

**Estudo *in-situ* de filmes ultrafinos de óxidos de ferro sobre Ag(100) por técnicas de superfície**

Guilherme Jean Pereira de Abreu

Agosto de 2006

**Estudo *in-situ* de filmes ultrafinos de óxidos de ferro  
sobre Ag(100) por técnicas de superfície**

Guilherme Jean Pereira de Abreu

Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como  
requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Agosto 2006

*Ao casal mais fantástico deste mundo: Meus pais,  
Carmínio Ruas de Abreu (Preto de Siano) e Jovelina  
Pereira de Abreu(Dona Jó) .*

# Agradecimentos

Primeiramente à minha família, que sempre me apoiou: à minha mãe Jovelina e ao meu pai Carmínio (que enquanto pôde, me apoiou mesmo nunca tendo compreendido de que se tratava este curso). Aos irmãos Gilberto (Mano), Marcos (Quim), Feliciano (Lova), Pedro (Jama), e às irmãs Madalena (Lena), Maria José (Dida), Maricélia (Madinha), Efigênia (Fiu), Marilda (Môra), Veríssima (Beu). Dentre estes, um agradecimento muito especial a Maricélia pelo apoio incondicional desde sempre, e a Veríssima que tem me aguentado em bons e maus momentos, já há bastante tempo.

À minha amada Patrícia, pela companhia e apoio.

Ao Prof. Roberto Magalhães Paniago pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Damião, Gustavo e Wolmar pelo apoio.

Aos funcionários da oficina mecânica, pela produção das peças sempre que necessário.

Aos amigos que fiz aqui no departamento Júlio, Alex, Agnaldo, Clara e Gabi pela amizade, pelas discussões sobre física e também pelas horas de conversas jogadas fora.

# Resumo

A produção e caracterização de filmes ultra finos de óxidos de Fe crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE) sobre a superfície Ag(100) em condições de ultra-alto-vácuo foi realizada com o principal objetivo de se produzir a fase  $FeO$ , orientado na direção (100) e com excelente qualidade cristalográfica. Os filmes foram preparados com  $^{57}Fe$  de alta pureza e analisados *in-situ* através das técnicas de *Difração de Eletrons de Baixa Energia* (LEED), *Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X* (XPS) e *Espectroscopia Mössbauer* (CEMS). Nas preparações foram variadas a taxa de evaporação de  $^{57}Fe$ , a pressão parcial de  $O_2$  e a espessura do filme.

Através dos espectros de fotoemissão e dos padrões de difração LEED investigou-se a composição das superfícies dos filmes formados e sua cristalografia, enquanto a quantificação dos óxidos produzidos foi realizada por espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente. As análises revelaram que ao longo de várias preparações uma mistura das fases  $FeO$  e  $Fe_3O_4$  é em geral obtida e assim foram determinados os parâmetros mais relevantes para a obtenção do óxido desejado (FeO). Além da fase paramagnética, a fase antiferromagnética de filmes de  $FeO$  foi caracterizada por espectroscopia Mössbauer em medidas abaixo de sua temperatura de Néel (198K). Foram preparadas amostras com um percentual de até 90% de  $FeO$  e foi constatado que o fatores determinantes para a obtenção desta fase são o tempo e principalmente a temperatura de *annealing*, que deve ser maior ou igual a  $580^\circ C$ .

# Abstract

We produced and characterized ultra-thin films of iron oxides grown on a Ag (100) surface by molecular beam epitaxy (MBE) under ultra-high-vacuum conditions. The goal of this work was to prepare a  $FeO$  film oriented in the (100) direction with excellent crystallographic quality. The films were prepared with high purity  $^{57}Fe$  and afterwards analysed *in-situ* by means of Low Energy Diffraction (LEED), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Mössbauer Spectroscopy (CEMS). During preparation the evaporation rate, the  $O_2$  partial pressure and the film thickness were varied.

From photoemission spectra and LEED diffraction patterns we investigated the surface composition of the films and their crystallography, while the quantification of the phases was accomplished by Mössbauer spectroscopy. The analysis of the various samples shown that a mixture of  $FeO$  and  $Fe_3O_4$  phases is in general obtained, and so we have determined the most important parameters to produce the desired oxide ( $FeO$ ). Besides the paramagnetic phase, the antiferromagnetic phase of  $FeO$  films was characterized by low temperature Mössbauer spectra. We have succeeded to grow samples with a concentration of up to 90% of  $FeO$ . It was verified that the decisive factor for the production of this phase are time and mainly the annealing temperature, which must be equal to or greater than  $580^\circ C$ .

# Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
<b>1</b> Introdução	<b>1</b>
<b>2</b> Aparato Experimental	<b>6</b>
2.1 Câmara de Ultra-alto-vácuo (UHV)	6
2.1.1 Importância do UHV	6
2.1.2 Câmara de Preparação	8
2.1.3 Câmara de Annealing	9
2.1.4 Espectrômetro Mössbauer CEMS	10
2.1.5 Sequência Experimental	12
<b>3</b> Técnicas de Análise	<b>13</b>
3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons X (XPS)	13
3.1.1 Notação espectroscópica	13
3.1.2 Aspectos Teóricos	14
3.1.3 Análise do Espectro	16
3.1.4 Arranjo Experimental	19
3.2 Difração de Elétrons	21
3.2.1 Rede Recíproca	21
3.2.2 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	22
3.2.3 Difração de Elétrons de Alta Energia (RHEED)	25
3.3 Espectroscopia Mössbauer	28
3.3.1 Aspectos Gerais da Teoria	28
3.3.2 Interações Hiperfinas	33
3.3.3 Arranjo Experimental	36

<b>4</b>	<b>Análise de Resultados</b>	<b>38</b>
4.1	Calibração . . . . .	38
4.2	Preparação de Amostras . . . . .	41
4.3	Análise . . . . .	68
4.3.1	Nenhuma formação de $FeO$ (0%) - apenas $Fe_3O_4$	73
4.3.2	Concentração de $FeO$ inferior a 60%	74
4.3.3	Concentração de $FeO$ superior a 60%	74
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>80</b>
	Lista de Acrónimos . . . . .	82
	Referências Bibliográficas . . . . .	83

# Lista de Figuras

1.1	a) Vista superior da terminação (100) do $FeO$ . b) Vista superior da terminação (100) do $Fe_3O_4$ . (onde os átomos maiores representam o oxigênio, e os átomos menores o ferro). . . . .	2
1.2	Livre caminho médio dos elétrons em função da energia cinética [22]. . . . .	4
2.1	Câmara de UHV do Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies - Departamento de Física/UFMG. . . . .	7
2.2	Esquema da câmara de preparação. . . . .	8
2.3	Foto da parte interna da câmara de <i>annealing</i> construída. . . . .	9
2.4	Esquema do Espectrômetro Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS), acoplado à câmara de distribuição. . . . .	11
3.1	Esquema da fotoemissão. . . . .	15
3.2	Emissão de elétrons Auger. . . . .	16
3.3	Espectro de fotoemissão do cristal de Ag. . . . .	17
3.4	(a) Esquema de um experimento de fotoemissão; (b) Foto da câmara de análise, na qual se faz espectroscopia XPS, em destaque o analisador de elétrons. . . . .	20
3.5	Esfera de Ewald. . . . .	21
3.6	Difração de elétrons em planos atômicos. . . . .	22
3.7	Arranjo experimental da óptica LEED. . . . .	23
3.8	Padrão LEED do cristal Ag(100) limpo. . . . .	24
3.9	Arranjo experimental da técnica RHEED. . . . .	25
3.10	Relação entre o padrão RHEED e a esfera de Ewald. . . . .	26
3.11	Variação do padrão RHEED de acordo com a superfície. . . . .	26
3.12	Dependência da largura da linha de energia de um estado, com a largura do espectro Mössbauer. . . . .	28
3.13	Recuo sofrido pelo núcleo ao emitir um raio $\gamma$ . . . . .	29
3.14	Deslocamento da linha de ressonância devido ao movimento dos átomos . . . . .	30

3.15	Esquerda: Esquema de decaimento de $^{57}\text{Co}$ em $^{57}\text{Fe}$ (fonte). Direita: Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$ (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes. . . . .	32
3.16	Deslocamento do espectro em função da energia da fonte. . . . .	34
3.17	Transições permitidas para $^{57}\text{Fe}$ . . . . .	35
3.18	Desdobramento de níveis nucleares devido à interação quadrupolar. . . . .	36
3.19	Esquema da montagem necessária para se fazer a espectro- scopia Mössbauer. . . . .	37
4.1	Oscilação RHEED para $^{57}\text{Fe}$ crescido sobre Cu(100). A ener- gia do canhão foi ajustada para $E_c = 10\text{keV}$ e a intensidade foi medida próximo ao máximo de difração (0,0). . . . .	39
4.2	Representação estrutural do $\text{NaCl}$ , e de diversos óxidos pro- duzidos a partir de metais de transição, entre estes, $\text{FeO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{MnO}$ . . . . .	40
4.3	Cristal de Ag(100) limpo, após ciclos de <i>sputtering</i> e <i>annealing</i> . 41	
4.4	Amostra 101105: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após an- nealing. (b) Espectro das linhas $\text{Fe}-2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{\text{metalico}}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	45
4.5	Amostra 221205: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após an- nealing. (b) Espectro das linhas $\text{Fe}-2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{\text{metalico}}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	46
4.6	Amostra 020106: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após an- nealing. (b) Espectro das linhas $\text{Fe}-2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{\text{metalico}}$ , inserido padrão LEED (120eV). . . . .	47
4.7	Amostra 040106: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após an- nealing. (b) Espectro das linhas $\text{Fe}-2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{\text{metalico}}$ , inserido padrão LEED (120eV). . . . .	48
4.8	Amostra 170206: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após an- nealing. (b) Espectro das linhas $\text{Fe}-2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{\text{metalico}}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	49
4.9	Amostra 210206-A: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $\text{Fe}-2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Es- pectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{\text{metalico}}$ , inserido padrão LEED (85eV). . . . .	50

4.10	Amostra 210206-B: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (120eV). . . . .	51
4.11	Amostra 230206: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	52
4.12	Amostra 240206: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	53
4.13	Amostra 240306: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	54
4.14	Amostra 290306: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	55
4.15	Amostra 280406: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	56
4.16	Amostra 010506: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	57
4.17	Amostra 030506-A: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	58
4.18	Amostra 030506-B: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	59
4.19	Amostra 060506: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases $FeO$ , $Fe_3O_4$ e $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV). . . . .	60
4.20	Amostra 101105:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	61

4.21	Amostra 221205:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	61
4.22	Amostra 020106:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	62
4.23	Amostra 040106:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	62
4.24	Amostra 170206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	63
4.25	Amostra 210206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	63
4.26	Amostra 230206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	64
4.27	Amostra 240206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	64
4.28	Amostra 240306:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	65
4.29	Amostra 290306:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	65
4.30	Amostra 28046:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	66
4.31	Amostra 010506:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	66
4.32	Amostra 030506:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	67
4.33	Amostra 060506:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer . . . . .	67
4.34	Espectro Mössbauer do cristal de Ag(100) limpo, mostrando $\gamma - Fe$ difundido. . . . .	68
4.35	Satélites de $Fe - 2p$ em $FeO$ e $Fe_3O_4$ [47]. . . . .	70
4.36	Diagrama comparativo das concentrações relativas de $FeO$ e $Fe_3O_4$ . A concentração de $Fe_{metalico}$ não é mostrada aqui, mas está mostrada nas tabelas das figuras 4.4 - 4.19. . . . .	73
4.37	Transformação $\alpha - Fe_2O_3 \Rightarrow Fe_3O_4 \Rightarrow FeO$ através de <i>annealing</i> de uma amostra <i>bulk</i> : a) Amostra inicialmente composta de $\alpha - Fe_2O_3$ ; b) Após 32 horas de <i>annealing</i> a $1100^\circ C$ a amostra passa a ser composta de 82% de $Fe_3O_4$ , e 18% de $FeO$ ; c) Após 48 horas de <i>annealing</i> ( $1100^\circ C$ ) a amostra já é composta de 82% de $FeO$ e 18% de $Fe_3O_4$ ; d)Após 84 horas de <i>deannealing</i> ( $1100^\circ C$ ) a amostra passa a ser composta apenas de $FeO$ [50]. . . . .	77
4.38	Diagrama de fase para óxido de Fe [13]. . . . .	78

4.39 Espectros Mössbauer das amostras **101105** (a) e **060506** (b)  
a temperatura ambiente (300K) e a baixa temperatura (100K). 79

# Lista de Tabelas

2.1	Temperaturas atingidas na câmara de <i>annealing</i> de acordo com a potência aplicada. . . . .	10
3.1	Raios X e Notação Espectroscópica . . . . .	14
3.2	Características mais importantes das linhas usadas em XPS, com os respectivos satélites. . . . .	18
4.1	Parâmetros de Rede . . . . .	39
4.2	Condições de preparação dos filmes de óxido de Fe (evaporação de $^{57}\text{Fe}$ ) sobre substrato de Ag(100). . . . .	44
4.3	Condições de <i>annealing</i> das amostras. * Não houve anotação da potência de <i>annealing</i> para esta amostra . . . . .	44
4.4	Variação das energias de ligação dos picos $\text{Fe} - 2p_3$ e $\text{O} - 1s$ , antes e após o <i>annealing</i> . . . . .	71
4.5	Valores médios encontrados para os parâmetros ajustados. . . . .	72
4.6	Amostras que não apresentaram $\text{FeO}$ , mas apenas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . . . . .	74
4.7	Amostras com concentração de $\text{FeO}$ inferior a 60% . . . . .	75
4.8	Amostras com concentração de $\text{FeO}$ superior a 60% . . . . .	75

# Capítulo 1

## Introdução

Filmes finos de óxidos de ferro, tais como  $FeO$  (wüstita),  $Fe_3O_4$  (magnetita) e  $Fe_2O_3$  (hematita), são importantes em várias aplicações científicas e tecnológicas. Seu estudo é importante para um melhor entendimento de processos tais como corrosão e propriedades de gravação magnética, entre outros. Industrialmente óxidos de ferro são usados em processos de catálise em várias reações como, por exemplo, síntese de amônia, deshidrogenação de buteno para butadieno, e outros. Filmes de óxidos de ferro apresentam uma grande variedade de propriedades físicas e químicas, que dependem de sua composição química e cristalografia. Algumas de suas propriedades já são bem conhecidas:  $Fe$ ,  $Fe_3O_4$  (e  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) e  $FeO$  (e  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ ) são ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, respectivamente [1].

Por possuírem composições distintas, estas fases possuem também estruturas diferentes. Magnetita possui estrutura espinélio-invertida, a hematita estrutura *corundum* (óxido de alumínio, em cuja estrutura os átomos de oxigênio se arranjam na estrutura hexagonal *close packet* com os átomos de alumínio ocupando 2/3 do volume do octaedro.) hexagonal, e a wüstita estrutura cúbica do NaCl. Dentre todas estas fases a única estável a temperatura ambiente e em equilíbrio com a pressão atmosférica de  $O_2$  é a fase  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ . Uma visão da terminação (100) do  $FeO$  está mostrada na figura 1.1 [2, 3].

É bem verdade que óxidos de ferro são bem conhecidos e utilizados para diversos fins a várias décadas, porém o estudo destes óxidos em diversas orientações crescidos sobre substratos específicos ainda não está completo, e propriedades importantes podem vir a ser descobertas.

Hoje em dia com o desenvolvimento da nanotecnologia, a presença constante de nanopartículas nos mais diversos sistemas, e com os dispositivos eletrônicos a cada dia menores, resulta que os átomos da superfície desempenham funções cada vez mais importantes - pois as reações químicas e as interações elétricas e magnéticas ocorrem basicamente nas superfícies. Para

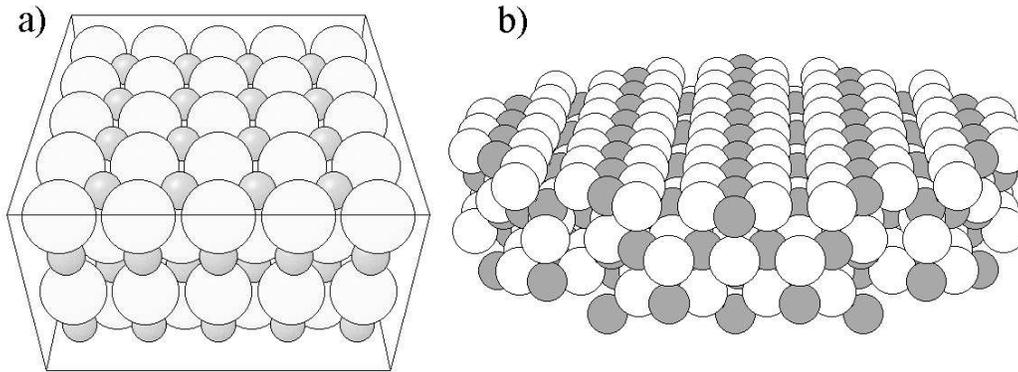


Figura 1.1: a) Vista superior da terminação (100) do  $FeO$ . b) Vista superior da terminação (100) do  $Fe_3O_4$ . (onde os átomos maiores representam o oxigênio, e os átomos menores o ferro).

o estudo da corrosão por exemplo é necessário compreender como esta reação ocorre em nível atômico, ou seja, na superfície.

Sabemos que as propriedades microscópicas de um sólido dependem muito de sua estrutura cristalina. Além disso, um mesmo óxido quando em forma de filme fino e crescido em diferentes direções cristalográficas pode apresentar propriedades também distintas, tais como magnetismo, condutividade, dentre outras. Isso mostra a importância de estudarmos as várias orientações possíveis dos sólidos, na busca de orientações que apresentem as melhores propriedades para determinados fins.

Existem várias técnicas de crescimento de filmes de óxidos de ferro dentre as quais podemos citar: oxidação de monocristais, epitaxia de feixe molecular (MBE) assistida por oxigênio, e ciclos de deposição/oxidação (seqüencial) sobre superfícies metálicas. Em geral se obtém um filme que possui mais de uma fase cristalográfica. Neste trabalho produzimos filmes de óxidos de ferro através de deposição de  $^{57}Fe$  em atmosfera de  $O_2$ . O objetivo principal do trabalho é a obtenção da fase  $FeO$  pura na orientação cristalográfica (100). Ocorre entretanto que a fase  $FeO$ , que possui a estrutura do NaCl e possui apenas o primeiro estado de oxidação do ferro ( $Fe^{2+}$ ), é a fase mais instável, e, segundo a literatura [4], bastante difícil de ser obtida sem a presença das outras fases (principalmente  $Fe_3O_4$ ). A escolha do substrato Ag(100) se justifica pelo fato de estarmos tentando produzir principalmente  $FeO$ , que tem um parâmetro de rede próximo ao da prata ( $a_{Ag} = 0.409nm$ ,  $a_{FeO} = 0.430 \pm 0.003nm$ ). Com esta diferença de 5% no parâmetro de rede do filme relativo ao substrato, espera-se um crescimento quase-pseudomórfico de  $FeO$  (100), ou seja, incomensurável com Ag(100) mas orientado segundo o mesmo.

É conhecido que  $FeO$  possui um complexo diagrama de fase, que até hoje não é totalmente claro. Isso é acarretado principalmente porque transições eletrônicas, variações estruturais e magnéticas nele ocorrem. Além

do mais, esta é uma fase não estequiométrica ( $Fe_{1-x}O$ ), com  $x$  variando de 0,04 a 0,12, o que complica enormemente o diagrama de fase [5]. Em outras palavras, amostras reais de  $FeO$  terão, invariavelmente ao processo de preparação, vacâncias do cátion  $Fe^{2+}$ . Além disso a presença de uma vacância  $Fe^{2+}$  implica na criação de dois íons  $Fe^{3+}$ . Consequentemente podem aparecer interações ferromagnéticas entre íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na proximidade das vacâncias [6].

À temperatura ambiente, sabemos que a estrutura do  $FeO$  é a mesma do  $NaCl$  e possui uma temperatura de Néel (temperatura na qual o material sofre uma transição de fase, da fase antiferromagnética para fase paramagnética. Ou seja, a energia térmica torna-se grande o bastante para desfazer a ordem magnética macroscópica do material. É análoga a temperatura de Curie para materiais ferromagnéticos.) de 198 K [5, 6, 7]. Sendo assim, seu espectro Mössbauer à temperatura ambiente deveria mostrar simplesmente um singlete correspondente ao  $Fe^{2+}$  presente no octaedro, enquanto que abaixo de 198 K deveria ser um sexteto. Porém o que se observa à temperatura ambiente é que os espectros são dubletos, possivelmente causados por distorções nas posições do  $Fe^{2+}$  e também devido a presença de  $Fe^{3+}$  em posições do octaedro e também em posições do tetraedro, e também vacâncias de  $Fe^{2+}$  e defeitos na rede cristalina [5, 8, 9, 10].

Estudos de difração de neutrons mostram que abaixo de 198K os momentos magnéticos dos íons  $Fe^{2+}$  formam um arranjo ferromagnético nos planos (111) [6, 11]. A direção dos momentos é perpendicular a estes planos e apontam alternadamente para cima e para baixo em planos adjacentes, ou seja, formando um arranjo antiferromagnético entre planos (111).

A formação do  $FeO$  segundo a literatura [1] é propiciada por um fenômeno conhecido como *Ostwald ripening*, que é a transformação de cristais de tamanhos reduzidos em cristais maiores, que são termodinamicamente mais estáveis, em contraposição a sistemas cineticamente estáveis. Este fenômeno foi previsto em 1900 por Wilhelm Ostwald, e tem sido estudado para sistemas de baixas dimensões desde o desenvolvimento de sistemas de UHV [12].

Segundo o diagrama de fase de óxidos de ferro, a fase  $FeO$  em equilíbrio térmico é estável apenas acima de  $570^{\circ}C$  [3, 13]. Abaixo desta temperatura ela se decompõe em  $Fe$ -metálico e  $Fe_3O_4$ . A preparação de  $FeO$  *bulk* é realizada através de aquecimento acima de  $570^{\circ}C$  seguido do processo de *quenching* (resfriamento abrupto, até a temperatura ambiente.).

O que também motivou nosso estudo de filmes de  $FeO$  é que o grupo de estudos de superfícies do departamento de Física da UFMG já vem a mais tempo estudando óxidos, tais como  $MnO$  [16], adquirindo grande experiência no preparo em forma de filmes ultra-finos. Ao se explorar a literatura sobre  $FeO$  observa-se que poucos trabalhos existem sobre o assunto, especialmente na forma de filmes ordenados, provavelmente devido à dificuldade de sua

preparação, e dentre estes existentes a maioria é realizada na direção (111)[14, 15].

É conhecido que o  $Fe_3O_4$  à temperatura ambiente é ferromagnético e isso faz com que seu espectro Mössbauer seja diferente do espectro do  $FeO$  que é paramagnético. Desta forma ambos podem ser identificados e quantificados percentualmente através da espectroscopia Mössbauer. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) também é uma boa ferramenta para essa identificação, visto que cada uma das fases apresenta picos satélites *shake-up* do  $Fe^{2+}$  que se localizam em energias já conhecidas [4, 17, 18, 19, 20]. Devido às estruturas distintas dessa duas fases, a técnica de difração de elétrons de baixa energia, também pode dar um indicativo da composição através das posições dos pontos de difração [21].

A espectroscopia Mössbauer tem como vantagem o fato de trazer informações de camadas mais profundas até uma profundidade de  $100nm$ . Conforme pode ser visto na figura 1.2 [22], que mostra o livre caminho médio para elétrons em função da energia cinética dos mesmos, as outras técnicas de análise utilizadas neste trabalho (por exemplo XPS, LEED) "enxergam" apenas até cerca de  $3nm$ , ou seja, da ordem de 20 camadas atômicas.

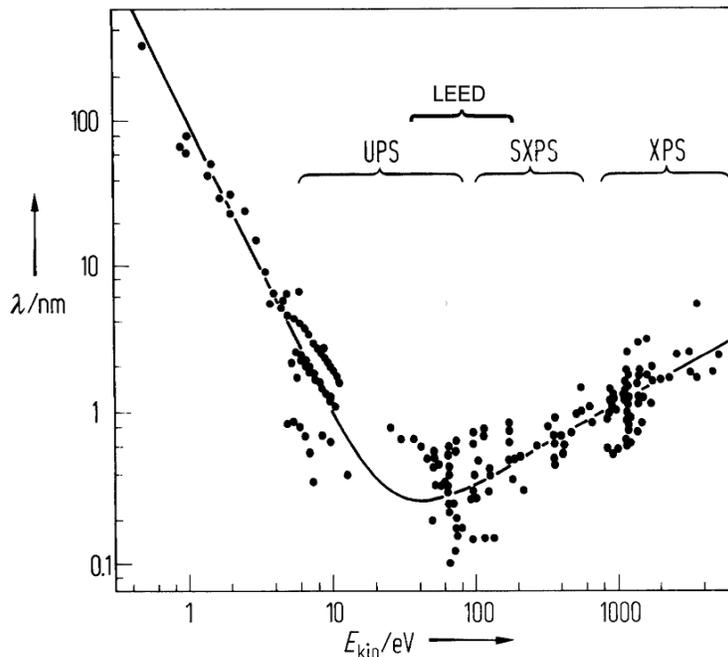


Figura 1.2: Livre caminho médio dos elétrons em função da energia cinética [22].

Um dos objetivos deste trabalho é avaliar os vários parâmetros que são

relevantes na produção de um óxido, tais como: temperatura do substrato durante a evaporação, pressão parcial de oxigênio, taxa e tempo de evaporação de Fe, temperatura e tempo de *annealing* após a evaporação. Além disso uma cuidadosa avaliação de propriedades físicas dos filmes foi realizada. Dentre elas a cristalografia (por difração de elétrons), o magnetismo microscópico (espectroscopia Mössbauer) e propriedades eletrônicas (fotoemissão).

# Capítulo 2

## Aparato Experimental

### 2.1 Câmara de Ultra-alto-vácuo (UHV)

Este trabalho foi desenvolvido no *Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies* (LEH&FS) do Departamento de Física da UFMG, que dispõe de uma câmara UHV (vide figura 2.1) com recursos para preparação de filmes finos e uma variedade de técnicas de análises *in-situ*. Foram utilizadas principalmente a câmara de preparação de amostras, a câmara de análise XPS, a óptica LEED, a óptica RHEED, o espectrômetro Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS), e a câmara de *annealing*. Nas sub-seções seguintes e durante todo o texto as técnicas experimentais utilizadas são devidamente explicadas. Uma lista de acrônimos destas técnicas experimentais, assim como de termos técnicos utilizados se encontra logo após a conclusão.

#### 2.1.1 Importância do UHV

No trabalho que será exposto, foram realizadas produções e investigações de filmes ultra-finos de óxidos de ferro através de técnicas de análise de superfície *in-situ*, ou seja em ambiente de ultra-alto-vácuo, onde as amostras foram preparadas. Em primeiro lugar é preciso se definir o que significa o termo superfície, ou seja até que profundidade nos referimos (que interessa em nosso contexto) e qual é a profundidade de análise que nossas técnicas "enxergam". Quando falamos em superfície estamos nos referindo às primeiras camadas atômicas do nosso material. Surge aqui então a dificuldade de se manter limpa (sem contaminação por agente externo) a superfície do material que será estudado.

A partir da teoria cinética dos gases podemos calcular a taxa média de colisões de um gás por unidade de área de um sólido,

$$Z = bp(M_r T)^{-1/2} \quad (2.1)$$

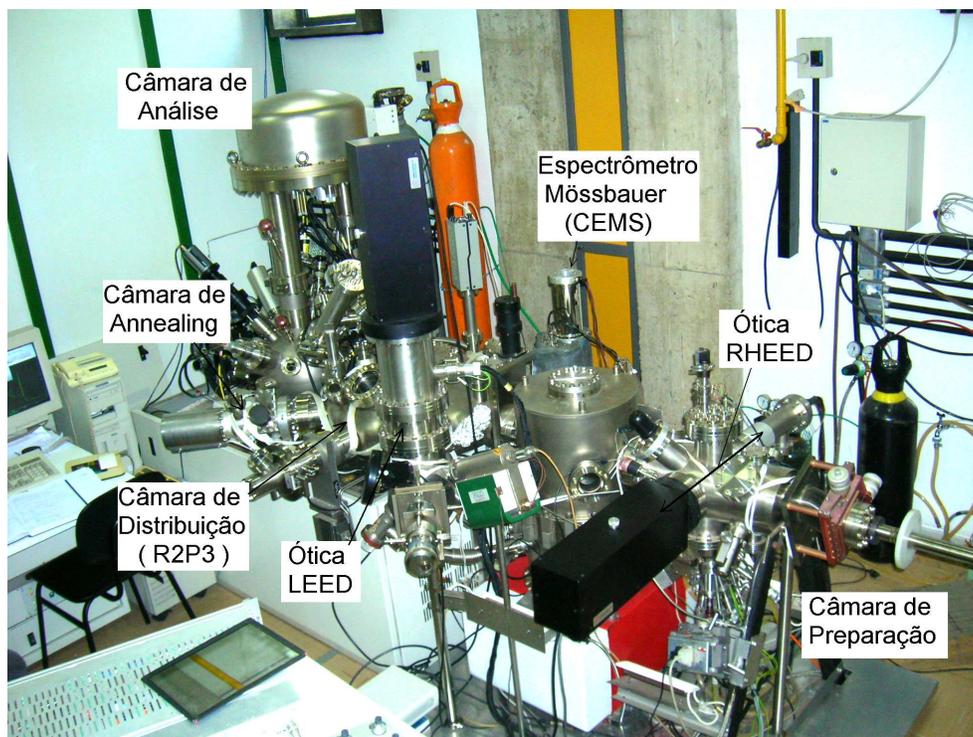


Figura 2.1: Câmara de UHV do Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies - Departamento de Física/UFMG.

onde  $p$  é a pressão do gás no ambiente,  $M_r$  é massa molecular relativa,  $T$  é a temperatura,  $b$  é uma constante universal, e  $Z$  é a densidade de fluxo na unidade [ $m^{-2}s^{-1}$ ]. O valor de  $b$  é conhecido ( $b = 2,63 \times 10^{26}$  moléculas  $m^{-2}s^{-1}K^{1/2}mbar^{-1}$ ). Considerando uma superfície absolutamente limpa à pressão atmosférica ( $10^3 mbar$ ) e à temperatura ambiente ( $300K$ ), estima-se a taxa de colisão de moléculas de nitrogênio em  $10^{23} m^{-2}s^{-1}$ . Como a densidade de partículas na superfície é da ordem de  $10^{15}$  átomos/ $cm^2$ , podemos calcular o tempo médio de formação de uma camada de nitrogênio na superfície como  $t \approx 10^{-8}s$ . Ou seja, desde que mantidos estes valores, não é possível, à pressão atmosférica, realizar o estudo da superfície real do material [23]. Daí surge a necessidade de se elaborar instrumentos nos quais a pressão pode ser mantida em valores muito menores que a pressão atmosférica. A partir dessa necessidade foram desenvolvidas técnicas e equipamentos de ultra alto vácuo (UHV), sendo que na câmara temos geralmente uma pressão base da ordem de  $10^{-10} mbar$ . Uma revisão detalhada sobre sistemas de UHV pode ser encontrado em [24].

