

**Caracterização *in-situ* e Determinação  
Estrutural de Filmes Ultra-Finos de  
FeO/Ag(111), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111), Grafeno/Ni(111)  
e Au/Pd(100)**

Guilherme Jean Pereira de Abreu

Março de 2011

**Caracterização *in-situ* e Determinação Estrutural de Filmes  
Ultra-Finos de FeO/Ag(111), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111), Grafeno/Ni(111) e  
Au/Pd(100)**

Guilherme Jean Pereira de Abreu

Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Tese a ser apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Março de 2011

## **Agradecimentos:**

Primeiramente ao meus pais que sempre me apoiaram: à minha mãe Jovelina e ao meu pai Carmínio (que não me acompanhou neste período, mas que certamente estaria orgulhoso se aqui estivesse).

À minha amada esposa Patrícia, pela companhia e apoio, principalmente nos últimos e tumultuados meses desse trabalho. 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), pelo grande apoio, cada a sua maneira. 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.

Ao Prof. Roberto Magalhães Paniago pela orientação, sugestão de trabalhos e paciência na execução. Ao Prof. Hans pela ajuda sempre que solicitada. Ao Prof Edmar pela valiosa ajuda nos programas LEED assim como pela importante colaboração no trabalho do grafeno. Ao Dr. Fábio Negreiros pelos cálculos DFT.

Aos colegas de laboratório Gustavo pelas ajuda nas medidas e interpretação dos dados MOKE, Thiago pela ajuda com o Labview e otimização do programa de coleta LEED, Daniel pelas discussões de física e por ser a cobaia do laboratório sempre sujeito a novos e criativos apelidos.

Aos funcionários da oficina mecânica, Seu João e Thiago, pela produção das peças (principalmente porta-amostras de Mo) sempre que necessárias.

Aos grandes amigos que fiz aqui no departamento Júlio, Alex, Gabi, Diogão, Wendell, Andrezão, Nayara pela amizade, pelas discussões sobre física e também pelas horas de conversas jogadas fora.

## Resumo:

As propriedades físicas de sistemas de baixa dimensionalidade são bastante influenciadas pelas primeiras camadas atômicas, e uma maneira de se estudar essas poucas camadas é através da preparação de filmes ultra-finos sobre substratos monocristalinos. É de especial interesse a determinação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de tais sistemas, que podem ser exploradas através de técnicas de física de superfície, como espectroscopia de fotoelétrons (XPS), difração de elétrons de baixa energia (LEED), difração rasante de elétrons de alta energia (RHEED), espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), magnetometria Kerr (MOKE), dentre outras.

Este trabalho se dedica à investigação da estrutura cristalográfica e magnética de filmes ultra-finos de óxidos de ferro (FeO/Ag(111) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111)), de ouro (Au/Pd(100)) e de grafeno (C/Ni(111) e C/Fe/Ni(111)) preparados por epitaxia de feixe molecular (MBE) em um sistema de ultra-alto-vácuo. As amostras foram caracterizadas quimicamente através da técnica XPS, enquanto as propriedades magnéticas foram avaliadas através das técnicas CEMS e MOKE. A análise do crescimento foi realizada via RHEED enquanto a determinação das estruturas cristalinas compostas de poucas monocamadas (ML) foi realizada via LEED.

A análise do espectro de fotoemissão de FeO/Ag(111) mostra que o filme é terminado em oxigênio e o cálculo estrutural mostra uma estrutura ligeiramente distinta da esperada, com um fator de confiabilidade relativamente baixo ( $R_P = 0.26 \pm 0.04$ ). A análise LEED de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111) indica uma estrutura muito próxima daquela anteriormente relatada em alguns trabalhos experimentais, ou seja espinélio invertido com fator  $R_P=0.18\pm0.04$ . Através de MOKE e CEMS, foram estudadas as propriedades magnéticas das primeiras camadas deste filme, assim como monitorado o processo de difusão de Fe na matriz de Pd induzido pelo *annealing* dos filmes.

Os filmes de grafeno sobre Ni(111) foram preparados a partir da decomposição do propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) sobre a superfície aquecida e a análise LEED mostra que ocorre a

formação de apenas uma camada de grafeno (1ML-C/Ni(111)). Foram também preparadas amostras com algumas monocamadas de ferro intercaladas entre o grafeno e o substrato (C/<sup>57</sup>Fe/Ni(111)). Para 2ML de ferro foi encontrado um empilhamento do tipo FCC com fator  $R_P=0.23$  e através da espectroscopia Mössbauer foi investigado o magnetismo das camadas de ferro intercaladas entre o grafeno e o substrato.

Para os filmes de Au sobre Pd(100) preparados a temperatura ambiente foi observado um crescimento pseudomórfico até 10ML, com um crescimento do tipo camada por camada (Frank-van-der-Merwe) até 3ML e no modo Stranski-Krastanov entre 4 e 10ML. Análises LEED dos filmes de 1, 2 e 3ML de Au com fatores  $R_P=0.21\pm 0.04$ ,  $R_P=0.27\pm 0.05$  e  $R_P=0.31\pm 0.06$ , respectivamente, mostram uma distorção tetragonal e estas análises apresentam boa concordância com cálculos DFT.

**Abstract:**

The physical properties of low dimensional systems are strongly influenced by the first atomic layers and a way of studying these few layers is by preparing ultra-thin films on single crystal substrates. A special interest is the determination of structural, electronic and magnetic properties of such systems, which can be exploited through surface techniques such as X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Low Energy Electron Diffraction (LEED), Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS), Magneto Optical Kerr Effect (MOKE), and others.

This work is dedicated to the investigation of crystal and magnetic structures of ultra-thin films of iron oxides (FeO/Ag(111) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111)), gold (Au/Pd 100)) and graphene (C/Ni(111) and C/Fe/Ni(111)) prepared by molecular beam epitaxy (MBE) in ultra-high vacuum conditions. The samples were characterized chemically by XPS, while the magnetic properties were evaluated by CEMS and MOKE techniques. The growth analysis was carried out by RHEED while the determination of the crystalline structures composed of a few monolayers (ML) was performed by LEED.

The photoemission spectrum analysis of FeO/Ag(111) shows that the film is oxygen terminated and the structural calculations indicate an unexpected surface structure, with a relatively low reliability factor ( $R_P = 0.26 \pm 0.04$ ). The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111) LEED analysis indicates a surface structure very close to that of previously reported experimental works, an inverse spinel, with a factor  $R_P=0.18\pm0.04$ . The magnetism of the first layers was studied by MOKE and CEMS and the diffusion process of Fe into the Pd matrix with annealing was investigated.

