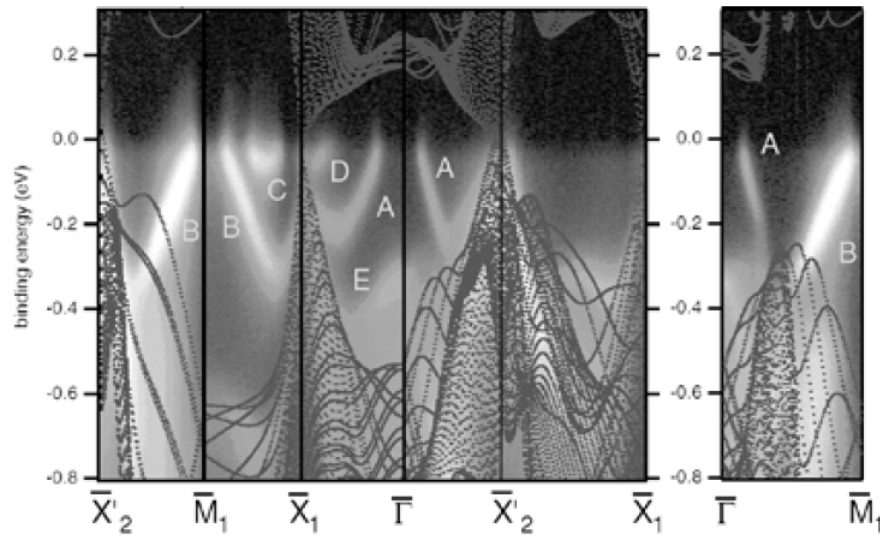


Figura 22 – Imagem de estrutura de bandas eletrônicas na superfície, obtido por ARUPS para a amostra de Bi(110) [8].

ao longo dessas direções cristalográficas na superfície do material.

Neste trabalho, a expressão usada com maior frequência foi a equação [3.11] combinada com a equação [3.7] com a simples finalidade de converter θ em $k_{||}$, pois o experimento fornece a dispersão de Energia em função de θ .

3.3 Difração de Elétons de Baixa Energia - LEED

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. Neste processo, elétrons com energia na faixa de 20 a 1000 eV, incidentes sobre a amostra, penetram apenas cerca de 5 a 10 *angstrom*, 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 [9].

No entanto, existem basicamente duas etapas envolvidas na análise LEED completa, que resulta na determinação quantitativa da estrutura de superfície. A primeira refere-se ao processo experimental e à coleta de dados, enquanto a segunda inclui a realização de cálculos teóricos necessários para comparar os resultados experimentais com os resultados teóricos (que são os resultados de um modelo concebido para a superfície).

3.3.1 Arranjo 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 [9]. No experimento LEED, dentre os elétrons que são retroespalhados serão examinados apenas aqueles com espalhamento elástico, ou seja, aqueles com energia cinética semelhante aos elétrons do feixe incidente. Estes elétrons representam uma fração de 2% a 5% do total de elétrons distribuídos.

Para uma amostra ordenada, os elétrons espalhados elasticamente pelas primeiras camadas do cristal se agrupam em um conjunto de feixes difratados, formando um padrão de difração na tela do equipamento, figura 23.

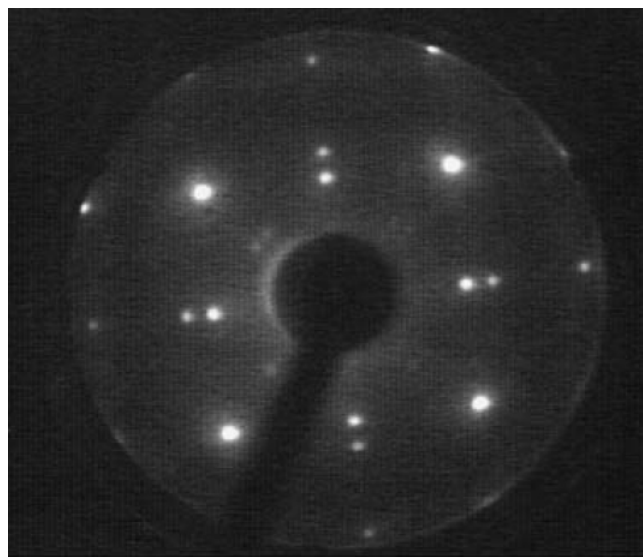


Figura 23 – Padrão LEED para um filme de óxido de estanho crescido sobre Ag(100) após aquecimento a 850 K. A energia cinética do feixe primário é de 142 eV [9].

Os quatro principais componentes do aparelho experimental LEED são um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector e uma câmara de ultra-alto-vácuo. O canhão de elétrons não requer uma sofisticação excessiva. O filamento de tungstênio aquecido produz elétrons, que são acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre a amostra e o canhão. Assim, é possível obter feixes de elétrons com energias que variam entre 0 e 1000 eV. O feixe de elétrons tem um diâmetro de aproximadamente 1 a 3 mm e um desvio energético típico de 0,5 eV e uma divergência angular de aproximadamente $0,5^\circ$. O comprimento de coerência do feixe, que é uma dimensão transversal à área da superfície na qual os elétrons

incidentes chegam principalmente na fase, é de 200 a 500 *angstrom*. Como resultado, o método LEED mostra sensibilidade apenas em áreas de superfície que contêm estruturas periódicas em dimensões relacionadas ao comprimento de coerência.

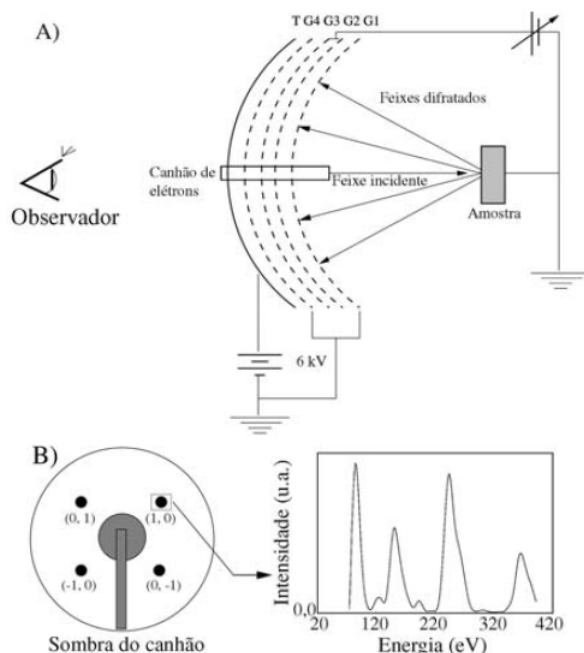


Figura 24 – (a) Arranjo experimental da óptica LEED. (b) Diagrama no qual se encontram representados 4 feixes difratados. Pode-se obter uma curva que indica a intensidade espalhada em função da energia do feixe incidente. Estas curvas são usualmente denominadas de curvas $I(E)$ ou $I(V)$ [9].

A figura 24, apresenta dois diagramas relacionados à técnica LEED, utilizada para a análise da estrutura cristalina de superfícies. Em (a), observa-se o arranjo experimental do sistema óptico do equipamento. Esse sistema consiste em uma fonte de elétrons de baixa energia que incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra. Os elétrons espalhados interagem com os primeiros níveis atômicos da superfície e são detectados por um conjunto de eletrodos e um detector fluorescente, onde o padrão de difração se forma. Esse padrão consiste em pontos brilhantes que refletem a periodicidade da estrutura cristalina superficial, sendo diretamente relacionado à rede recíproca do material. Em (b), é apresentado um diagrama esquemático no qual quatro feixes difratados são representados. Esses feixes correspondem a direções específicas nas quais a interferência construtiva ocorre devido à periodicidade da superfície. A intensidade desses feixes varia com a energia dos elétrons incidentes, permitindo a obtenção das chamadas curvas $I(E)$ ou $I(V)$.

As curvas $I(V)$ representam a intensidade dos picos de difração como função da energia dos elétrons incidentes. A análise dessas curvas fornece informações detalhadas sobre

a estrutura atômica da superfície, incluindo distâncias interplanares e possíveis reconstruções. Assim, a técnica associada à interpretação das curvas $I(V)$, é essencial para a caracterização de superfícies cristalinas e suas modificações estruturais.

A relação entre o padrão de difração e a estrutura cristalina é direta, pois o arranjo dos pontos de difração reflete a periodicidade da superfície do material. Superfícies bem ordenadas exibem padrões de difração nítidos, enquanto desordem, adsorção de contaminantes ou reconstruções podem alterar significativamente o padrão observado. Além disso, a análise dos vetores de rede recíprocos permite inferir a simetria da rede real e identificar reconstruções superficiais que diferem da estrutura do bulk.

O estudo dos padrões são fundamentais em pesquisas de superfícies, pois permite determinar constantes de rede, reconstruções atômicas e interações com adsorventes. Assim, quando combinado com técnicas como ARPES e STM, o LEED se torna uma ferramenta poderosa para compreender propriedades eletrônicas e estruturais de materiais em escala atômica.

3.4 Microscópio de Tunelamento com Varredura - STM

Essencialmente, o STM consiste de uma ponta metálica muito fina que é posicionada bem próxima da superfície em estudo (da ordem de poucos nanômetros ou menos) [46]. A técnica STM (Scanning Tunneling Microscope) ou microscopia de varredura por tunelamento tornou-se, a partir dos anos de 1980, uma poderosa ferramenta de análise e caracterização de estruturas, sobretudo de superfícies [47]. Ao aplicar tensão entre uma ponta e a amostra, o STM pode avaliar a topografia da superfície observando uma corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície da amostra (material condutor elétrico) a uma distância de até 10 Å e estabilizada em até 0,2 Å. Existem dois modos de operação principais na técnica STM. O primeiro é conhecido como "modo de corrente constante", em que a ponta varre sobre a superfície de forma a manter uma corrente constante, mudando a distância entre a ponta e a superfície. O modo "altura constante", permite que a distância entre a ponta e a amostra seja mantida constante e a variação da corrente de tunelamento seja monitorada. A avaliação da estrutura eletrônica da superfície do substrato em questão, bem como questões de transporte e função de trabalho, pode ser realizada com a ajuda desse segundo modo.

3.4.1 Análise Teórica

Uma barreira de potencial é imposta a partir de uma superfície condutora em função de uma distância z . Nessa situação, a barreira potencial será:

$$V(z) = \begin{cases} 0, & \text{se } z < 0 \text{ e } z > L \\ |E_0| + \phi, & \text{se } 0 \leq z \leq L \end{cases} \quad (3.28)$$

onde ϕ é a função trabalho do material condutor. A solução para a equação de Schrodinger $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z)$ com energia E abaixo do topo e na condição onde $0 \leq z \leq L$, é do tipo:

$$\psi(z) = Ae^{-k(E)z} + Be^{k(E)z} \quad (3.29)$$

onde A e B são constantes complexas. Com as condições dadas, têm-se que:

$$k(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_f + \phi - E)} \quad (3.30)$$

onde k é o fator de decaimento e $(E_f + \phi - E)$ é a altura efetiva da barreira. Podemos obter um valor aproximado para o fator de comprimento inverso de decaimento k , tomando $E = E_f$ e $\phi = 4,5 \text{ eV}$, (para um metal típico), conhecendo-se a massa do elétron m e a constante de Planck $\hbar$. Nesse caso, obtemos:

$$k(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\phi} \approx 0,11 \text{ nm}^{-1} = 1,11 \text{ \AA}^{-1} \quad (3.31)$$

A corrente de tunelamento pode ser expressa pela superposição das funções de onda da ponta do STM e da amostra, ponderadas por suas respectivas densidades de estado será:

$$I(\vec{r}, V) \sim \int_0^V \varrho_p(\vec{r}, E) \varrho_a(\vec{r}, E - eV) e^{-2k(E)a} dE \quad (3.32)$$

As características qualitativas estão de acordo com os resultados mais complexos para cálculos tridimensionais, apesar das simplificações. A dependência exponencial da corrente está claramente correlacionada com a distância entre a ponta e a amostra. Isso é teoricamente esperado, e a corrente é proporcional ao potencial aplicado e à densidade de estados. Com base nessas condições, uma corrente será dada por:

$$I(r, V) = CeV e^{-\frac{2r}{\hbar} \sqrt{2m\phi}} \quad (3.33)$$

onde C é uma constante, V é o potencial aplicado e e e m são respectivamente a carga e a massa do elétron, o que contribui para a equação experimental:

$$I(d) \propto e^{-kd} \quad (3.34)$$

No resultado teórico previsto em 3.31 demonstramos alta sensibilidade a interferências a perturbações externas, como átomos no ambiente ou pequenas oscilações na ponta. Para que o STM funcione corretamente, um sistema de isolamento de vibrações e medidas tomadas em ambientes de alto vácuo são necessários.

Um conjunto de características que podem ocorrer durante o processo de tunelamento, como tunelamento ressonante, tunelamento inelástico, efeito Zener (que ocorre quando o campo elétrico gerado pela aplicação de tensão inversa é suficiente para quebrar ligações covalentes e multiplicar rapidamente os portadores de carga) ou a emissão de campo interno (que pode ocorrer em junções) mostra a complexidade do STM. A obtenção de uma expressão da corrente em um STM que seja "correta" é desafiada por todos esses fatores. Para partículas simples, os métodos semiclássicos de tratamento são mais comuns na primeira aproximação. No entanto, há outros processos que não são necessariamente unidimensionais devido aos efeitos de vários corpos e métodos baseados na teoria da perturbação para processos de não-equilíbrio, alguns dos quais não obtêm soluções analíticas [48] [43]. A solução é encontrada em todas as aproximações e a corrente diminui exponencialmente com a distância [49] [50].