### 2.1.2 Câmara de Preparação

A câmara de preparação utilizada é mostrada de forma esquemática na figura 2.2. Na mesma estão acopladas cinco evaporadoras da firma OMICRON carregadas com elementos ultra-puros para evaporação. O controle de abertura e fechamento dos *shutters* destas evaporadoras é realizado por um software desenvolvido no próprio laboratório. Ajusta-se a taxa de evaporação, controlando-se a alta-tensão e a corrente de emissão de cada evaporadora. Uma calibração prévia é necessária para se estabelecer a taxa de evaporação e a espessura do filme é ajustada então pelo tempo de evaporação. É possível se evaporar apenas um elemento, ou se crescer ligas por coevaporação de duas ou mais evaporadoras, ou crescer multicamadas por aberturas alternadas dos *shutters*. Acoplada a esta câmara tem-se uma válvula de admissão de gás, que pode ser utilizada para evaporações em atmosferas diversas. No nosso caso foi utilizado oxigênio ( $O_2$ ) ultrapuro (99.9999%) para produção de óxidos. Também nesta câmara dispõe-se de uma montagem RHEED( Difração de elétrons de alta energia), que é usada para monitorar crescimentos epitaxiais (camada por camada).

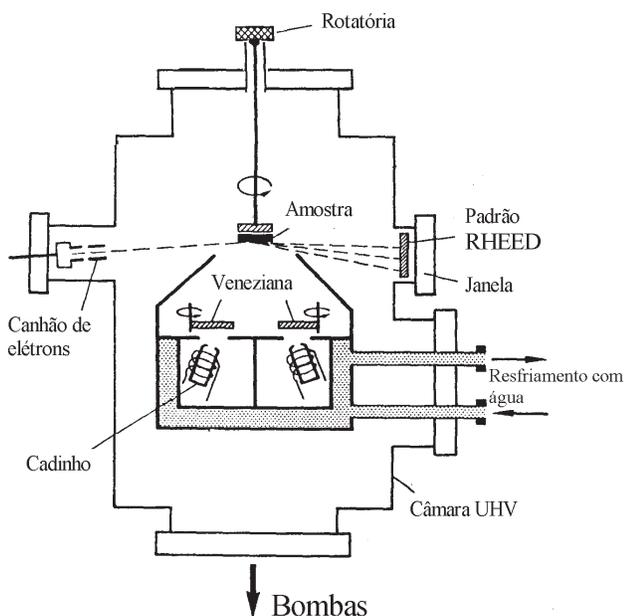


Figura 2.2: Esquema da câmara de preparação.

### 2.1.3 Câmara de Annealing

Sabemos que ao se crescer um filme ultra-fino, mesmo sobre um substrato organizado, como em nosso caso a Ag(100) ou o Cu(100), este filme depositado não necessariamente será bem ordenado do ponto de vista cristalográfico, ou seja, terá eventualmente defeitos como vacâncias, ilhas, inhomogeneidade na espessura, etc. Neste caso, em que o filme não ficou bem ordenado, é usual se fazer o aquecimento (*annealing*) da amostra, o que geralmente o leva a uma estrutura cristalográfica mais perfeita, ou seja, com um baixo número de degraus e terraços de dimensões maiores (10 a 100 *nm*). Mas neste caso, o aquecimento deve atingir altas temperaturas ( $\geq 700\text{K}$ ) por alguns minutos, dependendo da estrutura que se quer ordenar. Por isso foi necessário se montar no sistema de UHV uma câmara específica para este fim. A foto da parte interna da câmara contruída está mostrada na figura 2.3. O aquecimento ocorre por bombardeamento de elétrons emitidos por um dos dois filamentos existentes, um por baixo do porta-amostras, ou por outro imediatamente acima da amostra. É possível se aquecer até aproximadamente 900K, quando por exemplo é aplicada uma alta tensão de 1000V e uma corrente de emissão de aproximadamente 60mA é acelerada na direção da amostra. A câmara possui ainda uma janela para visualização, e uma válvula de UHV que a isola da câmara de distribuição onde pode-se instalar um bombeamento diferencial. Esta câmara também foi utilizada para o *annealing* dos substratos (Cu(100) e Ag(100)), previamente à evaporação dos filmes.

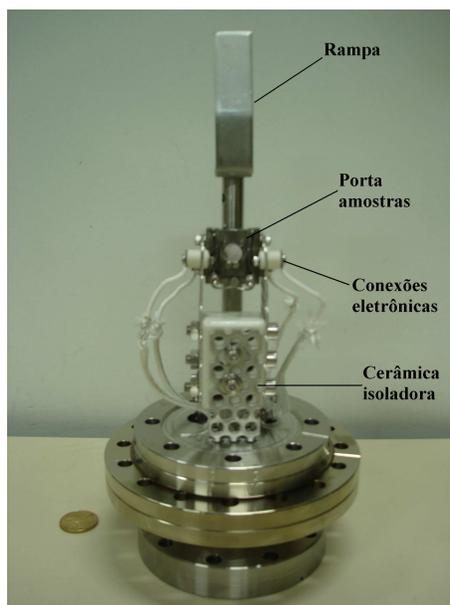


Figura 2.3: Foto da parte interna da câmara de *annealing* construída.

A temperatura atingida pela amostra nesta câmara varia conforme a potência elétrica aplicada no filamento ( $V_{amostra} \times I_{emissao}$ ), de acordo com a tabela 2.1. Os valores mostrados nesta tabela correspondem às medidas realizadas após aproximadamente três minutos de aquecimento. Estas temperaturas foram encontradas utilizando-se um pirômetro Raytek modelo BAKR321MSCL2B.

Potência (W)	Temperatura final ( $\pm 50^{\circ}C$ )
20	$320^{\circ}C$
25	$430^{\circ}C$
30	$460^{\circ}C$
40	$490^{\circ}C$
50	$590^{\circ}C$
60	$620^{\circ}C$
70	$660^{\circ}C$

Tabela 2.1: Temperaturas atingidas na câmara de *annealing* de acordo com a potência aplicada.

#### 2.1.4 Espectrômetro Mössbauer CEMS

A figura 2.4 mostra a câmara do Espectrômetro de Elétrons de Conversão (CEMS) utilizada. É importante destacar que a amostra é transferida para um bloco que pode ser posicionado bem próximo à entrada do channeltron. Para atrair os elétrons em direção ao *channeltron* um potencial de 100V é aplicado à sua entrada. Além disso a câmara cilíndrica de alumínio situada acima do porta-amostras é recoberta internamente com MgO que produz elétrons secundários que podem também ser contados.

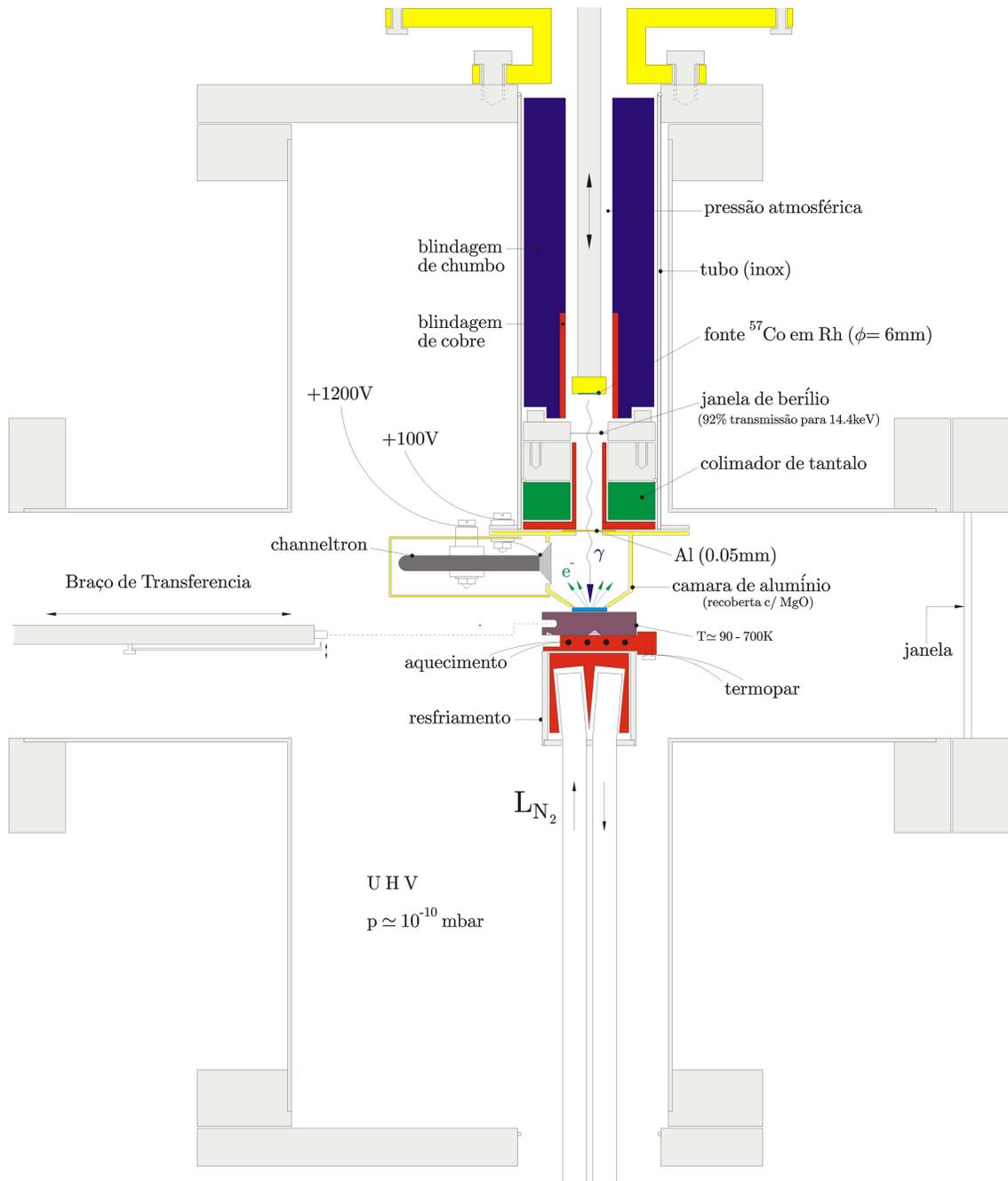


Figura 2.4: Esquema do Espectrômetro Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS), acoplado à câmara de distribuição.

### 2.1.5 Sequência Experimental

Neste trabalho, adotamos para a preparação de todas as amostras, a mesma sequência experimental.

1) Limpeza e preparação do cristal de Ag(100), através de ciclos alternados de *sputtering* (realizado na câmara de análise) e *annealing* (realizado em uma câmara desenvolvida para este fim).

2) O cristal era então transferido para a câmara de preparação, onde o filme era evaporado. Durante o crescimento do filme, tínhamos a opção de monitorar seu crescimento através da técnica RHEED (que será discutida no capítulo 3).

3) Em seguida o cristal era transferido para a câmara de análise, onde realizávamos as medidas XPS (conforme veremos no capítulo 3).

4) Transferíamos a amostra para a câmara de *annealing* onde a aquecíamos por alguns minutos.

5) Retornávamos com a amostra até a câmara de análise, e fazíamos as medidas XPS novamente.

6) A amostra era então transferida para a câmara LEED, onde eram colhidos os padrões de difração, em diferentes temperaturas.

7) Por último, a amostra era transferida até o espectrômetro CEMS, onde fazíamos as medidas Mössbauer.

# Capítulo 3

## Técnicas de Análise

### 3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons X (XPS)

#### 3.1.1 Notação espectroscópica

Em se tratando de espectroscopia de fotoelétrons é importante termos uma notação que nos permita identificar os níveis eletrônicos dos átomos analisados. Para isso contamos basicamente com dois tipos de notação, ambas originadas da mecânica quântica. As duas são baseadas no acoplamento spin-órbita, que leva a uma soma vetorial do momento angular com o spin de um elétron isolado. O momento angular total de um elétron é caracterizado pelo número quântico  $j$ , onde  $j = l + s$ , e  $j$  pode ser semi-inteiro:  $1/2, 3/2, 5/2$ , etc. Para o átomo como um todo, podemos encontrar o momento angular total, ou seja a soma de todos os momentos angulares de todos os elétrons. Temos assim um novo número quântico  $J$ , Onde  $J = \sum j$ .

A primeira notação é feita então da seguinte forma: temos inicialmente o número quântico principal  $n$ , com  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ , onde para cada um destes níveis temos uma letra maiúscula designando a camada eletrônica, com as letras  $K, L, M, \dots$ ,

- $n = 1 \Rightarrow K$ ,
- $n = 2 \Rightarrow L$

e assim por diante. E temos os números quânticos  $l$  e  $j$ , onde  $l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$ , e  $j$  conforme mostrado acima. A notação criada (notação de raio-X.) a partir destes números quânticos está mostrada na tabela 3.1. Esta notação é muito usada em espectroscopia Auger.

A nomenclatura espectroscópica é equivalente à notação de raios X, levando em conta os vários números quânticos em questão. Começamos com o número quântico principal, depois o estado designado pelo número  $l$ . Tem-se para cada nível  $l$  uma letra minúscula designando o nível, a saber  $s, p, d, f \dots$

- $l = 0 \Rightarrow s$ ,
- $l = 1 \Rightarrow p$

e finalmente o número  $j$  como sufixo, formando a segunda notação (notação Espectroscópica). Como exemplo, vejamos como fica o estado  $n = 2$ ,  $l = 1$ , e  $j = \frac{1}{2}$  segundo as duas notações:

- *primeira*  $\Rightarrow L_2$ ,
- *segunda*  $\Rightarrow 2p_{3/2}$

No presente trabalho é importante termos sempre em mente a segunda notação.

Números Quânticos			Sufixo do raio-X	Notação de raio-X	Notação espectroscópica
$n$	$l$	$j$			
1	0	$\frac{1}{2}$	-	$K$	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	$L_1$	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	$L_2$	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	$L_3$	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	1	$M_1$	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	2	$M_2$	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	3	$M_3$	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	4	$M_4$	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	5	$M_5$	$3d_{5/2}$
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Tabela 3.1: Raios X e Notação Espectroscópica

### 3.1.2 Aspectos Teóricos

Fotoemissão é o processo de excitação da superfície de um sólido por fótons de alta energia, conforme mostrado na figura 3.1.

É basicamente o efeito fotoelétrico, em que um átomo no estado fundamental absorve um fóton de energia  $h\nu$ , e passa para um estado excitado, e no processo de de-excitação emite um elétron de um certo nível eletrônico. A energia cinética do elétron emitido  $E_k$  pode ser calculada por

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (3.1)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_b$  é energia de ligação de um certo nível eletrônico e  $\phi$  é a função trabalho (energia perdida pelo elétron para vencer

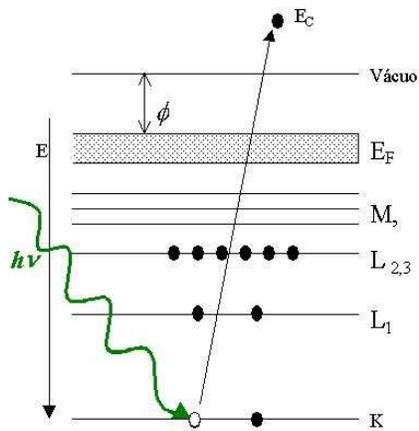


Figura 3.1: Esquema da fotoemissão.

a barreira de potencial e escapar do sólido.). Se  $h\nu$ ,  $\phi$ , e  $E_k$  são conhecidas, podemos encontrar o valor de  $E_b$ . Nesta equação considera-se que o processo de fotoemissão é elástico. Então, como as energias de ligação são específicas para cada espécie química, e também para cada nível atômico, temos uma técnica para avaliar a composição da superfície do sólido.

Após o processo de emissão de fotoelétrons pode ocorrer emissão de um fóton, processo este conhecido como fluorescência de raios-X (nesse processo, um elétron de uma camada superior passa a ocupar a vacância deixada pelo fotoelétron emitido, e no balanço de energia, um fóton é emitido), ou a emissão de elétrons Auger (a vacância deixada pela emissão do elétron de um nível interno do átomo é posteriormente preenchida por um elétron de um nível mais externo, que ao passar para este nível interno, acaba emitindo um outro elétron. O elétron emitido neste processo é conhecido como elétron Auger), mostrado esquematicamente na figura 3.2. Vale lembrar, que estes dois processos são competitivos, sendo a emissão de elétrons predominante em átomos leves, e a emissão de fótons em átomos mais pesados.

Para se escolher um material que possa ser utilizado como fonte de raio-X, é preciso levar em consideração basicamente dois fatores:

- A largura da linha produzida, que é responsável pela resolução da medida.
- A energia do raio-X produzido, que deve ser maior que a energia dos níveis que serão excitados.

Poucos materiais possuem essas características e os mais utilizados são alumínio e magnésio, com as linhas de emissão  $Al - K_\alpha$ ,  $Mg - K_\alpha$ , que possuem energias de 1486.6 eV e 1253.6 eV respectivamente.

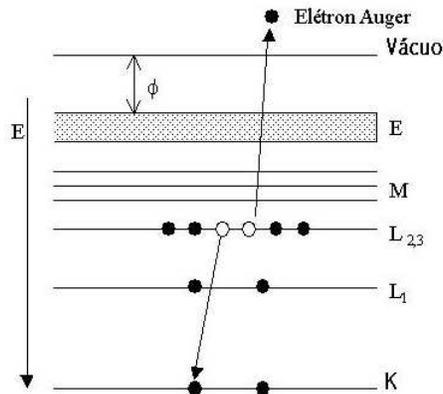


Figura 3.2: Emissão de elétrons Auger.

### 3.1.3 Análise do Espectro

Um espectro de fotoemissão típico como mostrado na figura 3.3, pode ser dividido em três tipos principais de picos:

- Picos de Caroço;
- Picos de Valência;
- Picos Auger.

Alem destes picos, temos também algumas estruturas secundárias, sobre as quais falaremos brevemente.

#### Picos de Caroço

Os picos de caroço são uma reflexão direta dos elétrons internos do átomo. Sendo que a quantidade desses picos depende basicamente da energia dos raios-X, ou seja, de quão internos são os elétrons que podem ser arrancados com essa energia. A partir da figura 3.3 e com o que foi discutido na seção 3.1.1, percebe-se que o nível  $s$  é um singleto e que os outros são dubletos. Estes dubletos são originários da interação spin-órbita, que levanta a degenerescência para casos em que  $l \geq 1$ . A separação entre esses dubletos pode ser de apenas alguns  $eV$  ou de algumas dezenas de  $eV$  em alguns casos.

Uma característica importante no espectro XPS é a largura do pico, que é definida como a largura do pico a meia altura (FWHM (em inglês: full width at half-maximum.))  $\Delta E$ , e resulta da convolução de várias contribuições:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 \Delta E_p^2 \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

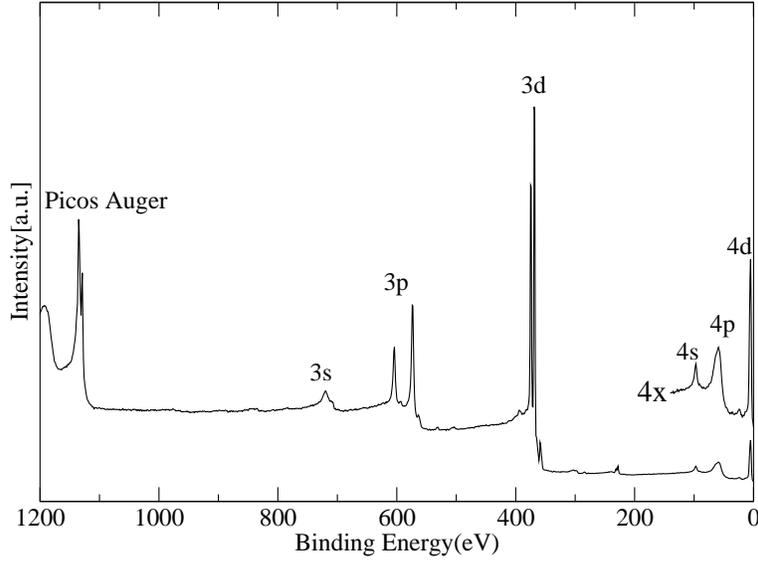


Figura 3.3: Espectro de fotoemissão do cristal de Ag.

onde  $\Delta E_n$  é a largura natural do nível eletrônico,  $\Delta E_p$  é a largura da energia do fóton,  $\Delta E_a$  é a resolução do analisador.

A largura da linha do nível atômico está diretamente ligada ao tempo que o átomo permanece ionizado após a emissão. Pelo princípio de incerteza de Heisenber temos a seguinte relação:

$$\Delta E_n \cong \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{4.1 \times 10^{-15}}{\tau} eV, \quad (3.3)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e  $\tau$  é o tempo de vida da vacância provocada pela fotoemissão. A equação 3.3 nos permite portanto calcular o tempo de vida dos estados de vacância ao medirmos as larguras experimentais  $\Delta E$ . É claro, não esquecendo de contabilizar as contribuições  $\Delta E_p$  e  $\Delta E_a$  conforme a equação 3.2.

### Picos de Valência

Quanto aos picos de valência, estes são formados por elétrons de baixa energia de ligação entre  $0 - 20eV$ .

### Picos Auger

Os picos Auger são formados pelos elétrons emitidos pelo processo Auger descrito anteriormente. Ou seja, um sub-produto da fotoemissão. É importante destacar que a energia cinética dos elétrons Auger independe da energia da

fonte de raios-X utilizada. E sim das energias dos níveis eletrônicos envolvidos na cascata-Auger.

### Picos Satélites

São estruturas produzidas pelas linhas  $K\alpha_{3,4}$  do alumínio ou magnésio. São localizados em energias mais altas que os picos principais, e em geral representam um dubleto não resolvido. As intensidades relativas e energias destes, estão representadas na tabela 3.2.

Fonte	Energia (eV)	Intensidade Relativa	Intensidade Típica na Amostra (fótons/s)	Largura da Linha (meV)
Mg $K_{\alpha,1,2}$	1253.3	100	$1 \times 10^{12}$	680
Satélites $K_{\alpha 3}$	1262.1	9		
Satélites $K_{\alpha 4}$	1263.7	5		
Al $K_{\alpha,1,2}$	1486.6	100	$1 \times 10^{12}$	830
Satélites $K_{\alpha 3}$	1496.3	7		
Satélites $K_{\alpha 4}$	1498.3	3		

Tabela 3.2: Características mais importantes das linhas usadas em XPS, com os respectivos satélites.

### Satélites *Shake-up*

Elétrons de valência ligados a um átomo que teve um de seus elétrons mais internos arrancado sofrem uma perturbação que leva a uma reorganização da camada de valência. Esta reorganização pode envolver a excitação de um elétron ou sua elevação para um nível não preenchido de mais alta energia (nível *shake-up*). Ao sofrer este processo, um pico secundário é formado (satélite *shake-up*), secundário porque não tem ligação com o pico principal, pois surge a partir de um processo que envolve elétrons da camada de valência. Alguns picos *shake-up* possuem intensidade que chegam a 10% do pico principal.

Picos *shake-up* de grande intensidade são comumente observados em algumas transições em compostos metálicos que possuem elétrons das camadas  $3d$  ou  $4f$  desemparelhados. Uma explicação para a grande intensidade desses picos, é que no estado final existe uma transferência de carga de modo que as camadas acima mencionadas apresentam um elétron extra, se comparado com o estado inicial.

## Satélites *Shake-off*

No processo *Shake-off* temos a ionização completa de um elétron da camada de valência. Estes picos são de difícil identificação devido a uma série de fatores, principalmente porque a energia que separa o pico *shake-off* do pico primário, é em geral maior que a separação observada no pico *shake-up*. Via de regra, esses picos possuem intensidade maior que os picos *shake-up*, mas não são tão bem resolvidos e se apresentam como ombros no lado da energia cinética mais baixa.

## Análise Quantitativa do Espectro

A análise quantitativa do espectro XPS pode nos dar importantes informações tais como a concentração dos elementos, e no caso de filmes com camadas inteiras formadas por um determinado elemento, podemos obter a espessura deste filme. Esta análise quantitativa é feita baseada no fator de sensibilidade dos elementos, sendo que os valores desses fatores já são conhecidos e podem ser encontrados em um *handbook* de XPS. Supondo um substrato  $B$ , coberto por um filme de um material  $A$  de espessura  $d_A$ , este cálculo é feito a partir das seguinte equação,

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d_A/(\lambda_A(E)\cos\theta)] \quad (3.4)$$

onde  $I_B$  é a intensidade do pico do substrato  $B$ ,  $\lambda_A$  é o comprimento de atenuação (livre caminho médio dos elétrons),  $\theta$  é o ângulo entre a normal à superfície e o ângulo de emissão (análise) dos elétrons, e  $I_B^\infty$  é o fator de sensibilidade do material  $B$ .  $I_B^\infty$  é, em outras palavras, a intensidade do pico do substrato limpo.

Para determinarmos a fração atômica  $X_A$  de um elemento  $A$  em uma amostra contendo vários elementos usamos a equação 3.5 que leva em conta os fatores de sensibilidade ( $S_\alpha$ ) dos elementos, a saber

$$X_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_\alpha I_\alpha/S_\alpha}, \quad (3.5)$$

onde  $\alpha = (A, B, \dots)$ ,  $I_A$  e  $I_\alpha$  são as áreas dos picos dos elementos e  $S_A$  e  $S_\alpha$  são os fatores de sensibilidade de  $A$  e  $\alpha$  respectivamente [22, 23, 25].

### 3.1.4 Arranjo Experimental

O arranjo experimental para realização da espectroscopia de fotoelétrons (fig.3.4a) é bastante sofisticado, e conta com uma câmara de análise, na qual temos acoplados vários instrumentos dos quais citaremos apenas os mais importantes, que são:

- Analisador de elétrons(item mais importante e complexo do sistema.).
- Canhão de raios-X.
- Grande quantidade de dispositivos eletrônicos externos usados para o controle.

Uma foto do sistema usado neste trabalho é mostrada na figura 3.4b.

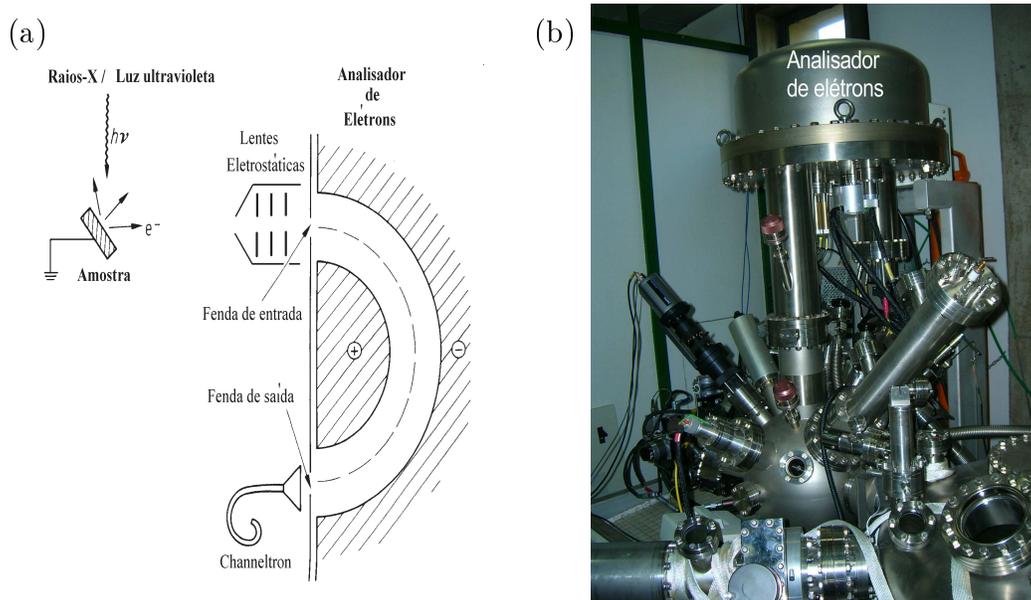


Figura 3.4: (a) Esquema de um experimento de fotoemissão; (b) Foto da câmara de análise, na qual se faz espectroscopia XPS, em destaque o analisador de elétrons.

## 3.2 Difração de Elétrons

### 3.2.1 Rede Recíproca

Antes de falarmos das técnicas de difração de elétrons propriamente, devemos observar alguns conceitos importantes em física do estado sólido aplicados à cristalografia. O conceito fundamental neste ponto é sobre a construção da rede recíproca.

Suponhamos um caso em que um feixe de elétrons na forma de uma onda plana  $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$  incida sobre uma amostra, sendo posteriormente espalhado elasticamente pelo potencial elétrico periódico da rede cristalina da amostra, onde  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  é o módulo do vetor de onda do feixe incidente, que atinge diferentes pontos  $\mathbf{r}$  da amostra, em diferentes fases. Como o espalhamento é elástico, as ondas espalhadas também são da forma  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ , com  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_i|$ . O vetor  $\mathbf{k}$  possui dimensão que é o inverso da dimensão do vetor posição  $\mathbf{r}$ , e o espaço dos vetores  $\mathbf{k}$  é designado como espaço recíproco [26, 27].