Graphene films on Ni(111) were prepared by the decomposition of propylene (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) on the heated surface. The LEED analysis indicates the formation of only one commensurate graphene layer (1ML-C/Ni(111)). We succeeded in preparing samples with intercalation of iron monolayers between the graphene layer and the substrate (C/<sup>57</sup>Fe/Ni(111)). For

2ML-Fe, an FCC stacking type was found ( $R_P=0.23$ ) and by Mössbauer spectroscopy the magnetism of these intercalated iron layers was studied.

For Au films on Pd(100) prepared at room temperature a pseudomorphic growth up to 10ML occurs. A layer by layer (Frank-van-der-Merwe) growth mode up to 3ML and a Stranski-Krastanov mode between 4 and 10ML are observed. LEED analysis for 1, 2 and 3 ML of Au on Pd(100), with  $R_P=0.21\pm 0.04$ ,  $R_P=0.27\pm 0.05$  and  $R_P=0.31\pm 0.06$ , respectively, indicate a tetragonal distortion in good agreement with DFT calculations.

**Lista de Acrônimos:**

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
ARUPS	Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
CEMS	Mössbauer Electron Conversion Spectroscopy
DFT	Density-Functional Theory
GMR	Giant Magneto Resistance
HREELS	High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOKE	Magneto Optical Kerr Effect
NEXAFS	Near Edge X-ray absorption Fine Structure
PED	Photoelectron Diffraction
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
$R_p$	Pendry Reliability Factor
SEELFS	Surface Energy Electron Loss Fine Structure
SEXAFS	Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
STM	Scanning Tunnelling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Técnicas de Análise</b>	<b>6</b>
2.1	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) . . . . .	6
2.2	Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) . . . . .	13
2.3	Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) . . . . .	23
2.3.1	Interações Hiperfinas . . . . .	25
2.3.2	Arranjo Experimental . . . . .	33
<b>3</b>	<b>FeO(111)/Ag(111)</b>	<b>36</b>
3.1	Preparação dos Filmes de Óxidos . . . . .	42
3.2	Modelo teórico de FeO(111) . . . . .	44
<b>4</b>	<b><math>Fe_3O_4/Pd(111)</math></b>	<b>49</b>
4.1	Preparação dos Filmes . . . . .	52
4.2	Análise XPS e Mössbauer . . . . .	53
4.3	Análise Estrutural de $Fe_3O_4/Pd(111)$ . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Grafeno sobre Ni(111)</b>	<b>68</b>
5.1	Preparação da Monocamada de Grafeno/Ni(111) . . . . .	69
5.2	Sistema Grafeno/Fe/Ni(111) . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Au(100)/Pd(100)</b>	<b>84</b>
6.1	Preparação de Filmes Finos de Au/Pd(100) . . . . .	86

6.2	Análise LEED . . . . .	92
6.2.1	Pd(100) e Pd(100)-H . . . . .	92
6.2.2	n-Monocamadas de Au/Pd(100) . . . . .	93
6.2.3	Análise DFT . . . . .	100
7	Conclusões	103
A	Artigo aceito para publicação PRB	106
	Referências Bibliográficas . . . . .	119

# Lista de Figuras

1.1	Livre caminho médio inelástico dos elétrons em função de sua energia cinética [1]. . . . .	3
2.1	Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. Um elétron de um nível de caroço é arrancado pelo fóton $h\nu$ . . . . .	8
2.2	Espectro de fotoemissão do cristal de Pd. Podem ser observados tanto os níveis mais internos quanto a banda de valência (4d). . . . .	10
2.3	Foto da câmara de análise utilizada para espectroscopia de fotoelétrons (XPS), em destaque o analisador de elétrons. Sistema VG - Escalab 220ix-L do Departamento de Física - UFMG. . . . .	12
2.4	Diagrama do aparato experimental de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). . . . .	13
2.5	Diagrama de difração mostrando que os pontos de máximo estão sempre sobre a esfera de Ewald. . . . .	16
2.6	Arranjo experimental da óptica LEED. . . . .	18
2.7	Padrão de difração (LEED) de Ni(111) para 289 eV (foto negativa). . . . .	19
2.8	Padrões LEED de Au/Pd(100) para seis energias em eV. Em detalhe o feixe ( <i>spot</i> ) [1,0]. A região do <i>spot</i> é um quadrado de $60 \times 60$ pixels. A trajetória do feixe na tela é determinada em coordenadas polares ( $R, \Theta$ ). Os gráficos da direita representam a trajetória $R(\text{energia})$ e $\Theta(\text{energia})$ . . . . .	20

2.9	<b>Em cima à esquerda:</b> Intensidade do feixe após subtração do <i>background</i> em função da energia em eV. <b>Direita:</b> Intensidade coletada e <i>background</i> . <b>Abaixo:</b> fotos da região do ponto de difração ( <i>spot</i> ) para cada energia em eV.	21
2.10	(a) Imagem do feixe ( <i>spot</i> ) de difração para energia de 70 eV. O <i>background</i> é avaliado através da intensidade da área rachurada mostrada em (b).	22
2.11	<b>Esquerda:</b> Esquema de decaimento de $^{57}\text{Co}$ em $^{57}\text{Fe}$ (E.C indica a captura de um elétron pelo núcleo de cobalto). <b>Direita:</b> Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$ (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes [21].	24
2.12	Deslocamento do espectro em função da velocidade da fonte emissora de fótons gamma.	28
2.13	Desdobramento de níveis nucleares devido à interação quadrupolar [20].	31
2.14	Desdobramento dipolar magnético do estado fundamental $I=1/2$ e do estado excitado $I=3/2$ de $^{57}\text{Fe}$ , com as transições permitidas.	32
2.15	Esquema da montagem para espectroscopia Mössbauer.	34
2.16	Esquema do espectrômetro Mössbauer de elétrons de Conversão (CEMS), acoplado à câmara UHV [23].	35
3.1	Estrutura cristalográfica de óxidos de metais de transição na estrutura NaCl (B1), entre os quais FeO.	37
3.2	Diagrama de fase para o sistema ferro-oxigênio [39].	38
3.3	a) Estrutura NaCl b) Estrutura NaCl com terminação tipo wurtzita [42]. As esferas azuis representam os átomos de oxigênio e as esferas laranja representam os átomos de Co. Em b pode ser observado que o plano de Co se deslocou para direita, ficando exatamente sobre o plano de O.	39
3.4	Diagrama de fase do $\text{MgO}$ , mostrando as várias possibilidades de estrutura: B1, B <sub>k</sub> , B3 e B4 [49].	39