3.4.2 Arranjo Experimental

Quando a amostra e a ponta de prova estão próximas, existe uma região muito estreita de espaço vazio entre eles. Em ambos os lados, os elétrons estão presentes até os níveis de Fermi, como mostra a figura 25. Nesse caso, eles devem superar a barreira da energia do vácuo para atravessar [46]. Porém, se a distância entre a amostra e a ponta é pequena o suficiente, elétrons podem tunelar através da barreira de vácuo [51] [48]. Quando uma tensão (V) é aplicada entre a amostra e a ponta, o efeito de tunelamento quântico resulta em uma corrente eletrônica (p.ex. da ponta para a amostra), devido a um desnível energético eV entre as energias de Fermi de ambos os metais, como mostrado na figura 25. Essa é a corrente de tunelamento. Esse comportamento é fundamental para a técnica de microscopia de tunelamento, onde a corrente de tunelamento é usada para mapear superfícies com grande resolução. A resolução espacial pode alcançar a escala atômica, permitindo a observação de estruturas e defeitos de materiais com altíssima precisão. A sensibilidade da técnica também pode ser aumentada com a modulação da tensão aplicada, oferecendo uma forma de estudar as propriedades

eletrônicas locais dos materiais. O método também pode ser empregado para manipular átomos e moléculas individuais, abrindo possibilidades para a construção de dispositivos em escala nanométrica. Em resumo, o tunelamento no STM é um fenômeno fundamental para a microscopia de alta resolução e para a exploração de fenômenos quânticos em superfícies materiais. O detalhamento atômico-estrutural das superfícies é um dos principais objetivos do desenvolvimento do STM. Ao longo dos anos, o STM foi atualizado e melhorado, e suas técnicas agora abrangem além da física e da química. Sua aplicação se tornou mais ampla e agora pode ser usada na pesquisa de sistemas biológicos como o DNA. Para revelar a topografia e a estrutura da superfície, este estudo utilizará a técnica de STM para analisar o substrato e o grafeno depositado sobre ele.

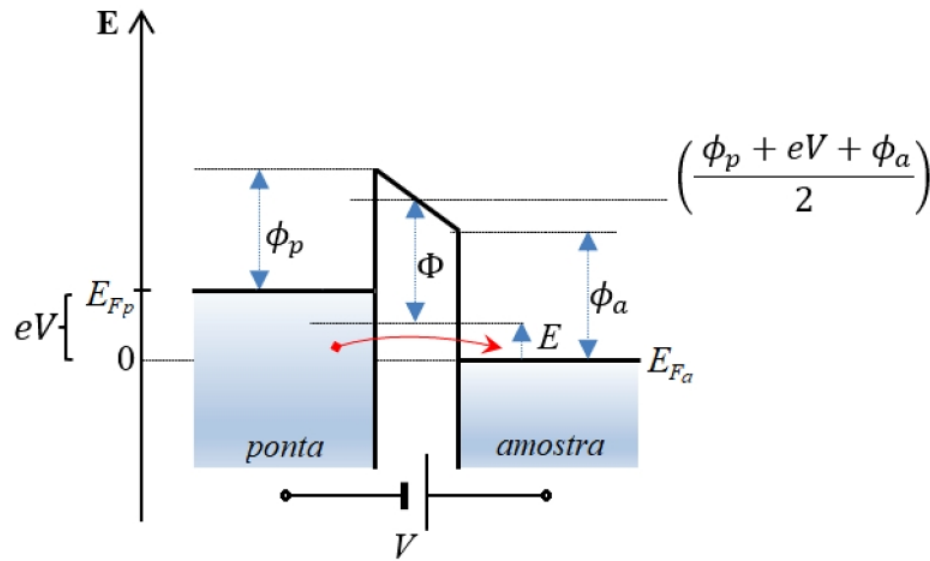


Figura 25 – Esquema gráfico dos níveis de energia da amostra e da ponta em função da distância [3].

A instrumentação do Microscópio de Tunelamento de Varredura (STM) é composta por diversos componentes altamente precisos e sensíveis. A principal parte é a ponta de metal extremamente afiada, que é movida sobre a superfície da amostra com precisão atômica, controlada por motores piezoelétricos. A ponta e a amostra são mantidas a uma distância muito pequena, onde o tunelamento eletrônico pode ocorrer. Uma tensão é aplicada entre a ponta e a amostra, gerando uma corrente de tunelamento que é medida para mapear as características da superfície. Sensores de corrente altamente sensíveis detectam essa corrente, que é relacionada à distância entre a ponta e a amostra, como mostrado em detalhes na figura 26.

A varredura é feita com o movimento controlado da sonda em direções x, y e z. Para

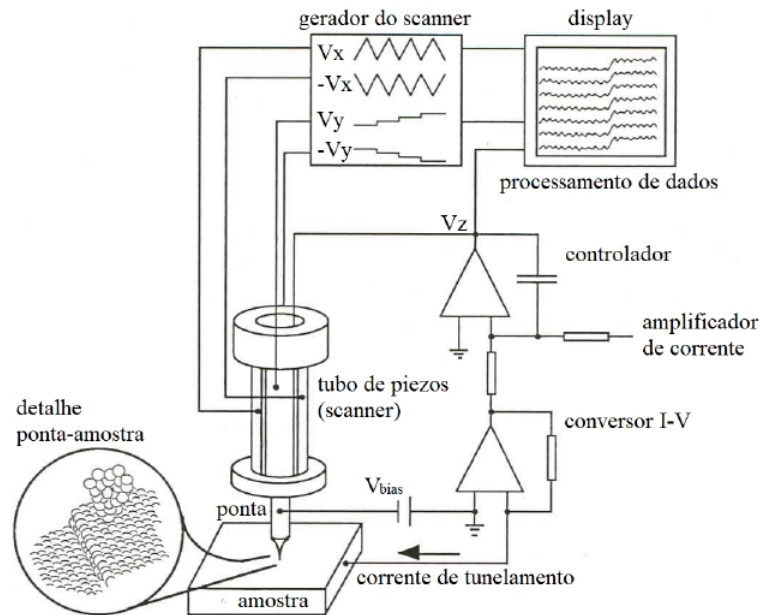


Figura 26 – Esquema simplificado da técnica STM desde a geração da corrente de tunelamento até o processamento dos dados [3].

isso, utiliza-se normalmente um sistema de piezoelectricidade (cristais piezoelétricos), que permite movimentos extremamente precisos. Os piezocristais ou Piezomotores são utilizados para mover a sonda com alta resolução. Movimentos nanométricos podem ser alcançados devido à natureza dos materiais piezoelétricos, que expandem ou contraem sob a aplicação de uma voltagem elétrica. Os movimentos são ao longo de x (horizontal), y (horizontal) e z (vertical, de aproximação ou afastamento) [50].

O sistema de controle é responsável por ajustar continuamente a posição da ponta em relação à amostra para garantir que a corrente de tunelamento seja mantida em um valor constante, independentemente das irregularidades da superfície. Esse controle é vital para evitar o contato físico direto da ponta com a amostra. Esse método de medida é um dos mais comuns, onde a corrente de tunelamento é mantida constante e o sistema ajusta a altura da sonda. Já alguns STMs usam a variação da força entre a sonda e a superfície para ajustar a distância.

A corrente de tunelamento gerada pela interação entre a ponta e a superfície é extremamente fraca na faixa de picoamperes. Para fazer essa corrente mensurável e utilizável, um amplificador de corrente muito sensível é utilizado. A corrente amplificada é então convertida em sinais digitais que podem ser analisados pelo computador, permitindo a reconstrução da imagem da superfície. O STM é operado em uma câmara de UHV para

evitar a contaminação da superfície da amostra ou a presença de gases que possam alterar a condutividade da superfície [47].

O *software* para tratamento de imagens permite a análise dos dados, como a reconstrução tridimensional da superfície e a medição das distâncias entre os átomos. O sistema computacional gera imagens topo-gráficas ou mapas de corrente que revelam detalhes sobre a estrutura da superfície na escala atômica. Além disso, permite analisar características da superfície, como a densidade de estados eletrônicos, defeitos, impurezas, e outras propriedades microscópicas.

4 Crescimento de grafeno em Metais

O grafeno tem despertado grande interesse na comunidade científica devido às suas propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas únicas [52, 53]. Dentre os diversos métodos de síntese do grafeno, o crescimento sobre substratos metálicos por deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) se destaca pela capacidade de produzir camadas com grande área e alta qualidade cristalina [54]. Neste capítulo, discutiremos os principais aspectos relacionados ao crescimento de grafeno em metais, abordando mecanismos de nucleação, interação com o substrato e influência dos parâmetros de crescimento.

O crescimento de grafeno em metais ocorre, geralmente, por dois mecanismos principais: crescimento epitaxial e crescimento segregado. O crescimento epitaxial ocorre quando os átomos de carbono adsorvidos na superfície do metal reagem para formar uma camada de grafeno diretamente sobre o substrato. Esse tipo de crescimento é favorecido por metais de transição como Cu e Ni [55]. Por outro lado, o crescimento segregado ocorre quando o carbono se dissolve no metal durante a etapa de aquecimento e posteriormente aparecem na superfície durante o resfriamento. Esse mecanismo é observado principalmente em metais com alta solubilidade de carbono, como o Ni e o Co [56]. A figura 27 mostra o sistema de grafeno crescido sobre substratos metálicos.

Ti carbide	V	Cr	Mn	Fe	Co ^s d=2.1 ^e c=0 π =?	Ni ^s d=2.1 ⁿ c=0 π = 2 eV ^o	Cu ^M d=3 (3.3) ^t c=? π = intact ^u
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru ^s d=2.1-3.6 ^{b,c} c=1.5 ^b (0.82) ^c π = 2.6 eV ^d	Rh ^s d=2.2-3.8 ^f c=1.6 ^g π =?	Pd ^M d=2.5 ^p c=? π =?	Ag d=3.3 ^v c=? π = intact ^w
Hf carbide	Ta carbide	W carbide	Re ^s d=2.1-3.8 ^a c=1.6 ^a π =?	Os	Ir ^{S/M} d=3.4-4 ^{h,k} c=0.3 ^l π =intact ^m	Pt ^M d=3.3 ^{q,r} c=? π = intact ^s	Au ^M d=3.3 ^x c=? π = intact ^y

Figura 27 – Metais utilizados como substrato para o crescimento epitaxial de grafeno [10]. Para mais detalhes, veja o texto abaixo.

O grafeno pode ser sintetizado sobre metais de transição por meio do processo de deposição química na fase de vapor (CVD). Os metais empregados como substratos geralmente apresentam estrutura cristalina HCP (hexagonal compacta) ou FCC (cúbica de face centrada) com orientação na direção (111), pois essa configuração confere uma simetria hexagonal

à camada atômica superficial. A Figura 27 ilustra um resumo dos metais utilizados como substrato. Na figura, os metais destacados em azul apresentam forte afinidade química com os átomos de carbono, resultando na formação de carbetos, o que inviabiliza o crescimento direto do grafeno sobre a superfície metálica. Entretanto, em alguns casos, o grafeno pode ser depositado sobre a camada de carbetos formada, como ocorre na síntese sobre WC(0001). Os metais indicados em vermelho possuem uma interação mais intensa com o grafeno, enquanto aqueles marcados em amarelo apresentam uma interação mais fraca. Além disso, os dados experimentais obtidos por diversas técnicas permitem avaliar parâmetros estruturais importantes, como a distância entre o grafeno e o substrato (d), a presença de ondulações na estrutura (c), as alterações na banda π do grafeno devido à interação com o substrato e a orientação do grafeno em relação ao metal. Neste último caso, a tabela exhibe se o grafeno cresce com uma única orientação cristalográfica em relação ao substrato ou se apresenta múltiplas orientações, indicadas, respectivamente, pelas letras S e M no canto superior direito de cada elemento da tabela.

A escolha do substrato é um fator determinante na qualidade do grafeno sintetizado. O Cu é amplamente utilizado devido à sua baixa solubilidade de carbono, permitindo a formação de monocamadas de grafeno por um mecanismo de crescimento autocontido [55]. Já o Ni, devido à sua maior solubilidade de carbono, tende a produzir camadas de grafeno com espessura variável, o que pode ser desfavorável para certas aplicações eletrônicas [54]. Outros metais, como Ru, Ir e Co, também são utilizados para o crescimento de grafeno e apresentam interações variadas com a camada de carbono, afetando a estrutura eletrônica do material [57]. O Ru e o Ir, por exemplo, promovem um forte acoplamento entre o grafeno e o substrato, o que pode modificar significativamente suas propriedades eletrônicas [58]. A qualidade e a morfologia do grafeno crescido sobre metais dependem fortemente dos parâmetros de crescimento, como temperatura, pressão dos gases precursores e taxa de resfriamento. Temperaturas elevadas favorecem a formação de domínios maiores e reduzem a densidade de defeitos estruturais [55]. Geralmente, temperaturas entre 900°C e 1100°C são utilizadas para crescimento via CVD e a pressão parcial do metano (CH_4) ou outros precursores de carbono regula a taxa de crescimento da camada de grafeno. Pressões muito altas podem resultar na formação de multicamadas indesejadas [54]. A taxa de resfriamento em metais como Ni, é um fator crítico, pois controla a quantidade de carbono que aparecem na superfície. Um resfriamento lento pode levar à formação de camadas múltiplas [53, 56].

A escolha do substrato metálico, os parâmetros de crescimento e o processo de transferência são fatores essenciais que influenciam as propriedades finais do material. Com a otimização dessas condições, é possível avançar na integração do grafeno em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

4.1 Grafeno

Nas últimas décadas, a comunidade científica tem demonstrado um crescente interesse pelo estudo do grafeno. Esse entusiasmo se deve às notáveis propriedades deste material, bem como ao seu potencial para aplicações em diversas áreas, incluindo dispositivos eletrônicos e espintrônicos, além de membranas para células a combustível, entre outras. Embora existam inúmeros estudos sobre o grafeno, uma compreensão mais aprofundada de suas características estruturais e da relação entre sua estrutura e propriedades ainda é necessária. Tal entendimento não apenas contribuirá para avanços na ciência fundamental, mas também permitirá o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. O grafeno, tem sido objeto de extensos estudos desde sua primeira obtenção experimental em 2004 [52]. Com uma estrutura de rede hexagonal, esse material exibe propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas excepcionais, sendo considerado um dos materiais mais promissores para aplicações tecnológicas. A sua descrição no contexto da física do estado sólido permite compreender fenômenos quânticos emergentes e sua interação com substratos e dopantes.

O grafeno é um material composto por átomos de carbono organizados em uma estrutura de hibridização sp^2 . Esse tipo de hibridização ocorre devido à combinação do orbital s com dois orbitais p (p_x e p_y), resultando em uma disposição espacial com ângulos de 120° entre os orbitais. O grafite, conhecido desde o século XVI, é o exemplo mais notório dos materiais baseados em carbono com hibridização sp^2 . Com o avanço das técnicas de síntese e caracterização, tornou-se possível a descoberta e o estudo de novos alótropos do carbono, como os fulerenos (estruturas zero-dimensionais, 0D) e os nanotubos de carbono (estruturas unidimensionais, 1D). O grafeno, por sua vez, corresponde à forma bidimensional (2D) do carbono sp^2 , onde os átomos estão organizados em uma rede cristalina do tipo *honeycomb* (favo de mel). Além de ser um material fundamental para a compreensão de outras estruturas baseadas no carbono, o grafeno pode ser visualizado como um bloco construtivo de diferentes alótropos¹. O fulereno, por exemplo, pode ser interpretado como uma folha de grafeno dobrada para formar uma esfera fechada. Os nanotubos de carbono, por sua vez, podem ser entendidos como folhas de grafeno enroladas em formato cilíndrico. Já o grafite tridimensional é composto por múltiplas camadas empilhadas de grafeno, interagindo por forças de van der Waals, como mostra a figura 28.