#### A Esfera de Ewald

A construção de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia durante o espalhamento elástico, ou seja,  $|\mathbf{k}_i|^2 = |\mathbf{k}|^2$  onde  $\mathbf{k}_i$  é o vetor da rede recíproca inicial, e  $\mathbf{k}$  é o vetor da rede recíproca após o espalhamento. Por outro lado o momento também deve ser conservado, resultando na condição de difração,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_{hkl}$ , isto é, a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado,  $\Delta\mathbf{k}$ , deve ser igual a um vetor da rede recíproca  $\mathbf{G}_{hkl}$  [26]. Além disso a conservação de energia implica que tanto a onda incidente como a onda espalhada, tenham os extremos de seus vetores de onda sobre uma esfera de raio  $|\mathbf{k}_i|$ , chamada esfera de Ewald e ilustrada na figura 3.5. Isso significa, que só teremos pontos de difração quando o vetor de onda incidente for igual ao raio da esfera de Ewald [23].

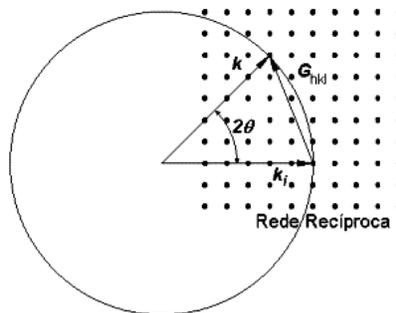


Figura 3.5: Esfera de Ewald.

### 3.2.2 Difração de Elétrons de Baixa Energia(LEED)

#### Aspectos Gerais

Para a determinação da estrutura cristalina de uma superfície ou mesmo de um sólido como um todo, os métodos mais utilizados são difração de raios-X e técnicas de difração de elétrons. Vamos discutir aqui apenas as de difração de elétrons, pois foram as técnicas utilizadas.

A difração de elétrons de baixa energia pode ser considerada uma técnica de análise de superfície devido ao fato de os elétrons possuírem uma seção de choque muito alta quando comparada aos raios-X por exemplo. Sendo assim, os elétrons que atingem o sólido conseguem penetrar por apenas algumas camadas atômicas até serem espalhados. Se estes elétrons estão penetrando em um cristal, ou seja, um sólido com planos atômicos ordenados, ocorrerá difração de elétrons nestes planos, e entre estes planos. Considerando apenas a difração de elétrons em um plano, com estes elétrons incidindo perpendicularmente ao mesmo deve ser obedecida a lei de Bragg. Uma dificuldade que aparece na difração de elétrons, é que ao padrão se somam elétrons que sofreram múltiplos espalhamentos. A figura 3.6 mostra esquematicamente como ocorre a difração. Considerando-se apenas a difração no plano(desconsiderando a difração entre planos), a condição de difração no caso de incidência normal de elétrons (em uma dimensão) é

$$d = n\lambda = a \operatorname{sen}\theta, \quad (3.6)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (no caso de elétrons, devemos calcular o comprimento de onda de de Broglie:  $\lambda = \frac{h}{p}$ ),  $n$  é um número inteiro,  $d$  é a diferença entre o caminho óptico de feixes difratados em átomos ou planos consecutivos,  $a$  é a distância entre os átomos,  $\theta$  é o ângulo com o qual os elétrons são retro-espalhados em relação a direção de incidência.

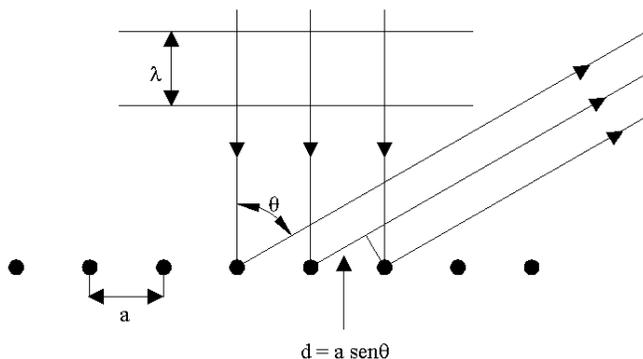


Figura 3.6: Difração de elétrons em planos atômicos.

## Arranjo Experimental

O arranjo experimental nesta técnica está mostrado na figura 3.7

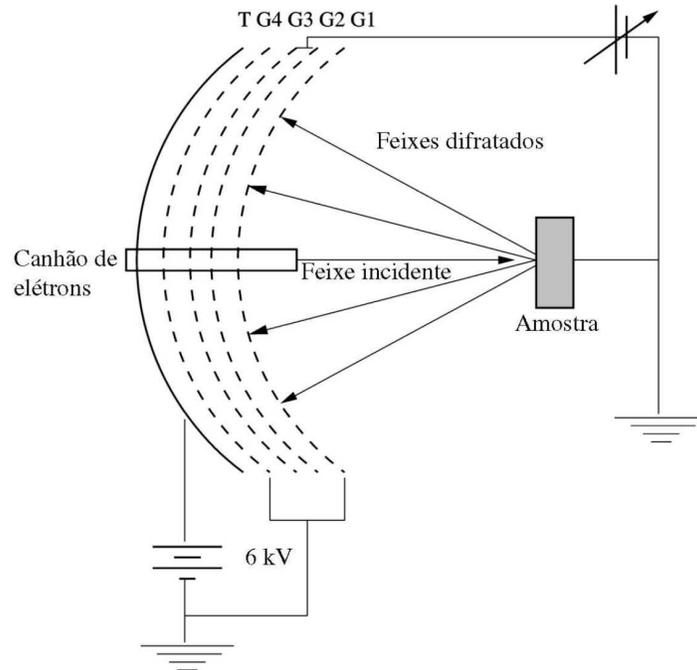


Figura 3.7: Arranjo experimental da óptica LEED.

e conta basicamente com um canhão por emissão termo-iônica que produz um feixe monocromático de elétrons de baixa energia, entre 20 eV e 700 eV, que incide perpendicularmente ou bem próximo disso, na amostra. Os elétrons retro-espalhados, passam pela grade G1 que está aterrada, em seguida passam pela grade G2 que possui um potencial negativo, que filtra os elétrons que sofreram espalhamento inelástico. Os elétrons restantes que sofreram apenas espalhamento elástico passam então por G3 que também está aterrada e chegam a G4 onde são acelerados em direção à tela fluorescente. Sendo assim, devido ao livre caminho médio inelástico destes elétrons ser de poucas monocamadas, o padrão de difração que é formado na tela é composto apenas por elétrons que sofrem espalhamento elástico na superfície do sólido, ou seja, mesmo após o espalhamento possuem energia igual a energia do feixe incidente [23, 28]. Formam-se na tela fluorescente pontos brilhantes, correspondentes ao padrão típico LEED. Um destes padrões pode ser visualizado na figura 3.8.

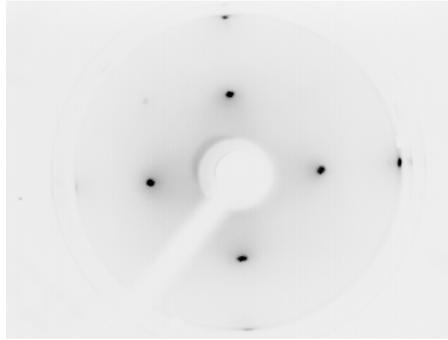


Figura 3.8: Padrão LEED do cristal Ag(100) limpo.

### Cálculo Estrutural

O cálculo estrutural é feito basicamente a partir da coleta das curvas  $I \times V$ , coletadas diretamente no experimento, variando a energia dos elétrons incidentes (ao variar a energia dos elétrons, estamos variando o vetor  $\mathbf{k}$  de sua onda, variando também o padrão de difração, em virtude da necessidade de coincidir com o raio da esfera de Ewald, como visto na seção 3.2.1), e posteriormente comparando-as com resultados teóricos obtidos através de cálculos computacionais para modelos previamente escolhidos. A parte mais complexa deste procedimento é a obtenção das curvas teóricas uma vez que a quantidade de parâmetros envolvidos é muito grande. Para se saber o quão próximo do resultado experimental está o resultado teórico, existe o fator de confiabilidade  $R$  [29] que varia entre 0 e 1, quanto mais próximo de zero estiver o valor de  $R$  mais confiável é o modelo estrutural.

### 3.2.3 Difração de Elétrons de Alta Energia (RHEED)

#### Aspectos Gerais

A técnica RHEED é bastante utilizada para estudo de crescimento de estruturas bem ordenadas em superfícies. Nesta técnica, tem-se um feixe de elétrons com energia variável entre 10 keV e 30 keV, incidindo na superfície do cristal de maneira rasante, este ângulo é de aproximadamente  $2^\circ$ , conforme mostrado na figura 3.9.

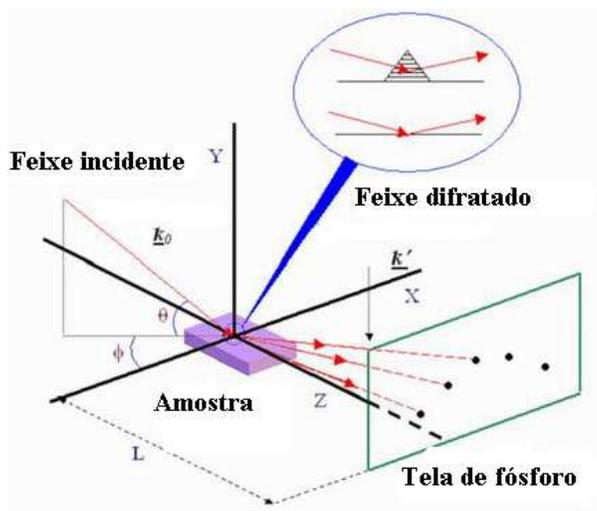


Figura 3.9: Arranjo experimental da técnica RHEED.

Devido a esta incidência rasante, o padrão de difração é formado por elétrons que foram espalhados apenas nas primeiras camadas, o que proporciona o uso da técnica em estudos de superfície. Se a superfície do material não é absolutamente plana, o espalhamento nas rugosidades torna o padrão de difração mais difuso, comparado à mesma superfície perfeitamente plana. O padrão RHEED, assim como o padrão LEED, é formado no pontos em que o vetor de onda do elétrons coincidem com o raio da esfera de Ewald, como visto na seção 3.2.1, e conforme mostrado na figura 3.10.

O padrão RHEED real se apresenta de diferentes formas, de acordo com qualidade cristalográfica da superfície conforme mostrado figura 3.11:

a) No caso de se estudar uma superfície monocristalina, e perfeitamente ordenada, temos um padrão formado por pontos na tela alinhados em semi-círculos.

b) No caso de uma superfície policristalina, devido às diversas orientações dos cristais, teremos um padrão formado por semi-círculos contínuos.

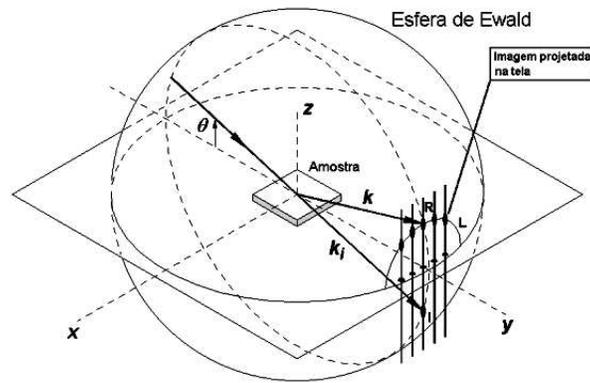


Figura 3.10: Relação entre o padrão RHEED e a esfera de Ewald.

c) Para o caso de uma superfície rugosa, temos uma rede recíproca tri-dimensional, que leva a um padrão formado por pontos espalhados sobre a tela, neste caso, o que observamos, é basicamente um padrão de difração por transmissão.

d) Por último temos o caso de uma superfície que apresenta degraus e terraços, e o padrão é formado por linhas (ou pontos alongados), que são decorrentes da dimensão finita dos terraços. O comprimento das linhas é inversamente proporcional ao tamanho médio dos terraços.

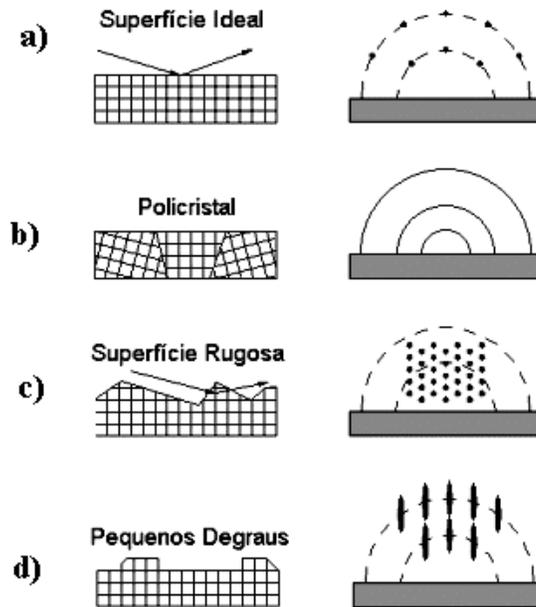


Figura 3.11: Variação do padrão RHEED de acordo com a superfície.

Considerando agora um padrão obtido a partir de uma superfície plana, é possível se fazer uma ligação entre o padrão obtido na tela fluorescente e o arranjo dos átomos no sólido. Por geometria a separação ( $t$ ) entre as linhas se relaciona com a distância ( $a$ ) entre os átomos segundo a equação

$$t = L \cdot \tan 2\theta, \quad (3.7)$$

com

$$\lambda = \frac{2a}{(h^2 + k^2)^{1/2}} \sin \theta \quad (3.8)$$

onde  $L$  é a distância entre a tela e a amostra e  $(h, k)$  são índices de Miller [23, 26].

### Oscilações RHEED

Pelo fato de o padrão RHEED ser obtido através de elétrons que incidem de forma rasante à superfície esta técnica é bastante útil para monitoramento de crescimento de filmes finos e ultra-finos, desde que este crescimento ocorra de maneira epitaxial e no modo "camada por camada". Se temos esse tipo de crescimento, observa-se que a intensidade do feixe difratado oscila periodicamente durante o crescimento, de modo que o período de oscilação é igual ao tempo de crescimento de uma camada. Isso permite a determinação da espessura mesmo de filmes compostos, desde que calibremos previamente a evaporação de um elemento apenas ( por exemplo Fe/Cu(100).) [23].

### Arranjo Experimental

O Arranjo experimental da técnica RHEED é bastante simples, e conta basicamente com:

- Canhão de elétrons de alta energia (10-30 eV);
- Tela fluorescente;
- Câmera utilizada para coleta do padrão;
- Placa de aquisição e software de tratamento de imagem.

O equipamento RHEED utilizado neste trabalho é da firma *STAIB Instrumente*, modelo NEK-1025-R, com software de análise da firma *k-Space Associates*.

## 3.3 Espectroscopia Mössbauer

### 3.3.1 Aspectos Gerais da Teoria

Elétrons em um átomo ou mesmo um núcleo possuem níveis discretos de energia. Tomemos a emissão de fótons gama devido a desexcitação de um nível excitado  $E_e$  para um nível fundamental  $E_f$ , onde  $E_0 = E_e - E_f$  conforme a figura 3.12. A linha de emissão terá uma incerteza  $\Delta E$  dada pelo princípio de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (3.9)$$

onde  $\tau$  é a meia vida do estado considerado,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Como boa aproximação podemos considerar  $\Delta E = \Gamma$ , onde  $\Gamma$  é a largura da distribuição da energia a meia altura como mostrado na figura 3.12. Temos então

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (3.10)$$

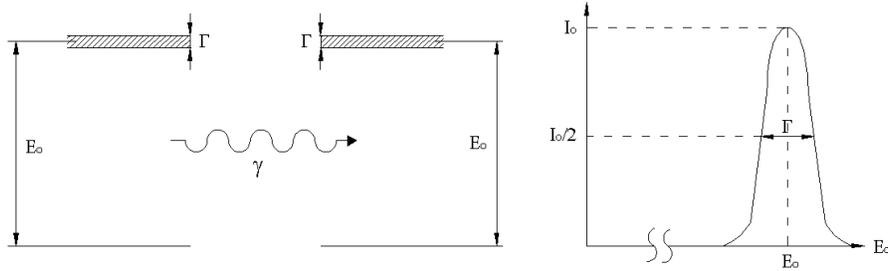


Figura 3.12: Dependência da largura da linha de energia de um estado, com a largura do espectro Mössbauer.

Por se tratar de decaimento nuclear, é conhecido que a distribuição de energia neste caso é uma Lorentziana da forma

$$I(E) = m \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (3.11)$$

onde  $m$  é uma constante, e o tempo de vida do estado pode ser encontrado a partir da equação 3.10. A partir dessa equação, percebe-se que para estados estacionários nos quais o tempo de decaimento tende a infinito a largura natural da linha é nula. Conseqüentemente fótons emitidos em transições de um estado excitado que tenha meia vida  $\tau$ , para um estado fundamental estacionário também tem a distribuição de energia conforme a equação 3.11.

Sabemos ainda que um núcleo ao absorver um raio  $\gamma$  passa a ocupar um estado excitado, e que em sua desexcitação este núcleo pode emitir um outro raio  $\gamma$  ou um elétron de conversão (neste processo a energia de excitação é transferida diretamente para um elétron e este é ejetado.). Suponhamos que raios  $\gamma$  estejam sendo emitidos por uma fonte, e absorvidos por um núcleo idêntico. Consideramos aqui que o estado do núcleo absorvedor seja igual ao estado da fonte antes da emissão. O processo de emissão  $\gamma$  pode ser pensado macroscopicamente como um canhão que dispara um projétil. Sabemos que ao fazer isso, se este canhão está livre para se mover, a conservação do momento linear impõe que ele sofra um recuo.



Figura 3.13: Recuo sofrido pelo núcleo ao emitir um raio  $\gamma$ .

A figura 3.13 mostra o conceito geral para o recuo, um núcleo emite um raio  $\gamma$  com energia  $E_\gamma$  e sofre um recuo de energia  $E_r$ , então, pela conservação da energia, temos que

$$E_\gamma = E_0 - E_r. \quad (3.12)$$

Esta equação deixa claro que neste caso não ocorrerá absorção, pois a energia do raio  $\gamma$  devido ao recuo sofrido pelo núcleo não é idêntica a energia do núcleo emissor. A energia cinética de recuo será então,

$$E_r = \frac{MV_r^2}{2} = \frac{P_\gamma^2}{2M} \quad (3.13)$$

onde  $M$  é a massa do núcleo e  $V_r$  a velocidade de recuo.

A magnitude do momento do raio  $\gamma$  emitido será dada por

$$P_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} = \hbar k \quad (3.14)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $k$  é a magnitude do vetor de onda do raio  $\gamma$ . A conservação de momento exige que o momento do raio  $\gamma$  e o momento de recuo do átomo sejam os mesmos em módulo, com sinais opostos. E como a energia de recuo é muito pequena ( $E_r \ll Mc^2$ ) o problema pode ser tratado classicamente, de modo que temos

$$E_\gamma = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2}. \quad (3.15)$$

Nesta última equação,  $E_\gamma$  pode ser trocado por  $E_0$ , sem que  $E_r$  mude significativamente. Mas se o núcleo está em movimento, com uma componente da velocidade  $\mathbf{v}$  na direção do raio- $\gamma$ , sua energia cinética sofre uma pequena variação, devido ao efeito Doppler. Esta variação é aproximadamente,

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \cos \alpha \quad (3.16)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre os vetores momento do fóton e da direção de movimento do núcleo. Deste modo, temos que a energia do estado fundamental é

$$E_\gamma = E_0 - E_r + E_{Doppler}. \quad (3.17)$$

Note que devido ao movimento dos núcleos, se fazemos um gráfico que mostre a distribuição de energia, veremos que a linha de emissão sofre um desvio para esquerda, enquanto a linha de absorção sofre um desvio para a direita, conforme a figura 3.14, de modo a ter dois máximos separados, mas com uma pequena região com superposição das duas linhas. Esta região seria responsável pela ressonância nuclear fluorescente, ao se realizar um raciocínio clássico como o exposto acima.

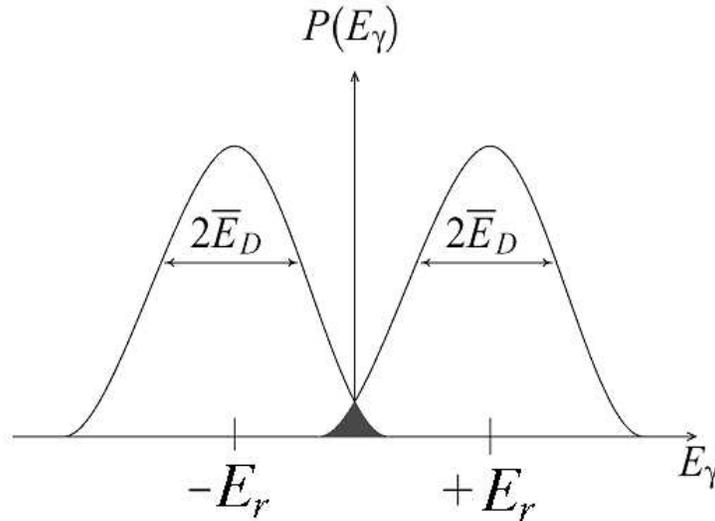


Figura 3.14: Deslocamento da linha de ressonância devido ao movimento dos átomos

Vários métodos foram utilizados na intenção de aumentar a área de superposição, sendo no entanto todos baseados na idéia de se compensar o recuo do emissor através de movimento relativo ou do emissor ou do absorvedor. Este movimento pode ser obtido tanto mecanicamente como termicamente. Classicamente é de se esperar que com o aumento da temperatura a ressonância aumente e com a diminuição da temperatura a ressonância diminua. Mas o que foi observado experimentalmente por Rudolf Mössbauer em 1958 foi o contrário: um aumento da ressonância com a diminuição da temperatura. Este é um fenômeno quântico como veremos a seguir, e não pode ser explicado classicamente.

### O Efeito Mössbauer

No efeito Mössbauer estamos tratando de emissões nucleares, e estamos interessado aqui apenas em emissões  $\gamma$  com energias entre 5 - 150 KeV. Nesta faixa de energia do fóton a energia do recuo é relativamente pequena (vide equações 3.13 e 3.14) e é em geral insuficiente para excitar um modo fundamental de vibração da rede, ou seja criar um fônon. Este caso conhecido como emissão e absorção de radiação sem recuo, é o que caracteriza o efeito Mössbauer. É importante percebermos que por se tratar de um fenômeno puramente quântico, ele possui uma probabilidade  $f$  (fator de Debye - Waller.) de ocorrer. Essa probabilidade pode ser calculada como

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) = \exp\left(\frac{E_\gamma^2}{\hbar^2 c^2} \langle x^2 \rangle\right) \quad (3.18)$$

onde  $k = E_\gamma/\hbar c$  e  $\langle x^2 \rangle$  é a média quadrática da amplitude de vibração do átomo na direção da radiação emitida.

Alguns resultados importantes que são obtidos a partir desta equação são:

- O fator  $f$  diminui com o aumento de  $k$ , ou seja, com o aumento da energia do fóton  $\gamma$ .
- Com o aumento da temperatura (neste caso  $\langle x^2 \rangle$  aumenta) o fator  $f$  diminui.

Conclui-se então que a emissão e absorção sem recuo tem maior probabilidade a baixas temperaturas. O fato importante nesse processo de emissão sem recuo, é a possibilidade de emitir um raio  $\gamma$  sem perda de energia, e também sua posterior absorção. Como consequência, temos a linha Mössbauer de energia  $E_0$  igual à energia do  $\gamma$  emitido [30, 31].

Na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  o estado excitado ( $I=3/2$ ) é populado a partir do decaimento de  $^{57}\text{Co}$  de acordo com a figura 3.15. O fator de

Debye-Waller para a transição de 14.4keV( $I=3/2 \Rightarrow I=1/2$ ) é da ordem de 0.7 (70%).

Quando o núcleo absorvedor retorna ao estado fundamental, a energia adquirida quando passou para o estado excitado pode ser perdida através da emissão de um fóton- $\gamma$  ou através da emissão de um elétron de conversão, conforme mostrado na figura 3.15. A emissão dos elétrons de conversão depende de um coeficiente de conversão  $\alpha$ , que é a razão entre a probabilidade de ocorrer uma transição não radioativa e a probabilidade de uma transição radioativa. O valor de  $\alpha$  aumenta com o aumento do número atômico do átomo emissor, e diminui com o aumento da energia da transição.

A figura 3.15 mostra um esquema de desexcitação do  $^{57}\text{Fe}$  e os processos subsequentes ao processo de emissão de elétrons de conversão, tais como a emissão de raios-X e a emissão elétrons Auger. No absorvedor ocorrem ainda eventos não ressonantes, tais como a emissão de fotoelétrons, elétrons Compton e fótons. Os processos ressonantes são abundantes e sustentam os modos nos quais a espectroscopia Mössbauer é realizada, tais como XMS (X-ray Mössbauer Spectroscopy), TMS (Transmission Mössbauer Spectroscopy) e CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy).

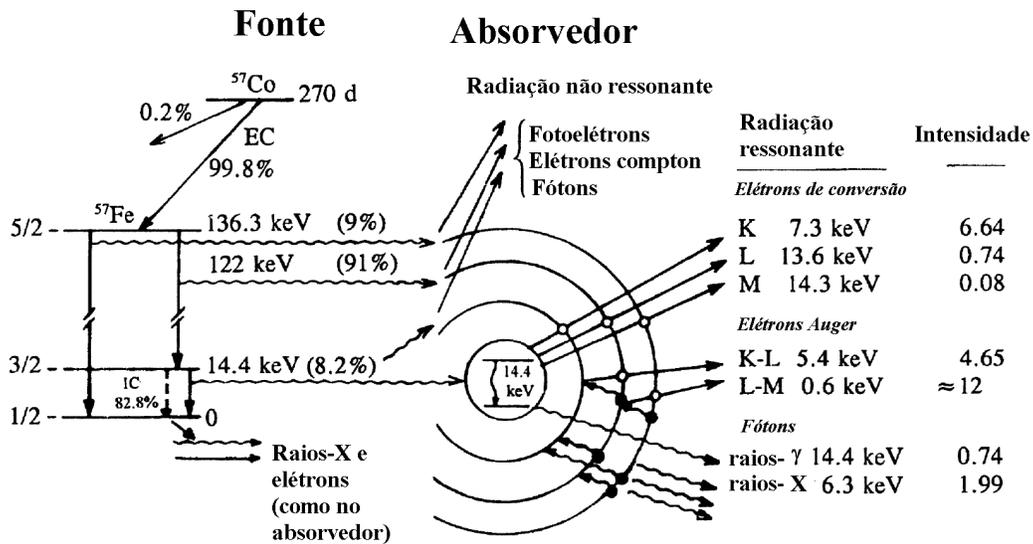


Figura 3.15: Esquerda: Esquema de decaimento de  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$ (fonte). Direita: Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$  (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes. (nesta figura E.C indica a captura de um elétron pelo núcleo de cobalto.) [32].

### 3.3.2 Interações Hiperfinas

Interações hiperfinas é o nome dado às interações entre núcleo e a vizinhança do mesmo. Os três casos mais importantes são: desvio isomérico (isomer shift), efeito Zeeman nuclear e o desdobramento quadrupolar.

#### (*Isomer Shift*)

O *isomer shift*  $\delta$  é o resultado da interação "Coulombiana" entre o núcleo atômico e a densidade de carga eletrônica (basicamente elétrons s.) que o envolve no estado fundamental e no estado excitado. A energia de interação coulombiana é dada por

$$E_C = \frac{2\pi}{5} Z e^2 \langle R \rangle^2 |\psi(0)|^2 \quad (3.19)$$

onde  $Z$  é o número atômico do núcleo,  $R$  é a média quadrática do raio nuclear, e  $\psi(0)$  a densidade de probabilidade eletrônica na posição do núcleo.

Ao passar do estado fundamental para o estado excitado, o núcleo sofre uma variação de energia, que é dada por

$$\Delta E_{f,a} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (\langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_{fund}^2 \rangle) \psi_{f,a}^2(0) \quad (3.20)$$

onde os índices  $a$  e  $f$  significam absorvedor e fonte respectivamente. O isomer shift é calculado como sendo a diferença entre o valor na fonte e no absorvedor, ou seja,

$$\delta = \Delta E_a - \Delta E_f. \quad (3.21)$$

Note que usando as equações 3.20 e 3.21 podemos encontrar uma expressão relativamente simples para o  $\delta$ :

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (\langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_{fund}^2 \rangle) (\psi_a^2(0) - \psi_f^2(0)). \quad (3.22)$$

Em um experimento Mössbauer diferentes amostras apresentam diferentes valores para  $\psi_a(0)$ , que dependem dentre outros fatores, do estado de oxidação do átomo absorvedor. O valor do deslocamento no espectro ( $\delta$ ) é o que chamamos de *isomer shift*, conforme mostrado na figura 3.16.

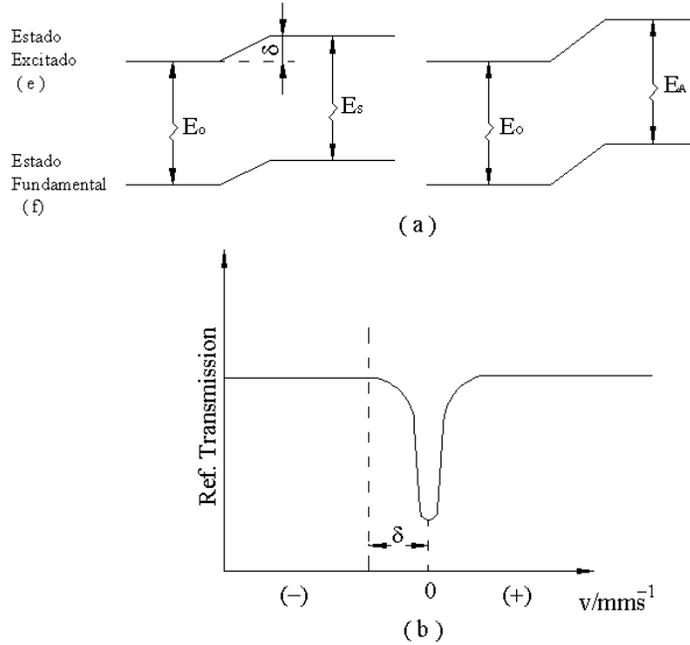


Figura 3.16: Deslocamento do espectro em função da energia da fonte.