3.5	Diagrama de fase Temperatura $\times$ Pressão para FeO determinado experimentalmente por Fei <i>et al.</i> [50]. Observa-se a formação de quatro fases estruturais: B1, B8, anti-B8 e romboédrica. . . . .	40
3.6	Imagem do empilhamento na vizinhança das regiões B8 e anti-B8. A distorção (em detalhe) forma uma estrutura B1 [53]. . . . .	41
3.7	a) Espectro de fotoemissão após a preparação do filme e após <i>annealing</i> ; b) Espectro de fotoemissão da linha Fe2p . . . . .	43
3.8	Padrão LEED obtido para o filme de <i>FeO</i> a 120 eV. . . . .	44
3.9	a) Vista lateral da estrutura NaCl b) Vista da superfície da estrutura NaCl. As esferas verdes (esfera grande) representam o ferro e as esferas azuis (esfera pequena) representam o oxigênio. . . . .	45
3.10	Modelo encontrado para formação de <i>FeO</i> (111) sobre <i>Ag</i> (111), com distâncias em <i>Angstrom</i> . As esferas amarelas representam os átomos de oxigênio e as esferas vermelhas representam os átomos de Fe. . . . .	47
3.11	Curvas $I \times V$ experimentais e teóricas para FeO/ <i>Ag</i> (111) para os feixes [1,0], [2,0] e [1,1], com correspondentes fatores de confiabilidade ( $\bar{R}_P = 0.26$ ). . . . .	47
3.12	Energia total por célula (4 átomos) para as estruturas B8, anti-B8 em função do volume para FeO (considerando fases ferromagnéticas FM e fases anti-ferromagnéticas AFM). Cálculo usando a <i>Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)</i> [53]. . . . .	48
4.1	Célula Unitária da Magnetita. Esferas cinzas representam os íons $Fe^{3+}$ nos sítios tetraédricos (sítio A), as azuis os íons de $Fe^{3+}$ nos sítios octaédricos (sítio B), as vermelhas os íons de $Fe^{2+}$ no sítio octaédrico (sítio B), e as verdes os íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos e octaédricos são mostrados explicitamente [89]. . . . .	51
4.2	a) Espectros de fotoemissão da amostra de <i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd</i> (111) tratada por 5 ciclos de <i>annealing</i> b) Padrões LEED coletados a 100 eV após 1 <sup>o</sup> , 2 <sup>o</sup> , 3 <sup>o</sup> , 4 <sup>o</sup> e 5 <sup>o</sup> <i>annealing</i> . . . . .	55

4.3	Espectros de fotoemissão após 1 <sup>o</sup> , 2 <sup>o</sup> , 3 <sup>o</sup> , 4 <sup>o</sup> e 5 <sup>o</sup> procedimentos de <i>annealing</i> das linha Fe2p (a) e O1s (b). . . . .	56
4.4	Espectros Mössbauer para o filme $Fe_3O_4/Pd(111)$ . . . . .	57
4.5	Campos hiperfinos para os sitios octaédricos e tetraédricos em função do número do ciclo de <i>annealing</i> . . . . .	59
4.6	Geometrias MOKE utilizadas: (a) longitudinal) e (b) polar; (c - f) Medidas MOKE de $Fe_3O_4/Pd(111)$ . . . . .	61
4.7	Figura esquemática do padrão de difração do $Fe_3O_4$ sobre $Pd(111)$ . Os pontos de mesma cor representam feixes equivalentes, por exemplo: (1,0)(1,-1)(0,-1)(-1,0)(-1,1)(0,1). . . . .	62
4.8	Curvas $I \times V$ experimentais e teóricas para $Fe_3O_4/Pd(111)$ . . . . .	63
4.9	(a)Fator $R_P$ em função da temperatura de Debye da primeira (Fe) e segunda (O) camada; (b)Fator $R_P$ em função do parâmetro de rede. . . . .	64
4.10	Estrutura epinélio-invertida encontrada para o filme de $Fe_3O_4/Pd(111)$ com as respectivas relaxações (em relação ao <i>bulk</i> ) entre as primeiras camadas. . . . .	65
5.1	Espectro de fotoemissão de a) Cristal de Ni(111) limpo. b) Monocamada de grafeno sobre Ni(111). . . . .	70
5.2	Padrões LEED para $E = 164eV$ : a) Ni(111) limpo; b)Grafeno sobre Ni(111). . . . .	71
5.3	Curvas LEED experimentais e teóricas para Grafeno/Ni(111). . . . .	72
5.4	Modelo teórico para uma monocamada de grafeno sobre Ni(111). a) Vista de cima. b) Vista lateral. . . . .	73
5.5	Espectros de fotoemissão para filmes de 1, 2, 3 e 4 monocamadas de ferro sobre grafeno, antes e após <i>annealing</i> , em destaque as linhas Fe2p. . . . .	75
5.6	Espectro de fotoemissão da linha C1s do grafeno, para filmes formados por 1, 2, 3, e 4 monocamadas de ferro sobre grafeno sobre Ni(111). . . . .	76
5.7	Área das linhas C1s, picos A e B, em função do número de camadas de Fe evaporadas. . . . .	77

5.8	Estrutura cristalina ortorrômbica da fase $\text{Fe}_3\text{C}$ (cementita), as esferas vermelhas representam os átomos de carbono e as esferas amarelas representam os átomos de Fe. . . . .	78
5.9	Espectros de fotoemissão das linhas $\text{Fe}2p_{1/2}$ $\text{Fe}2p_{3/2}$ para filmes de 1, 2, 3 e 4 monocamadas de ferro sobre grafeno, antes e após <i>annealing</i> . . . . .	79
5.10	Espectros Mössbauer para filmes de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML intercalados entre 1ML de grafeno e o cristal de Ni(111). . . . .	80
5.11	Curvas $I \times V$ experimentais e teóricas para 1ML-Grafeno/2ML-Fe/Ni(111), com os correspondentes fatores de confiabilidade ( $\bar{R}_P = 0.23$ ). . . . .	83
5.12	Modelo teórico para 1ML-Grafeno/2ML-Fe/Ni(111): a) Vista superior; b) Vista lateral. . . . .	83
6.1	a) Padrão RHEED obtido para o cristal limpo de Pd(100). b) Padrão RHEED obtido para o filme de uma mono-camada de Au/Pd(100). . . . .	87
6.2	a) Padrão RHEED após $\sim 10$ ML Au/Pd; b) Evolução temporal da intensidade ao longo do corte A-B mostrado em (a); c) Oscilação da intensidade de difração do feixe (-1,0); d) Evolução temporal da intensidade ao longo do corte A-B em passos correspondentes a 0.5 ML ( $\sim 65$ s). . . . .	88
6.3	Espectros de fotoemissão e padrões LEED a 62 eV para: a) Pd(100) limpo; b) 1 monocamada de Au/Pd(100); c) 2 monocamadas de Au/Pd(100); d) 3 monocamadas de Au/Pd(100) e) 10 monocamadas de Au/Pd(100). . . . .	90
6.4	Espectros de fotoemissão da linha Au4f para: a) 1ML-Au/Pd(100); b) 2ML-Au/Pd(100); c) 3ML-Au/Pd(100); d) 10ML-Au/Pd(100). . . . .	91
6.5	a) Posição das linhas Au4f <sub>5/2</sub> e Au4f <sub>7/2</sub> em função da espessura do filme. . . . .	91
6.6	a) Curvas $I \times V$ experimentais e teóricas para cinco feixes inequivalentes para Pd(100); b) Posições (verticais) dos átomos em Pd(100) obtidas via LEED; c) Posições atômicas Pd(100) obtidas via DFT; d) Curvas $I \times V$ para H-Pd(100); e) Posições atômicas para H-Pd(100) via LEED; f) Posições atômicas para H-Pd(100) via DFT. . . . .	94