A figura 28 representa a relação estrutural entre o grafeno e diferentes formas alótropicas de carbono, incluindo fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. Na parte superior, observa-se uma folha bidimensional de grafeno, que consiste em uma rede cristalina de carbono com estrutura hexagonal (*honeycomb*). A partir dessa estrutura fundamental, diferentes

¹ Fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar duas ou mais substâncias simples diferentes.

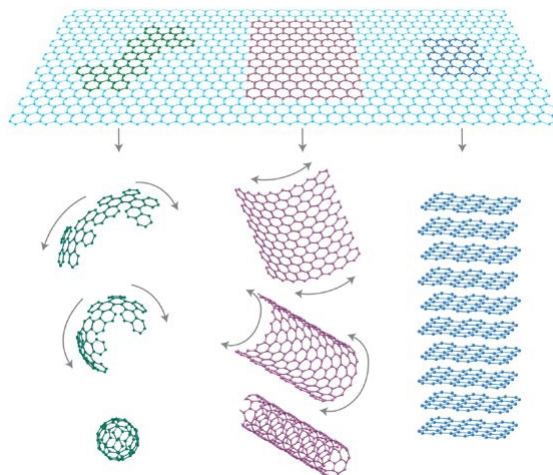


Figura 28 – Grafeno como base para os materiais com outras dimensionalidades [10].

transformações podem ocorrer, como o fulerenos (esquerda), onde a curvatura do grafeno pode resultar na formação de estruturas fechadas, como os fulerenos (C_{60} e outras variantes), que possuem formato esférico ou elipsoidal. Essas estruturas são formadas pela inserção de pentágonos na rede hexagonal. Os nanotubos de carbono (centro), dependendo da direção de enrolamento do grafeno, ele pode formar nanotubos de carbono, que são cilindros ocos com propriedades eletrônicas e mecânicas únicas. O diâmetro e a quiralidade do nanotubo influenciam suas características condutoras. Já o grafite (direita), quando múltiplas camadas de grafeno se empilham por interações de van der Waals, forma-se o grafite, um material tridimensional amplamente utilizado em diversas aplicações, como lubrificantes e eletrodos. Com isso, é possível afirmar que o grafeno ilustra uma versatilidade estrutural e uma importância fundamental para diversas nanoestruturas de carbono com propriedades distintas e aplicações tecnológicas variadas.

O grafeno possui uma estrutura cristalina em forma de favo de mel, que é resultado da hibridização sp^2 dos átomos de carbono. A peculiaridade dessa rede está no fato de que os sítios vizinhos não são equivalentes, o que a impede de ser classificada como uma rede de Bravais. No entanto, essa rede pode ser visualizada como a superposição de duas redes triangulares ou, alternativamente, como uma rede triangular com dois átomos na base. A Figura 29 ilustra essa rede em forma de favo de mel, representando-a como a sobreposição de duas redes triangulares (denotadas como A e B). As redes triangulares são geradas pelos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, e o módulo desses vetores depende da distância entre os átomos de carbono vizinhos, que no caso do grafeno é de $1,42 \text{ \AA}$. Dessa forma, os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são expressos de acordo com essa distância característica, assim temos:

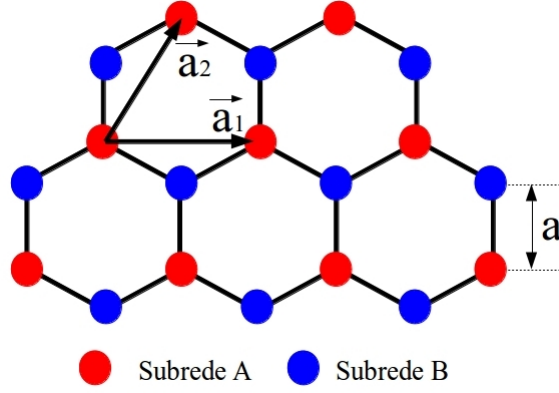


Figura 29 – Rede favo de mel como sobreposição de duas redes triangulares, A e B (Vermelho e Azul). Os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores base de expansão da rede triangular A e a representa a distância carbono-carbono [10].

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3}a\hat{e}_x \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2} (\hat{e}_x + \sqrt{3}\hat{e}_y) \quad (4.1)$$

A partir dos vetores de base $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, pode-se calcular os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ que definem a rede recíproca. Assim, temos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(\hat{e}_x - \frac{\hat{e}_y}{\sqrt{3}} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3a} \hat{e}_y \quad (4.2)$$

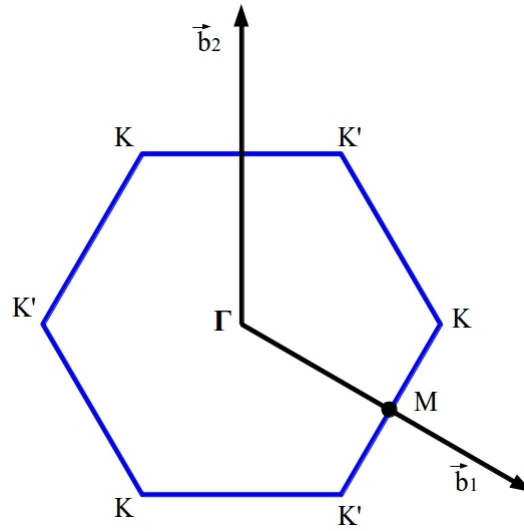


Figura 30 – Vetores primitivos da rede recíproca e a primeira zona de Brillouin (delimitada em azul) [10].

A Figura 30 apresenta os vetores da rede recíproca definida a partir da rede de Bravais triangular mostrada na figura 29. A região delimitada em azul é conhecida como primeira zona de Brillouin, com centro no ponto Γ , pontos K e K' nos vértices e o ponto cristalográfico M no centro da borda da zona de Brillouin. Os pontos K e K' também são chamados de Pontos de Dirac e possuem as seguintes posições:

$$K = \left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad \text{e} \quad K' = \left(-\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad (4.3)$$

Para descrever a estrutura eletrônica do grafeno, é comumente utilizado o modelo de ligação forte [59], no qual apenas as interações entre primeiros vizinhos são consideradas. O hamiltoniano do modelo *tight-binding* pode ser escrito como:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i) \quad (4.4)$$

onde t é a energia de salto entre sítios vizinhos (2.7 eV), e $a_i^\dagger$ e b_j são operadores de criação e aniquilação nos sítios das sub-redes A e B, respectivamente. A solução dessa equação leva a uma estrutura de bandas característica, com cones de Dirac nos pontos K e K', onde a energia se anula.

Nos pontos de Dirac, a estrutura de bandas do grafeno se assemelha a uma dispersão linear:

$$E(k) = \pm v_F |k| \quad (4.5)$$

onde $v_F = 10^6$ m/s é a velocidade de Fermi, análoga à velocidade da luz em sistemas relativísticos. Esse comportamento leva a um regime de dinâmica quântica descrito pela equação de Dirac para férmions sem massa:

$$H_D = v_F \sigma \cdot p \quad (4.6)$$

onde σ são as matrizes de Pauli e p é o vetor momento relativo ao ponto de Dirac, que atuam como um grau de liberdade de pseudoespín associado à estrutura da sub-rede do grafeno. A Figura 31 apresenta a estrutura de banda do grafeno, considerando a assimetria entre as bandas. A estrutura de banda próximo ao ponto de Dirac (pontos K e K' na zona de Brillouin) aparece em destaque, mostrando os chamados Cones de Dirac.

A figura 31 apresenta a estrutura de bandas eletrônicas do grafeno obtida pelo modelo *tight-binding*. O gráfico tridimensional exibe a relação de dispersão E_k em função dos vetores de onda k_x e k_y , mostrando as bandas de condução e valência do material. A característica

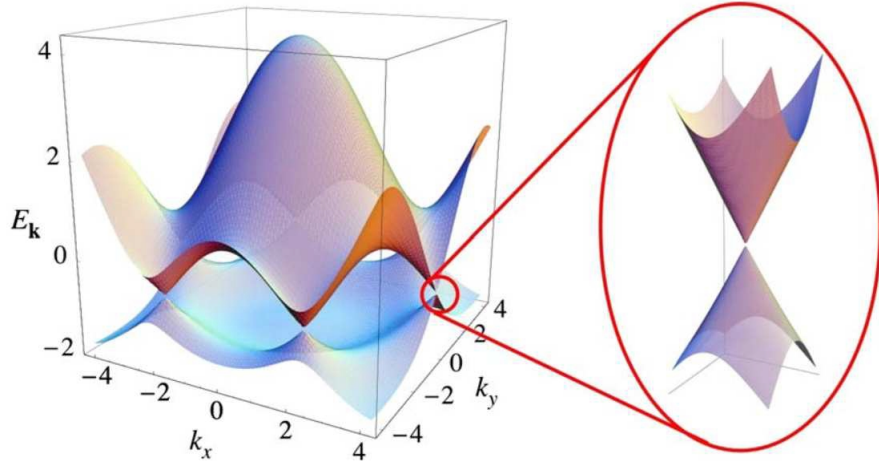


Figura 31 – Estrutura da banda π do grafeno e Cone de Dirac no ponto K em destaque [10].

mais marcante da estrutura eletrônica do grafeno é a presença dos cones de Dirac, evidenciada pelo *zoom* na região dos pontos K e K'. Nesses pontos, a dispersão energética é linear, semelhante à equação da relatividade restrita para férmions sem massa (equação 4.5). Essa propriedade é responsável pelo comportamento eletrônico peculiar do grafeno, no qual os elétrons e buracos se comportam como partículas relativísticas, resultando em fenômenos como efeito Hall quântico anômalo e alta mobilidade eletrônica. Na figura 31 destaca visualmente a transição da estrutura de bandas convencional para a aproximação linear nos pontos de Dirac, reforçando a importância desses pontos na física do grafeno.

Embora o grafeno ideal seja um material sem *gap*, diferentes mecanismos podem induzir uma abertura de *gap* na sua estrutura eletrônica. Entre eles, destacam-se as interações de segunda ordem, onde efeitos de *hopping*² para segundos vizinhos podem levar a um pequeno desvio na posição do ponto de Dirac. O acoplamento spin-órbita, embora fraco no grafeno puro, pode ser aumentado por interação com substratos ou dopagem e por fim o rompimento de simetria entre as sub-redes, quando ocorre uma introdução de um potencial externo diferente para os átomos das sub-redes A e B podendo abrir um *gap*, como ocorre no grafeno sobre SiC [10].

A estrutura eletrônica do grafeno é notável por suas propriedades únicas, incluindo a presença de férmions de Dirac sem massa e dispersão linear nos pontos de Dirac. Essa característica resulta em um comportamento eletrônico distinto, com alta mobilidade de carga e efeitos quânticos relativísticos emergentes. O estudo da estrutura eletrônica do grafeno continua a ser um campo ativo de pesquisa, com implicações para eletrônica, optoeletrônica e dispositivos quânticos. A análise das propriedades do grafeno no contexto da física do estado

² É a probabilidade de transição entre sítios da rede, através do fenômeno de tunelamento.

sólido demonstra a riqueza de fenômenos emergentes nesse material, desde a sua descrição em termos de fermions de Dirac até suas aplicações tecnológicas. A interação com substratos e a dopagem são ferramentas fundamentais para modificar suas propriedades e viabilizar seu uso em dispositivos avançados.

4.2 Crescimento de grafeno em Metais (Ir, Ni, Pd, Ru, Cu, Co, Fe)

O crescimento de grafeno sobre metais de transição tem sido amplamente estudado devido ao seu impacto na qualidade estrutural e eletrônica do material obtido. Diferentes metais afetam a interação átomo-a-átomo e a morfologia do grafeno, influenciando suas propriedades físicas. Entre os metais mais investigados estão irídio (Ir), níquel (Ni), paládio (Pd), rútenio (Ru), cobre (Cu), cobalto (Co) e ferro (Fe), cada um apresentando características específicas quanto à interação com o grafeno [60]. A formação de grafeno sobre metais ocorre por processos como deposição química de vapor (CVD) e segregação superficial de carbono dissolvido no metal. O mecanismo de crescimento pode ser classificado em dois regimes principais, o primeiro a interação fraca, onde, o grafeno preserva sua estrutura eletrônica com cones de Dirac intactos, comumente observado em metais como Cu e Ir e a segunda é a interação forte, que é quando a estrutura eletrônica do grafeno é significativamente alterada, com abertura de gap e deslocamento dos cones de Dirac, como ocorre em Ni, Co e Fe [61,62].

O Ir ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° forma uma rede coincidente com o grafeno, resultando em um padrão de moiré bem definido. A interação fraca entre grafeno e Ir leva à preservação da estrutura de bandas do material. É um substrato ideal para crescimento epitaxial de grafeno devido à sua fraca interação com a rede de carbono. Os cones de Dirac são preservados, indicando uma interação predominantemente física.

O Ni apresenta forte interação com o grafeno, induzindo um deslocamento na estrutura eletrônica devido a hibridização dos orbitais do Ni com os orbitais do grafeno. O crescimento ocorre por segregação térmica ou CVD. Em contraste com o Ir, o grafeno sobre Ni(111) apresenta uma interação forte devido à coincidência quase perfeita das constantes de rede. O grafeno forma uma liga química com a superfície de Ni, levando ao deslocamento da posição dos cones de Dirac e ao aparecimento de um gap eletrônico [62].

No Pd, o grafeno forma uma interface fortemente acoplada, levando a uma modificação na sua estrutura eletrônica. A nucleação do grafeno sobre Pd é favorecida por sua capacidade de dissociar hidrocarbonetos. O grafeno sobre Pd exibe interação moderada, levando a um pequeno *doping*³ eletrônico e alterações na estrutura de bandas. Estudos experimentais

³ É o processo de incorporação de materiais adicionais em um material alvo para modificar suas propriedades,

indicam que a adesão do grafeno ao Pd pode modificar suas propriedades catalíticas [63].