### Interação Hiperfina Magnética diagonal (Efeito Zeeman Nuclear)

A interação entre o momento de dipolo magnético nuclear  $\mu$  e um campo magnético  $H$ , faz com que estados de spin  $I$  sejam desdobrados em  $(2I + 1)$  sub-estados. Os auto-valores dos sub-estados são dados por

$$E_m = -g_n \beta_n H m_I, \quad (3.23)$$

onde  $m_I$  são números quânticos com valores:  $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ ,  $\beta_n$  é o magneton de Bohr, e  $g_n$  é o fator de desdobramento de Landé. Um caso importante de efeito Zeeman nuclear ocorre com o  $^{57}\text{Fe}$ , que possui  $I = \frac{1}{2}$  no estado fundamental e  $I = \frac{3}{2}$  no estado excitado. Antes de chegarmos aos estados desdobrados vale lembrar que para as transições em questão vale a seguinte regra de seleção:  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Temos então os seguintes desdobramentos:

$$I = \frac{1}{2} \Rightarrow m_I = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$

$$I = \frac{3}{2} \Rightarrow m_I = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}.$$

As transições permitidas estão mostradas nas figura 3.17. Como se pode ver, temos apenas seis transições permitidas, o que nos leva a obter um espectro com no máximo seis linhas.

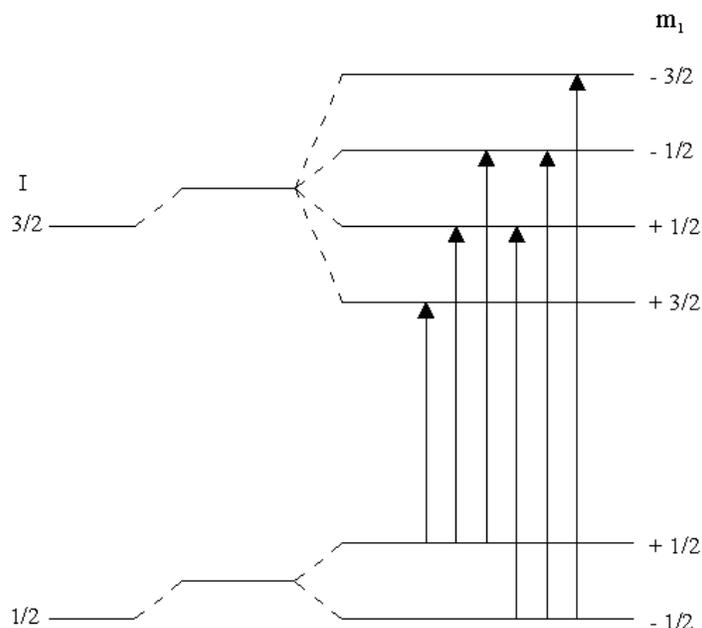


Figura 3.17: Transições permitidas para  $^{57}\text{Fe}$ .

### Desdobramento Quadrupolar

Já vimos que o termo de monopolo da expansão multipolar da interação eletrostática entre o núcleo e a carga eletrônica que o envolve, provoca um deslocamento dos níveis energéticos nucleares (*isomer shift*). O termo de interação quadrupolar, por sua vez, quando presente, provoca o desdobramento dos níveis nucleares, devido a interação do momento de quadrupolo elétrico (de um núcleo deformado) com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (EFG). Uma assimetria na distribuição de carga no núcleo, causa uma assimetria no campo elétrico no núcleo, e esta é caracterizada por um tensor chamado Gradiente de Campo Elétrico. Os fatores importantes para o EFG são: contribuições de rede, cargas em íons distantes, e contribuições devido a valência de elétrons não preenchidos completamente (vacâncias).

A interação de quadrupolo elétrico é caracterizada pela seguinte Hamiltoniana

$$H_{eq} = -\frac{1}{6}eQ\nabla E \quad (3.24)$$

onde  $eQ$  é o momento de quadrupolo nuclear e

$$\nabla E_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.25)$$

Onde  $V$  é o potencial elétrico devido a vizinhança.

Escolhendo o sistema cartesiano como nosso sistema de coordenadas, podemos escrever o EFG nos três eixos principais:  $V_{zz}, V_{yy}, V_{xx}$ .

Definimos também um parâmetro de assimetria

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (3.26)$$

com  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$  e  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Podemos agora reescrever a Hamiltoniana como

$$H_{eq} = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I+1)} [3I_z^2 - I(I-1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)] \quad (3.27)$$

onde  $I$  designa o estado do spin, e  $I_+I_-$  são os operadores escada. O EFG não levanta a degenerescência no estado fundamental do Fe ( $I = 1/2$ ), mas abre o estado excitado  $I = 3/2$  em dois níveis, conforme mostrado na figura 3.18.

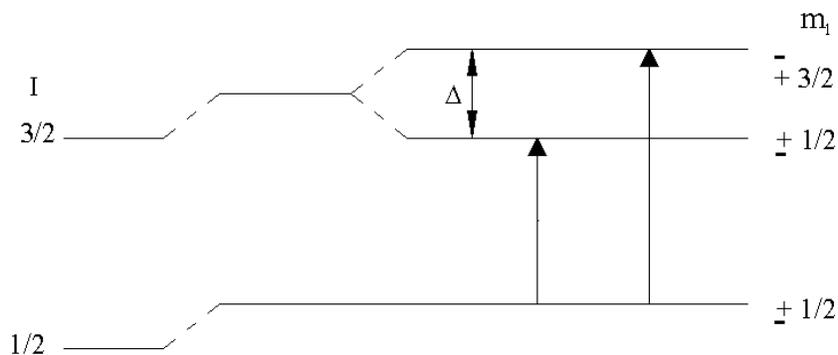


Figura 3.18: Desdobramento de níveis nucleares devido à interação quadrupolar.

### 3.3.3 Arranjo Experimental

Uma das características importantes na espectroscopia Mössbauer, é a relativa simplicidade dos equipamentos necessários para se fazê-la. Sua montagem está mostrada de forma esquemática na figura 3.19. Seus componentes mais importantes são os contadores de  $\gamma$  ou de elétrons, a fonte de raios  $\gamma$  que deve estar sobre um drive oscilante, e um pequeno número de instrumentos eletrônicos.

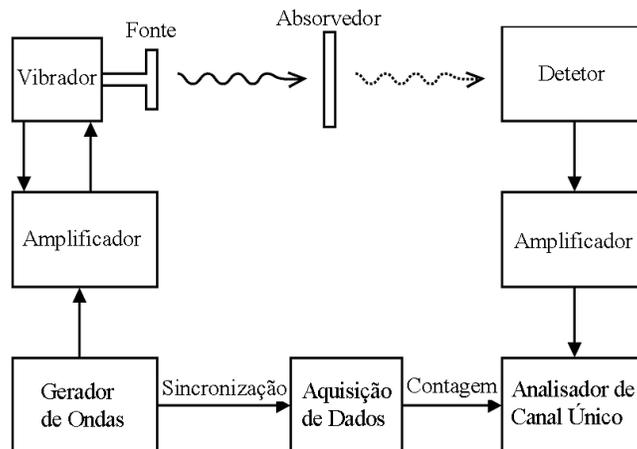


Figura 3.19: Esquema da montagem necessária para se fazer a espectroscopia Mössbauer.

As medidas são feitas principalmente de duas maneiras: geometria de transmissão ou geometria de emissão. Na geometria de transmissão (mais comum) contamos diretamente a radiação gama que passa pela amostra. Depois de atravessar a amostra, os fótons gama são contados por um contador proporcional a gás, ou do estado sólido. Na geometria de emissão, contamos os elétrons de conversão que são emitidos quando o núcleo passa do estado excitado para o estado fundamental. Esta é a técnica adequada para estudos de superfície, pois sabemos que devido ao livre caminho médio dos elétrons, apenas elétrons ejetados até uma profundidade de no máximo 100nm conseguem escapar (mesmo que espalhados inelasticamente). Estes elétrons podem ser detectados de várias formas, sendo as duas principais as seguintes:

- Usando-se uma câmara contendo uma mistura de  $He-CH_4$  que produz um resultado análogo ao obtido com o contador proporcional a gás de fótons gamma, ou seja os elétrons emitidos são detetados indiretamente através da ionização do He pela corrente elétrica resultante.
- Outro método, usualmente usado em ambiente de UHV (nosso caso), é usar um *channeltron*, que conta diretamente os elétrons emitidos pelo átomo.

# Capítulo 4

## Análise de Resultados

### 4.1 Calibração

Como já discutido na introdução, o objetivo deste trabalho foi a produção e caracterização, por técnicas de análise de superfície, de filmes ultra finos de óxidos de ferro. Para isso foi necessário conhecermos qual era a espessura aproximada de cada um dos filmes produzidos e assim tratar a espessura como mais um parâmetro importante a ser avaliado, ou seja, foi necessário calibrarmos a nossa evaporadora. Para o cálculo da calibração da evaporadora, monitoramos o crescimento epitaxial de um filme de  $^{57}\text{Fe}$  sobre Cu(100) e obtivemos oscilações RHEED conforme mostrado na figura 4.1. Este filme foi crescido segundo as seguintes condições:

- Substrato: Cu(100);
- Tempo de evaporação: 30 minutos;
- Fluxo:  $1\mu\text{A}$  (medido na eletrônica de controle da evaporadora OMI-CRON).

A partir da figura 4.1 podemos afirmar que em 30 minutos crescemos 8 camadas atômicas, o que nos dá uma taxa de 0,26 camadas de  $^{57}\text{Fe}$  por minuto ou 1 camada de  $^{57}\text{Fe}$  a cada 3,75 minutos. Para se calcular o tempo necessário para se crescer uma camada atômica de  $\text{FeO}$  deve-se levar em conta que existe uma diferença entre o número de *atomos/cm<sup>2</sup>* em cada plano atômico para o  $\text{Fe}$  na estrutura bcc e o  $\text{FeO}$  na estrutura do NaCl. Além de estruturas cristalográficas distintas, os parâmetros de rede também são diferentes conforme mostrado na tabela 4.1. Assim, a partir das densidades atômicas de  $\text{Fe}$  nas duas estruturas, podemos determinar o número de camadas de  $\text{FeO}$  formadas por unidade de tempo.

Observando as oscilações RHEED na figura 4.1 percebemos que da terceira para a quarta camada, não aparece claramente o pico da oscilação.

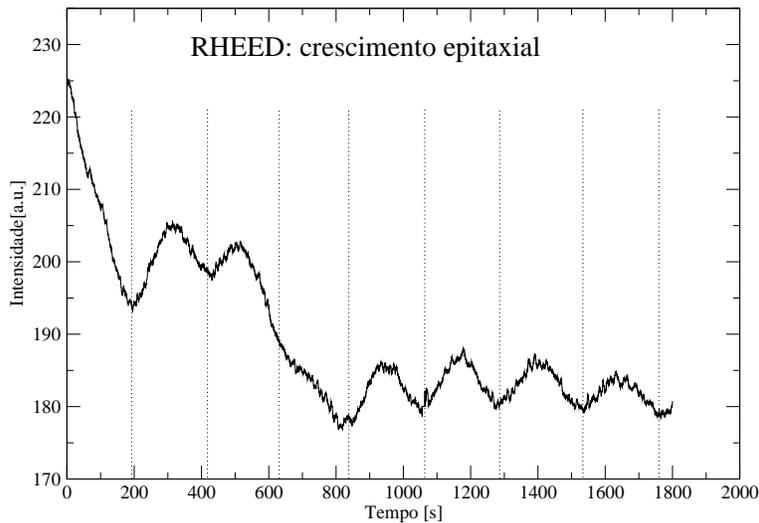


Figura 4.1: Oscilação RHEED para  $^{57}\text{Fe}$  crescido sobre Cu(100). A energia do canhão foi ajustada para  $E_c = 10\text{keV}$  e a intensidade foi medida próximo ao máximo de difração (0,0).

Espécie Química	Parâmetro de Rede (a)
Fe(bcc)	2,86Å[26]
Cu(fcc)	3,61Å[26]
FeO (NaCl)	4,30Å[3]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,40Å[33]

Tabela 4.1: Parâmetros de Rede

Porém é bem conhecido que nesta espessura, ocorre uma transição de fase estrutural do Fe crescido sobre Cu (100). Até três camadas sua estrutura é fct, entre três camadas e treze camadas é fcc, e acima de treze camadas sua estrutura passa a ser bcc [34, 35]. Além disso, nestes mesmos limites ocorrem também transições em suas fases magnéticas. A primeira fase é ferromagnética (entre  $\approx 1$ -3 camadas), a segunda fase é antiferromagnética (entre  $\approx 3$ -13 camadas), e por último observa-se o retorno da fase ferromagnética após  $\approx 13$  camadas. A distorção na oscilação é causada basicamente pela mudança estrutural.

### Cálculo de Densidade Atômica para Fe-metálico

É conhecido que o ferro se cristaliza em uma rede cúbica de corpo centrado (bcc) que apresenta um parâmetro de rede  $a_{\text{Fe}} = 2,86 \times 10^{-8}\text{cm}$ , conforme a tabela 4.1, de modo que no plano (100) temos 1 átomo em uma área de  $a^2 = 8,18 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ . Sendo assim o número de átomos de Fe presentes em  $1\text{cm}^2$  é igual a  $n_1 = 12,2 \times 10^{14}$ . Mas no caso da nossa calibração, obtivemos

apenas 8 camadas, logo, este cálculo não é válido, pois nessa espessura, o Fe tem estrutura fcc. Como ele foi crescido sobre Cu, que tem estrutura fcc, consideramos que o Fe crescerá inicialmente com o mesmo parâmetro de rede do Cu ( $a_{Cu} = 3,61 \times 10^{-8}cm$ ), onde teremos 2 átomos em  $a^2 = 13,03 \times 10^{-16}cm^2$  ou seja 1 átomo para  $a^2 = 6,52 \times 10^{-16}cm^2$ . Finalmente, o número de átomos de Fe fcc em  $1cm^2$  será igual a  $n_2 = 15,3 \times 10^{14}$ .

### Cálculo da Densidade Atômica de Fe em FeO

Sabendo que o FeO cresce com a mesma estrutura do NaCl ou seja fcc, como mostrado na figura 4.2, realizamos o mesmo cálculo para encontrar o número de átomos por  $cm^2$  em cada plano atômico. O parâmetro de rede do FeO conforme a tabela 4.1, é  $a = 4,3 \times 10^{-8}cm$  de modo que temos 2 átomos para uma área  $a^2 = 18,49 \times 10^{-16}cm^2$ . Temos portanto 1 átomo ocupando a área  $a^2 = 9,25 \times 10^{-16}cm^2$ , e assim o número de átomos de Fe em  $1cm^2$  será igual a  $n_3 = 10,8 \times 10^{14}$  em FeO.

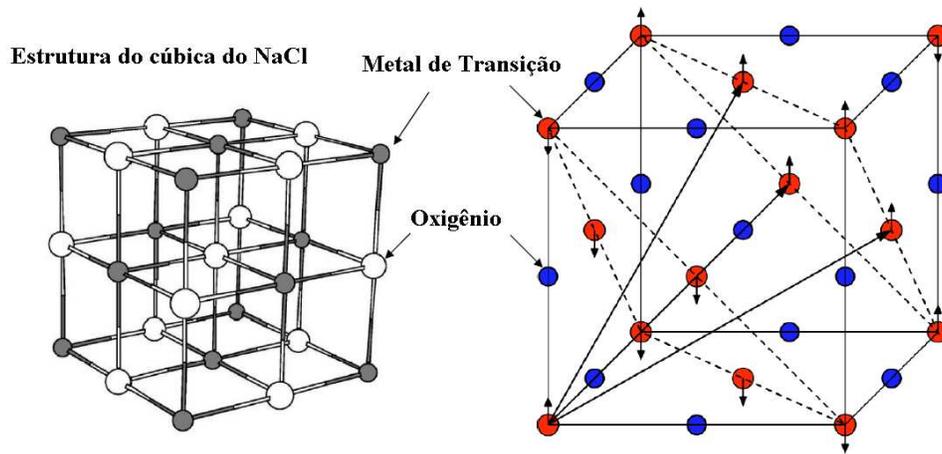


Figura 4.2: Representação estrutural do  $NaCl$ , e de diversos óxidos produzidos a partir de metais de transição, entre estes,  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ .

### Cálculo da proporção Fe/FeO

Fazendo então a razão entre o número de átomos de Fe por  $cm^2$  pelo número de FeO por  $cm^2$  obtemos

$$\frac{Fe}{FeO} = \frac{15,3 \times 10^{14}}{10,8 \times 10^{14}} = 1,41. \quad (4.1)$$

Portanto se mantidas as mesmas taxas de evaporação ( $1\mu A$  na eletrônica da evaporadora) e o mesmo tempo, teremos 1 camada de Fe para cada 1,41 camadas de FeO. Como crescemos uma camada de  $^{57}Fe$  sobre Cu (100) em 3,75 minutos, então uma camada de  $FeO$  crescerá em 2,66 minutos, ou 160 segundos.

## 4.2 Preparação de Amostras

Os cristais utilizados neste trabalho foram adquiridos da firma Monocrystals, já orientados na direção (100) e polidos com pasta de diamante de  $1\mu m$ . A preparação das amostras seguiu sempre o mesmo procedimento, primeiramente preparávamos o cristal Ag(100) ou Cu(100) com ciclos alternados de bombardeamento da superfície com íons de argônio (*sputtering*) e *annealing*. O tempo de *sputtering* de cada uma das amostras foi bastante variado, pois em alguns casos era preciso remover filmes bastante espessos. De modo geral foi realizado com energia variando entre 0,8 e 2,0 KeV, e o primeiro *annealing* foi sempre mais demorado e com uma potência mais elevada, com o qual atingíamos aproximadamente  $700^{\circ}C$ . A figura 4.3 mostra o espectro XPS do cristal de Ag(100) após ser limpo.

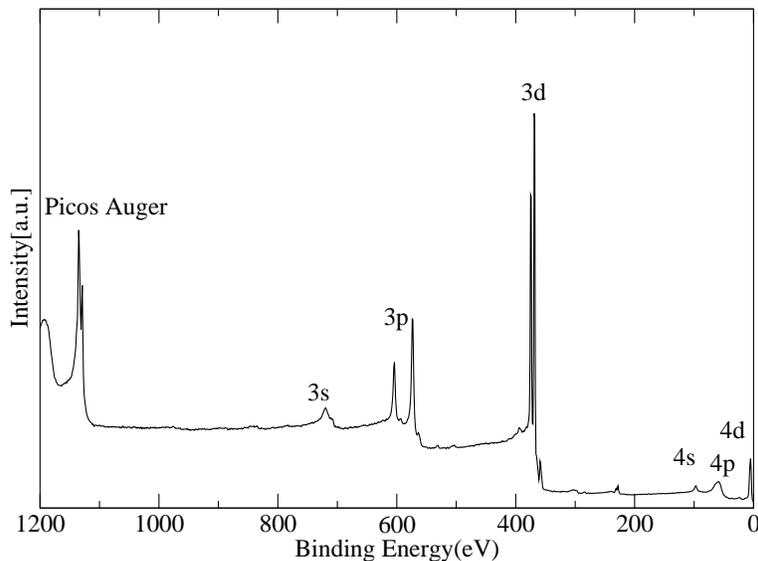


Figura 4.3: Cristal de Ag(100) limpo, após ciclos de *sputtering* e *annealing*.

Todas as nossas amostras foram preparadas e crescidas em uma câmara de

UHV, na qual tem-se acoplada uma câmara de preparação conforme descrito no capítulo 2. Logo após a preparação do cristal transferíamos o mesmo para a câmara de preparação e fazíamos o crescimento do filme de óxido de ferro. Durante o trabalho, evaporamos  $Fe$  natural e  $^{57}Fe$ . O  $Fe$  natural foi usado até termos uma receita aproximada para a produção dos filmes de óxidos, além de alguns dados colhidos da literatura [36, 37, 38, 15, 39, 14, 40, 41, 42].

Os resultados obtidos a partir dos filmes produzidos com  $Fe$  natural não estão aqui relacionados, uma vez que nessas amostras não realizamos medidas Mössbauer. Visto que na espectroscopia Mössbauer apenas o isótopo  $^{57}Fe$  (cuja abundância é de apenas dois por cento em  $Fe$  natural) é medido, amostras crescidas com  $^{nat}Fe$  não apresentarão um espectro suficientemente resolvido em tempos característicos de medida ( $\approx 24$  horas).

Nesta primeira fase, usando  $Fe$  natural para fazer os filmes, testamos condições extremas de fluxo de emissão, pressão, e também substratos ( $Cu(100)$ )( $Ag(100)$ ). Testamos também a evaporação com posterior exposição a atmosferas de oxigênio.

Para produzirmos óxidos, admitíamos oxigênio na câmara de preparação, através de uma válvula que nos permitia um controle exato da taxa de admissão do  $O_2$ . Então pelo fato de  $Fe$  ser muito reativo, já obtínhamos o filme de óxido, porém nunca o obtínhamos cristalograficamente bem ordenado logo após a evaporação. Para forçarmos uma melhor ordem cristalográfica fazíamos o *annealing* no filme, com potências e tempos variados. Os parâmetros que foram variados nas preparações foram:

- Temperatura do substrato durante o crescimento.
- Fluxo atômico durante o crescimento.
- Pressão parcial de  $O_2$ .
- Número de camadas atômicas.
- Tempo e potência de *annealing*.

As condições de preparação de cada uma destas amostras estão detalhadas na tabela 4.2, onde mostramos o tempo de evaporação que variou de dez minutos a duas horas, a pressão de oxigênio que variou de  $5,0 \times 10^{-8}$  mbar a  $4,6 \times 10^{-7}$  mbar, a temperatura do substrato que em grande parte das evaporações foi mantida ambiente, mas que também foi variada entre  $30^\circ C$  e  $125^\circ C$ , e o número de camadas de  $FeO$  que foi variado de quatro camadas a oitenta camadas.

O número de camadas obtidas em cada evaporação, também apresentado na tabela 4.2, foi calculado via RHEED e via XPS (conforme a equação 3.4) e apresentam uma razoável concordância. Note que este valor é apenas

uma aproximação uma vez que valeria apenas para o caso de termos obtido 100% de  $FeO$ . Como de um modo geral obtivemos uma composição de  $FeO$ ,  $Fe_{metalico}$  e  $Fe_3O_4$ , este valor representa apenas uma aproximação do número de camadas atômicas.

Os resultados obtidos para todas as amostras estão mostrados nas figuras 4.4 a 4.19, onde mostramos dois espectros XPS, sendo um espectro mais amplo (*survey*) com energia de ligação entre 0 e 1200 eV, e medidas com energia de passagem de 50 eV e o outro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}$  e  $Fe - 2p_{3/2}$  com energia de ligação entre 700 e 740 eV (energia de passagem de 20 eV), e finalmente o espectro Mössbauer e o padrão de difração LEED. A tabela de percentuais de  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$  (inserida nas figuras 4.4 a 4.19) foram calculadas a partir dos espectros Mössbauer, ou seja, a partir das áreas dos sub-espectros correspondentes a estas três fases.

Quanto aos dados mostrados nas figuras de 4.4 a 4.19 devemos fazer também algumas considerações:

- As figuras 4.9 e 4.10 representam a mesma amostra 210206, porém a primeira foi obtida após um *annealing* de  $460^{\circ}C$  por baixo do porta amostra, por 3 minutos, enquanto a segunda foi obtida após outros 3 ciclos de *annealing* por cima do cristal, de  $320^{\circ}C$ ,  $460^{\circ}C$ , e  $460^{\circ}C$  por 3, 4, e 3 minutos respectivamente.
- As figuras 4.17 e 4.18 também representam a mesma amostra 030506, sendo que sobre a primeira foi realizado um *annealing* de  $580^{\circ}C$  por 3 minutos e sobre a segunda 3 *annealing* de  $580^{\circ}C$ ,  $590^{\circ}C$  e  $660^{\circ}C$ , por 3, 7 e 7 minutos respectivamente.

A tabela 4.3 mostra as condições de *annealing* de cada amostra. A temperatura foi medida através de um pirômetro RAYTEK modelo BAKR321MSCL2B, nos permitindo uma estimativa das temperaturas atingidas, com um erro de aproximadamente  $\pm 50^{\circ}C$ .

Amostra	Tempo Evap.	$P_{O_2}$ (mbar)	Fluxo ( $\mu A$ )	Temp. ( $^{\circ}C$ )	N $^{\circ}$ Camadas	
					Via RHEED	Via XPS
101105	1 h	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	30	22.6	27
221205	1 h	$2,0 \times 10^{-7}$	1,0	30	22.6	28
020106	10'43"	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	52	4.0	5.5
040106	21'30"	$2,0 \times 10^{-7}$	1,0	30	8.0	12
170206	43'00"	$5,0 \times 10^{-8}$	5,0	125	80.0	25
210206	21'30"	$2,0 \times 10^{-7}$	5,0	106	40.0	25
230206	1 h	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	30	22.6	25
240206	30'	$2,0 \times 10^{-7}$	2,0	30	22.5	20
240306	1 h	$4,6 \times 10^{-7}$	2,0	30	45.1	-
290306	1 h	$2,3 \times 10^{-7}$	2,0	30	45.1	-
280406	20'	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	100	7.5	16
010506	1 h	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	100	22.6	-
030506	1 h e 5'	$1,0 \times 10^{-7}$	1,5	40	36.6	-
060506	2 h	$5,0 \times 10^{-8}$	1,5	30	67.6	-

Tabela 4.2: Condições de preparação dos filmes de óxido de Fe (evaporação de  $^{57}Fe$ ) sobre substrato de Ag(100).

Amostra	Tempo de <i>annealing</i> (min.).	Temperatura de <i>annealing</i> ( $\pm 50^{\circ}C$ )
101105	$\approx 7$	entre ( $460^{\circ}C$ e $660^{\circ}C$ )*
221205	3 e 4	$460^{\circ}C$ e $460^{\circ}C$
020106	3	$460^{\circ}C$
040106	3	$420^{\circ}C$
170206	3 e 3	$420^{\circ}C$ e $490^{\circ}C$
210206-A	3	$460^{\circ}C$
210206-B	3, 4 e 3	$420^{\circ}C$ , $460^{\circ}C$ e $460^{\circ}C$
230206	3, 3 e 7	$460^{\circ}C$ , $420^{\circ}C$ e $460^{\circ}C$
240206	7	$460^{\circ}C$
240306	3, 1 e 7	$460^{\circ}C$ , $620^{\circ}C$ e $430^{\circ}C$
290306	3	$580^{\circ}C$
280406	3	$460^{\circ}C$
010506	3	$460^{\circ}C$
030506-A	3	$580^{\circ}C$
030506-B	7 e 7	$590^{\circ}C$ e $660^{\circ}C$
060506	7	$660^{\circ}C$

Tabela 4.3: Condições de *annealing* das amostras. \* Não houve anotação da potência de *annealing* para esta amostra