- 6.7 a) Curvas  $I \times V$  teóricas e experimentais dos feixes do filme de 1 monocamada de Au/Pd(100), com o respectivo  $R_P$ . b) Estrutura do filme de 1ML Au/Pd(100) c)  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada. . . . . 96
- 6.8 a) Curvas  $I \times V$  teóricas e experimentais dos feixes do filme de 2 monocamadas de Au/Pd(100), com o respectivo  $R_P$ . b) Estrutura do filme de 2ML Au/Pd(100) c)  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada. . . . . 98
- 6.9 a) Curvas  $I \times V$  teóricas e experimentais dos feixes do filme de 3 monocamadas de Au/Pd(100) limpo, com o respectivo  $R_P$ . b)  $R_P$  em função do parâmetro de rede. c)  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada . . . . . 99
- 6.10 a,b,c: Distâncias interplanares determinadas por LEED para 1ML-Au/Pd(100), 2ML-Au/Pd(100), 3ML-Au/Pd(100) respectivamente; d,e,f: Distâncias interplanares determinadas por DFT para 1ML-Au/Pd(100), 2ML-Au/Pd(100), 3ML-Au/Pd(100) sem hidrogênio (à esquerda) e com hidrogênio adsorvido (à direita). . . . . 101

# Lista de Tabelas

2.1	Notação de Raios X e Notação Espectroscópica [1]. . . . .	9
3.1	Empilhamentos testados na determinação da estrutura do filme fino de FeO/Ag(111). . . . .	45
4.1	Condições de <i>annealing</i> da amostra $Fe_3O_4/Pd(111)$ . Foi ofertado oxigênio de forma controlada durante os ciclos 2, 3 e 4. . . . .	53
4.2	Valores ajustados dos campos magnéticos hiperfinos $H_1$ e $H_2$ dos subespectros, e áreas dos subespectros $A_1, A_2, A_3, A_4$ . . . . .	58
4.3	Áreas relativas considerando apenas a fase $Fe_3O_4$ . $A_1$ e $A_2$ representam as áreas dos ajustes dos subespectros correspondentes aos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. . . . .	60
4.4	Temperaturas de Debye encontradas via simulação LEED, para átomos de superfície e de bulk em um filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$ . . . . .	65
4.5	Coordenadas (em Angstrom) dos átomos de $Fe_3O_4$ , encontrados via cálculos LEED. . . . .	66
5.1	Superfícies metálicas sobre as quais já foi estudado o grafeno [112] . . . . .	69
5.2	Posições da linha C1s no espectro de fotoemissão após a preparação do grafeno, após a evaporação de Fe e após <i>annealing</i> . . . . .	74
5.3	Posições da linha $Fe2p_{3/2}$ no espectro de fotoemissão após a evaporação e após <i>annealing</i> . . . . .	78
5.4	Razões entre ferro e carbono determinadas via fotoemissão. . . . .	81

5.5	Áreas da linha $\text{Fe}2p_{3/2}$ após a evaporação de Fe e após o <i>annealing</i> (que provoca a intercalação). . . . .	81
5.6	Valores das constantes hiperfinas obtidas através do ajuste dos espectros Mössbauer para filmes de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML intercalados entre 1ML de grafeno e o substrato de NI(111). Em destaque (negrito) está o número do subespectro. . . . .	82
6.1	Distâncias interplanares obtidas via LEED, para Pd(100) limpo, Pd(100)-H and 1ML-, 2ML-, 3ML-Au/Pd(100).. . . . .	100

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo das propriedades de superfícies de sólidos cristalinos é de grande importância científica para compreensão das propriedades dos materiais, pois as interações dos sólidos com sua vizinhança se dão exatamente através da superfície. Porém o estudo de tais sistemas, só foi possível a partir da década de 1960, após o desenvolvimento de sistemas de ultra-alto-vácuo (UHV). Um sistema de UHV é fundamental nesse caso, pois garante que o material analisado não apresentará nenhuma contaminação por gases adsorvidos, mesmo que sua análise demore algumas horas. Na análise de superfícies, as técnicas experimentais mais importantes são aquelas que utilizam elétrons como sonda. Este fato é consequência do baixo livre caminho médio apresentado por essas partículas, em uma ampla faixa de energia cinética, conforme pode ser observado na figura 1.1. Assim é possível garantir que está se observando apenas as primeiras camadas atômicas do material.

A determinação das propriedades microscópicas de superfícies em geral é de grande importância tecnológica, pois as propriedades de volume são definidas em grande parte pela sua estrutura cristalina de superfície. Em consequência, um mesmo metal ou óxido quando em forma de filme fino e crescido em diferentes direções cristalográficas pode apresentar propriedades químicas, elétricas e magnéticas, distintas entre cada uma das orientações cristalográficas e também daquelas apresentadas pelo volume. Isso mostra a importância de estudarmos as várias orientações possíveis desses materiais.