O grafeno cresce epitaxialmente sobre Ru formando uma superestrutura moiré devido à diferença de parâmetros de rede entre os materiais. O Ru promove uma interação moderada, levando a pequenas distorções na rede do grafeno. O Ru(0001) é um substrato interessante devido à sua capacidade de formar grafeno em regiões ordenadas e desordenadas. A interação forte com Ru resulta em uma modulação significativa da estrutura eletrônica do grafeno, com um *gap* de energia e hibridização dos estados π [61].

O crescimento de grafeno em Cu ocorre via CVD, onde o metal atua como catalisador para a decomposição de hidrocarbonetos, limitando a nucleação a uma monocamada [55]. O fraco acoplamento Cu-grafeno resulta em baixa dopagem e preservação das propriedades eletrônicas. O Cu(111) é um dos substratos mais utilizados para crescimento de grafeno por CVD devido à sua interação fraca com o grafeno. A orientação preferencial do grafeno sobre Cu(111) preserva sua estrutura eletrônica, mantendo os cones de Dirac intactos e permitindo crescimento de grandes monocamadas [54].

O Co apresenta uma forte interação com o grafeno, levando a uma perda parcial de sua estrutura de bandas. O crescimento ocorre por segregação térmica ou CVD. O Co(0001) interage fortemente com o grafeno, resultando em hibridização dos estados eletrônicos. Essa interação modifica significativamente as propriedades eletrônicas do grafeno, tornando-o um material interessante para aplicações em espintrônica [62].

O ferro exibe uma interação forte com o grafeno, induzindo modificações significativas na estrutura eletrônica do material. A formação de grafeno sobre Fe está relacionada à alta solubilidade do carbono no metal. O crescimento de grafeno sobre Fe apresenta desafios devido à alta reatividade do ferro com o carbono. Entretanto, estudos mostram que substratos de Fe podem induzir magnetização no grafeno, abrindo possibilidades para aplicações em dispositivos magnéticos [62].

A interação entre grafeno e metal pode modificar suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Para aplicações eletrônicas, metais de interação fraca, como Cu e Ir, são preferíveis, pois preservam a dispersão linear do grafeno. Em aplicações magnetorresistivas, metais como Ni, Co e Fe são mais adequados devido à sua capacidade de modificar a estrutura de bandas do grafeno.

Podemos afirmar, que o crescimento de grafeno sobre superfícies metálicas é um método eficiente para a obtenção de filmes de alta qualidade, com propriedades controláveis. A interação grafeno-metal influencia significativamente as propriedades eletrônicas do material, sendo um fator crucial na escolha do substrato para aplicações tecnológicas. O crescimento de

com o objetivo de aplicações específicas.

grafeno sobre metais de transição é um campo de pesquisa ativo, com impactos significativos na eletrônica, catálise e espintrônica. Cada metal apresenta um comportamento distinto, afetando a estrutura eletrônica e estrutural do grafeno. A compreensão dessas interações permite o desenvolvimento de dispositivos avançados baseados em grafeno.

4.3 O Sistema grafeno/Rh(111)

A descoberta das intrigantes características do grafeno abriu caminho para pesquisas teóricas e experimentais sobre suas características eletrônicas e estruturais. Na maioria desses casos, a camada de grafeno está em contato com um substrato, que pode ser metálico, semicondutor ou isolante. Embora o grafeno em monocamada seja o único estritamente 2D, em muitos estudos considera-se que ele mantém propriedades de material bidimensional até cerca de cinco a dez camadas. Acima disso, sua física se aproxima mais da tridimensionalidade do grafite. Assim, do ponto de vista da ciência fundamental e da tecnologia, esses substratos mais recentes são considerados os mais intrigantes. Muitas revisões recentes destacaram a importância destes sistemas grafeno/metal [10]. Em primeiro lugar, a preparação de grafeno em metais é uma maneira mais barata de produzir grandes camadas de grafeno de várias espessuras que podem ser específicas para um polímero ou suporte e, em seguida, usadas para preparar vários dispositivos. Outro aspecto interessante e mais fundamental da interface grafeno-metal é a natureza da interação na interface, onde a descrição intuitiva divide o conceito de interface grafeno-metal em duas grandes subclasses de grafeno, uma com interação fraca e outra com a interação forte com metal [10]. É importante notar que estas classificações são válidas somente para uma monocamada de grafeno adsorvida no metal [11, 12].

Entre as interfaces grafeno/metal, as camadas de grafeno nas superfícies compactadas e com desacasamento de rede que se destacam são as redes $Rh(111)$, $Ru(0001)$, $Ir(111)$, $Pt(111)$. A interação entre grafeno e metal é de interação forte para fraca ao passar de Rh ou Ru para Ir ou Pt [12]. Além disso, esses sistemas grafeno/metal são intrigantes porque, devido à estrutura Moiré da camada de grafeno nas superfícies devido ao descasamento de rede, os átomos metálicos depositados no topo desses sistemas formaram arranjos ordenados. A estrutura e as propriedades eletrônicas dos sistemas aglomerados de metal, grafeno ou metal em tais estruturas Moiré serão determinadas pela geometria do sistema (deformação de uma camada de grafeno) e pela variação espacial da carga [12] [11].

Grafeno em contato com substratos metálicos, como $Rh(111)$, tem sido amplamente estudado devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais únicas. O espectro do C 1s revelara dois componentes principais, indicando regiões com forte e fraca interação entre

grafeno e Rh(111) como mostra na figura 32. A largura das linhas espectrais variou com a temperatura, devido às vibrações da camada de grafeno. Componentes assimétricos foram ajustados para capturar a contribuição de estados híbridos formados entre grafeno e o substrato metálico. Esses resultados são fundamentais para entender a ligação e a formação de fases estruturais durante o crescimento de grafeno sobre Rh(111) [11, 54, 56, 57, 60].

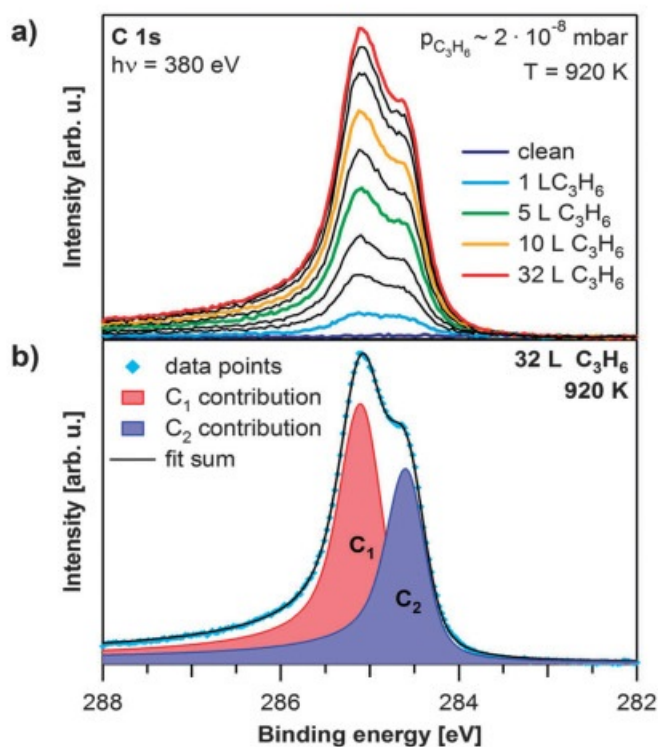


Figura 32 – Crescimento de grafeno em Rh(111) monitorada pela unidade de exposição Langmuir (L). (a) Espectros de C 1s durante a exposição ao propeno a 920 K; a exposição ao propeno dos espectros coloridos é mostrada na legenda, enquanto os espectros em preto foram registrados em exposições intermediárias entre os valores fornecidos; durante o experimento, a pressão na câmara aumentou lentamente de 8×10^{-9} para $1,5 \times 10^{-8}$ Torr. (b) Ajuste do espectro saturado de C 1s [11].

A figura 32 mostra o crescimento do grafeno que é controlada pela unidade prática de exposição de uma superfície de um determinado material, chamado *Langmuir* (L) e é usado em física de superfícies para estudar a adsorção. Assim, é possível definir que $1\text{L} = 1 \times 10^{-6}$ Torr.s, a exposição em Langmuirs representa a dose de gás incidente sobre uma superfície. Em condições típicas, uma exposição de 1L pode resultar, aproximadamente, em uma monocamada (ML) de adsorção. A relação entre o fluxo de gás, a pressão parcial do gás no ambiente e o tempo de exposição permite estimar a cobertura da superfície. A figura 32(a) o espectro de XPS foi obtido com uma pressão de $p = 1,5 \times 10^{-8}$ Torr a uma temperatura de $T = 920$ K. Primeiro espectro para o substrato puro, em seguida iniciou o crescimento com a

evaporação do propeno com o monitoramento em Langmuir até chegar em 32L, mostrada na figura 32(b).

Outra técnica experimental que serviu como motivação para este estudo foi a combinação do STM e LEED, ambas amplamente utilizadas na caracterização da estrutura eletrônica e morfológica de superfícies cristalinas. Na literatura podemos obter alguns resultados como o trabalho de Gotterbarm [12], onde imagens STM mostraram uma estrutura de Moiré com periodicidade distinta, causada pelo descasamento dos parâmetros de rede entre grafeno e Rh(111). As posições de alta simetria foram identificadas (ATOP, HCP, FCC e BRIDGE) com diferentes distâncias ao substrato, resultando em corrugação estrutural máxima de 1,07 Å como mostrado na figura 33. O sistema grafeno/Rh(111) pode ser considerado um exemplo representativo de interfaces grafeno-metal com incompatibilidade de redes cristalinas. Nesta estrutura, uma camada de grafeno com periodicidade (12×12) está disposta sobre uma superfície Rh(111) com periodicidade (11×11) .

No modelo mostrado na figura 33(a), foi utilizado no procedimento de otimização estrutural DFT para obter informações sobre a força de interação distribuída espacialmente no sistema grafeno/Rh(111). Os resultados desta etapa estão resumidos nas figuras 33(b) e 33(c), onde são apresentadas as vistas superior e lateral da estrutura otimizada do grafeno/Rh(111) juntamente com a distribuição da diferença de densidade eletrônica, $\Delta n(r)$. Os átomos de carbono nas posições ATOP definem a maior distância entre o grafeno e o Rh(111), que é de 3,15 Å [12].

A figura 34 apresentada consiste em um conjunto de imagens obtidas por STM, ilustrando a evolução estrutural da superfície de Rh(111) antes e após a deposição de camadas de carbono, formadas a partir da temperatura mínima (temperatura de craqueamento) na qual uma molécula complexa, geralmente um hidrocarboneto, se decompõe em fragmentos menores devido à quebra de ligações químicas. Esse processo pode ocorrer por diferentes mecanismos, como catálise ou interação com superfícies metálicas.

A figura 34(a), observa-se a superfície limpa de Rh(111) em uma escala de 150×150 nm², apresentando sua estrutura cristalina característica. O detalhe de $1,9 \times 1,9$ nm² fornece um *zoom* com resolução atômica, permitindo visualizar a organização periódica dos átomos da superfície metálica, bem como possíveis imperfeições ou reconstruções. As figuras (b-d) mostram a deposição progressiva de carbono na superfície Rh(111) em função da temperatura de craqueamento. A figura 34(b), com uma temperatura de 600 K com uma resolução de 100×100 nm² observa-se a formação inicial de domínios de carbono sobre a superfície metálica. O detalhe de 8×8 nm² mostra a organização local das camadas de carbono, possivelmente refletindo estruturas iniciais de grafeno ou clusters desordenados. A 34(c), com temperatura

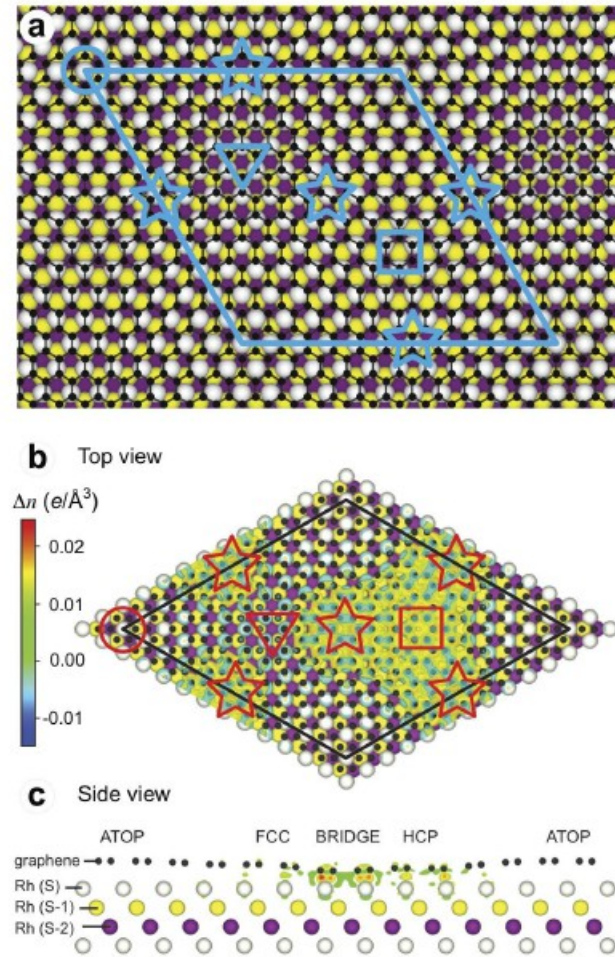


Figura 33 – (a) Modelo de esferas do sistema grafeno/Rh(111). Círculos, triângulos, quadrados e estrelas indicam as posições de alta simetria para os átomos de carbono sobre Rh(111). (b) e (c) Vistas superior e lateral, respectivamente, dos mapas de diferença de densidade eletrônica, plotados em unidades de $e/\text{\AA}^3$, calculados para o sistema grafeno/Rh(111) [12].

de 700 K resolução de $70 \times 70 \text{ nm}^2$ observa-se um aumento na cobertura de carbono e a formação de domínios mais bem definidos. No detalhe de $2,8 \times 2,8 \text{ nm}^2$ da região A, é possível observar uma estrutura mais ordenada, sugerindo a possível nucleação de regiões gráficas ou de grafeno. Na 34(d) com temperatura de 800 K e resolução de $80 \times 80 \text{ nm}^2$ podemos ver uma superfície significativamente modificada, com domínios distintos e bem formados. No detalhe de $10 \times 10 \text{ nm}^2$, a borda entre as regiões C e D evidencia a transição entre diferentes fases estruturais do carbono, sugerindo um crescimento epitaxial mais avançado.