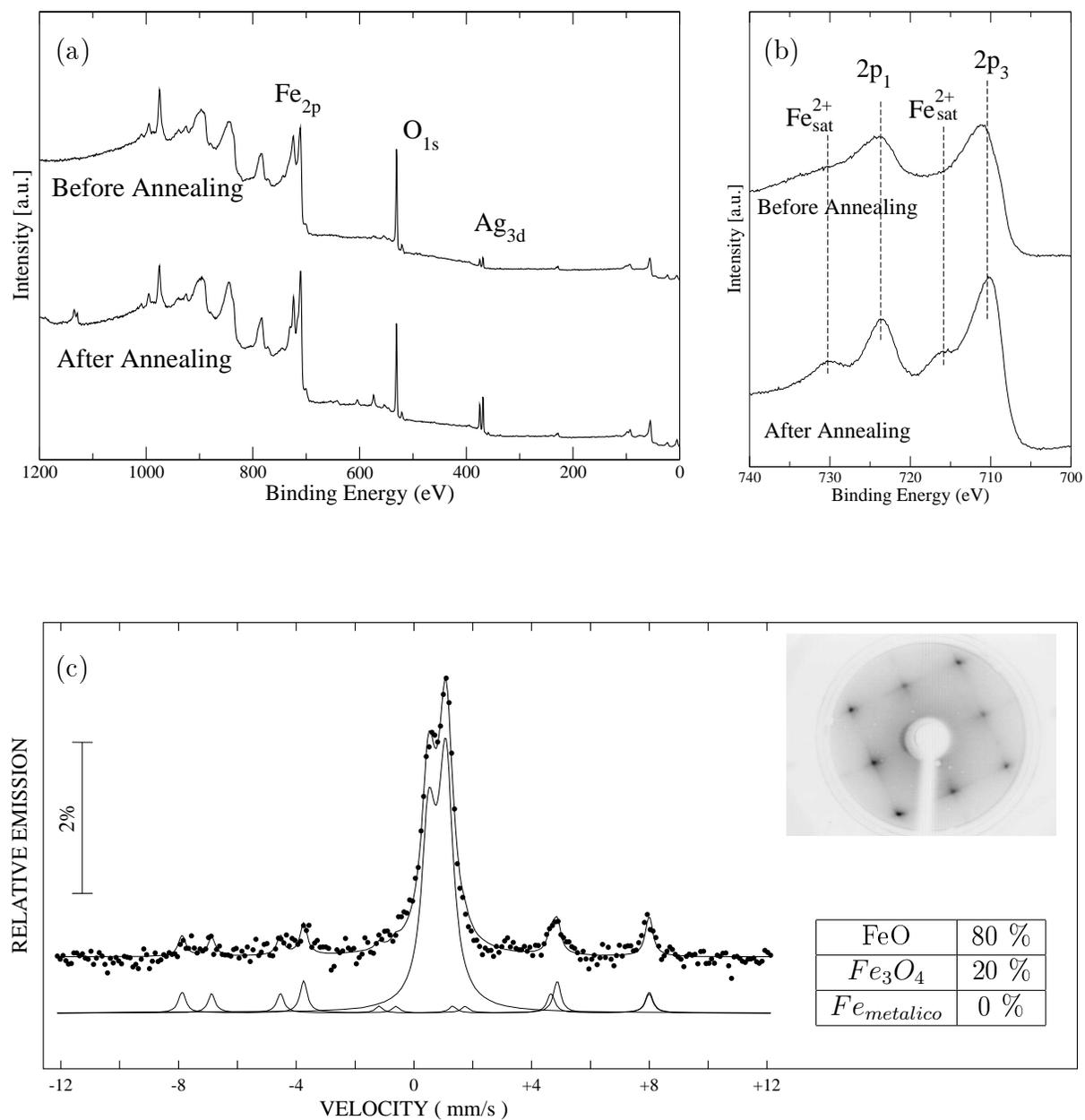


Figura 4.4: Amostra 101105: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

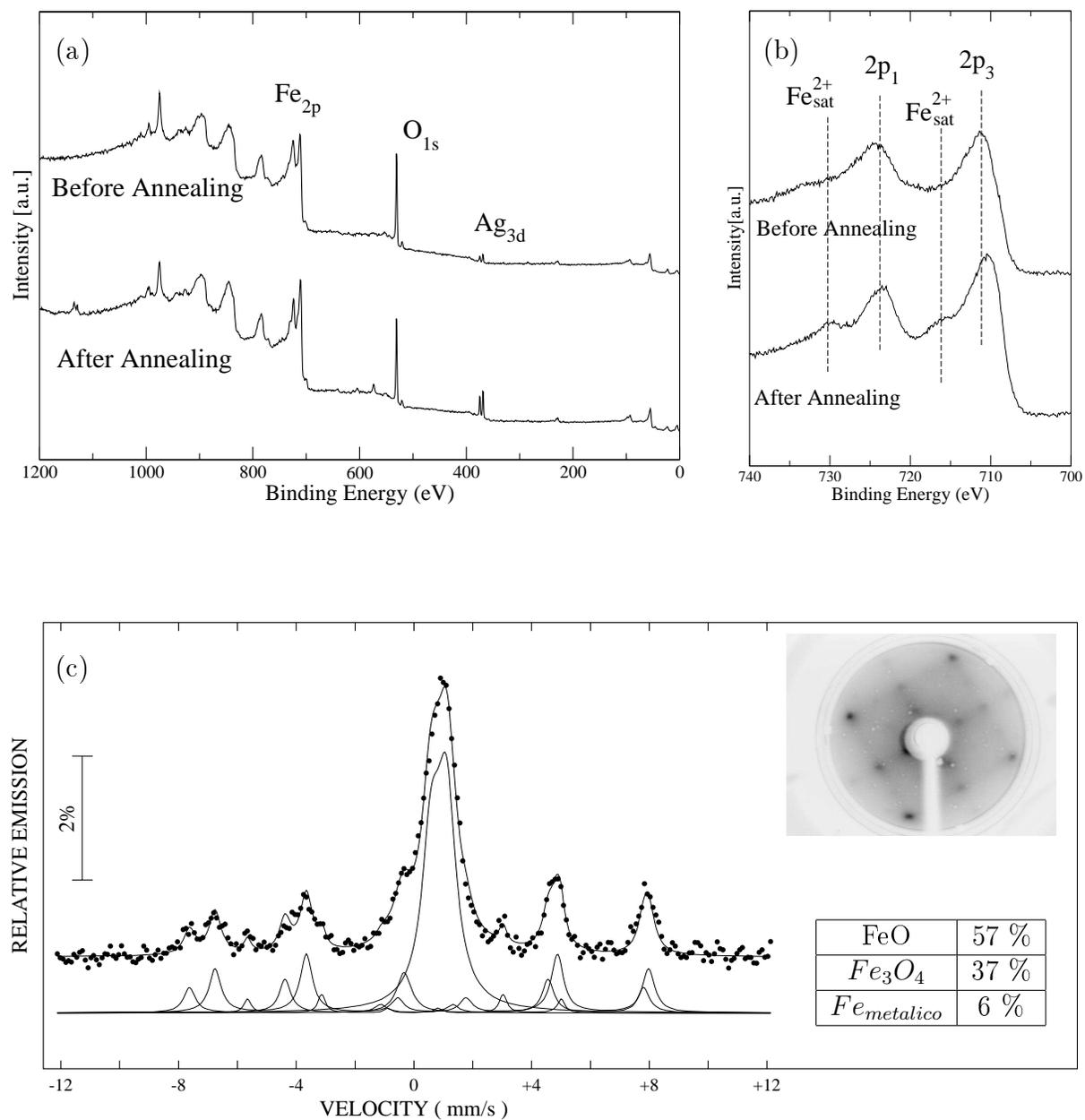


Figura 4.5: Amostra 221205: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

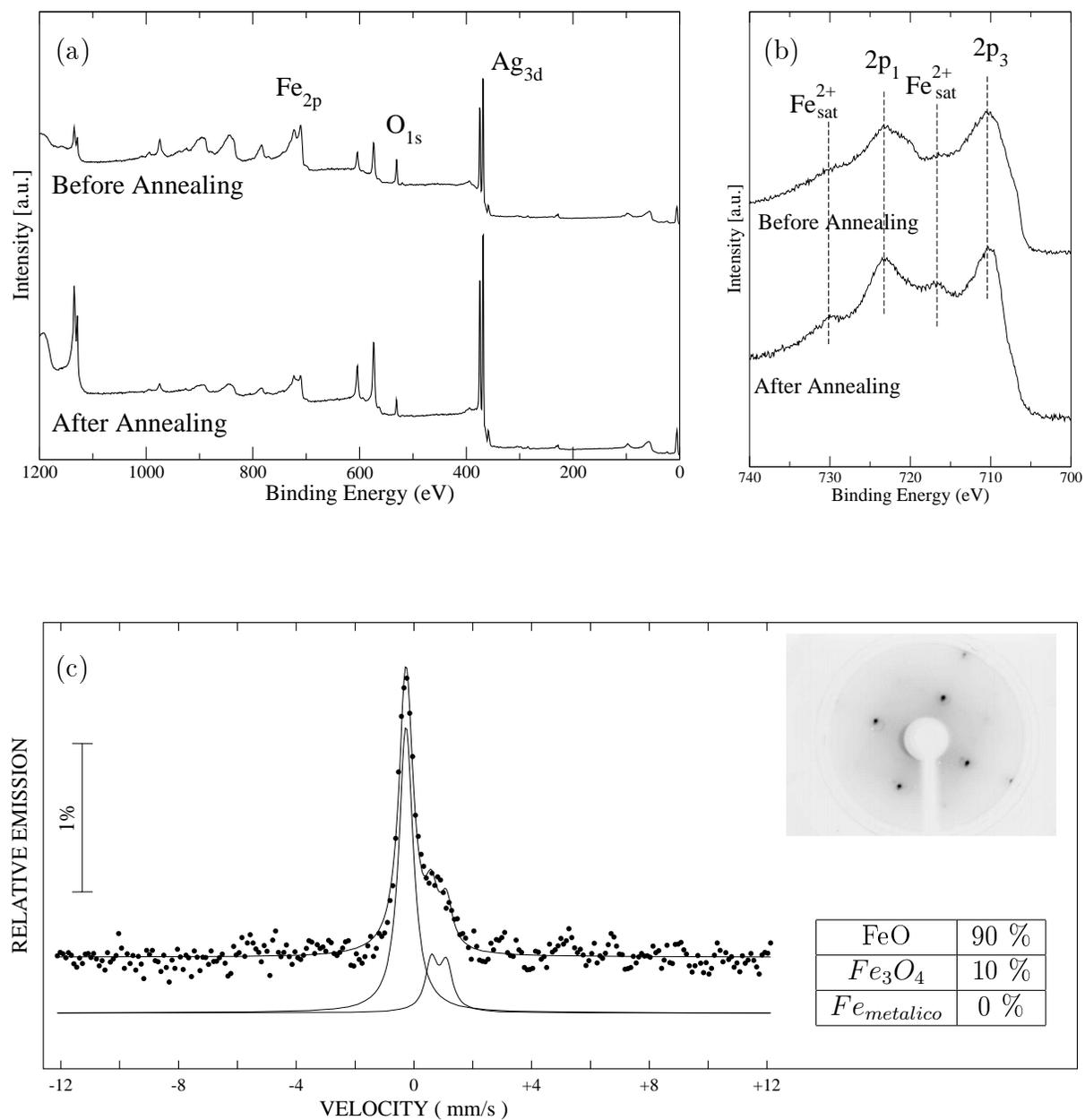


Figura 4.6: Amostra 020106: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (120eV).

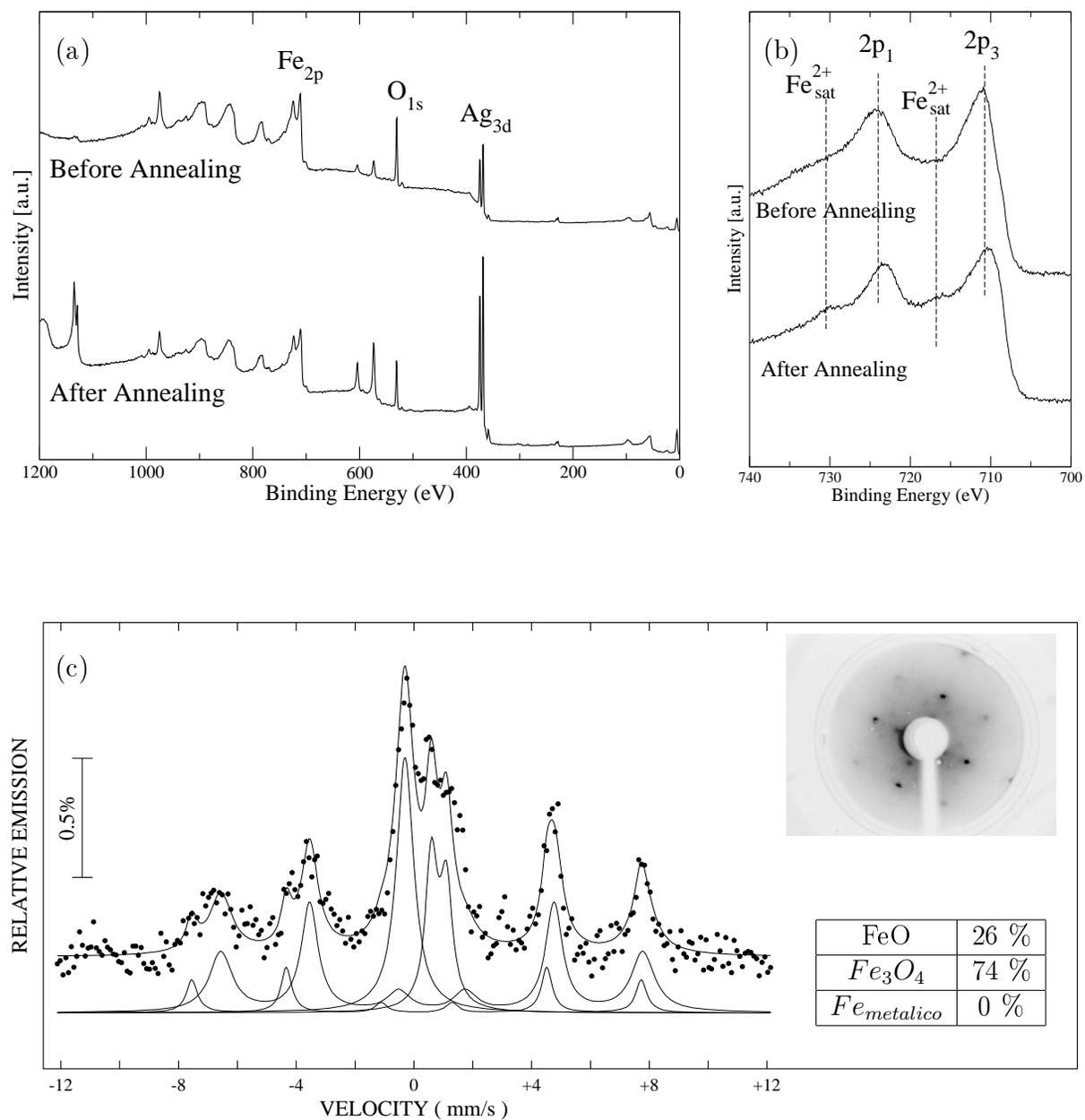


Figura 4.7: Amostra 040106: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (120eV).

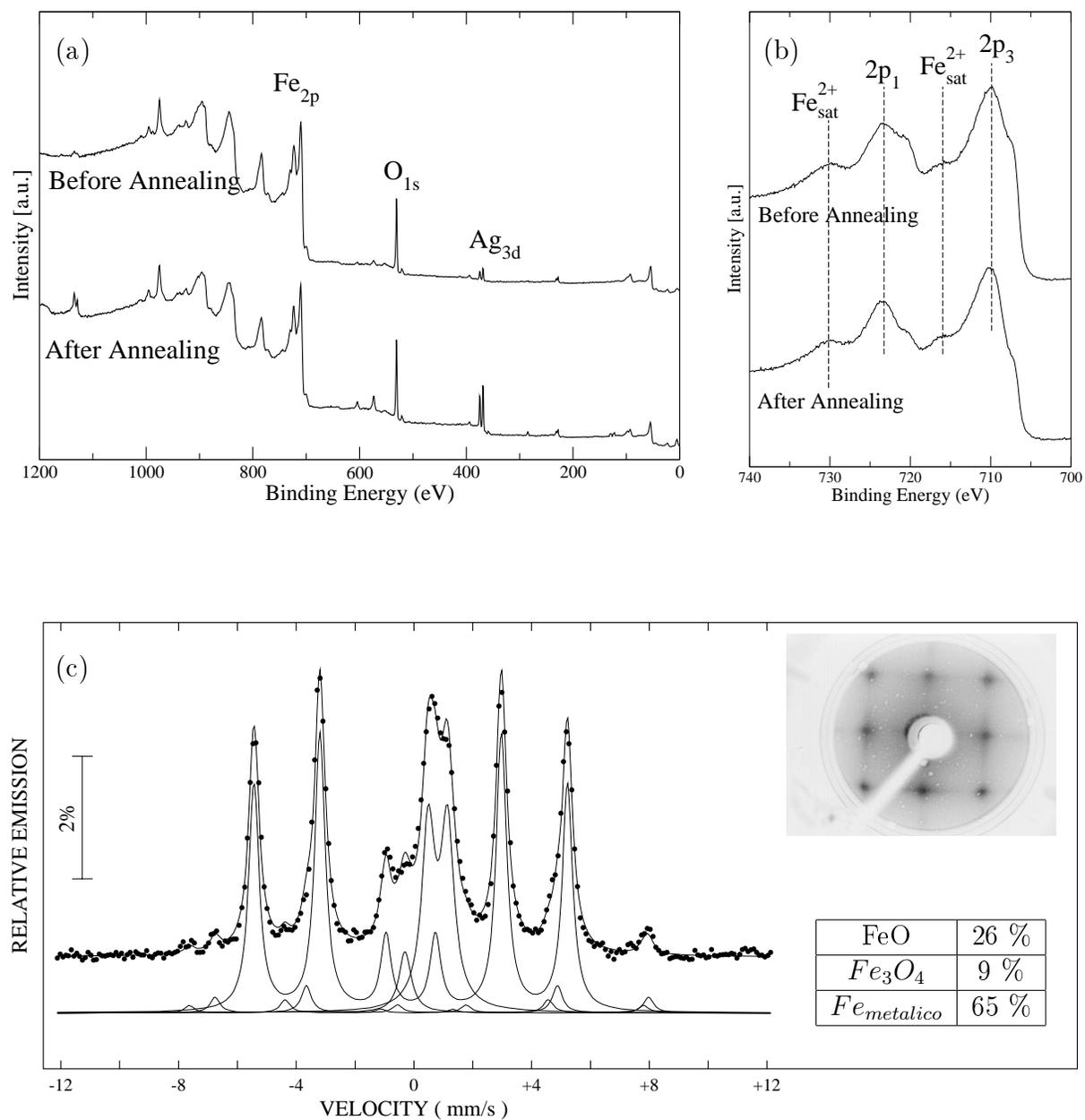


Figura 4.8: Amostra 170206: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

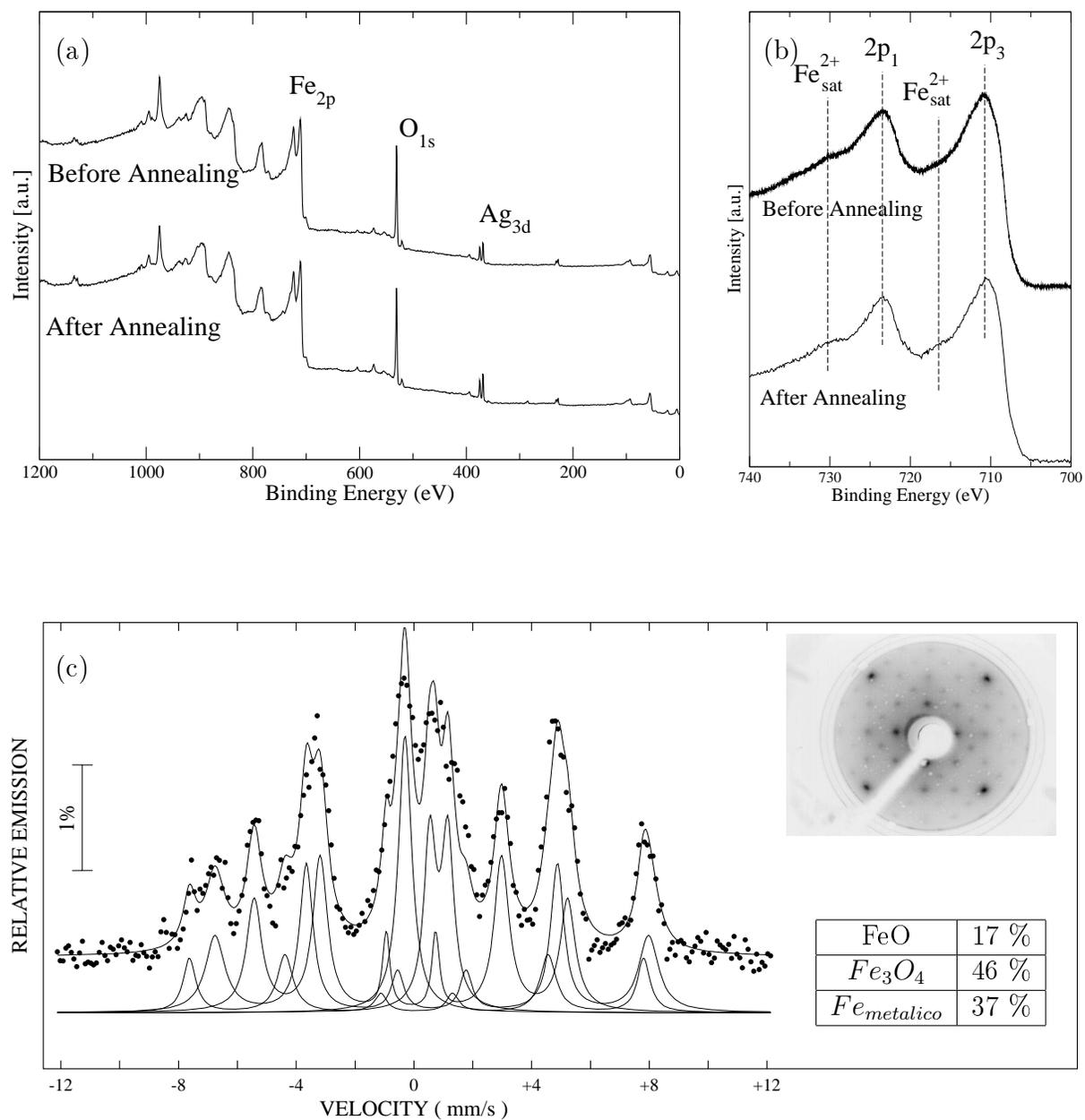


Figura 4.9: Amostra 210206-A: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (85eV).

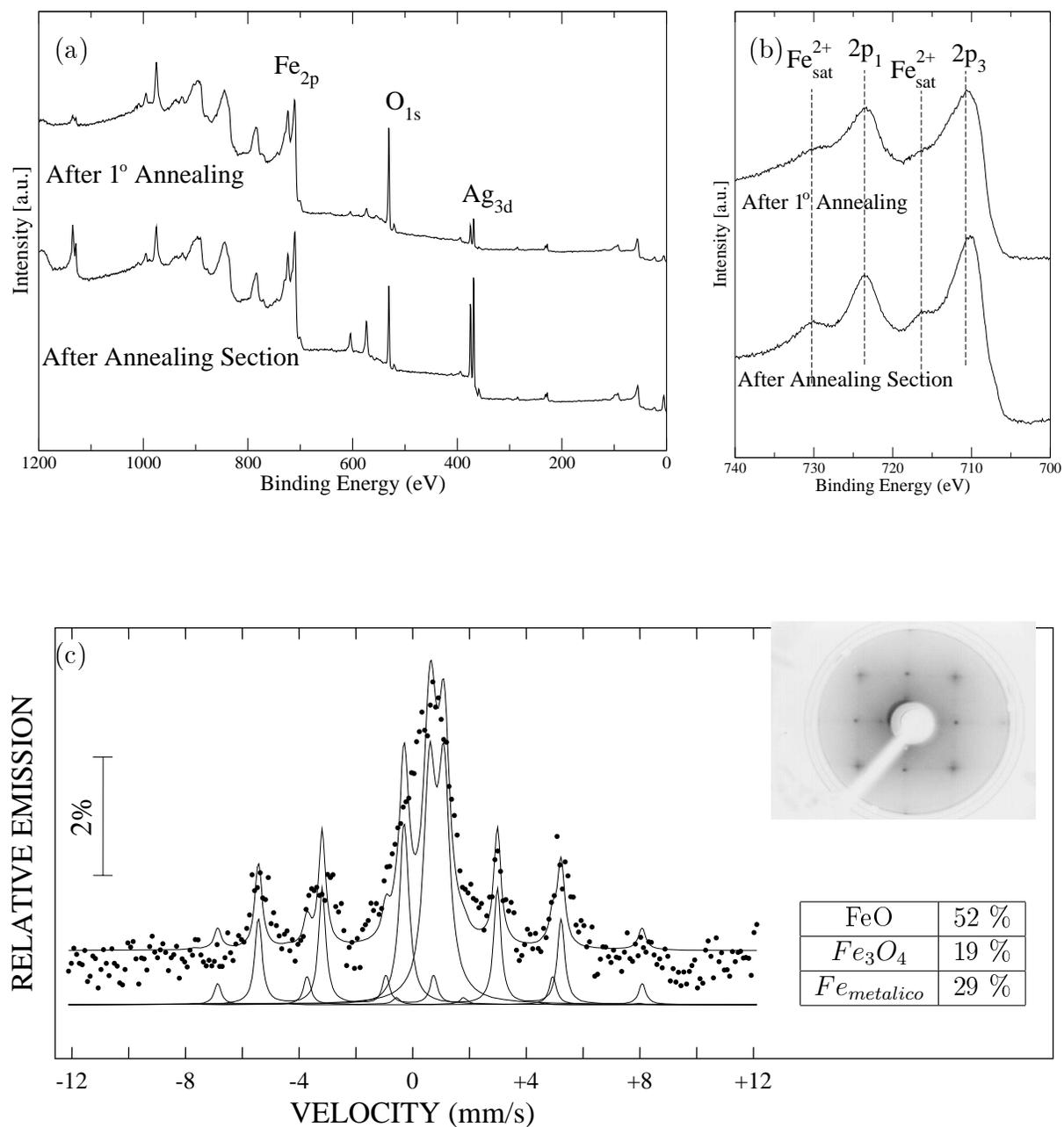


Figura 4.10: Amostra 210206-B: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (120eV).

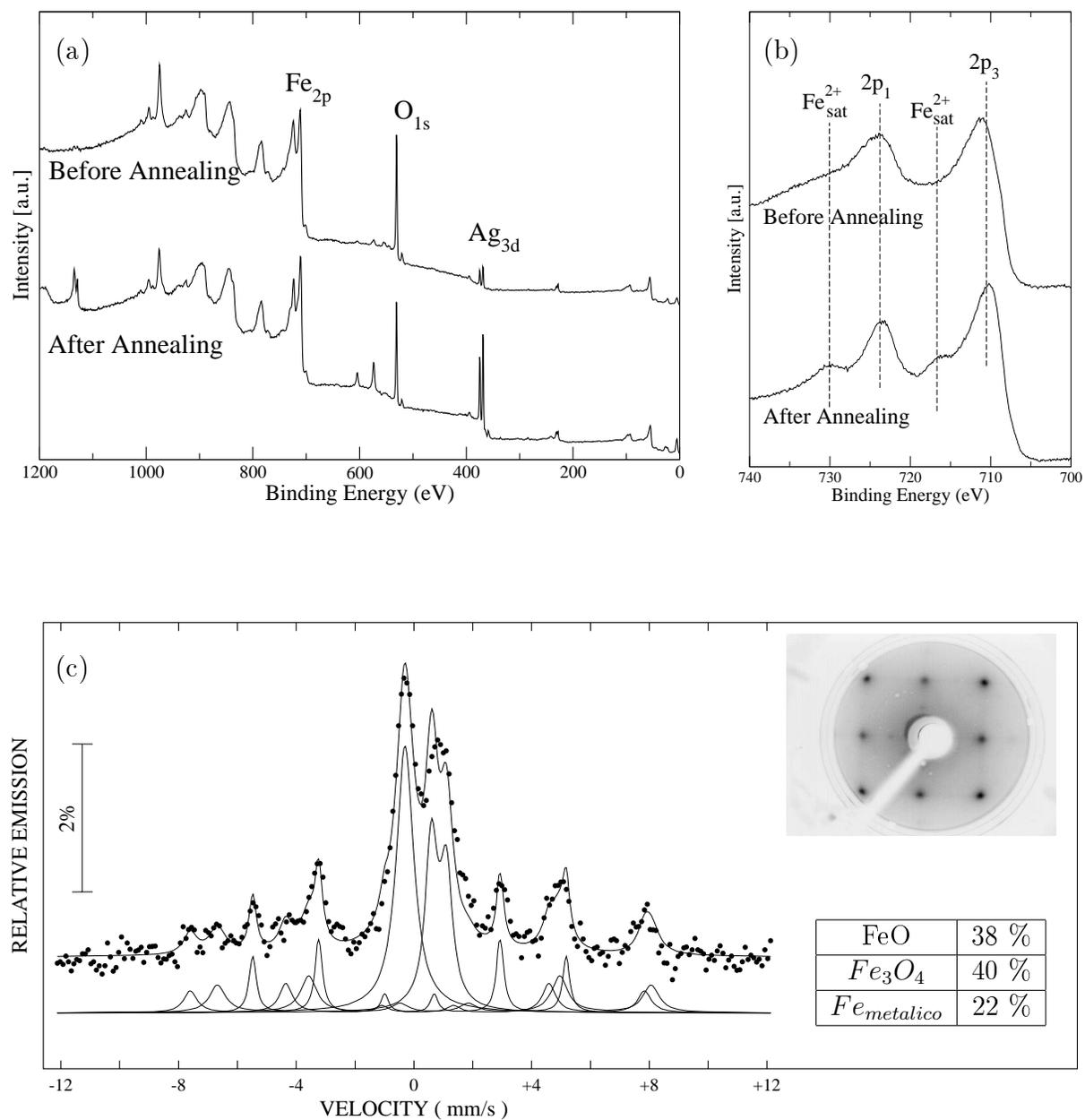


Figura 4.11: Amostra 230206: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

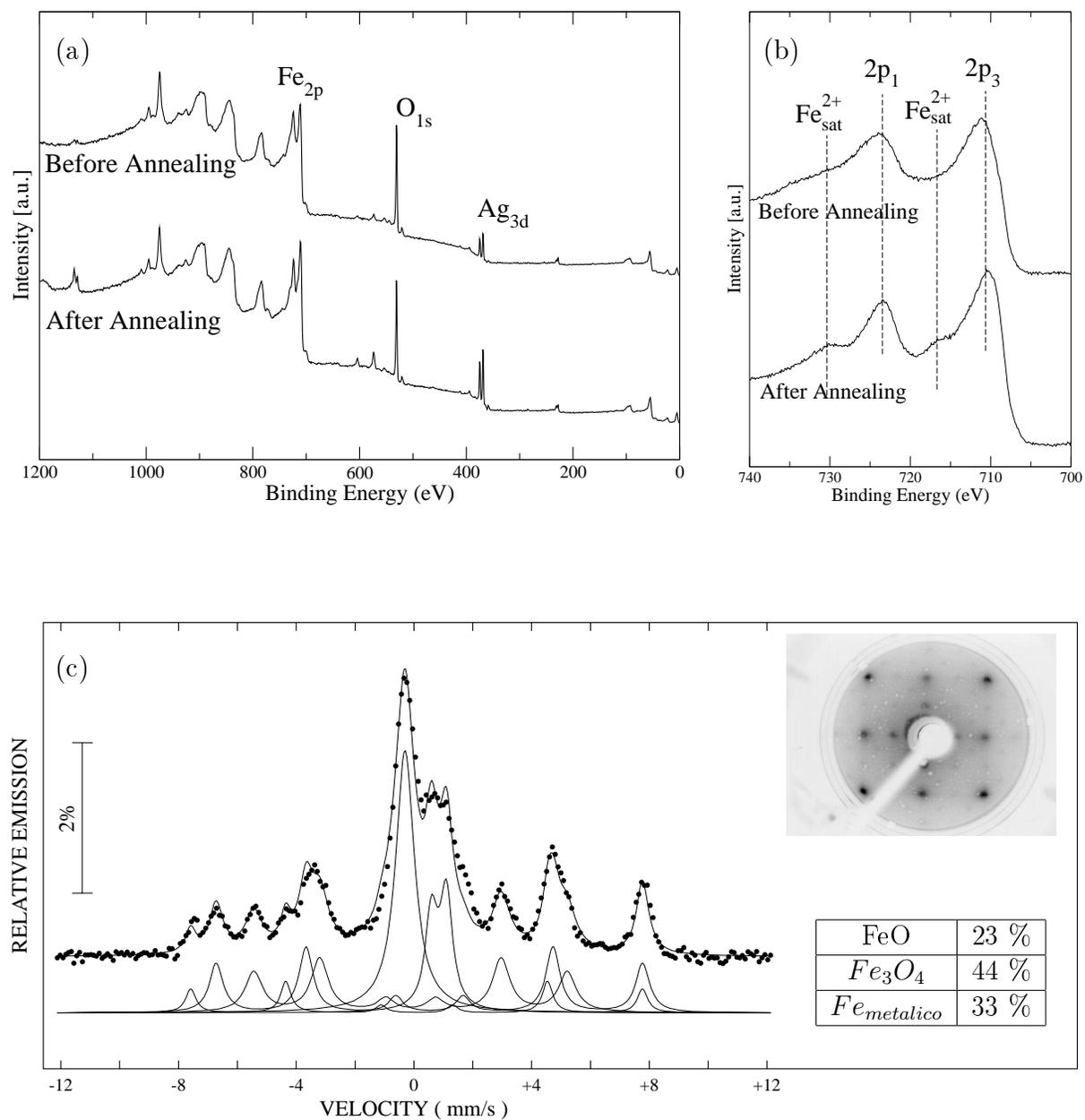


Figura 4.12: Amostra 240206: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