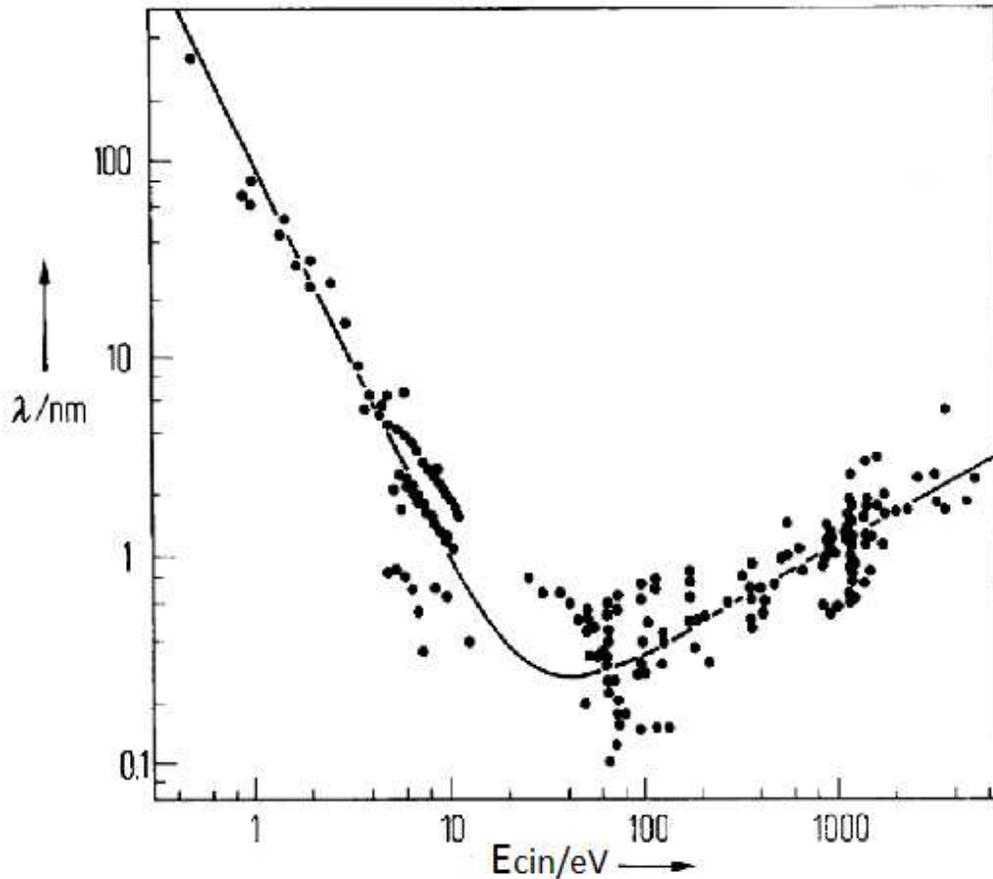


Figura 1.1: Livre caminho médio inelástico dos elétrons em função de sua energia cinética [1].

Entre os sistemas estudados via técnicas de superfície ao longo das últimas décadas, se destacam aqueles que podem ser aplicados industrialmente em catálise. Entre estes, podem ser citados alguns metais nobres (Au, Pt, Pd) e também alguns óxidos, dentre estes os de Fe são de grande importância. Várias propriedades dos óxidos de ferro já são bem conhecidas, principalmente aquelas acerca de seu magnetismo (Fe e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  são ferromagnéticos,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é antiferromagnético,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é ferrimagnético e FeO é paramagnético [2, 3]). Porém no caso de filmes finos, a simples mudança de substrato pode levar a sensíveis mudanças nas propriedades já observadas. Por esta razão esse tipo de estudo continua despertando grande interesse. Entre os metais nobres, Au é um que apresenta características muito interessantes, pois quando na forma de volume, esse metal é praticamente inerte, porém quando na forma de filme fino, pode ser utilizado para aumentar a reatividade de alguns catalisadores [4].

Au quando na forma de nanopartículas, dependendo do tamanho destas, apresenta grande atividade catalítica [5] e pode ser aplicado como catalisador de diversas reações .

Outro material que tem despertado grande interesse da comunidade científica atualmente é conhecido como grafeno. Este novo material foi descoberto há aproximadamente 6 anos por Novoselov *et al* [6] e é formado por uma folha plana de carbono. Muito esforço tem sido aplicado buscando se produzir dispositivos eletrônicos a partir de grafeno, e segundo os próprios descobridores do material, isso deve ocorrer nos próximos 20 anos. Para este período são esperadas diversas aplicações do grafeno, tais como: monitores, sensores de gases, válvulas de spin e transistores. Por ser um material novo, algumas de suas propriedades ainda não são bem conhecidas, motivando assim uma grande quantidade de estudos.

Nesse trabalho foram investigados filmes ultra-finos (até 20 monocamdas (ML)) de óxidos de ferro sobre Pd(111) e Ag(111), filmes metálicos de Au sobre Pd(100) e filmes de grafeno sobre Ni(111), todos preparados em uma câmara de ultra-alto-vácuo (UHV). A preparação destes sistemas foi otimizada até que os mesmos apresentassem excelente qualidade cristalográfica e ausência de contaminação química. Foram analisadas várias propriedades físicas desses filmes principalmente as propriedades magnéticas e cristalográficas. O magnetismo microscópico foi estudado através de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e as propriedades estruturais foram determinadas através da difração de elétrons de baixa energia (LEED).

Esta tese é dividida em 6 capítulos. No capítulo 1 são apresentadas as motivações para o estudo de cada sistema e também são apresentados os sistemas estudados. O capítulo 2 trata das principais técnicas experimentais utilizadas no trabalho e seus fundamentos físicos. No capítulo 3 são apresentados os resultados da análise do sistema FeO/Ag(111) no qual foram realizados estudos via LEED e XPS. O capítulo 4 trata do sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd(111) com o estudo estrutural cristalográfico e magnético da superfície além de uma investigação complementar da difusão de Fe na matriz de Pd. No capítulo 5 são mostrados os resultados de uma monocamada de grafeno sobre Ni(111) e com a intercalação de camadas de Fe entre o grafeno e Ni. No capítulo 6 são apresentados os resultados da análise do crescimento de

filmes ultra-finos de Au sobre Pd(100) e a determinação estrutural de filmes de 1, 2 e 3 monocamadas de Au sobre Pd(100) e no capítulo 7 são apresentadas as conclusões.

# Capítulo 2

## Técnicas de Análise

### 2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

O fenômeno da fotoemissão ou seja, a emissão de elétrons da matéria (sólido, líquido, ou gás) em consequência da absorção de um fóton (raios-X ou ultravioleta) foi descoberto em 1887 por Hertz, em um experimento no qual raios X eram usados como uma fonte de fótons. Até a década de 1910, o laboratório de Rutherford em Manchester era o local onde ocorriam os principais experimentos relacionados a raios X e em 1914 ele elaborou a equação básica da técnica  $E_K = h\nu - E_B$ , na qual  $E_K$  é a energia dos raios cinética dos fotoelétrons,  $h\nu$  é a energia do foton de raio X incidente e  $E_B$  é a energia de ligação do elétron. Já na década de 1920, foram obtidos espectros de vários elementos excitados via raios X de alta energia. Porém a natureza dos fotoelétrons só foi realmente compreendida após o experimento de Auger, no qual ele mostrou que ocorre uma transição sem emissão de radiação [1, 7]. Com o avanço da espectroscopia de emissão de raios X (XES), a técnica XPS foi colocada de lado pelos grupos de pesquisa da época, restando apenas o grupo de Robinson (que havia trabalhado anteriormente com Rutherford) e com o início da segunda guerra mundial, seus esforços com a técnica foram interrompidos. A técnica só foi retomada após o fim da guerra, no trabalho de tese de doutorado de Steinhardt na Universidade Lehigh [1].