A análise dessas imagens demonstra a influência direta da temperatura de craqueamento na formação e na organização das camadas de carbono sobre Rh(111). Em temperaturas mais baixas, a deposição ocorre de maneira menos ordenada, enquanto o aumento da temperatura

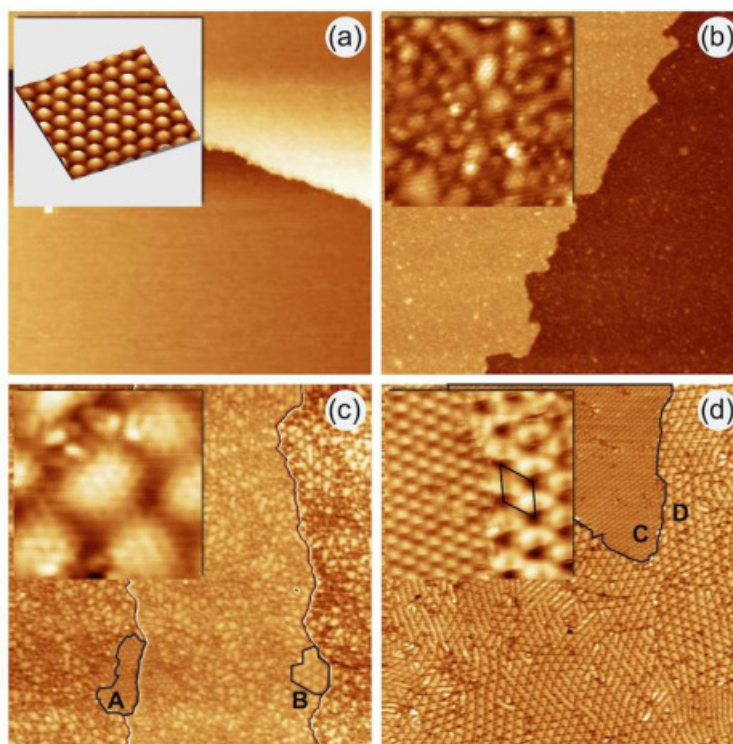


Figura 34 – (a) Imagem STM ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) da superfície limpa de Rh(111). O detalhe ($1,9 \times 1,9 \text{ nm}^2$) mostra um zoom com resolução atômica de (a). (b-d) Camadas de carbono preparadas em Rh(111) em diferentes temperaturas de craqueamento: (b) 600 K, tamanho da imagem $100 \times 100 \text{ nm}^2$, detalhe de $8 \times 8 \text{ nm}^2$; (c) 700 K, tamanho da imagem $70 \times 70 \text{ nm}^2$, detalhe de $2,8 \times 2,8 \text{ nm}^2$ da região A; (d) 800 K, tamanho da imagem $80 \times 80 \text{ nm}^2$, detalhe de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ da região de borda entre as regiões C e D [12].

favorece a nucleação e crescimento de estruturas gráficas ou de grafeno, promovendo maior organização atômica. A densidade eletrônica foi significativamente modulada nas regiões de interação forte, sugerindo locais favoráveis para adsorção de átomos ou moléculas. O padrão LEED revela um padrão do tipo Moiré que pode ser observado na figura 35 em concordância com imagens STM. Os resultados experimentais foram corroborados por simulações STM, que mostraram boa concordância entre experimento e teoria [12].

A figura 35(b,c), as letras A,B,H e F correspondem a diferentes sítios de interação entre o grafeno e o substrato Rh(111), determinados pela superestrutura Moiré. Na letra A (ATOP site) é a região onde os átomos de carbono do grafeno estão diretamente sobre os átomos de Rh da superfície. Interação fraca entre grafeno e substrato. Na letra B (BRIDGE site) mostra átomos de carbono localizados entre dois átomos adjacentes de Rh. Interação intermediária entre o grafeno e a superfície metálica. Na H (HCP site) é a região de átomos

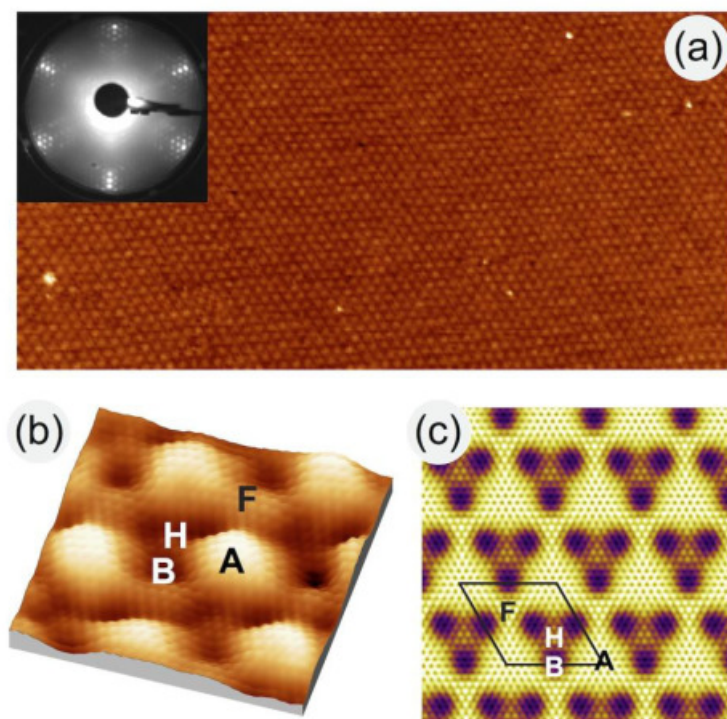


Figura 35 – (a) Imagem STM em larga escala ($150 \times 75 \text{ nm}^2$) da camada de grafeno de domínio único em Rh(111). O detalhe mostra a imagem LEED correspondente. (b) Imagem STM com resolução atômica ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) da estrutura Moiré do sistema grafeno/Rh(111). Condições de tunelamento: $U_t = -0,55 \text{ V}$, $I_t = 10 \text{ nA}$. (c) Imagem STM calculada do grafeno/Rh(111): a integração foi realizada na faixa de energia $E - E_x = -0,5 \text{ eV}$ e a distância entre a ponta e a amostra foi definida como $2 \text{ \AA}$ [12].

de carbono situados sobre uma posição HCP do substrato Rh(111). Interação relativamente forte devido à posição preferencial do carbono em relação às camadas metálicas inferiores. Já na F (FCC site), temos átomos de carbono localizados sobre uma posição FCC da superfície metálica. Forte interação com o substrato, o que pode levar a distorções locais na rede do grafeno. A análise dessas regiões é fundamental para compreender a interação do grafeno com superfícies metálicas, influenciando propriedades eletrônicas, morfológicas e catalíticas do sistema.

As análises combinadas (XPS, LEED e STM) revelou que o grafeno apresenta propriedades únicas de alta mobilidade eletrônica e estrutura bidimensional, interagindo de maneira complexa com superfícies metálicas, assim a escolha do Rh(111) como substrato, demonstrou ser crucial para entender esses comportamentos. Esses dados são particularmente valiosos para a concepção de dispositivos avançados que utilizam materiais bidimensionais, como sensores altamente sensíveis, catalisadores eficientes e componentes para eletrônica. O grafeno, por

suas características excepcionais de condutividade e flexibilidade, é um material promissor para tais aplicações.

No entanto, como pode ser observado na literatura, não foram obtidos resultados em ARPES para sistemas similares, o que gerou a necessidade de não apenas aplicar as técnicas mencionadas, mas também de realizar experimentos com ARPES para complementar e validar os dados experimentais. O ARPES, sendo uma técnica sensível à estrutura eletrônica e aos estados de superfície, desempenha um papel fundamental na identificação de possíveis modificações na estrutura de bandas do grafeno causadas pela interação com o substrato de Rh(111).

Com o avanço dessas pesquisas, será possível projetar dispositivos mais eficientes e com desempenho melhorado, além de abrir novas perspectivas para o uso do grafeno em diversas áreas da ciência e tecnologia, como em sistemas de armazenamento de energia, sensores químicos e biológicos, e em componentes para a eletrônica do futuro. Por exemplo, na área de armazenamento de energia, o grafeno já está sendo explorado no desenvolvimento de supercapacitores de alta densidade energética, que apresentam carregamento ultrarrápido e maior vida útil em comparação com baterias convencionais de íons de lítio. Em sensores químicos e biológicos, sua elevada sensibilidade e condutividade permitem a detecção de gases tóxicos, biomarcadores de doenças e contaminantes ambientais em concentrações extremamente baixas. Na eletrônica do futuro, o grafeno pode viabilizar transistores de altíssima velocidade, devido à sua excepcional mobilidade eletrônica, além de telas flexíveis e transparentes para dispositivos vestíveis e displays avançados. Essas aplicações demonstram o potencial revolucionário do grafeno, impulsionando inovações tecnológicas em diversos setores.

5 Resultado e Discussões

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as etapas do trabalho, bem como os resultados obtidos em cada uma. A começar pela preparação e caracterização do substrato, crescimento e caracterização da interface grafeno/Rh(111) através das técnicas de XPS, LEED, STM e ARPES. Os experimentos foram realizados no sistema UHV da *SPECS* da linha PGN no laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Esse sistema é equipado com um manipulador com seis graus de liberdade e capacidade de resfriamento a He líquido, um analisador de elétrons *PHOIBOS* 150 com detector tipo MCP, óptica LEED, canhão de raio-X com monocromador com alvo de Al ($h\nu = 1486,06$ eV), uma lâmpada de He ($h\nu = 21,21$ eV) com cavidade de microondas, um microscópio SPM Aarhus e uma câmara de MBE para a limpeza e preparação da amostra.

O cristal de Rh(111) foi preparado através de dois ciclos de *sputtering* e *annealing*. O primeiro ciclo foi realizado com ions de Ar^+ com energia de $E=2,5$ keV, a uma pressão de $p=1,5 \times 10^{-5}$ Torr, corrente de emissão $I=15$ μ A por 25 minutos. Após o *sputtering*, o *annealing* foi feito à temperatura de $T=860$ °C por 1 h. No segundo ciclo foi utilizado ions de Ar^+ com energia de $E=2$ keV a uma pressão de $p=1,5 \times 10^{-5}$ Torr, corrente de emissão $I=15$ μ A por 20 minutos. Após o *sputtering*, o *annealing* foi feito à temperatura de $T=860$ °C por 5 minutos. A qualidade da amostra foi verificada por XPS e LEED.

Para o crescimento do grafeno sobre o Rh(111), a superfície foi aquecida a $T=750$ °C. Em seguida foi admitido propeno a uma pressão de $7,5 \times 10^{-8}$ Torr por 10 minutos. No momento seguinte foi desligado o aquecimento para o resfriamento da amostra, após atingir a temperatura de $T=500$ °C a válvula de propeno (C_3H_6) foi fechada com o objetivo de encerrar o processo de crescimento. Uma vez obtido uma interface grafeno/Rh(111) de boa qualidade, as suas propriedades eletrônicas e estruturais foram investigadas por XPS, LEED, STM e ARPES.

5.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X - XPS

A técnica de XPS foi utilizada para análise da composição do grafeno sobre o Rh(111). As primeiras medidas foram realizadas utilizando o canhão de raio-X descrito anteriormente, com fótons de energia igual a 1486.61 eV. Na figura 35, apresentamos o espectro de varredura longa (1300 eV - 0 eV) e baixa resolução de XPS para a interface grafeno/Rh(111). Observamos apenas os picos de fotoemissão e elétrons Auger referentes ao Rh e C. Vale a pena ressaltar que

foi necessário desenvolver um programa em Python para o tratamento dos dados e plotagem.

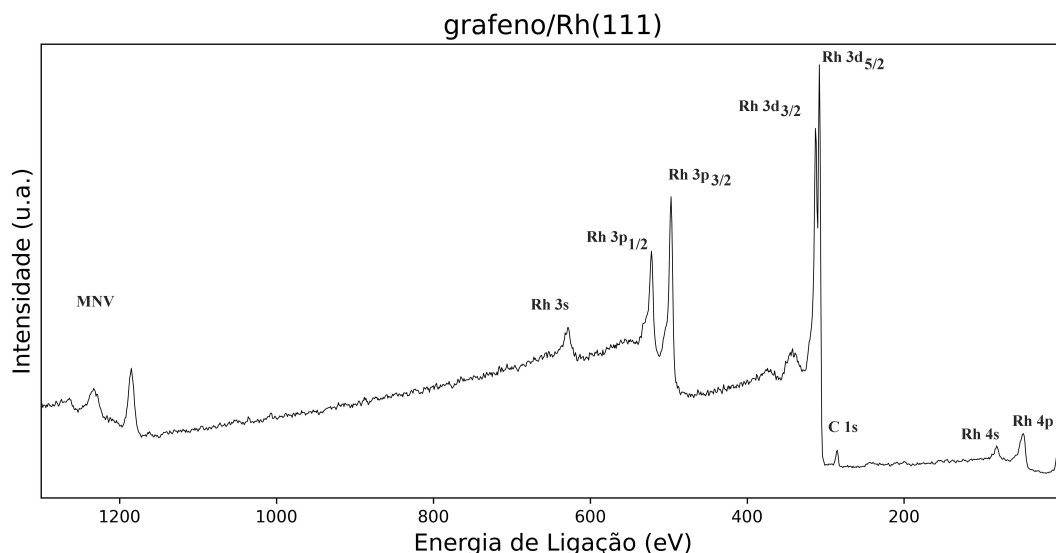


Figura 36 – Resultado de XPS para a amostra de grafeno/Rh(111). Destaca-se no gráfico as principais assinaturas energéticas do Ródio e do Carbono. A notação MNV refere-se a um tipo específico de transição Auger, que ocorre em elementos de número atômico intermediário a alto.

Na figura 37, apresentamos um espectro com maior resolução na região do pico de fotoemissão do Rh 3d. A energia de ligação obtida para o Rh 3d_{5/2} foi 307,4 eV em total acordo com o esperado para o Rh metálico.