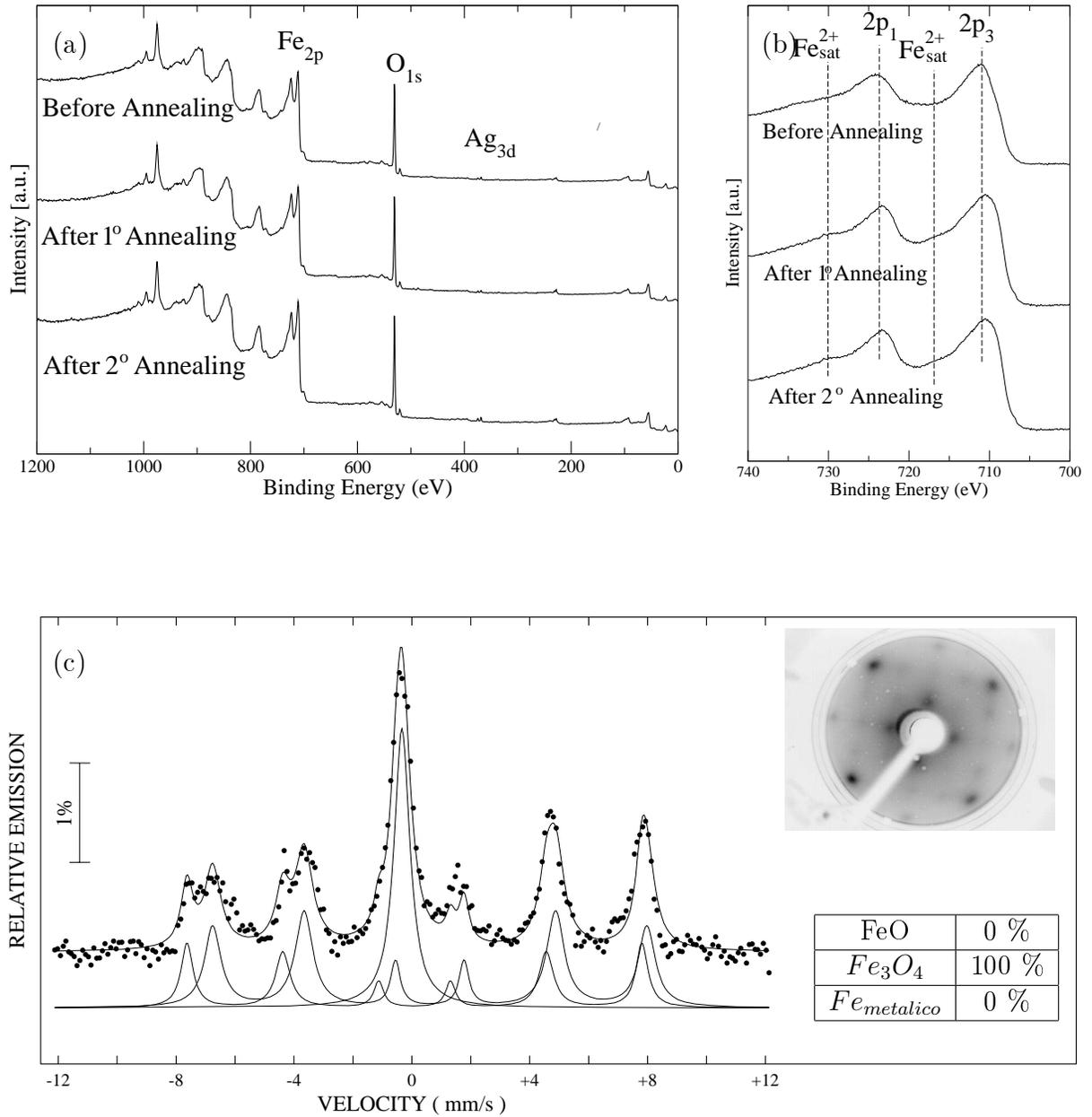


Figura 4.13: Amostra 240306: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

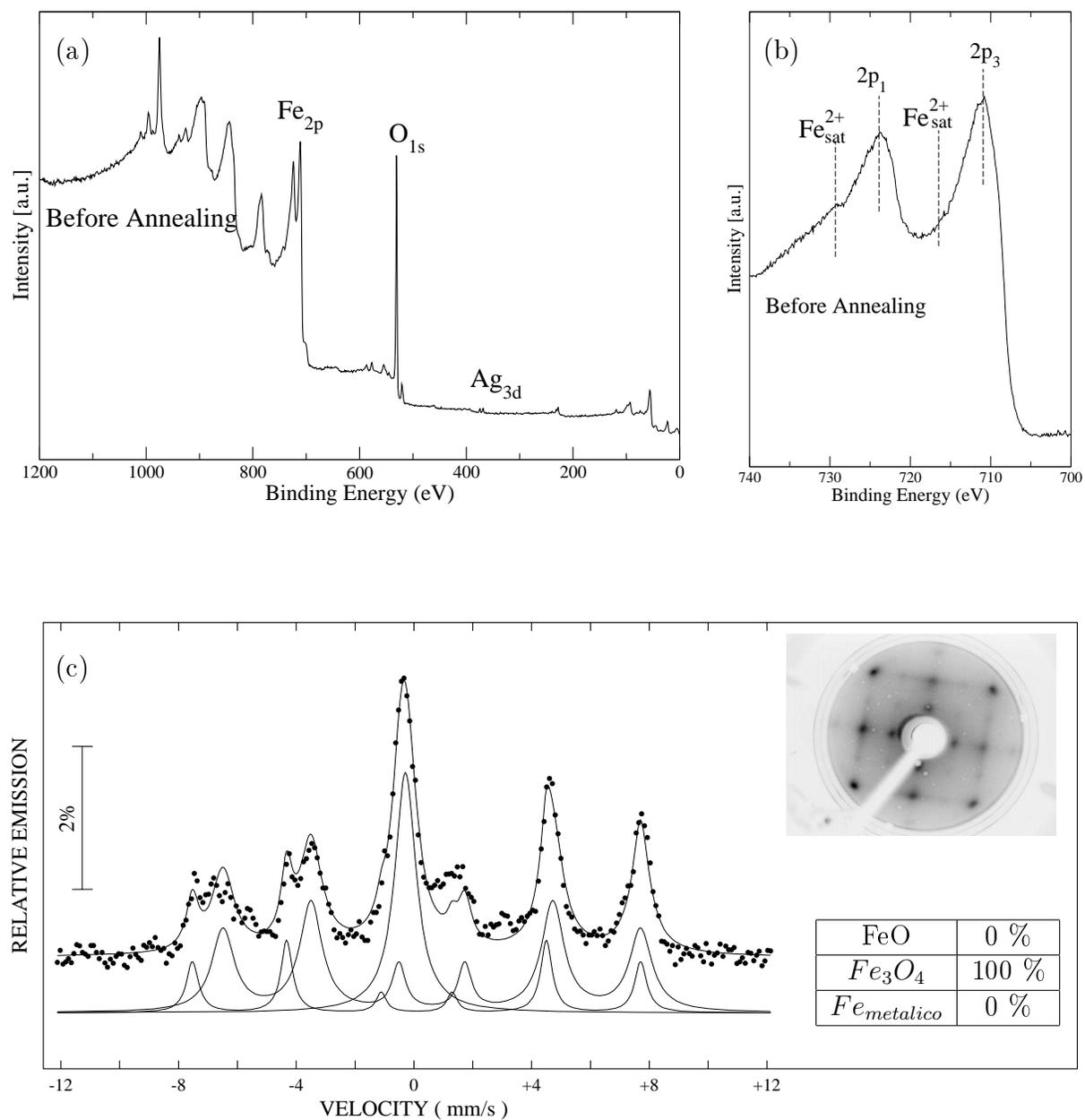


Figura 4.14: Amostra 290306: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

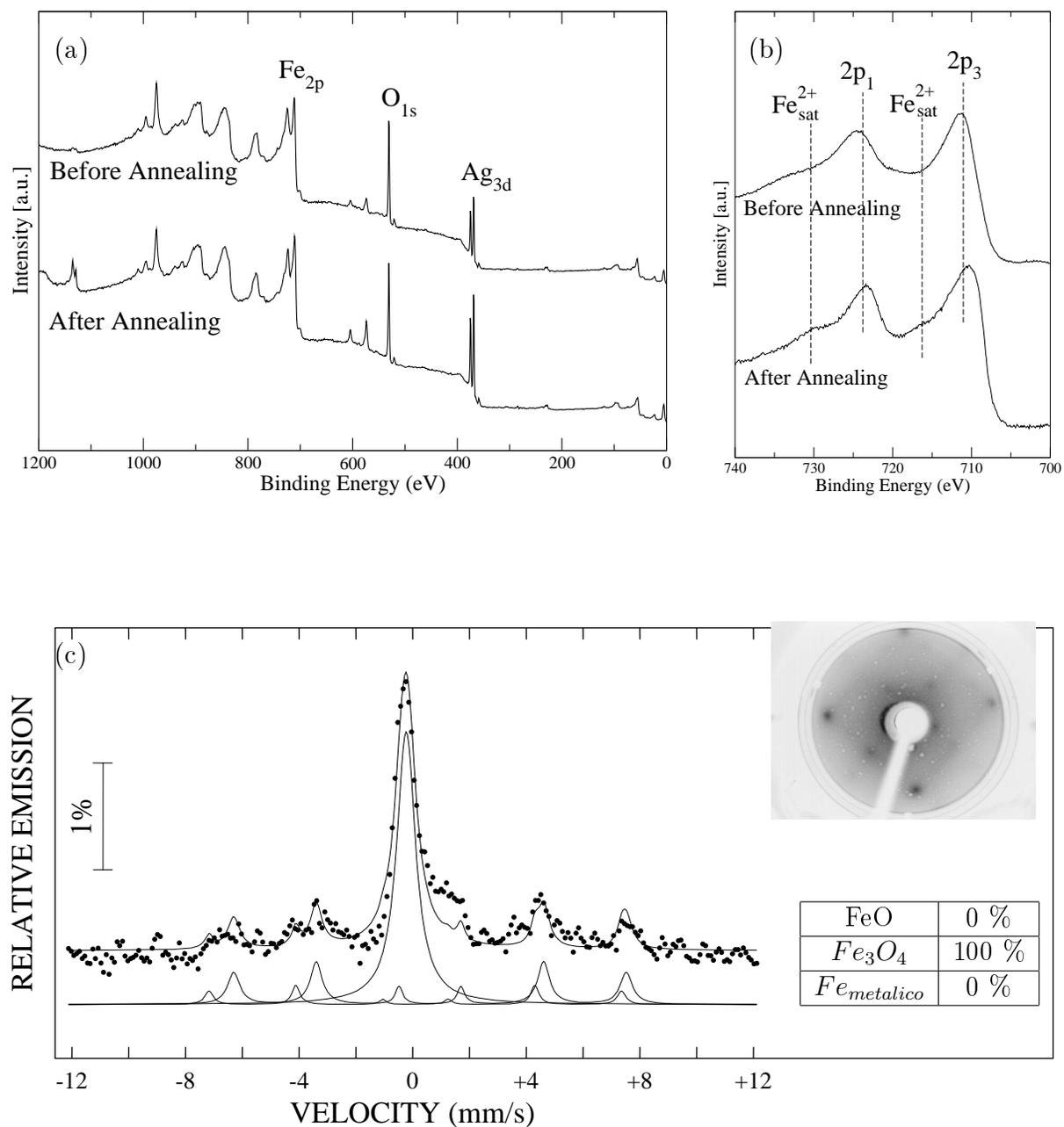


Figura 4.15: Amostra 280406: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

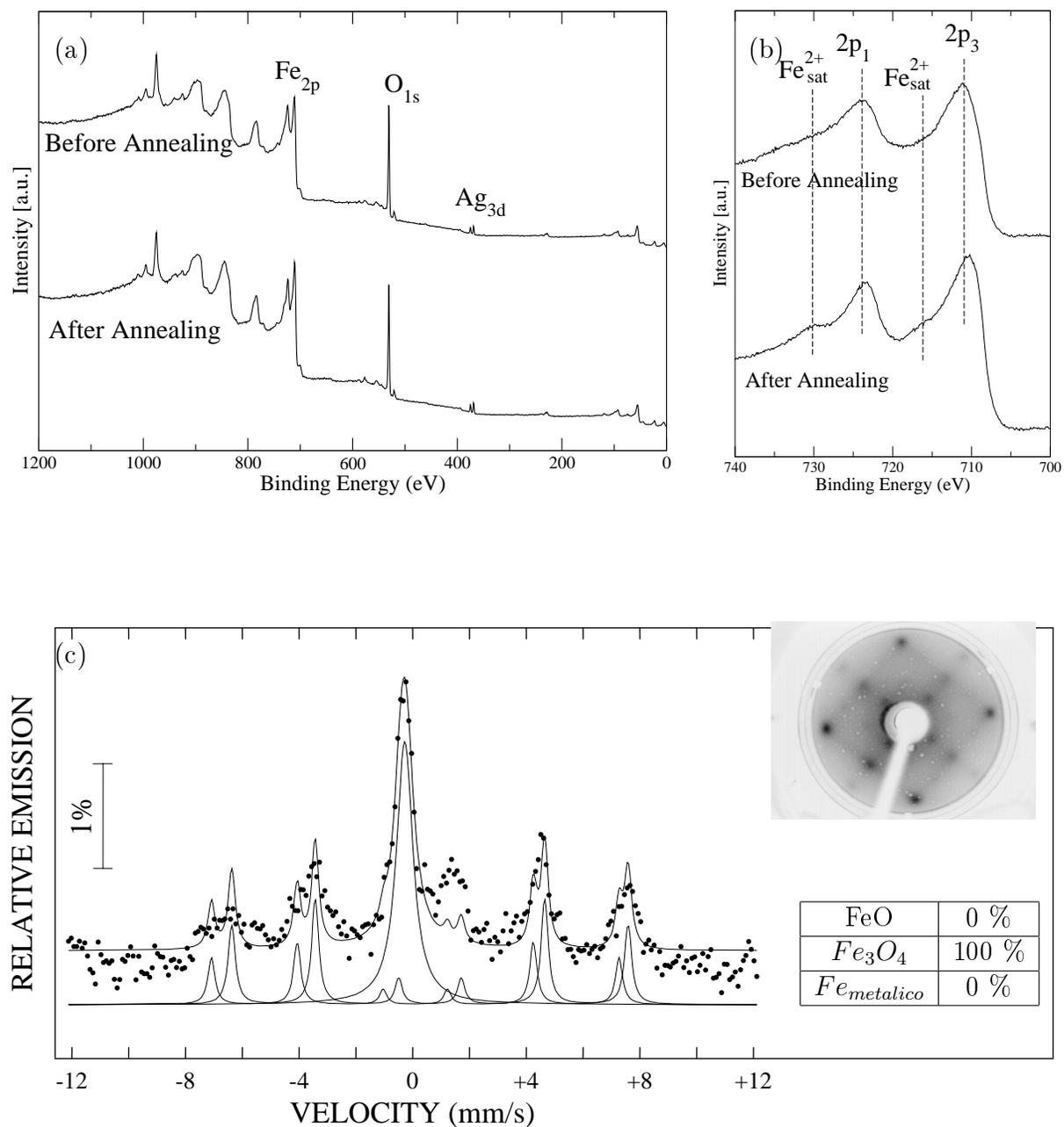


Figura 4.16: Amostra 010506: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

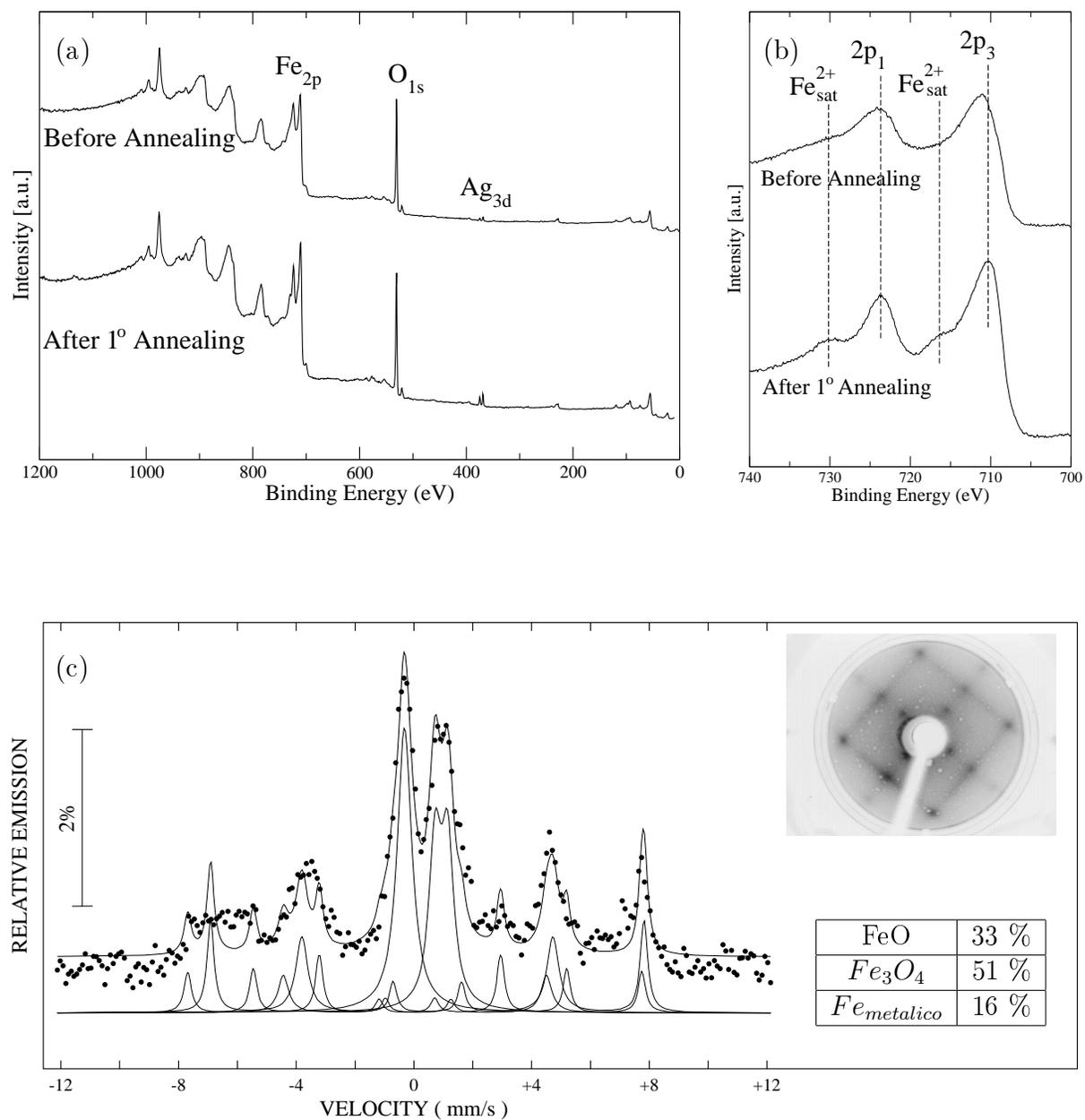


Figura 4.17: Amostra 030506-A: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

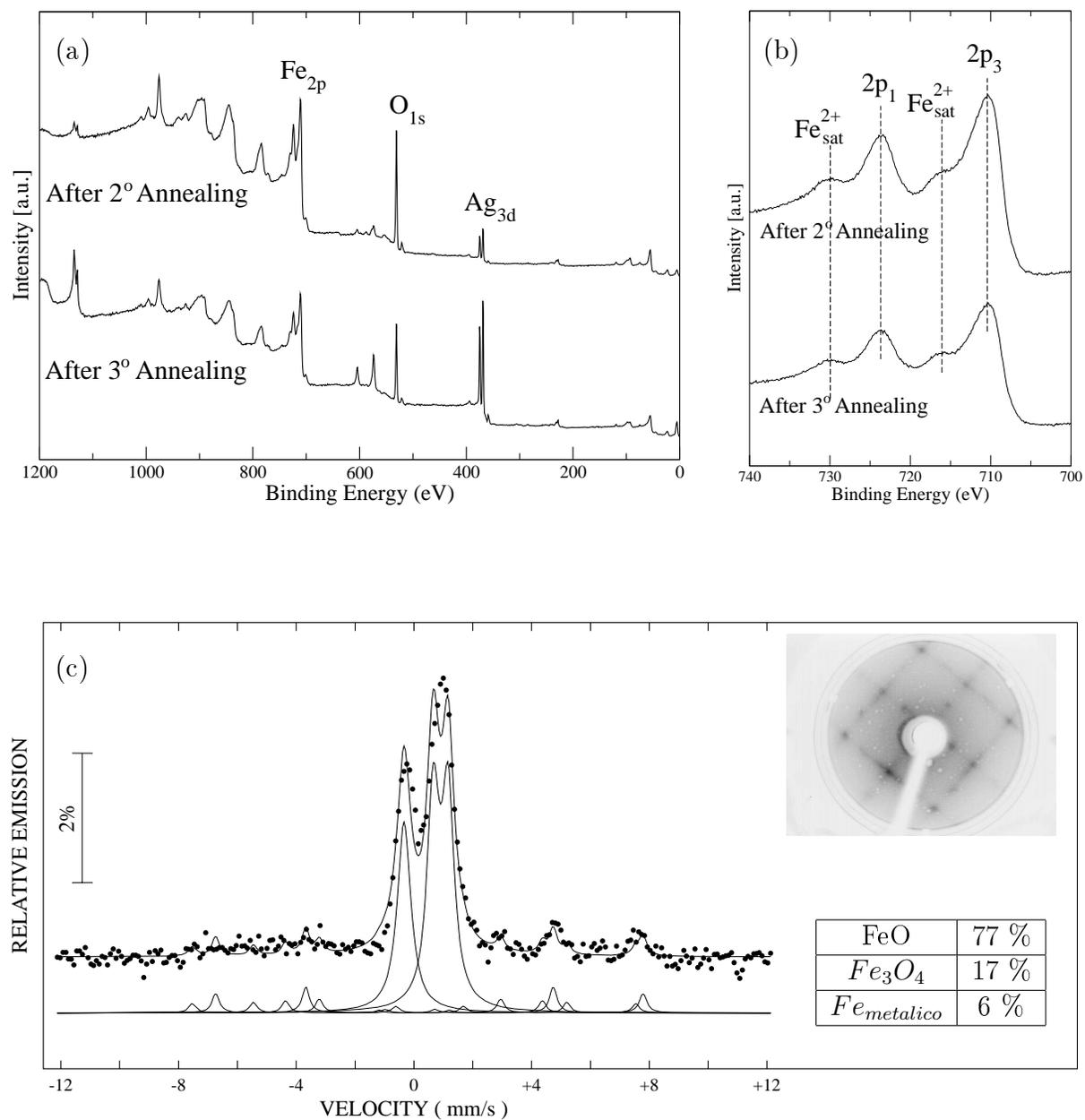


Figura 4.18: Amostra 030506-B: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

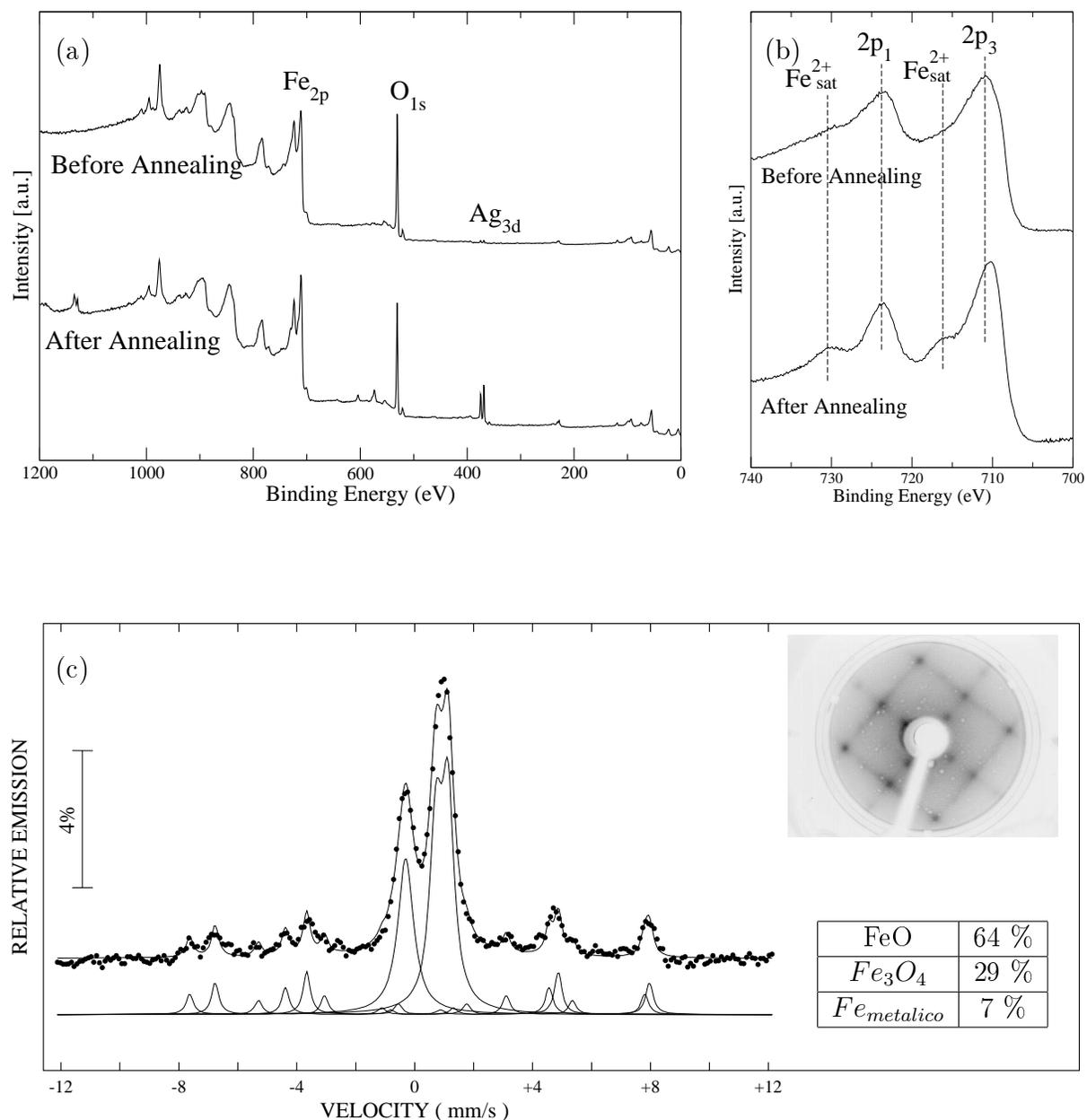


Figura 4.19: Amostra 060506: (a) Espectro de fotoelétrons antes e após annealing. (b) Espectro das linhas  $Fe - 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ . (c) Espectro Mössbauer e tabela com percentuais das fases  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  e  $Fe_{metalico}$ , inserido padrão LEED (80eV).