O primeiro espectro de fotoelétrons excitados por raios X foi observado em 1954 em Uppsala, para uma amostra de cloreto de sódio. Efeitos relacionados à técnica, como desvios químicos, foram observados em seguida pelo grupo do Siegbahn. Instrumentos comerciais começaram a aparecer no mercado no início da década de 70, mas apenas depois da implantação de sistemas de ultra-alto-vácuo (UHV) é que a técnica passou a ser realmente usual [1].

No processo de fotoemissão em sólidos a energia cinética do elétron emitido  $E_c$  pode ser calculada através da equação 2.1. Nesta equação  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_b$  é energia de ligação do nível eletrônico e  $W$  é a função trabalho do espectrômetro.

$$E_c = h\nu - E_b - W \quad (2.1)$$

Note que neste caso,  $E_c$  é uma grandeza experimental, medida pelo espectrômetro e é dependente da energia do raio X incidente, não sendo portanto uma propriedade intrínseca do material. Já a energia de ligação do elétron  $E_b$  é o parâmetro que realmente identifica o elétron, tanto em relação ao elemento do qual ele foi emitido quanto ao nível de energia do qual ele é proveniente. Este processo de excitação eletrônica está mostrado de forma esquemática na figura 2.1 [8].

A notação espectroscópica utilizada leva em conta o nível eletrônico do elétron ejetado com os números quânticos  $n$  (principal),  $l$  (momento angular orbital) e  $j$  (momento angular total), conforme mostrado na tabela 2.1.

## **Análise Espectral**

Um espectro de fotoemissão apresenta emissões típicas como mostrado na figura 2.2, que podem ser classificados em três tipos principais de estruturas: picos de caroço, banda de valência e picos Auger. Além desses picos, existem também algumas estruturas secundárias, sobre as quais falaremos brevemente ao longo dessa seção.

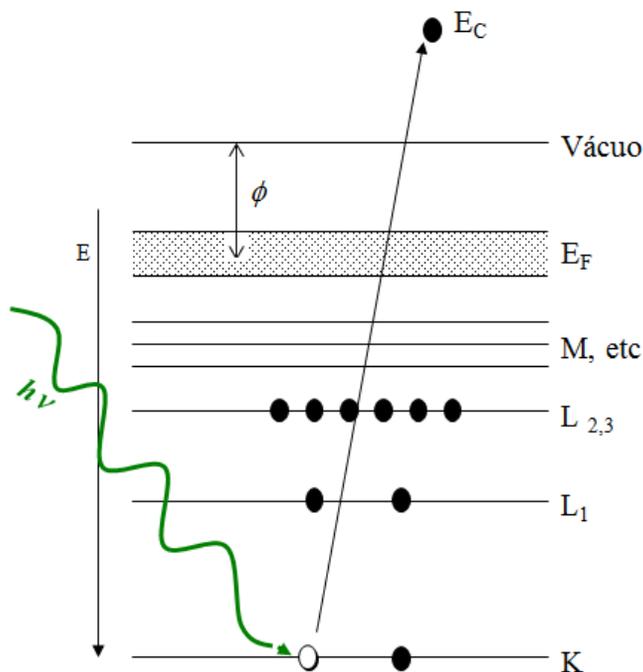


Figura 2.1: Diagrama esquemático do processo de fotoemissão. Um elétron de um nível de caroço é arrancado pelo fóton  $h\nu$ .

### Picos de Caroço

As energias dos níveis de caroço são características dos tipos atômicos (elementos químicos). Outras informações tais como os estados químicos podem ser fornecidos pelas posições exatas dos picos. 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 [1]:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

onde  $\Delta E_n$  é a largura natural,  $\Delta E_p$  é a largura da energia do fóton,  $\Delta E_a$  é a resolução do analisador. A largura do pico do nível atômico está diretamente ligada ao tempo de vida do buraco, que pode ser bem menor do que a blindagem do átomo.

Além dos picos de fotoemissão observa-se que picos Auger também aparecem no espectro [1]. É importante destacar que a energia cinética dos elétrons Auger independe da energia

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 2.1: Notação de Raios X e Notação Espectroscópica [1].

da fonte de raios-X utilizada, mas apenas dos níveis eletrônicos envolvidos na cascata-Auger.

### Satélites *Shake-up*

Elétrons de valência ligados a um átomo (ionizado), 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*). Este processo aparece no espectro de fotoemissão, como um pico secundário (satélite *shake-up*) ao lado do pico primário, mas do lado de energia cinética mais baixa devido à perda de energia pela excitação. Em geral os 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 [1].