O espectro de alta resolução da região do C é apresentado na figura 38. Como discutido no capítulo 4 (figura 32), um pico do C 1s composto por duas componentes era esperado ser observado, porém isso não foi possível observá-las com o Al K_α. Logo, com o objetivo de resolver essas componentes, realizamos uma nova medida utilizando radiação síncrotron. Uma energia de 417 eV foi escolhida com o objetivo de aumentar as seções de choque do efeito fotoelétrico na região do C 1s, aumentando assim, a resolução.

A figura 39 é apresentado o espectro do C 1s obtido para $h\nu = 417$ eV. Com essa energia é possível identificar dois picos distintos, C1 e C2, com energias de ligações de 284,5 eV e 285 eV respectivamente. A presença desses dois picos no espectro XPS do C 1s reflete a existência de dois ambientes químicos distintos para os átomos de carbono na amostra. Esse fenômeno pode estar associado a diferentes estados de hibridização, interações químicas ou variações estruturais no material analisado. A energia de ligação para o C 1s em grafite é tipicamente 284,5–284,8 eV, conforme amplamente reportado na literatura [11, 64, 65]. Esse valor corresponde ao carbono em estado de hibridização sp², onde os átomos estão organizados

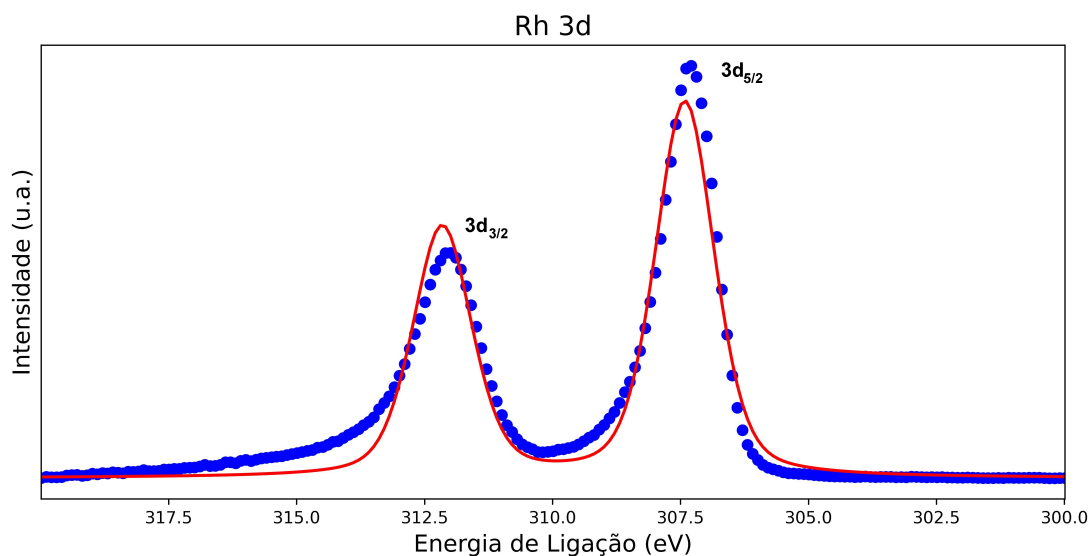


Figura 37 – Espectro de alta resolução do Rh 3d. Pontos azuis correspondem aos dados experimentais e a linha vermelha corresponde ao ajuste.

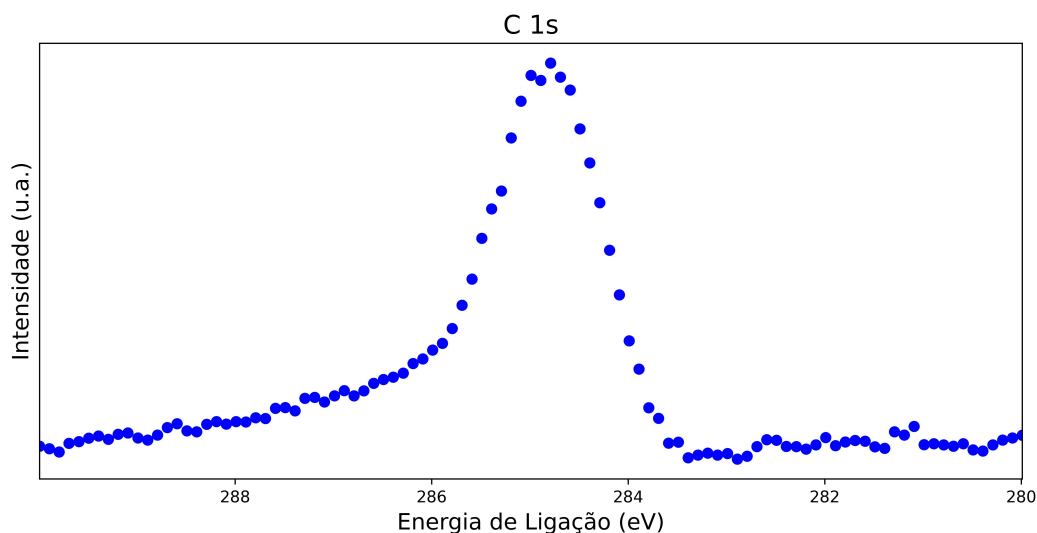


Figura 38 – Espectro de alta resolução do C 1s usando Al K_{α} . Pontos azuis correspondem aos dados experimentais.

em uma rede de camadas de planos gráfiticos. No presente estudo, a energia de ligação encontrada para a componente C1 está dentro dessa faixa, sugerindo que essa contribuição espectral está relacionada a regiões cujo os átomos de carbono estão a uma distância maior do substrato, devido sua energia de ligação menor. Nesse sentido, podemos inferir que os átomos de C em nossa amostra com essa energia de ligação interagem fracamente com o substrato. Já

a componente C2 em 285 eV pode ser atribuído aos carbonos que interagem fortemente com o substrato, pois esse mesmo valor de energia de ligação é encontrado para o C 1s na interface grafeno/Ni(111) [66]. Esses resultados estão de acordo com os reportados na referência [12]. A presença dessas duas componentes é uma forte evidência da formação de uma estrutura do tipo Moiré na interface grafeno/Rh(111).

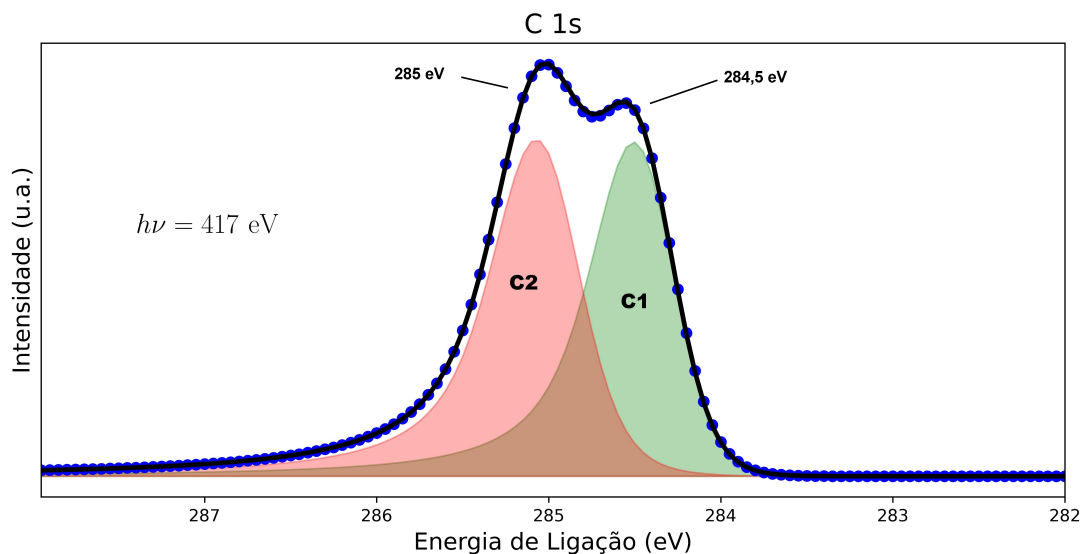


Figura 39 – Espectro XPS em detalhe dos picos C 1s obtido com radiação $h\nu = 417$ eV. Pontos azuis representam os dados experimentais, as curvas vermelha e verde representam o ajuste teórico de cada uma das componentes e a linha preta representa a soma das componentes C1 e C2.

Essa a presença de duas componentes espectrais no espectro XPS do C 1s é uma forte evidência da formação de uma estrutura do tipo Moiré na interface grafeno/Rh(111) devido às interações diferenciadas entre os átomos de carbono e o substrato metálico. Essa estrutura surge quando a rede hexagonal do grafeno não está perfeitamente coincidente com a rede atômica do metal, levando a um padrão de interferência periódica e a variações locais nas interações químicas e eletrônicas. A separação entre os picos no C 1s e a diferença nas energias de ligação são assinaturas da modulação eletrônica induzida pelo substrato metálico, característica essencial da estrutura Moiré. A evidência fornecida pelo XPS, combinada com técnicas complementares, confirma que o grafeno sobre Rh(111) não é homogêneo, mas apresenta uma interação espacialmente variável que dá origem a essa superestrutura.

5.2 Difração de Elétrons de Baixa Energia - LEED

A partir dos padrões de difração do experimento LEED, foi possível identificar que a amostra possuía uma simetria (12×12) , como mostrado na figura 40, onde apresentamos os padrões LEED para três energias distintas (65 eV, 70 eV e 75 eV). O padrão Moiré fica mais evidente na medida que a energia do feixe incidente aumenta.

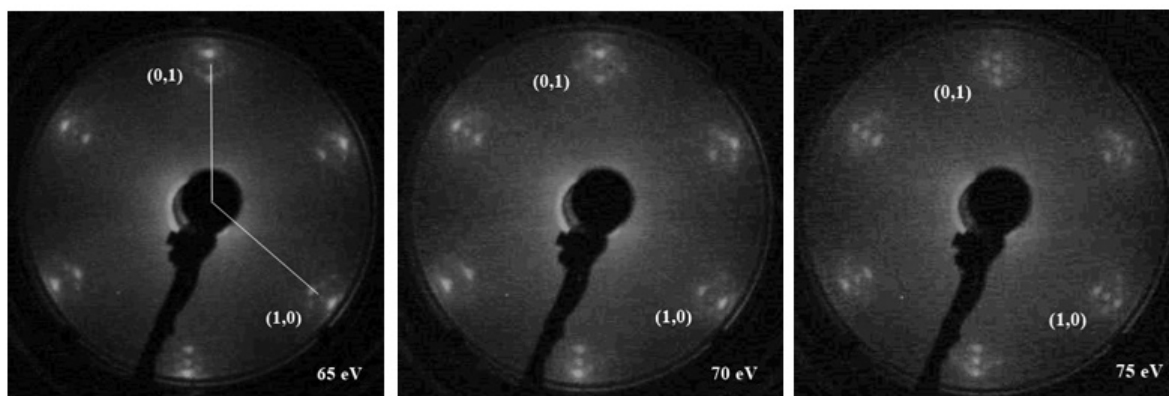


Figura 40 – Padrões LEED do grafeno/Rh(111)- (12×12) para diferentes energias.

Na imagem com o padrão de 65 eV é possível observar uma imagem difusa, com alguns *spots* borrados e outros com baixa intensidade, porém seguindo o padrão hexagonal característico da Rh(111), é possível também ver a formação não definida de um padrão Moiré. Já o padrão com 70 eV mostra *spots* mais bem definidos, indicando um padrão Moiré mais bem definido. Por fim, com uma energia de 75 eV é possível ver um padrão Moiré bem definido e com uma melhor resolução em comparação com outras energias, sendo assim possível identificar um padrão Moiré no formato hexagonal.

Levando em consideração resultados já publicados na literatura, a figura 41 apresenta uma proposta inicial de estrutura para essa interface. As vistas superior e lateral da estrutura mostram uma monocamada de grafeno (esferas azuis) sobre o substrato (esferas cinzas), bem como a corrugação do grafeno. Nas regiões onde os átomos de C se encontram mais distantes do substrato (da ordem de 3 Å) a interação com a superfície deve se dar por forças repulsivas (Van der Waals) que são devido a interação intermolecular fraca. Elas surgem devido a flutuações temporárias na distribuição eletrônica dos átomos e moléculas, que criam dipolos instantâneos e induzidos, resultando em uma atração mútua. Já nas regiões mais próximas ao substrato podemos supor uma distância da ordem de 2.1 Å com base no valor reportado nas referências [10, 12, 66, 67]. Nesse sentido podemos afirmar a formação de uma modulação do grafeno em relação ao Rh(111). Essas diferenças nas distâncias refletem a natureza das

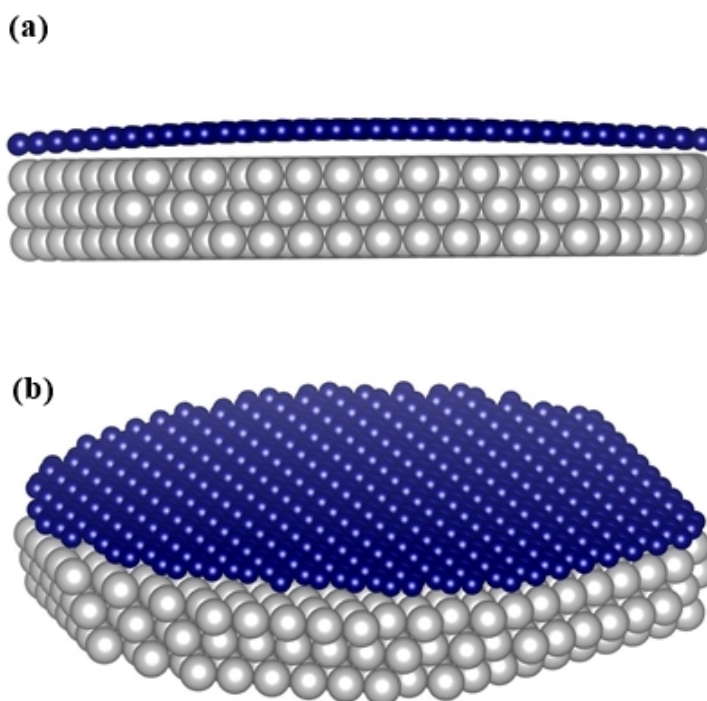


Figura 41 – Modelo de estrutura com ângulos de visão diferentes: (a) vista lateral e (b) vista superior. As esferas em azul representam os átomos de C e os cinzas do Rh(111).

interações entre o grafeno e a superfície do Rh(111), influenciando as propriedades eletrônicas e estruturais da interface.