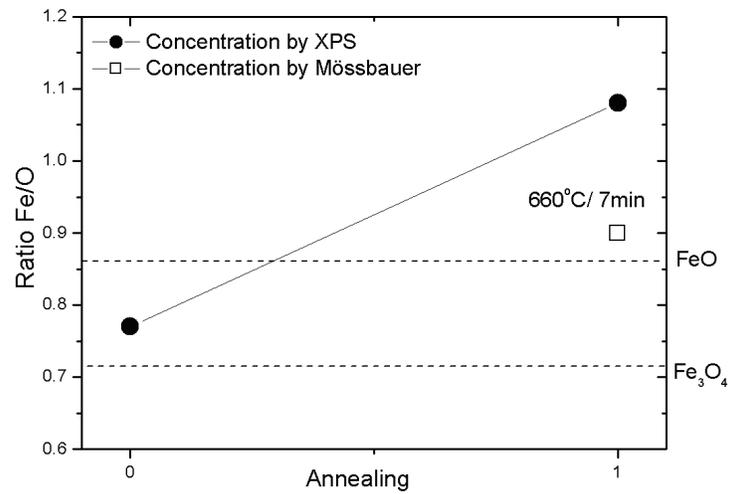


Figura 4.20: Amostra 101105:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

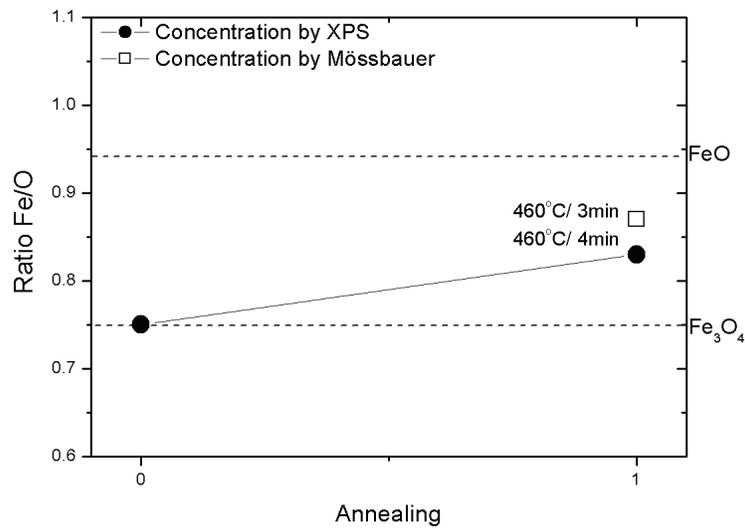


Figura 4.21: Amostra 221205:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

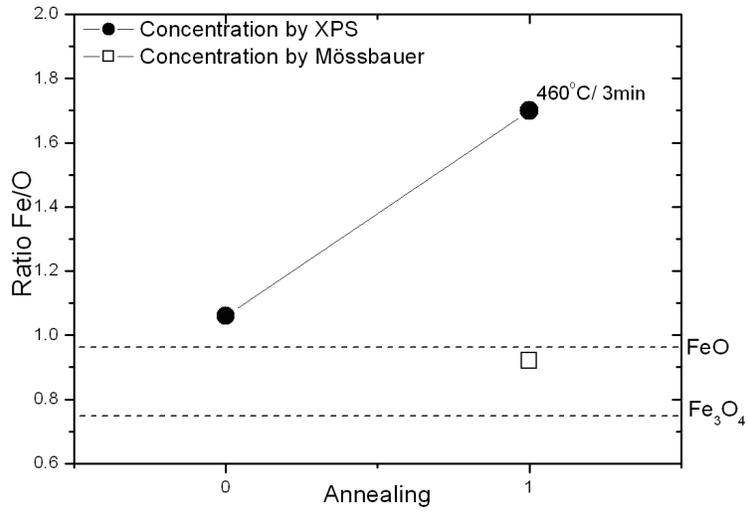


Figura 4.22: Amostra 020106:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

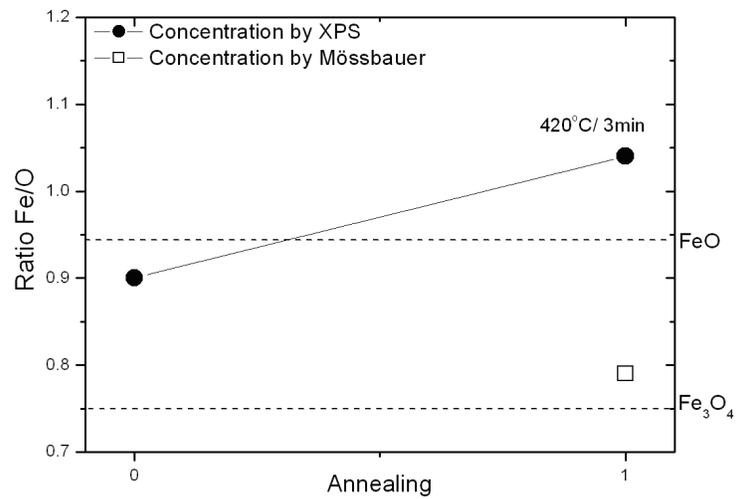


Figura 4.23: Amostra 040106:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

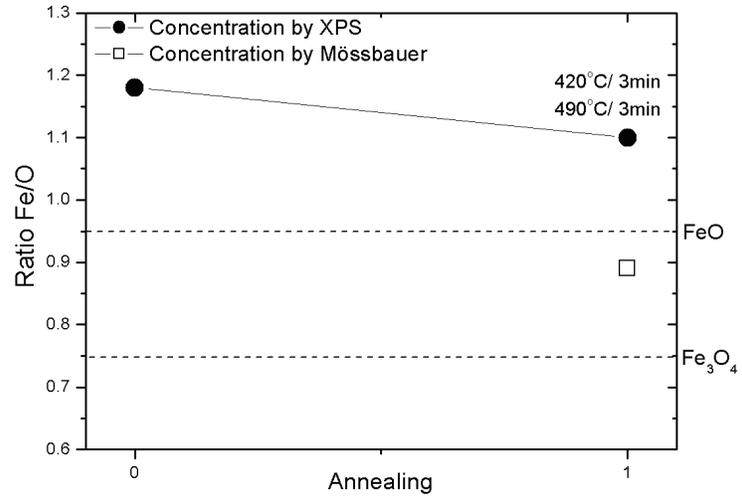


Figura 4.24: Amostra 170206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

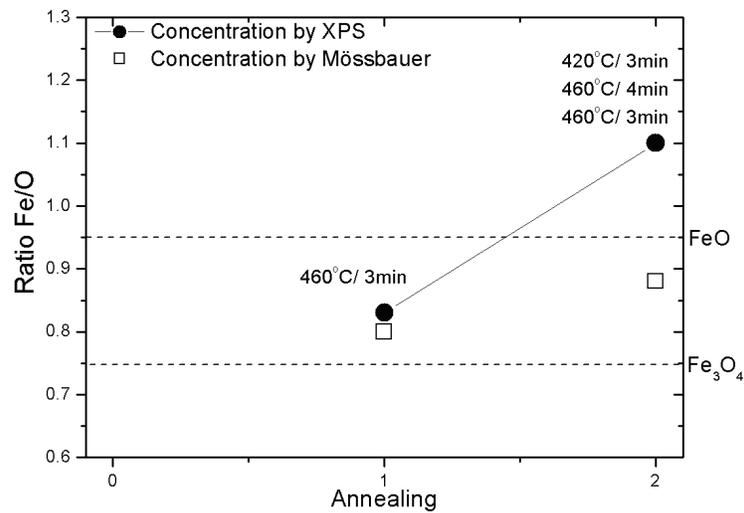


Figura 4.25: Amostra 210206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

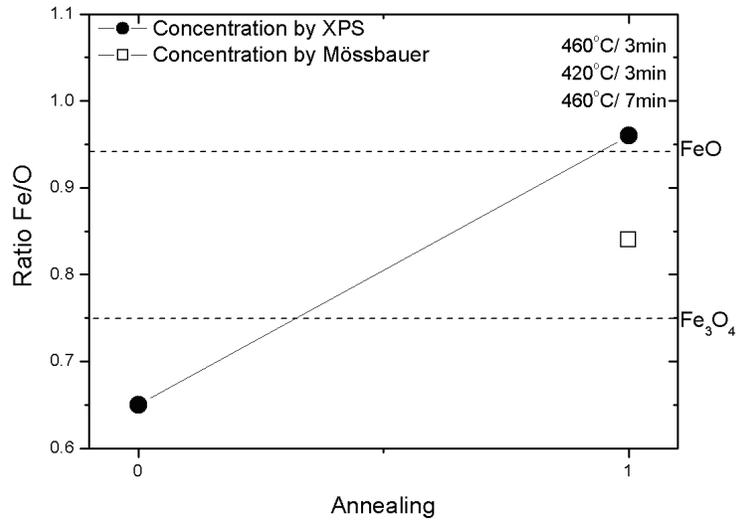


Figura 4.26: Amostra 230206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

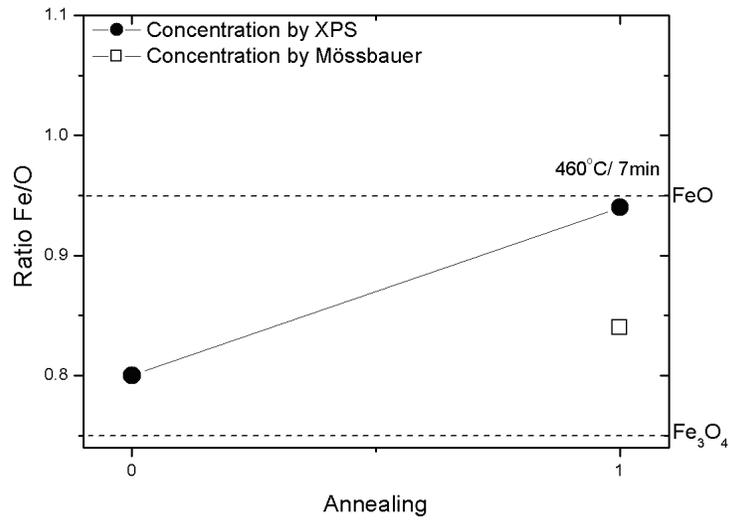


Figura 4.27: Amostra 240206:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

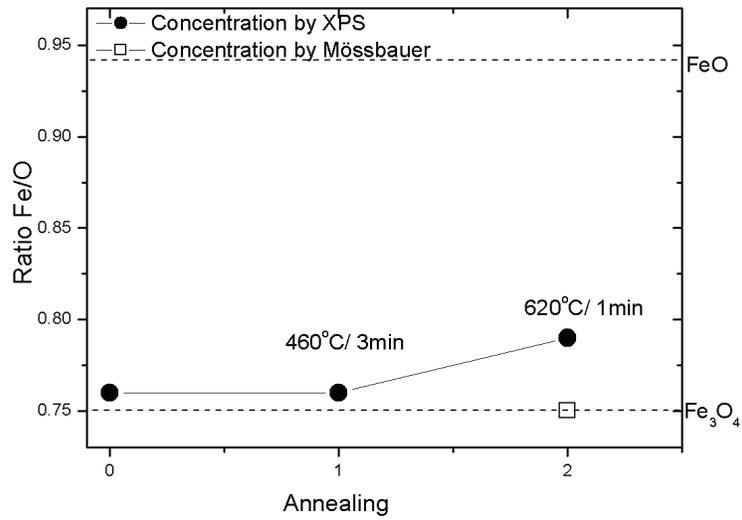


Figura 4.28: Amostra 240306:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

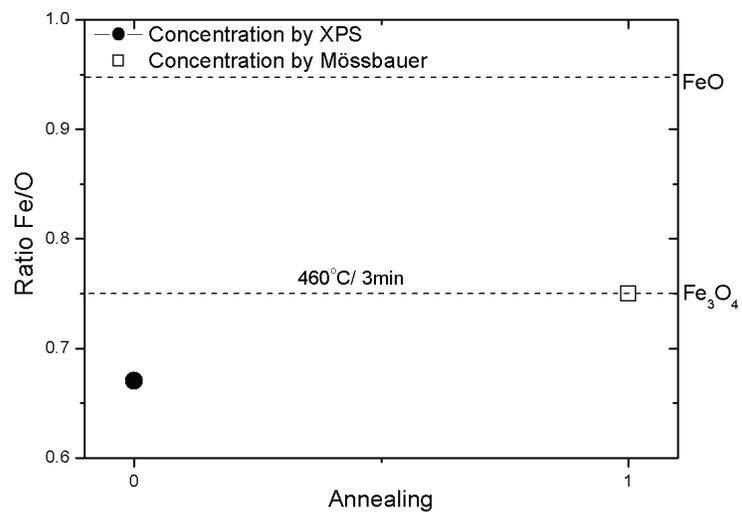


Figura 4.29: Amostra 290306:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

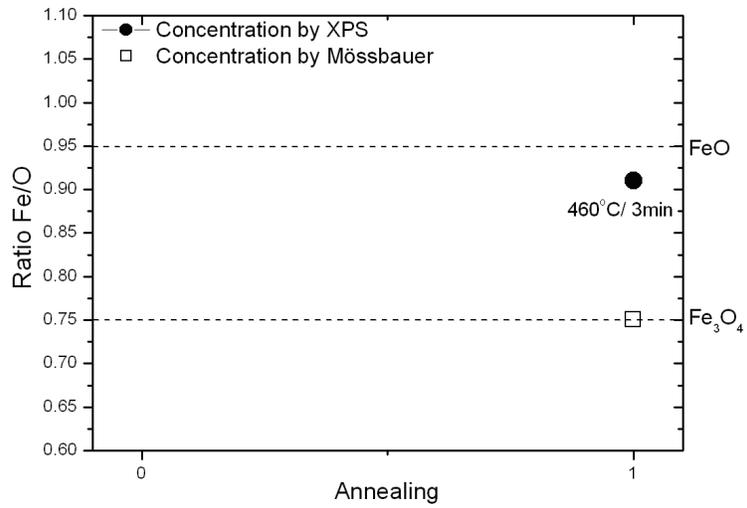


Figura 4.30: Amostra 28046:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

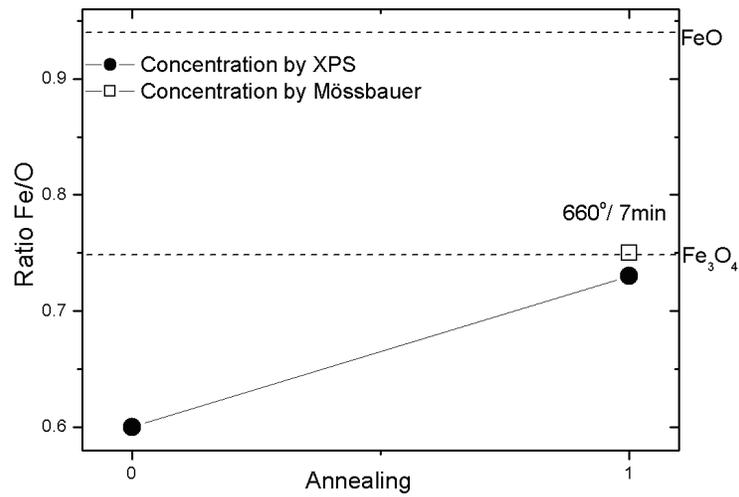


Figura 4.31: Amostra 010506:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

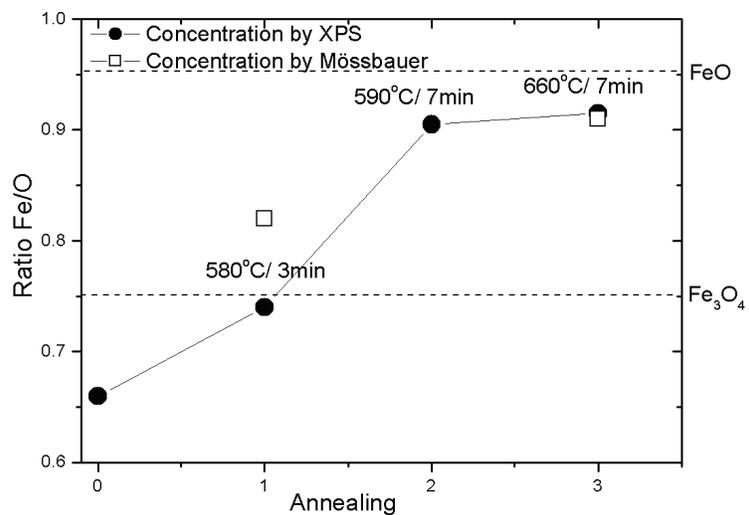


Figura 4.32: Amostra 030506:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

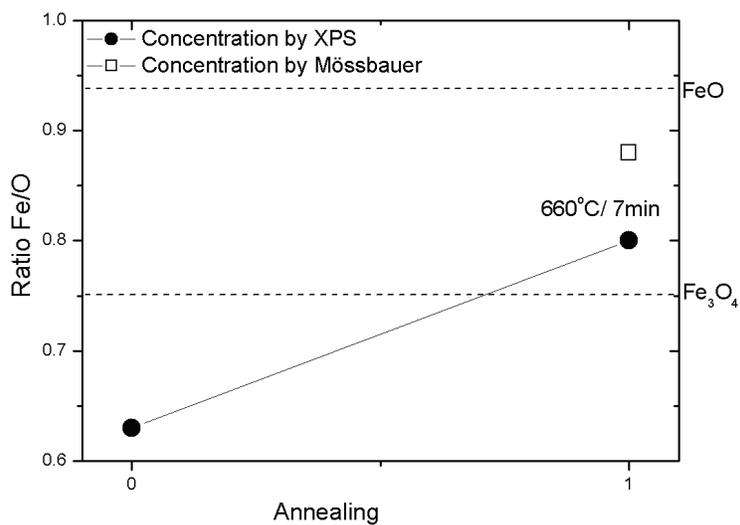


Figura 4.33: Amostra 060506:Concentrações relativas, calculadas através dos resultados XPS e Mössbauer

### 4.3 Análise

Antes de iniciarmos nossa análise propriamente dita, devemos fazer algumas considerações. Durante nossas preparações, observamos que a partir da primeira evaporação com  $^{57}\text{Fe}$ , um pico singlete passou a ser apresentado nos espectros Mössbauer. Este pico apenas não aparece no espectro do primeiro filme, figura 4.4. Nossa hipótese foi então de que uma parte do  $^{57}\text{Fe}$  difundia no substrato de Ag, principalmente durante o *annealing*. Esta hipótese foi posteriormente confirmada ao coletarmos o espectro Mössbauer do cristal limpo, após aproximadamente 18 horas de *sputtering*, conforme mostrado na figura 4.34. Este fato é importante porque ao calcularmos as concentrações dos óxidos nos filmes, conforme as tabelas mostradas nas figuras 4.4 a 4.6, não foi levado em conta a contribuição deste singlete. Este pico é facilmente identificado devido ao seu valor de isomer *isomer shift* ( $-0.22\text{mm/s}$ ) próprio de Fe diluído em uma matriz de Ag-fcc. Segundo a literatura [43], isso ocorre devido a transformação de  $\alpha - \text{Fe}$  para  $\gamma - \text{Fe}$  causada pelo tratamento térmico acima de  $500^\circ\text{C}$  que causa a difusão de Fe em Ag. Foi realizado um polimento no cristal, entre as amostras 290306 e 280406, diminuindo um pouco a intensidade deste singlete.

Lembramos que a espectroscopia Mössbauer na modalidade CEMS "enxerga" até uma profundidade de aproximadamente  $100\text{nm}$ , enquanto a espectroscopia de fotoelétrons e difração de LEED apenas algumas camadas atômicas ( $\approx 2\text{nm}$ ). Isto explica o fato da espectroscopia de fotoelétrons mostrar apenas traços da presença de ferro após a preparação do cristal, enquanto CEMS "integra" todo o sinal de  $^{57}\text{Fe}$  entre a superfície do filme até a profundidade mencionada.

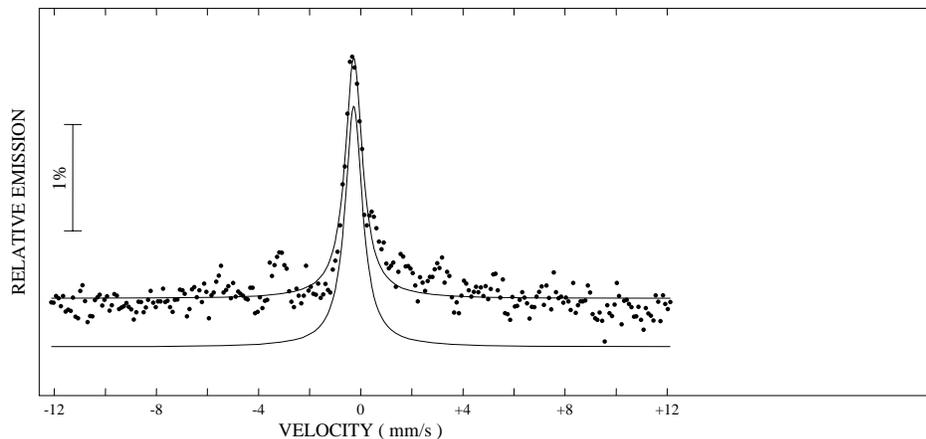


Figura 4.34: Espectro Mössbauer do cristal de Ag(100) limpo, mostrando  $\gamma - \text{Fe}$  difundido.

Outra consideração é de que a técnica LEED foi usada apenas para observarmos se a superfície do nosso filme apresentava boa ordem cristalográfica. Este trabalho não teve como objetivo o cálculo estrutural do  $FeO$  através da técnica LEED, mas foi objeto de outro estudo a ser publicado [44].

A técnica LEED foi de fundamental importância, pois através dela observamos a evolução estrutural do filme com o *annealing*. Antes do *annealing* obtivemos padrões difusos, e após o *annealing* pontos bem definidos, conforme mostrado nas figuras 4.4 a 4.19. Estes padrões também nos permitia uma primeira análise qualitativa do óxido formado - óxidos diferentes apresentam padrões distintos.

Conforme mostrado na tabela 4.1, o parâmetro de rede do  $Fe_3O_4$  é praticamente o dobro do parâmetro do  $FeO$ . E como o padrão de difração é a visualização da rede recíproca, temos então para uma mesma energia o dobro de pontos para o  $Fe_3O_4$  se comparado com o padrão do  $FeO$  [33, 45].

Sabemos que através de pequenos desvios observados nas energias de ligação nos espectros XPS, assim como de satélites de diferentes estados de oxidação (Fe-2p por exemplo), pode-se identificar o óxido formado. No caso de óxidos de Fe é conhecido [3] que o satélite do  $Fe^{3+}$  se localiza na energia de ligação 719.2 eV, e o satélite do  $Fe^{2+}$  na energia 714.9 eV [46] conforme mostrado na figura 4.35. A espectroscopia Mössbauer da mesma forma permite a identificação das fases formadas, lembrando sempre a profundidade de análise de cada técnica.

Para a identificação das fases dos óxidos formados, utilizamos de modo qualitativo a espectroscopia de fotoelétrons - quanto mais bem definido o satélite *shake-up* do  $Fe^{2+}$ , maior é a concentração de  $FeO$  [4, 40, 47]. Esta análise qualitativa se confirma para as amostras mostradas na tabela 4.8 que são aquelas onde foi constatada uma concentração de  $FeO$  superior a 60%. De modo inverso, nas amostras mostradas na tabela 4.6, que são amostras nas quais não foi constatada a fase  $FeO$ , o satélite  $Fe^{2+}$  é dificilmente distinguível conforme mostrado na figura 4.35.

Segundo a literatura [3] o pico do  $O - 1s$  não auxilia na identificação das fases dos óxidos, pois em ambas, as fases apresentam a mesma energia de ligação  $\approx 530.1$  eV. Porém uma análise de nossos resultados (apresentados na tabela 4.4) revela que o pico  $O-1s$  apresenta uma pequena diferença nas fases  $FeO$  e  $Fe_3O_4$ . Calculamos a média dos resultados de energia de ligação de  $Fe - 2p_{3/2}$  e  $O - 1s$  para as amostras que apresentaram somente  $Fe_3O_4$  e mais de 60% de  $FeO$  conforme tabela 4.8 e obtivemos os seguintes resultados:

- $Fe - 2p_{3/2}$ 
  - $Fe_3O_4 \implies E_b = 710.51 \pm 0.07eV$ .
  - $FeO \implies E_b = 710.11 \pm 0.16eV$ .

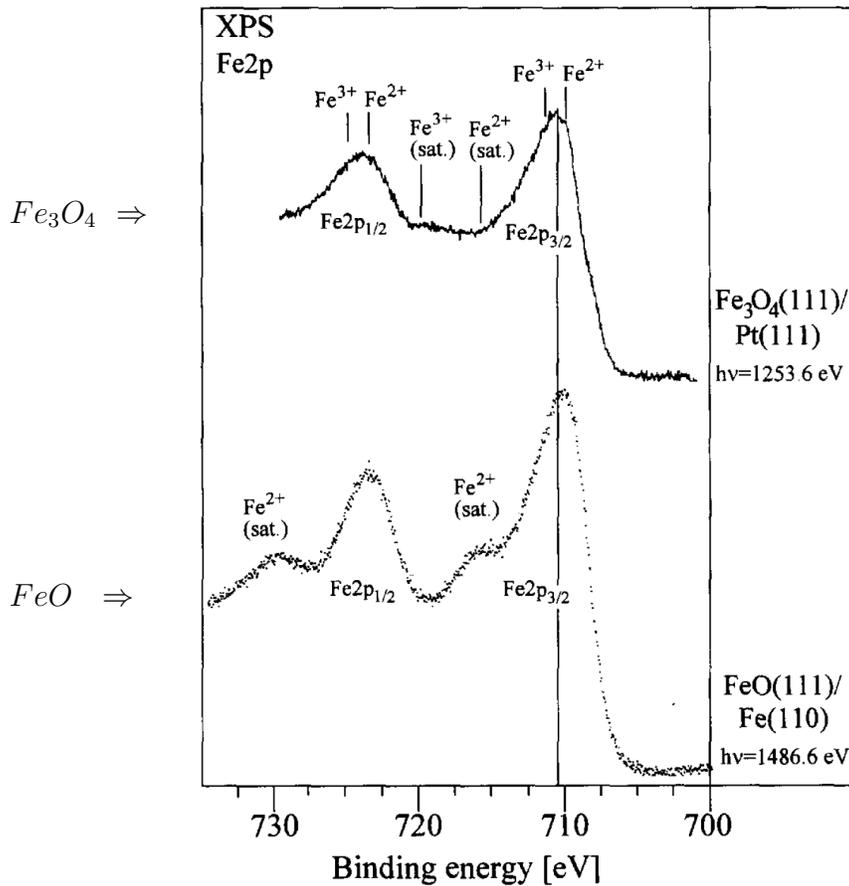


Figura 4.35: Satélites de  $Fe - 2p$  em  $FeO$  e  $Fe_3O_4$ [47].

- $O - 1s$ 
  - $Fe_3O_4 \implies E_b = 530.58 \pm 0.04 eV$ .
  - $FeO \implies E_b = 530.71 \pm 0.14 eV$ .

Portanto, segundo nossos resultados a distinção entre as fases  $Fe_3O_4$  e  $FeO$  pode ser, principalmente, realizada pela energia do pico  $Fe - 2p_{3/2}$ . Mas evidentemente a coexistência delas complica a análise. Além disso em caso de obtermos mais de uma fase ( $Fe_3O_4$  e  $FeO$ ), uma cobrindo a outra por exemplo, estes valores de energia podem não indicar a composição real do filme, devido ao livre caminho médio da técnica. Observa-se que ocorre uma sistemática diminuição da área do pico de  $O - 1s$  e  $Fe - 2p$  e aumento dos picos de  $Ag$  após o *annealing*, que é indício de uma coalescência de ilhas no filme e o aparecimento de regiões não cobertas pelo mesmo.

Em algumas amostras, e em especial na amostra 170206 (figura 4.8-b), observa-se um "ombro" no pico  $Fe - 2p_3$ , que denota a presença de Fe metálico, pois coincide com o valor conhecido da sua energia de ligação  $\approx 707$

eV [4, 40]. A presença de Fe-metálico é ainda confirmada por espectroscopia Mössbauer para esta amostra (figura 4.8-c). Entretanto, o percentual de Fe-metálico encontrado por CEMS ( $Fe_{metalico} = 65\%$ ) é curiosamente muito mais alto que no espectro de fotoemissão, pois o "ombro" em  $Fe - 2p_{3/2}$  representa apenas cerca de 10% da área total deste pico. Portanto o Fe-metálico deve se encontrar na interface, entre o substrato de Ag(100) e o filme de óxido de ferro.

Amostra	Energia de ligação do $Fe2p_3$ antes do <i>annealing</i> (eV)	Energia de ligação do $Fe2p_3$ após o <i>annealing</i> (eV)	Energia de ligação do $O_{1s}$ antes do <i>annealing</i> (eV)	Energia de ligação do $O_{1s}$ após o <i>annealing</i> (eV)
101105	711.07	710.25	530.46	530.67
221205	711.30	710.44	530.44	530.67
020106	710.27	710.04	530.37	530.53
040106	711.09	710.31	530.36	530.46
170206	710.02	710.17	530.59	530.63
210206-A	711.01	710.26	530.46	530.51
210206-B	-	709.94	-	530.67
230206	-	710.23	530.47	530.67
240206	711.07	710.27	530.47	530.61
240306	710.94	710.44	530.47	530.54
290306	712.82	-	530.46	-
280406	711.07	710.57	530.44	530.57
010506	711.05	710.52	530.60	530.62
030506-A	710.76	710.18	530.56	530.78
030506-B	-	710.23	-	530.82
060506	710.66	709.92	530.57	530.82

Tabela 4.4: Variação das energias de ligação dos picos  $Fe - 2p_3$  e  $O - 1s$ , antes e após o *annealing*.

As figuras 4.20 a 4.33 mostram a evolução da razão Fe/O nos filmes, calculada a partir dos espectros XPS e Mössbauer. De modo geral, o cálculo via XPS foi realizado antes e após o *annealing*, porém em alguns casos, foi realizado apenas uma vez. O valor obtido para a razão Fe/O a partir das duas técnicas apresentam uma boa concordância. Vale lembrar que a profundidade analisada por cada uma das técnicas é diferente. O XPS "enxerga" aproximadamente 20 camadas, enquanto o Mössbauer "enxerga" aproximadamente 400 camadas.

Os espectros Mössbauer são linhas lorentzianas e foram ajustados usando-

se o software NORMOS de autoria de R.A.Brand e distribuído atualmente por Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Alemanha [5]. Os parâmetros de ajuste foram encontrados na literatura [8, 9, 48, 49, 50, 51, 52]. Os parâmetros a serem ajustados para os espectros são:

- Largura da linha.
- Profundidade da linha.
- Razão entre as larguras das linhas.
- Razão entre as profundidades das linhas.
- Campo magnético hiperfino (sexteto).
- Interação de quadrupolo (dubleto).
- *Isomer shift*.

A espectroscopia Mössbauer nos permitiu, com bastante precisão através das áreas dos sub-espectros, quantificar percentualmente as fases formadas com o  $^{57}\text{Fe}$  evaporado em ambiente de  $\text{O}_2$  após o *annealing* realizado conforme a tabela 4.3. Os valores médios encontrados para os parâmetros mais relevantes ajustados no programa NORMOS estão mostrados na tabela 4.5.

	<i>Isomer Shift</i> (mm/s)	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)	Campo Hiperfino (T)
$\text{Fe} - \alpha(\text{metalico})$	0	-	33
$\text{FeO}$ (T=300K)	0.97	0.52	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ Fe}^{3+}$	0.19	-	47.3
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ Fe}^{2.5+}$	0.69	-	45.0

Tabela 4.5: Valores médios encontrados para os parâmetros ajustados.

É conhecido que o espectro Mössbauer de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à temperatura ambiente (300K) é formado por dois sextetos [49]. Um destes sextetos (que apresenta maior campo hiperfino) é devido aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados no sítio tetraédrico, e o outro sexteto (que apresenta menor campo hiperfino) é devido a íons  $\text{Fe}^{2.5+}$ , devido a íons presentes nos sítios octaédricos que saltam rapidamente (*hopping*) entre estados de valência  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

O diagrama da figura 4.36 mostra as concentrações (percentuais) de  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas nas várias preparações (as concentrações as quais nos referiremos aqui, foram obtidas a partir dos espectros Mössbauer.). Dividiremos nossa análise em três grupos, de acordo com os percentuais de  $\text{FeO}$  presentes em cada amostra:

- Nenhuma formação de  $FeO$  (0%) - apenas  $Fe_3O_4$ .
- Concentração de  $FeO$  inferior a 60%.