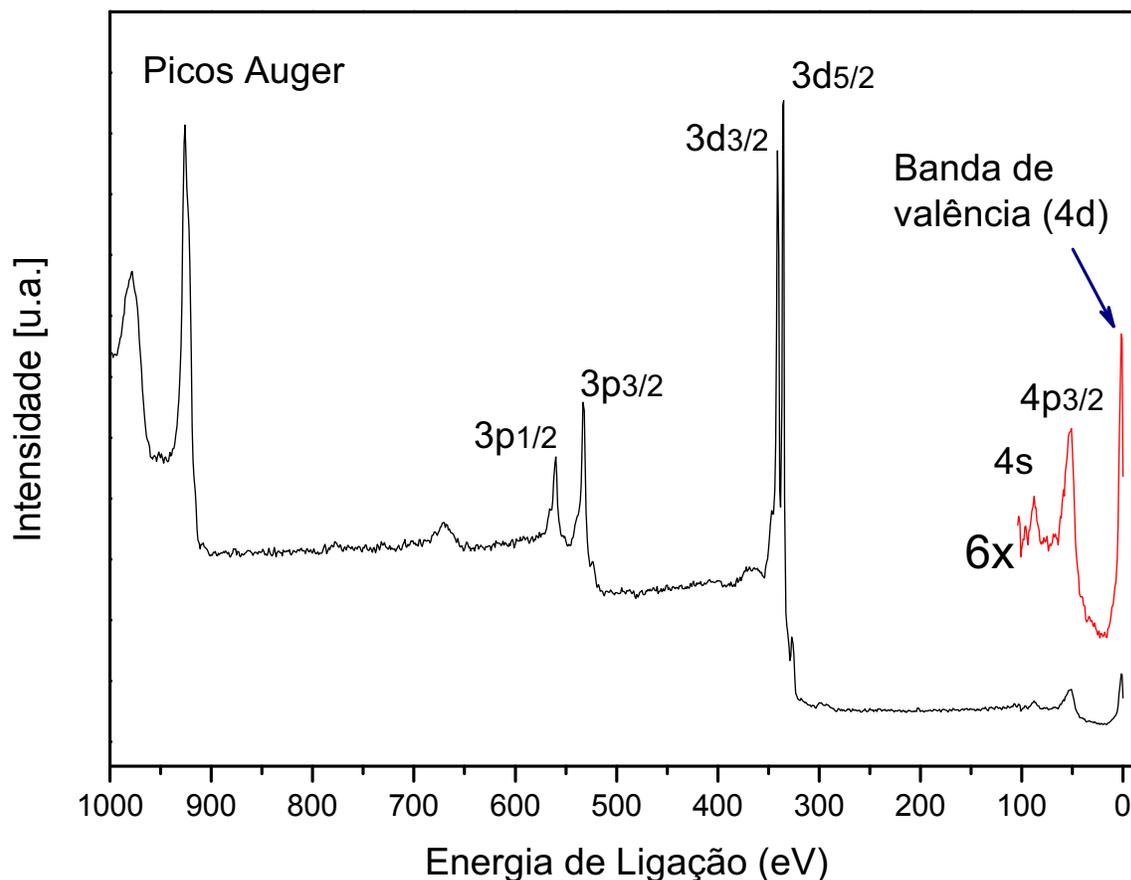


Figura 2.2: Espectro de fotoemissão do cristal de Pd. Podem ser observados tanto os níveis mais internos quanto a banda de valência (4d).

### Satélites *Shake-off*

Um outro processo ainda envolvendo a reorganização das camadas eletrônicas de um átomo após a emissão de fotoelétrons é a ionização completa de um elétron da camada de valência. Esse processo é chamado *shake-off*. Os picos no espectro correspondentes a esses elétrons 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 intensidades maiores que os picos *shake-up*, mas não são tão bem resolvidos e se apresentam como "ombros" no lado de energia cinética mais

baixa [1, 8].

### Análise Quantitativa do Espectro

A análise quantitativa do espectro XPS pode nos dar importantes informações, tal como a concentração dos elementos, e no caso de filmes com camadas inteiras formadas por um determinado elemento, podemos obter a espessura deste filme. Essa análise quantitativa é feita baseada no fator de sensibilidade dos elementos. O fator de sensibilidade é específico para cada analisador e para cada modo de operação e podem ser encontrados nos manuais dos fabricantes dos equipamentos XPS [9]. Supondo um substrato  $B$ , coberto por um filme de um material  $A$  de espessura  $d_A$ , o cálculo pode ser feito a partir da seguinte equação,

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d_A/(\lambda_A(E)\cos\theta)] \quad (2.3)$$

onde  $I_B$  é a área do pico do substrato B,  $\lambda_A$  é o comprimento de atenuação (livre caminho médio dos elétrons),  $E$  é a energia cinética dos elétrons,  $\theta$  é o ângulo entre a normal à superfície e a direção de emissão (análise) dos elétrons, e  $I_B^\infty$  é o fator de sensibilidade do material B [8].  $I_B^\infty$  é, em outras palavras, a intensidade do pico do substrato limpo.

Por outro lado, área espectral da linha do filme (material A) de espessura  $d_A$ , por sua vez, tem sua intensidade expressa segundo a equação:

$$I_A = I_A^\infty \{1 - \exp[-d_A/(\lambda_A(E)\cos\theta)]\}. \quad (2.4)$$

Para determinarmos a fração atômica  $X_A$  de um elemento A em uma amostra contendo vários elementos usamos a equação 2.5, que leva em conta os fatores de sensibilidade ( $S_\alpha$ ) dos elementos, a saber

$$X_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_\alpha I_\alpha/S_\alpha}, \quad (2.5)$$

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 [1, 10, 11].

### Arranjo Experimental

O arranjo experimental para a técnica XPS é composto por uma câmara de análise mantida em UHV (da ordem de  $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ ), um canhão de raios X, no qual é possível a escolha entre os anodos Mg ou Al, e um analisador de elétrons hemisférico. Uma foto do sistema usado neste trabalho é mostrada na figura 2.3 e um diagrama da montagem experimental está mostrado na figura 2.4. Nesta mesma câmara de análise é possível ainda se fazer experimentos com fótons ultra-violeta (UPS), e também AES com excitação por canhão de elétrons.

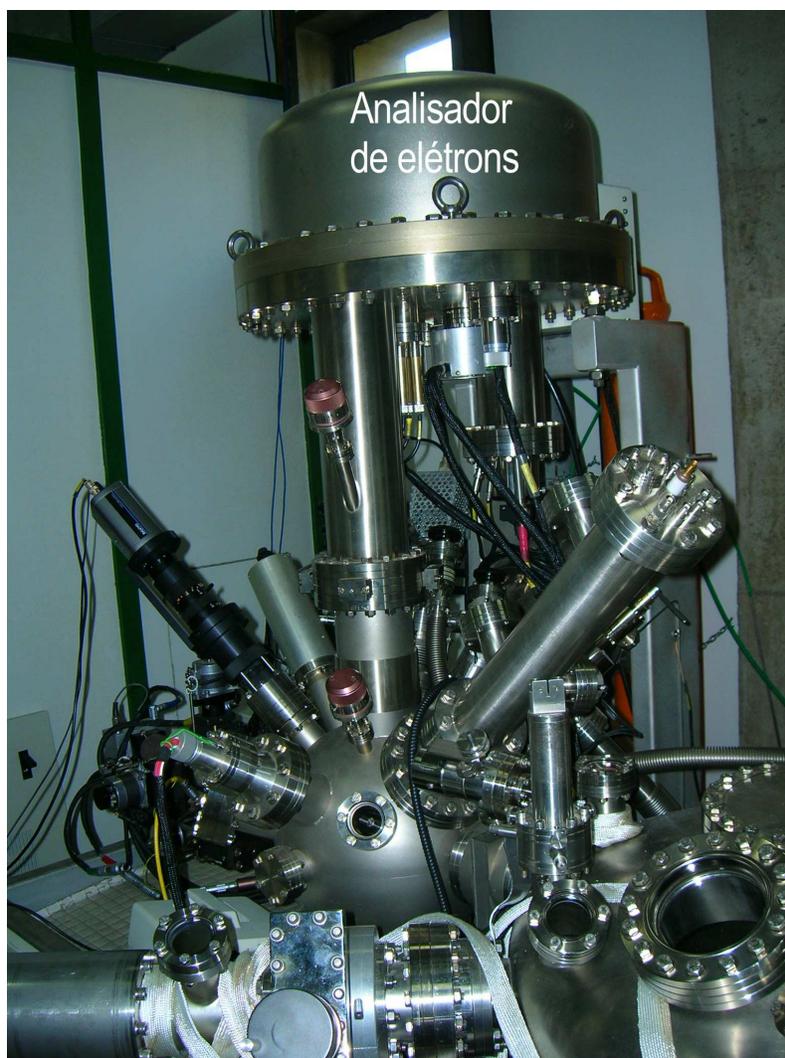


Figura 2.3: Foto da câmara de análise utilizada para espectroscopia de fotoelétrons (XPS), em destaque o analisador de elétrons. Sistema VG - Escalab 220ix-L do Departamento de Física - UFMG.