A curvatura da monocamada de grafeno sobre o Rh(111) observada na figura 40(a) é uma consequência direta da interação em diferentes regiões entre os átomos de carbono e o substrato metálico, levando à formação de uma estrutura do tipo Moiré. Essa curvatura ocorre devido a dois fatores principais, primeiro a incompatibilidade de parâmetro de rede, já que o parâmetro de rede do Rh(111) é de 2,69 Å e o do grafeno 2,46 Å. Isso significa que algumas regiões do grafeno ficarão mais próximas da superfície metálica, enquanto outras ficarão mais afastadas, resultando em um padrão ondulado ou corrugado. O segundo fator é a interação grafeno-metal, onde em certas regiões, o grafeno interage fortemente com o Rh(111), provocando um ligeiro rebaixamento da camada de carbono e em outras regiões, a interação é mais fraca, permitindo que o grafeno permaneça mais elevado, formando uma topografia ondulada. Essa variação de interação está diretamente relacionada à posição relativa dos átomos de carbono em relação aos átomos do Rh(111), resultando em uma modulação periódica da curvatura.

5.3 Microscópio de Tunelamento com Varredura - STM

Os experimentos de STM foram realizados à temperatura ambiente utilizando uma corrente de tunelamento da ordem de 300 pA e tensão de bias da ordem de 500 mV no modo de corrente constante.

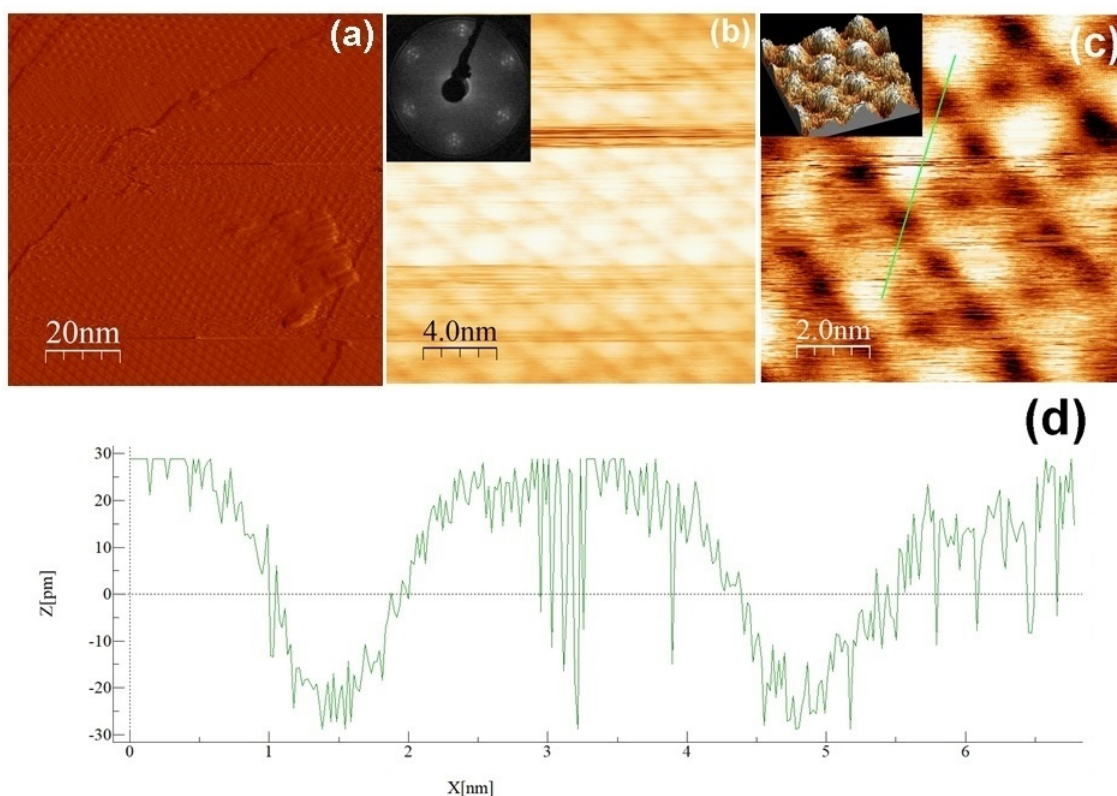


Figura 42 – Imagens STM do grafeno/Rh(111) em diferentes escalas. O perfil periódico evidencia um padrão Moiré em escalas distintas.

Na figura 42(a) apresentamos uma imagem com varredura de $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, onde é possível observar o grafeno cobrindo toda a superfície do Rh(111). Na figura 42(b) apresentamos uma imagem com uma resolução melhor ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$) onde é possível visualizar uma estrutura do tipo Moiré. No *inset* desta figura apresentamos o padrão LEED correspondente a essa interface com os pontos de difração característicos deste tipo de estrutura. Com o objetivo de determinar a periodicidade do Moiré através das imagens de STM, uma nova medida foi realizada com uma resolução de $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ (figura 42(c)). Nessa figura, a imagem captura uma visão ampliada da superfície, mostrando variações estruturais e regiões de ondulação no grafeno. Na figura 42(d) é traçado o perfil de altura ao longo da linha verde apresentada na figura 42(c). A partir deste perfil de altura, foi possível determinar uma periodicidade do padrão Moiré da ordem de 3,3 nm. Esse valor está em excelente concordância

com o obtida através dos padrões LEED que nos forneceram uma periodicidade de 3,25 nm (correspondente à reconstrução (12×12) observada nos padrões). Esses nossos resultados estão de acordo com a literatura apresentada no capítulo 4 e publicados nas referências [12,67].

5.4 Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo - ARPES

As medidas ARPES para a interface grafeno/Rh(111) foram realizadas utilizando-se uma lâmpada de He de plasma da SPECS com energia de $h\nu=21,2$ eV e variando o ângulo τ (figura 18) no intervalo de $\tau=-37^\circ$ até o $\tau=10^\circ$ com incremento de $\Delta\tau=0,1^\circ$ por passo. Essa variação angular permitiu uma análise detalhada das interações entre a radiação e a matéria. Além disso, a amostra foi alinhada para garantir uma melhor precisão dos resultados.

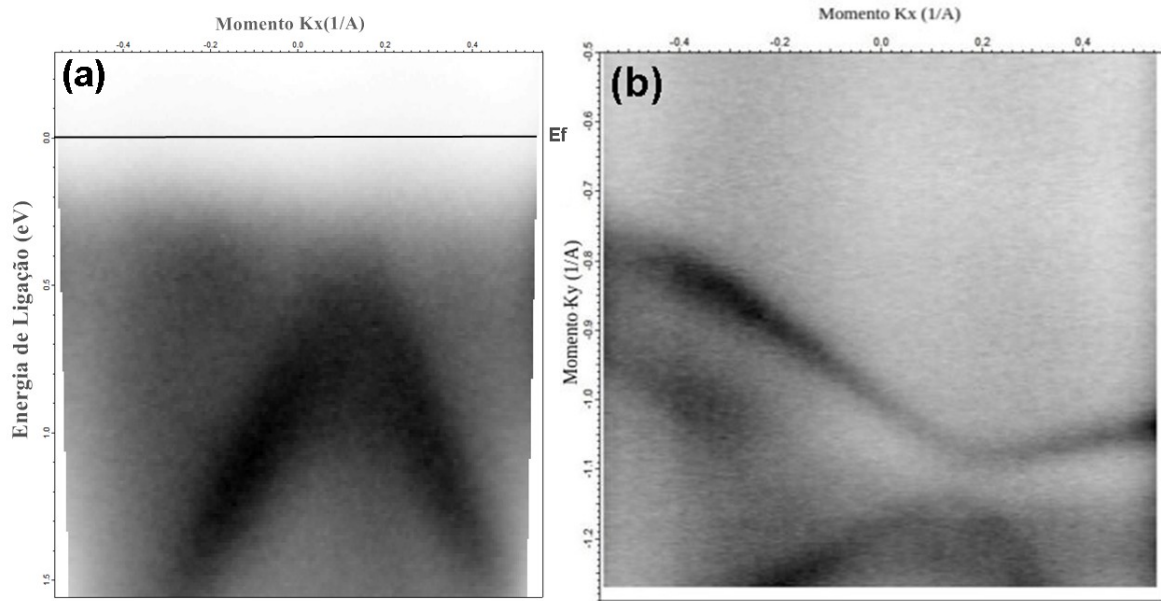


Figura 43 – (a) Relação de dispersão de energia $\times$ momento paralelo para o cone de Dirac no ponto K' ($\tau=-33^\circ$). (b) Superfície de Fermi no ponto K' .

Nos gráficos superiores da figura 44 apresentamos três imagens ARPES medidas próximo ao ponto K' da zona de Brillouin para três valores distintos de τ , ilustrando a variação do cone de Dirac com o ângulo τ . Para determinar a velocidade de Fermi dos elétrons no grafeno, utilizam-se imagens obtidas por ARPES. A análise baseia-se na intensidade do sinal fotoemitido em diferentes pontos ao longo da dispersão linear do cone de Dirac. Essa dispersão reflete a relação de energia e momento dos elétrons próximos ao nível de Fermi, permitindo a extração da velocidade de Fermi a partir da inclinação das bandas eletrônicas. A partir desses pontos, produzimos os gráficos de energia em função do momento paralelo, que

são apresentados na parte inferior da figura. Um ajuste linear para cada um dos três ângulos foi feito utilizando a seguinte relação:

$$E - E_F = \pm \hbar v_F |\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (5.1)$$

onde E_F é a energia de Fermi, v_F é a velocidade de Fermi e k_F é o momento paralelo no ponto de Dirac, sendo a região no espaço recíproco onde as bandas de condução e valência do grafeno se tocam em uma estrutura de cones. Esse ponto é fundamental para entender as propriedades eletrônicas únicas desse material. As curvas correspondentes aos ajustes são apresentados nos gráficos da parte inferior da figura 44 e as velocidades de Fermi provenientes dos ajustes são:

- $\tau = -33^\circ \Rightarrow v_F = 0,55 \times 10^6 \text{ m/s}$;
- $\tau = -35^\circ \Rightarrow v_F = 0,57 \times 10^6 \text{ m/s}$;
- $\tau = -37^\circ \Rightarrow v_F = 0,52 \times 10^6 \text{ m/s}$.

fazendo a média das três velocidades temos que a velocidade de Fermi média é $v_{F_m} = 0,55 \times 10^6 \text{ m/s}$. O valor encontrado para a v_{F_m} está de acordo com os valores reportados para o grafeno na literatura, que variam de $0,5 \times 10^6 \text{ m/s}$ até $3 \times 10^6 \text{ m/s}$ [68, 69].

Neste capítulo apresentamos a caracterização do sistema grafeno/Rh(111) através de diversas técnicas experimentais, cada uma fornecendo informações complementares sobre a estrutura, química e eletrônica da interface.

A partir das medidas de XPS para o C 1s, observa-se duas componentes distintas, indicando a presença de diferentes ambientes químicos para os átomos de carbono. Essa diferenciação reflete a interação heterogênea do grafeno com o substrato, evidência direta da formação de uma superestrutura Moiré. A dopagem eletrônica do grafeno também pode ser inferida a partir do deslocamento das energias de ligação. O padrão de LEED revela a periodicidade da superestrutura Moiré, resultante da incompatibilidade entre os parâmetros de rede do grafeno e do Rh(111). Os pontos de difração adicionais confirmam que o grafeno mantém uma orientação cristalina bem definida, mas com modulação estrutural induzida pelo substrato metálico. A STM permite visualizar diretamente a morfologia do grafeno sobre Rh(111). As imagens em larga escala mostram a existência de domínios bem ordenados, enquanto imagens de alta resolução revelam uma modulação periódica na topografia, confirmando a presença da estrutura Moiré. A curvatura observada no grafeno é explicada pela variação na interação com o substrato, onde algumas regiões apresentam maior acoplamento com o metal, resultando em ondulações periódicas. A técnica de ARPES fornece informações sobre a estrutura de

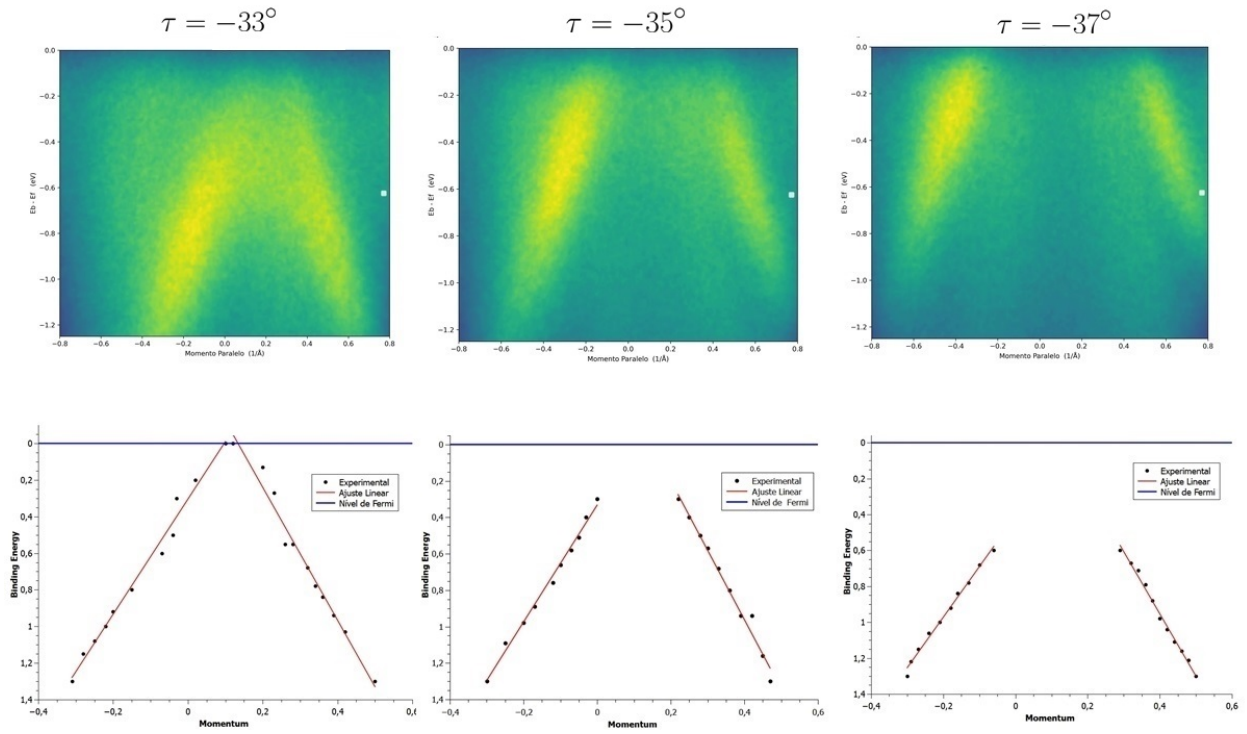


Figura 44 – Relação de dispersão energia (eV) $\times$ momentum paralelo ($1/\text{\AA}$) (parte superior) para ângulos (τ) diferentes. Ajustes lineares de dispersão energia (eV) $\times$ momentum paralelo ($1/\text{\AA}$) (parte inferior) a partir das dispersões com ângulos (τ) diferente.

bandas eletrônicas do sistema. O espectro mostra claramente o cone de Dirac do grafeno, mas deslocado em relação ao nível de Fermi, evidenciando um processo de dopagem eletrônica induzida pelo Rh(111). Além disso, a dispersão eletrônica pode revelar a hibridização dos estados do grafeno com os do metal, o que pode modificar suas propriedades de transporte eletrônico. A inclinação das bandas permite ainda a determinação da velocidade de Fermi, um parâmetro crucial para a caracterização do comportamento eletrônico do material.