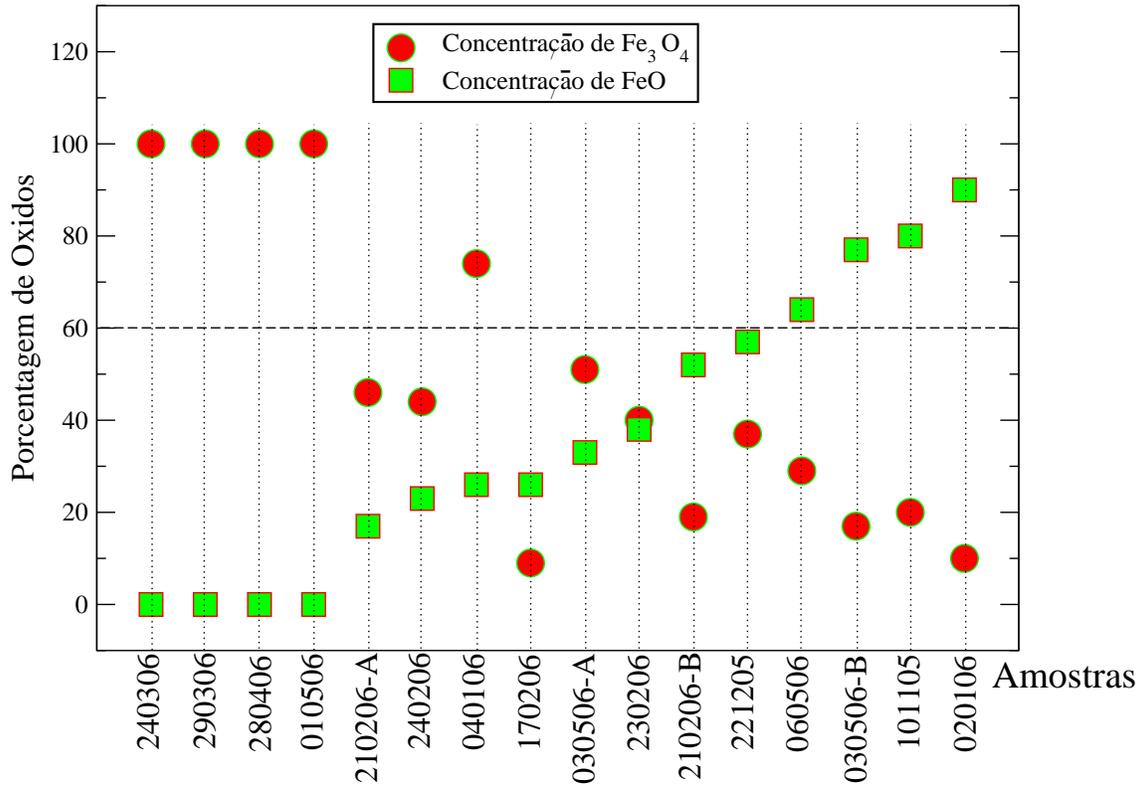


Figura 4.36: Diagrama comparativo das concentrações relativas de  $FeO$  e  $Fe_3O_4$ . A concentração de  $Fe_{metalico}$  não é mostrada aqui, mas está mostrada nas tabelas das figuras 4.4 - 4.19.

### 4.3.1 Nenhuma formação de $FeO$ (0%) - apenas $Fe_3O_4$

Estas amostras estão mostradas sequencialmente na tabela 4.6, e indicam a existência de uma relação com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio. Nas amostras 240306 e 290306, os dois casos em que as pressões parciais de  $O_2$  foram as mais altas, respectivamente  $2,3 \times 10^{-7}$  e  $4,6 \times 10^{-7}$  mbar, não se observou a formação de  $FeO$  mesmo mantendo o substrato à temperatura

ambiente  $\approx 30^\circ C$ . Por outro lado as amostras 280406 e 010506 foram produzidas a uma pressão parcial de oxigênio de  $1,0 \times 10^{-7}$  mbar mas a alta temperatura ( $100^\circ C$ ). Resumindo, **uma oferta exagerada de oxigênio ou um aumento da temperatura do substrato durante a preparação, ambos inibem a formação da fase FeO**, em favor da fase  $Fe_3O_4$ .

Amostra	Temperatura e tempo de <i>annealing</i>	Pressão de $O_2$ (mbar)	Fuxo ( $\mu A$ )	$FeO(\%)$	Temperatura de prep. ( $^\circ C$ )
240306	$460^\circ C/3'$ , $620/1'$ , $420^\circ C/7'$	$4,6 \times 10^{-7}$	2,0	0	30
290306	$590^\circ C/7'$	$2,3 \times 10^{-7}$	2,0	0	30
280406	$460^\circ C/3'$	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	0	100
010506	$580^\circ C/3'$	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	0	100

Tabela 4.6: Amostras que não apresentaram  $FeO$ , mas apenas  $Fe_3O_4$ .

### 4.3.2 Concentração de $FeO$ inferior a 60%

Na tabela 4.7 está detalhada a preparação das amostras nas quais obteve-se  $FeO$ , porém em uma baixa concentração se comparada à concentração de  $Fe_3O_4$ . A característica comum a estas amostras é que em **nenhuma delas a temperatura de *annealing* foi superior a  $590^\circ C$** . A amostra 040106 é a menos espessa, porém nela foi realizado o segundo mais baixo *annealing*.

### 4.3.3 Concentração de $FeO$ superior a 60%

Estes são os resultados que consideramos mais importantes, visto que o objetivo principal do trabalho é a obtenção da fase  $FeO$  orientada na direção (100). A fase  $FeO$  é facilmente identificada principalmente por apresentar um dubleto com *isomer shift* de  $0.9 \pm 0.1 mm/s$  [8, 49, 50, 52]. Podemos observar no diagrama da figura 4.36 que foram obtidas quatro amostras com concentração de  $FeO$  acima de 60%. A partir da tabela 4.8 que contém os detalhes de preparação destas quatro amostras, observa-se que a pressão parcial de  $O_2$  não foi o fator determinante para o processo, pois esta pressão foi variada nestas amostras entre  $5,0 \times 10^{-8}$  e  $2,0 \times 10^{-7}$  mbar. Porém estas amostras foram produzidas à temperatura ambiente e o fluxo de emissão

Amostra	Temperatura e tempo de <i>annealing</i>	Pressão de O <sub>2</sub> (mbar)	Fuxo ( $\mu A$ )	<i>FeO</i> (%)	Número de Camadas
221205	460°C/3' e 460°C/4'	$2,0 \times 10^{-7}$	1,0	57	11,3
040106	460°C/3'	$2,0 \times 10^{-7}$	1,0	26	4,0
170206	420°C/3', 490°C/3'	$5,0 \times 10^{-8}$	5,0	26	40,0
210206-A	460°C/3'	$2,0 \times 10^{-7}$	5,0	17	20,0
210206-B	320°C/3', 460°C/4', 460°C/3'	$2,0 \times 10^{-7}$	5,0	52	20,0
230206	460°C/3', 420°C/3', 460°C/7'	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	38	11,3
240206	460°C/7'	$2,0 \times 10^{-7}$	2,0	23	22,6
030506-A	580°C/3'	$1,0 \times 10^{-7}$	1,5	33	17,5

Tabela 4.7: Amostras com concentração de *FeO* inferior a 60%

variou entre 1 e 1.5  $\mu A$  na eletrônica OMICRON, sabendo que 1 $\mu A$  de fluxo corresponde a  $6.8 \times 10^{12}$  átomos Fe/( $cm^2.s$ ).

Amostra	Temperatura e tempo de <i>annealing</i>	Pressão de O <sub>2</sub> (mbar)	Fuxo ( $\mu A$ )	<i>FeO</i> (%)	Número de Camadas
101105	$\approx 660^\circ C/7'$	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	80	11,3
020106	460°C/3'	$1,0 \times 10^{-7}$	1,0	90	4,0
030506-B	580°C/3', 590°C/7', 660°C/7'	$1,0 \times 10^{-7}$	1,5	77	17,5
060506	660°C/7'	$5,0 \times 10^{-8}$	1,5	64	35,0

Tabela 4.8: Amostras com concentração de *FeO* superior a 60%

As amostras que obtiveram maior concentração de *FeO* foram aquelas que, em geral, foram submetidas a uma maior temperatura e tempo de *annealing*. Dentre estes resultados se destaca o da amostra 030506, pois conforme mostrado nas figuras 4.17 (amostra 030506-A) e 4.18 (amostra 030506-B) possuía inicialmente apenas 33% de *FeO* e após dois ciclos de *annealing* (de 590°C e 660°C por 7 minutos cada), passou a apresentar 77% de *FeO* conforme tabela 4.8. Isso mostra que parte do *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* foi reduzido (a redução consiste no ganho de elétrons por um átomo, que os incorpora a sua estrutura interna.), formando *FeO*. Notamos que a amostra 020106, mostrada na figura 4.6 tem a maior concentração de *FeO* dentre todas, porém esta

amostra foi a menos espessa, composta de apenas quatro camadas de  $FeO$ . Isto é um indicativo de que para casos de tão baixa espessura, não é necessário *annealing* tão elevado. Isso está de acordo com o relatado na literatura [1, 40, 50], conforme pode ser mostrado na figura 4.37 onde uma amostra *bulk* de  $\alpha - Fe_2O_3$  foi submetida a um prolongado *annealing* (várias horas) para que a transformação  $\alpha - Fe_2O_3 \Rightarrow Fe_3O_4 \Rightarrow FeO$  ocorresse.

Os resultados demonstram ainda que para a obtenção de  $FeO$  em filmes com espessura acima de 4 monocamadas, a temperatura de *annealing* deve ser pelo menos de  $580^\circ C$ . Coincidentemente, pelo diagrama de fase de óxidos de Fe (fig. 4.38), a fase  $FeO$  só é estável para temperaturas acima de  $570^\circ C$ .

Uma outra comprovação de que obtivemos realmente a fase  $FeO$  através do *annealing* realizado está na observação do espectro Mössbauer a baixa temperatura (100K). Na figura 4.39 estão mostrados os espectros Mössbauer das amostras 101105, e 060506 que contam com 80% e 64 % de  $FeO$  respectivamente, à temperatura ambiente (300k) e à temperatura de (100k). Podemos ver que o  $FeO$  como esperado sofreu uma transição de fase, passando da fase paramagnética para fase antiferromagnética quando resfriado. A fase antiferromagnética é caracterizada por sextetos, que foram ajustados por uma distribuição de campo magnético hiperfino com ajuda do programa NORMOS-DIST.

Ao se comparar os dois espectros devemos desconsiderar o pico relativo ao  $\gamma - Fe$  (singleto), que aparece na amostra 060506 mesmo à temperatura de 100K. Fazendo isso, os dois espectros ficam visivelmente semelhantes assim como o resultado da distribuição de campo.

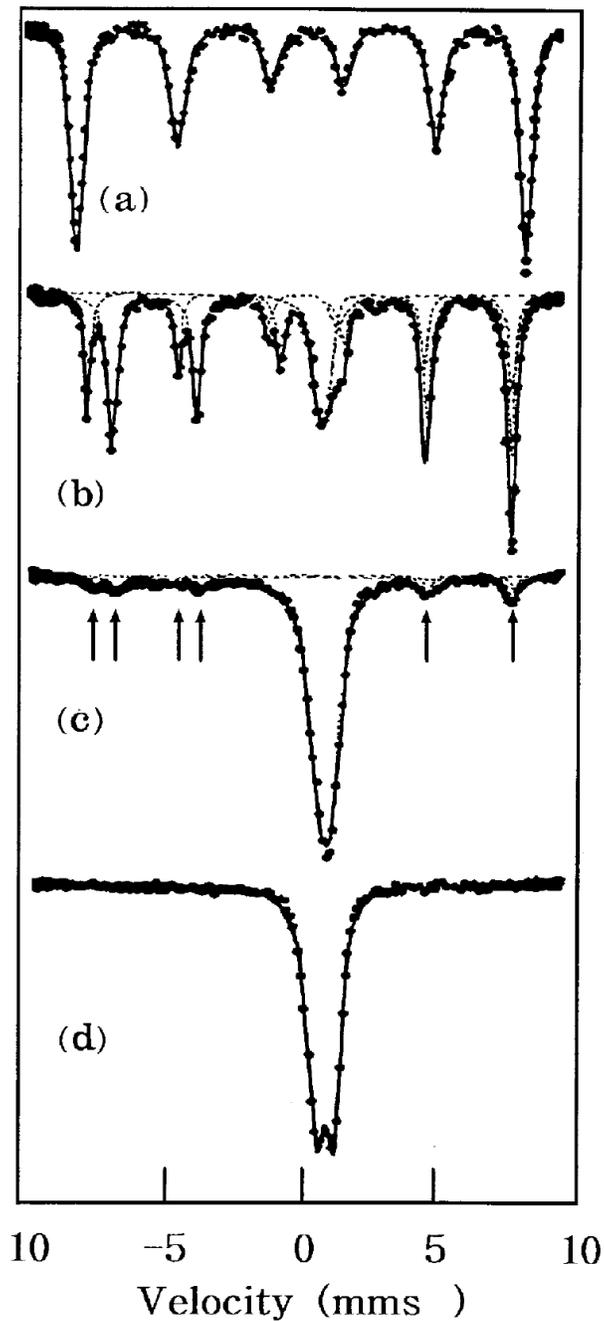


Figura 4.37: Transformação  $\alpha - Fe_2O_3 \Rightarrow Fe_3O_4 \Rightarrow FeO$  através de *annealing* de uma amostra *bulk*: a) Amostra inicialmente composta de  $\alpha - Fe_2O_3$ ; b) Após 32 horas de *annealing* a  $1100^\circ C$  a amostra passa a ser composta de 82% de  $Fe_3O_4$ , e 18% de  $FeO$ ; c) Após 48 horas de *annealing* ( $1100^\circ C$ ) a amostra já é composta de 82% de  $FeO$  e 18% de  $Fe_3O_4$ ; d) Após 84 horas de *deannealing* ( $1100^\circ C$ ) a amostra passa a ser composta apenas de  $FeO$  [50].

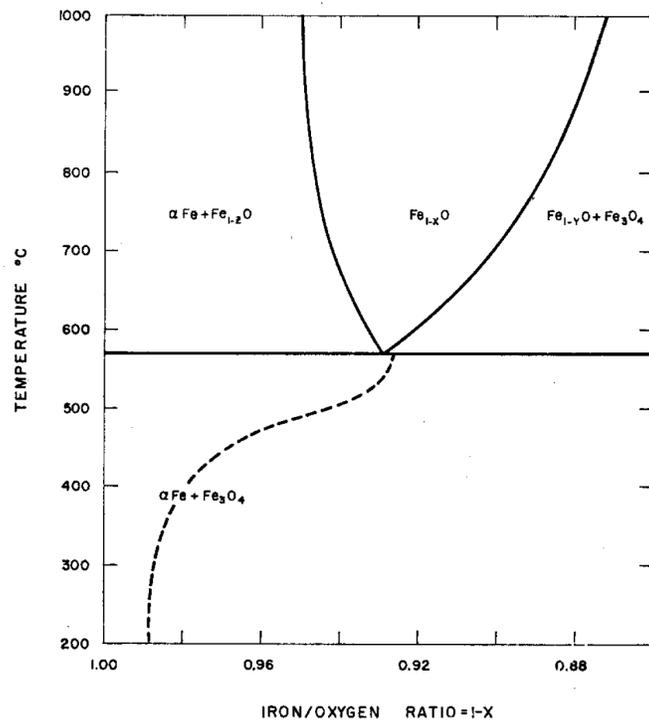


Figura 4.38: Diagrama de fase para óxido de Fe [13].

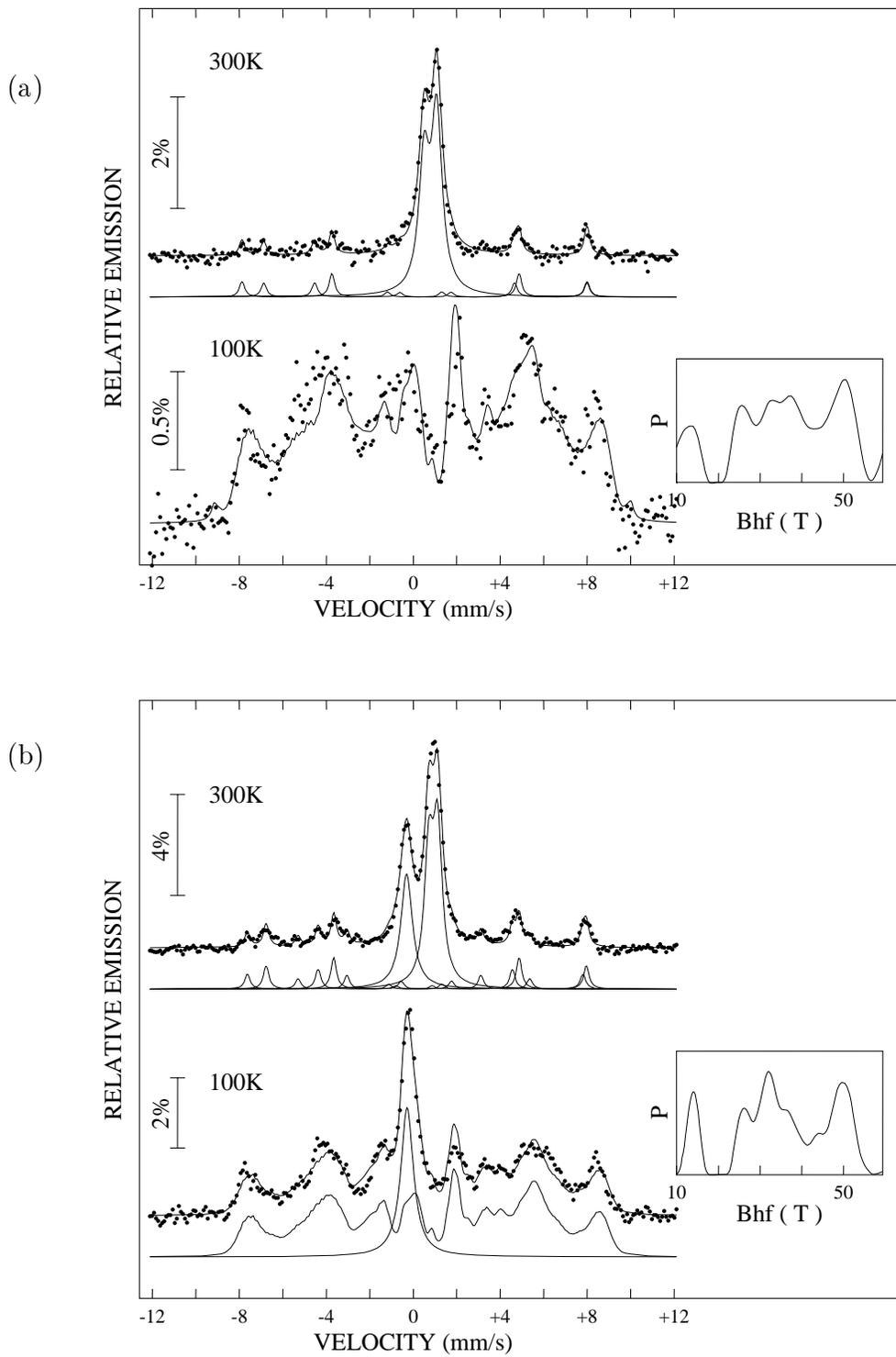


Figura 4.39: Espectros Mössbauer das amostras **101105** (a) e **060506** (b) a temperatura ambiente (300K) e a baixa temperatura (100K).

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho investigamos o crescimento epitaxial de filmes ultra-finos de óxidos de Fe sobre Ag(100), produzidos em UHV com pressão parcial de  $O_2$ , cujo objetivo maior foi a produção da fase  $FeO(100)$ . O estudo foi baseado em três técnicas de análise, XPS, LEED, e Espectroscopia Mössbauer.

Nossa primeira conclusão é que ao se preparar os filmes de óxidos ferro pelo método proposto (epitaxia de feixe molecular (MBE) assistida por oxigênio), uma pequena parte de Fe difunde no cristal de Ag. Isso foi identificado pelo singlete presente nos espectros Mössbauer.

A fase  $FeO$  foi claramente identificada e quantificada através da espectroscopia Mössbauer, resultados estes que nos permitem afirmar que as condições ideais para produção de tal óxido são:

- Evaporação à temperatura ambiente;
- Fluxo de emissão entre 1.0 e 1.5  $\mu A$ , correspondendo aproximadamente a  $6.8 \times 10^{12}$  átomos Fe/( $cm^2.s$ ) e  $10.2 \times 10^{12}$  átomos  $FeO$ /( $cm^2.s$ );
- Pressão de oxigênio entre  $5.0 \times 10^{-8}$  e  $1.0 \times 10^{-7}$  mbar durante a evaporação de Fe;
- Temperatura de *annealing* entre  $460^\circ C$  e  $660^\circ C$ , dependendo da espessura do filme.

De forma geral, quanto mais espesso o filme, maior deve ser a temperatura de *annealing*. Vale lembrar que para casos de pouquíssimas camadas atômicas ( $\approx 4$ ) essa temperatura é da ordem de  $460^\circ C$  enquanto que para filmes com mais de 4 camadas, deve ser da ordem de  $600^\circ C$ . A direção (100) do filme quando este é crescido sobre Ag (100) fica evidente devido aos padrões de difração LEED observados.

Quanto à estrutura do filme, observa-se que o *annealing* causa uma coalescência do filme de óxidos em ilhas, isso fica claro ao observarmos o aumento

dos picos da Ag nos espectros XPS logo após o *annealing*, ou seja, o aparecimento de regiões não cobertas pelo filme.

Conforme mostrado na seção "Análise de Resultados", a temperatura de Néel do  $FeO$  é de 198 K, ou seja acima dessa temperatura o  $FeO$  apresenta a fase paramagnética, e abaixo dela apresenta a fase antiferromagnética. Isso significa que à temperatura ambiente o espectro deveria ser um singlete, pois se trata de uma estrutura cristalina cúbica (não deformada) onde o gradiente de campo elétrico nos núcleos deveria ser zero, portanto sem interação quadrupolar. Mas como vimos acima, o espectro é um dubleto, isso acontece possivelmente devido às vacâncias na rede cristalina, levando a um gradiente elétrico não nulo, e ao aparecimento de um desdobramento quadrupolar. A fase antiferromagnética do  $FeO$  também foi corretamente identificada em espectros realizados a 100 K.

Nossos resultados demonstram que filmes mais espessos, logo após sua preparação (antes do *annealing*), apresentaram invariavelmente uma mistura de  $Fe_3O_4$  e  $FeO$ , mesmo que a taxa de evaporação de Fe e pressão parcial de  $O_2$  estejam bem "calibradas". Concluímos ainda que o *annealing* do filme leva à redução de  $Fe_3O_4$  em  $FeO$ . Existe uma relação entre a formação da fase  $FeO$  e uma combinação de tempo e temperatura de *annealing* ao qual é submetido o filme. Além disso, quanto mais espesso o filme, mais elevada deve ser a temperatura de *annealing*.

## Lista dos Acrónimos empregados

- UHV - *Ultra High Vacuum*
- MBE - *Molecular Bean Epitaxy*
- XPS - *X-Ray Photoemission Spectroscopy*
- LEED - *Low Energy Electron Diffraction*
- RHEED - *Reflection High Energy Electron Diffraction*
- CEMS - *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*
- TMS - *Transmission Mössbauer Spectroscopy*
- XMS - *X-ray Mössbauer Spectroscopy*
- E.C. - *Electron Capture*
- FWHM - *Full Width at Half Maximum*
- fcc - *face-centered-cube*
- bcc - *body-centered-cube*
- fct - *face-centered-tetragonal*

# Referências Bibliográficas

- [1] Kyung Joong Kim, Dae Won Moom, Sum Kyung Lee, Kyung-hoon Jung, *Thin Solid Films*, **360**, 118-121 (2000).
- [2] W. Weiss, *Surface Science*, **377-379**, 943-947 (1997).
- [3] W. Weiss, W. Ranke, *Progress in Surface Science.*, **70**, 1-151 (2002).
- [4] G. D. Waddill, O. Ozturk, *Surface Science*, **575**, 35-50 (2005).
- [5] I. Yu. Kantor, C. A. McCammon, L. S. Dubrovinsky, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **376**, 5-8 (2004).
- [6] W. L. Roth, *Acta Cryst.*, **13**, 140-149 (1960).
- [7] K. Koike, T. Furukawa, *Physical Review Letters*, **77**, 3921-3924 (1996).
- [8] G. Shirane, D. E. Cox, S. L. Ruby, *Physical Review*, **125**, 1158-1165 (1962).
- [9] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, M. Vencatesan, *Applied Physics Letters*, **84**, 1332-1334 (2004).
- [10] R. W. Vaughan, H. G. Drickamer, *Journal of Chemical Physics*, **47**, 1530-151536 (1967).
- [11] J. D. Siegwarth, *Physical Review*, **155**, 285-155 (1967)
- [12] M. Petersen, A. Zangwill, C. Ratsch, *Surface Science*, **536**, 55-60 (2003).
- [13] Hanan Shechter, Peter Hillman, Moshe Ron, *Journal of Applied Physics*, **37**, 3043-3047 (1999).
- [14] Y. J. Kim, C. Westphal, R. X. Ynzunza, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, *Physical Review B*, **55**, R13448-R13451 (1997).
- [15] Sh. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, D. Lahav, M. Bäumer, T. Klüner, H. -J. Freund, *Physical Review Letters*, **91**, 076102-1-076102-4 (2003).

- [16] E. A. Soares, R. Paniago, V. E. de Carvalho, E. L. Lopes, G. J. P. Abreu, H. -D. Pfannes, *Physical Review B*, **73**, 035419-1-035419-7 (2005).
- [17] S. A. Krasnikov, A. S. Vinogradov, K. -H. Hallmeier, R. Höhne, M. Ziese, P. Esquinazi, T. Chassé, R. Szargan, *Materials Science and Engineering B*, **109**, 207-212 (2004).
- [18] S. A. Chambers, Y. J. Kim, Y. Gao, *Surface Science Spectra*, **5**, 219-228 (1998).
- [19] A. N. Mansour, Robert A. Brizzolara, *Surface Science Spectra*, **4**, 345-350 (1998).
- [20] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, K. Stöwe, *Surface Science*, **520**, 158-172 (2002).
- [21] Qinlin Guo, Linlin Gui, Nianzu Wu, *Applied Surface Science*, **99**, 229-235 (1996).
- [22] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, (John Wiley e Sons Ltda, 1994).
- [23] M. Prutton: *Introduction to Surface Physics*, (Oxford Science Publications, 1995).
- [24] R. V. Stuart: *Vacuum Technology*, (Academic Press, 1983).
- [25] Tien-Chih Lin, Gayatry Seshadri, Jeffrey A. Keber, *Applied Surface Science*, **119**, 83-92 (1995).
- [26] C. Kittel, *Solid State Physics*, (John Wiley e Sons, 1978).
- [27] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, (Saunders College Publishing 1976).
- [28] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota, V. E. de Carvalho, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **27**, 527-543 (2005).
- [29] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C. -M. Chan, *Low energy electron diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, (Springer, 1986).
- [30] U. Gonser: *Mössbauer Spectroscopy*, (Springer-Verlag, 1975).
- [31] Leopold May: *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, (Plenum Press, 1971).

- [32] J. R. Gancedo, J. Z. Dávalos, M. Gracia, J. J. Marco, *Hyperfine Interactions*, **110**, 41-50 (1997).
- [33] K. Balakrishnan, S. K. Arora, I. V. Shvets, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 5387-5393 (2004).
- [34] W. Keune, A. Schatz, R. D. Ellerbrock, A. Fuest, Katrin Wilmers, R. A. Brand, *Journal of Applied Physics*, **79**, 4265-4272 (1996).
- [35] Ernesto J. Escorcia-Aparricio, R. K. Kawakami, *Physical Review B*, **54**, 4155-4158 (1996).
- [36] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, *Physical Review B*, **57**, 7240-7251 (1998).
- [37] R. Meyer, M. Bäumer, Sh. K. Shaikhutdinov, H. -J. Freund, *Surface Science*, **546**, L813-L819 (2003).
- [38] B. Handke, T. Slezak, M. Kubik, J. Korecki, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246**, 27-32 (2000).
- [39] Chih-Huang Lai, Po-Hsiang Huang, Yu-Jen Wang, *Journal of Applied Physics*, **95**, 7222-7224 (1995).
- [40] Jason S. Corneille, Jian-Wei He, D. Wayne Coodman, *Surface Science*, **338**, 211-224 (1995).
- [41] C. Ruby, J. Fusy, J. -M. R. Génin, *Thin Solid Films*, **352**, 22-228 (1999).
- [42] R. Meyer, D. Lahav, T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauer mann, S. Guimond, T. Klüner, H. Kuhlenbeck, J. Libuda Sh. K. Shaikhutdinov, H. -J. Freund, *Surface Science*, **586**, 174-182 (2005).
- [43] G. Longworth, R. Jain, *Journal Physics F: Metal Physics* , **8**, 993-1007 (1978).
- [44] Elton Luz Lopes: *Dissertação de Mestrado*, (UFMG, 2006).
- [45] J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Slezak, I. Flis-Kabulska, J. Haber *Thin Solid Films*, **412**, 14-23 (2002).
- [46] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Surface and Interface Analysis*, **36**, 1564-1574 (2004).
- [47] D. Cappus, M. Hassel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr, H. -J. Freund, *Surface Science*, **337**, 268-277 (1995).

- [48] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Bando, Y. Isozumi, *Journal of Applied Physics*, **68**, 1735-1740 (1990).
- [49] P. Morrall, F. Schedin, S. Langridge, J. Bland, M. F. Thomas, G. Thornton, *Journal of Applied Physics*, **93**, 7960-7962 (2003).
- [50] Jung-Chul Park, Don Kim, Choong-Sub Lee, Dong-Kuk Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 11005-1009 (1999).
- [51] Victor Hugo Alvarez V. , Carlos Ernesto G. R. Schaefer, Nairam Félix de Barros, Jaime Wilson V. de Mello, Liovando Marciano da Costa: *Tópicos em Ciência do Solo*, (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000).
- [52] D. P. Johnson, *Solid State Communications*, **7**, 1785-1788 (1969).