A combinação dessas técnicas fornece uma compreensão detalhada do sistema grafeno/Rh(111). O XPS confirma a diferenciação química dos átomos de carbono, o LEED revela a estrutura periódica da interface, a STM demonstra a morfologia ondulada devido à interação grafeno-metal, e o ARPES fornece *insights* sobre a modificação da estrutura eletrônica. Esses resultados são fundamentais para o desenvolvimento de aplicações do grafeno em nanoeletrônica e catalisadores.

6 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais da interface grafeno/Rh(111) por meio das técnicas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), difração de elétrons de baixa energia (LEED), microscopia de varredura por tunelamento (STM) e espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES). Os resultados obtidos permitiram uma caracterização detalhada da estrutura Moiré formada pelo grafeno sobre o Rh(111), bem como das propriedades eletrônicas desta interface, evidenciando interações específicas entre o substrato metálico e a monocamada de carbono.

A estrutura Moiré foi identificada através das imagens STM e dos padrões de difração obtidos via LEED, confirmando uma periodicidade de (12×12) . Esta organização decorre da incompatibilidade dos espaçamentos atômicos entre o grafeno e o substrato, levando a regiões com diferentes interações entre os átomos de carbono e os átomos da superfície de ródio. Através dos espectros de XPS, verificamos a presença de duas componentes distintas para a energia de ligação do C 1s ao utilizar uma energia de excitação de 417 eV. Esta observação indica a existência de duas regiões estruturais diferenciadas do grafeno em relação ao substrato, corroborando a estrutura Moiré previamente identificada.

No estudo das propriedades eletrônicas por ARPES, conseguimos detectar a presença do cone de Dirac próximo ao ponto K' da zona de Brillouin, evidenciando que o grafeno sobre Rh(111) preserva algumas de suas características eletrônicas fundamentais. A partir das medições de dispersão eletrônica, foi possível determinar a velocidade de Fermi dos elétrons, fornecendo informações valiosas sobre a influência do substrato no comportamento eletrônico do grafeno.

O resultado mais destacável desta pesquisa foi a observação direta do cone de Dirac deslocado pelo efeito de dopagem, evidenciado pelos experimentos de ARPES. Esse resultado confirma experimentalmente a influência do substrato na estrutura eletrônica do grafeno, um fator crucial para aplicações tecnológicas onde o controle do nível de Fermi é essencial.

Os resultados obtidos são relevantes para a compreensão da interação entre o grafeno e superfícies metálicas, um aspecto fundamental para aplicações em eletrônica de superfícies, sensores e catálise heterogênea. A estrutura Moiré observada pode influenciar diretamente o comportamento eletrônico do grafeno, tornando essa interface promissora para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em grafeno, nos quais a modulação das propriedades eletrônicas é desejável.

Futuras investigações podem incluir o estudo da influência de dopantes ou tratamentos superficiais para modular ainda mais as propriedades eletrônicas desta interface. Além disso, a utilização de técnicas complementares, como espectroscopia Raman e simulações teóricas de primeiros princípios, pode fornecer uma compreensão ainda mais detalhada dos fenômenos observados. Assim, este estudo contribui para o avanço do conhecimento na área de física de superfícies e materiais bidimensionais, abrindo caminho para novas pesquisas e aplicações tecnológicas baseadas no grafeno.

Os possíveis desdobramentos desse trabalho são:

- Realização de novos experimentos ARPES na linha de luz SAPÊ do Sirius para investigar a dependência do cone de Dirac com a energia do fóton incidente;
- Utilizar a interface grafeno/Rh(111) para induzir o crescimento autoorganizado de *clusters* de metais magnéticos (Fe, Co, Ni);
- Realização de testes de atividades catalíticas da interface grafeno/Rh(111) em reações químicas de redução-oxidação de óxidos de nitrogênio (NO_x), convertendo-os em N_2 e O_2 .

REFERÊNCIAS

- [1] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2005. Citado 11 vezes nas páginas 8, 9, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 26, 28 e 36.
- [2] Wikipedia: *Wikipedia The Free Encyclopedia*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Angle-resolvedphotoemissionspectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Angle-resolved_photoemissionspectroscopy), 2024. Acessado em: 01 jan. 2025. Citado 4 vezes nas páginas 8, 9, 30 e 55.
- [3] Reis, E. E.: *Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de óxidos de ferro nanoestruturados sobre superfície vicinal Ag(977)*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2022. Citado 7 vezes nas páginas 8, 9, 10, 33, 39, 65 e 66.
- [4] Seah, M. P. e W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces - A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and interface analysis, 1(1):2–11, 1979. Citado 3 vezes nas páginas 8, 34 e 35.
- [5] Harrison, K. e L.B Hazell: *The determination of uncertainties in quantitative XPS/AES and its impact on data acquisition strategy*. Surface and interface analysis, 18(5):368–376, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 42.
- [6] Leonardo, B.: *Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio X: Coreinnnceitos Físicos e os Processos Experimentais*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 43:1–5, 2021. Citado 8 vezes nas páginas 9, 13, 43, 45, 46, 47, 48 e 49.
- [7] Oliveira, M. A. P. H.: *Estados Eletrônicos de Superfície na face (111) do Au, Cu₃Au e Sulfeto sobre Cu₃Au por Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo (ARPES)*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2021. Citado 6 vezes nas páginas 9, 41, 49, 50, 52 e 54.
- [8] Pereira, M. L. R. D.: *Técnicas de Análise de Superfícies*. Editora UFRJ, 2022. Citado 6 vezes nas páginas 9, 10, 16, 51, 57 e 59.
- [9] Castilho, C. M. C. et al: *Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e a Determinação da Estrutura Atômica de Superfícies Ordenadas*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 27:527–543, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 10, 59, 60 e 61.
- [10] Silva, C. C.: *Determinação Estrutural de Grafeno sobre Irídio(111) por Difração de Fotoelétrons*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2014. Citado 7 vezes nas páginas 10, 68, 71, 72, 74, 77 e 88.

- [11] Stojanova, P. et al: *Growth and Oxidation of Graphene on Rh(111)*. Elsevier, 15:7, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 10, 17, 77, 78 e 85.
- [12] Gotterbarm, K. et al: *Graphene on Rh(111): combined DFT, STM, and NC-AFM studies*. Phys. Chem. Chem. Phys., 93:8–16, 2014. Citado 10 vezes nas páginas 11, 17, 77, 79, 80, 81, 82, 87, 88 e 91.
- [13] Hata, D. M.: *Introduction to Vacuum Technology*. Pearson Prentice Hall, 2008. Citado na página 16.
- [14] Hofmann, P.: *Surface Physics - An Introduction*. Copyright (c) 2013 by Philip Hofmann, 2013. Citado na página 16.
- [15] Oliveira, I. S.: *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física São Paulo, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 31.
- [16] Zangwil, A.: *Physics at Surface*. Cambridge University Press, 1988. Citado 5 vezes nas páginas 18, 25, 32, 33 e 38.
- [17] Hoffmann, R.: *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. Wiley-VCH, 2003. Citado na página 18.
- [18] Binnig, G. e H. Rohre: *Scanning tunneling microscopy*. Surface Science, 126(1-3):236–244, 1983. Citado na página 18.
- [19] Mermin, A.: *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1973. Citado 8 vezes nas páginas 19, 20, 21, 23, 26, 27, 31 e 36.
- [20] Callister, W. D. e D. G. Rethwisch: *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley. LTC, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 19, 23 e 24.
- [21] Tilley, R. J. D.: *Understanding Solids: The Science of Materials*. Wiley, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [22] Hibbeler, R. C.: *Mechanics of Materials*. Pearson, 2013. Citado na página 20.
- [23] Fox, M.: *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2010. Citado na página 20.
- [24] Cullity, B. D. e S. R. Stock: *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 21, 24 e 26.
- [25] Geim, A. K. e K. S. Novoselov: *The rise of graphene*. Nature Materials, 6:183–191, 2007. Citado na página 21.

- [26] Martin, R. M.: *Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Citado na página 21.
- [27] Bravais, A.: *Mémoire sur les systèmes formés par les points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace*. Journal de l'École Polytechnique, 1850. Citado na página 22.
- [28] Woodruff, D. P. e T. A. Delchar: *Modern techniques of surface science*. Cambridge University Press, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 42.
- [29] Damascelli, A. et al: *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors*. Reviews of Modern Physics, 75:473, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 31.
- [30] Madelung, O.: *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 2004. Citado na página 29.
- [31] Harrison, W. A.: *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover, 1980. Citado na página 29.
- [32] Ziman, J. M.: *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 38.
- [33] Hasan, M. Z. e C. L. Kane: *Topological insulators*. Reviews of Modern Physics, 82:3045, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.
- [34] Sze, S. M. e K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2006. Citado na página 31.
- [35] Siervo, A. D.: *Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [36] Henzler, M. et al: *Crystallography and structure of surfaces*. Applied Surface Science, 10(1):41–56, 1982. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 39.
- [37] Luth, H.: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. 3rd Edition, Springer, 1995. Citado na página 33.
- [38] Abreu, G. J. P.: *Caracterização in-situ e Determinação Estrutural de Filmes Ultra-Finos de FeO/Ag(111), Fe₃O₄/Pd(111), Grafeno/Ni(111) e Au/Pd(100)*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 41.
- [39] Hüfner, S: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 3rd ed*. Springer, 2013. Citado na página 34.

- [40] Neto, A. H. C. et al: *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 81(1):109, 2009. Citado na página 38.
- [41] Wood, E. A. et al: *Nomenclature for surface crystallography*. Journal of Applied Physics, 35(5):1306–1312, 1964. Citado na página 38.
- [42] Braunn, R. A. et al: *Efeito Fotoelétrico*. XVI Encontro Anual de Produção Científica UNIUV., 2019. Citado na página 41.
- [43] Tipler, P. A.: *Modern Physics*. P. A. Freeman and Company, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 64.
- [44] Ribeiro, E. S. I. et al: *Princípios Básicos de XAS e XPS*. Chemkeys - Liberdade para aprender, 2003. Citado na página 42.
- [45] Damascelli, A.: *Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES*. Physics Scripta, T109:61–79, 2004. Citado na página 51.
- [46] R. Behm, N. García e H. Rohrer: *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. Nato Science Series E, Springer Netherlands, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 64.
- [47] Binnig, G. et al: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 49, no. 1,, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 67.
- [48] Griffiths, D. J.: *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Education, 1995. Citado na página 64.
- [49] Kuk, Y. e P. J. Silverman: *Role of Tip Structure in Scanning Tunneling Microscopy*. Journal Applied Physics, 48, no. 23, 1597, 1986. Citado na página 64.
- [50] Hansma, P. K. e J. Tersoff: *Scanning Tunneling Microscopy*. Journal Applied Physics, 61, no. 2, R1-R24, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 66.
- [51] Nussenzveig, H. M.: *Curso de Física Básica - Ótica, Relatividade e Física Quântica*. Editora Blucher, 1998. Citado na página 64.
- [52] Novoselov, K. S. et al: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306(5696):666–669, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 70.
- [53] Luth, H.: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 69.

- [54] Reina, A. et al: *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 9(1):30–35, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 68, 69, 76 e 78.
- [55] Li, X. et al: *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. Science, 324(5932):1312–1314, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 68, 69 e 76.
- [56] Rodriguez-Manzo, J. A. et al: *Graphene growth and its stability on metal nanoparticles*. ACS Nano, 4(6):3422–3428, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 68, 69 e 78.
- [57] Loginova, E. et al.: *Factors influencing graphene growth on metal surfaces*. New Journal of Physics, 093026:1312–1314, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 78.
- [58] Vázquez, A. L. et al: *Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure*. Physical Review Letters, 100(5):056807, 2008. Citado na página 69.
- [59] Wallace, P. R. et al: *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev., 71(9):622–634, 1947. Citado na página 73.
- [60] Wintterlin, J. e M. L. Bocquet: *Graphene on metal surfaces*. Surface Science, 603(10-12):1841–1852, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 78.
- [61] Sutter, P. W. et al: *Epitaxial graphene on ruthenium*. Nature Materials, 7(5):406–411, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 76.
- [62] Dedkov, Y. S. et al: *Interaction between graphene and Ni(111)*. Physical Review Letters, 100(10):107602, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 76.
- [63] Zan, R. et al.: *Graphene reactivity and stability on Pd(111)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 24(39):395004, 2012. Citado na página 76.
- [64] Briggs, D. e M. P. Seah: *Practical Surface Analysis. Vol. 1—Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 2nd Edition, Wiley, Chichester, 1990. Citado na página 85.
- [65] Moulder, J. F. et al: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992. Citado na página 85.
- [66] Parreiras, D. E. et al: *graphene/Ni(111) surface structure probed by low-energy electron diffraction, photoelectron diffraction, and first-principles calculations*. Phys. Rev. B, 90:155454, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 88.

-
- [67] Ferreira, R. C. C.: *Intercalação de ferro em grafeno CVD crescido sobre Ir(111)*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 91.
- [68] Lima, R. F. J. et al: *Controlling the energy gap of graphene by Fermi velocity engineering*. Physics Letters A, 379(3):179–182, 2015. Citado na página 92.
- [69] Hwang, C. et al: *Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification*. Scientific reports, 2(1):590, 2012. Citado na página 92.