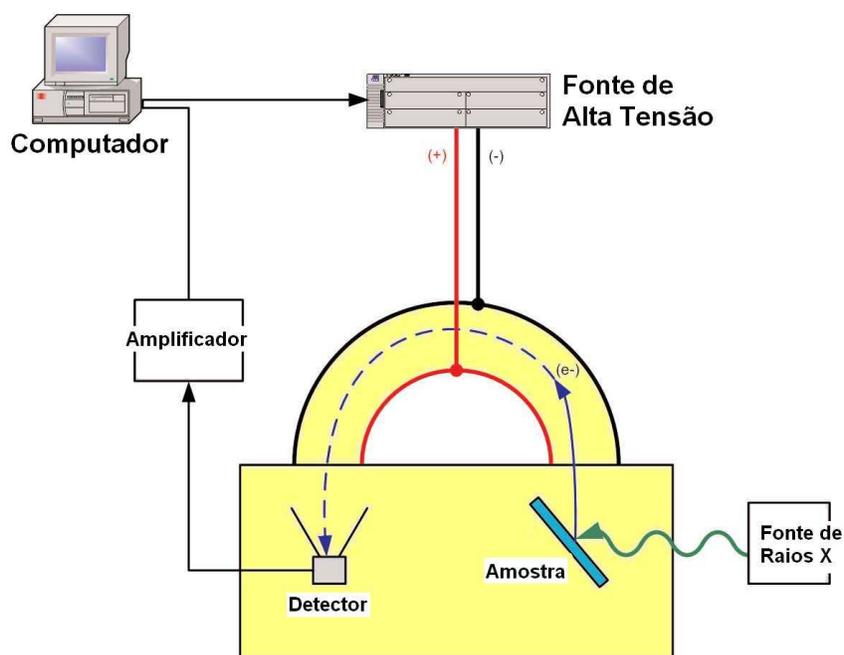


Figura 2.4: Diagrama do aparato experimental de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

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

### Aspectos Gerais

Historicamente, a difração de elétrons de baixa energia (LEED) tem origem por volta de 1922, época do experimento de Louis de Broglie. Nesta época já se tinha bem estabelecido a dualidade onda-partícula para a luz, de Broglie tenta então associar a mesma idéia a partículas elementares. As previsões de de Broglie foram comprovadas posteriormente por C.J. Davisson, L.H. Germer e G.P. Thomson, que culminaram com a demonstração do comportamento ondulatório para os elétrons. Inicialmente Davisson e C.H. Kunsman, nos Estados Unidos, realizaram experimentos com elétrons incidentes com energia de até 1500 eV, e refletidos por uma superfície metálica, tendo então sido observados pontos de máximo e de mínimo nas intensidades refletidas, em função da orientação do cristal em relação à direção do feixe incidente. Os resultados do experimento, de algum modo, chegaram ao conhecimento de W. Elsasser. Elsasser considerou então a hipótese de que os pontos de máximo e de mínimo poderiam resultar de um fenômeno de difração, e que isto estaria relacionado às idéias de

de Broglie. Em 1926 Davisson juntamente com Germer, deram início a uma nova série de experimentos que resultaram, em 1927, na divulgação dos resultados relativos ao bombardeio de elétrons, sobre uma superfície de Níquel. Estes resultados demonstraram claramente a existência das então denominadas "ondas de de Broglie". Thomson no mesmo ano encorajou um estudante de pós-graduação, A. Reid, a modificar alguns equipamentos e a dar início a experimentos semelhantes aos relatados por Davisson [12].

### Difração em uma Rede Periódica

Suponhamos 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  $|\mathbf{k}_i| = 2\pi/\lambda$  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  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_i|$ . A dimensão do vetor  $\mathbf{k}$  é o inverso da dimensão do vetor posição  $\mathbf{r}$ , e o espaço dos vetores  $\mathbf{k}$  é designado como espaço recíproco [13, 14].

Considerando que o sistema seja tridimensional e que o feixe incidente tenha o vetor  $\mathbf{k}_i$  e é espalhado em um feixe com vetor  $\mathbf{k}$ , pela conservação da energia, temos:  $k_i^2 = k^2$ . Pela conservação de momento, temos:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{g}_{hkl} \quad (2.6)$$

onde  $\mathbf{g}$  é o vetor da rede recíproca e pode ser escrito como

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2.7)$$

onde,  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  e  $\mathbf{c}^*$  são os vetores primitivos de translação da rede recíproca correspondentes aos vetores de translação da rede real  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , ou seja:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}, \quad V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (2.8)$$

Na condição de difração o momento também deve ser conservado, como dito anteriormente ( $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_i = \mathbf{g}_{hkl}$ ), ou seja, a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado,  $\Delta\mathbf{k}$ , deve ser igual a um vetor da rede recíproca  $\mathbf{g}_{hkl}$  [13]. Desta forma os extremos dos vetores de onda da onda incidente e da onda espalhada devem estar sobre a superfície de uma esfera de raio  $|\mathbf{k}_i|$ , chamada esfera de Ewald (veja figura 2.5). A esfera de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia durante o espalhamento elástico, ( $|\mathbf{k}_i|^2 = |\mathbf{k}|^2$ ). Ela tem um raio igual ao módulo do vetor de onda do feixe incidente.. Os pontos da rede recíproca (bidimensional) que interceptam a superfície esférica correspondem às direções que satisfazem à condição de difração [10].

### Determinação Estrutural via LEED

A análise quantitativa (determinação estrutural de superfície) é realizada a partir da análise das curvas de intensidade por energia ( $I \times V$ ) dos feixes de difração coletadas experimentalmente. Ao se variar a energia do feixe incidente, ocorre a variação do raio da esfera de Ewald, logo, variando as direções dos feixes de difração e também sua intensidade devido ao efeito de espalhamento múltiplo na superfície do cristal. Coletadas as curvas experimentais, inicia-se a busca por curvas teóricas que se ajustem às experimentais. A busca por um modelo teórico é avaliada por um fator de confiabilidade. Esse fator pode ser definido de várias maneiras, sendo que o mais usado é o fator de Pendry, definido na próxima seção. Esse fator varia entre 0 e 1, uma perfeita concordância teórico-experimental gera um  $R_P$  igual a zero.

O primeiro passo para a análise LEED é o cálculo das diferenças de fase (*phase shift*) após o espalhamento nos potenciais atômicos. A determinação das matrizes de espalhamento é realizada em três etapas:

- Cálculo das amplitudes de espalhamento de um átomo isolado (no espaço dos momentos angulares);

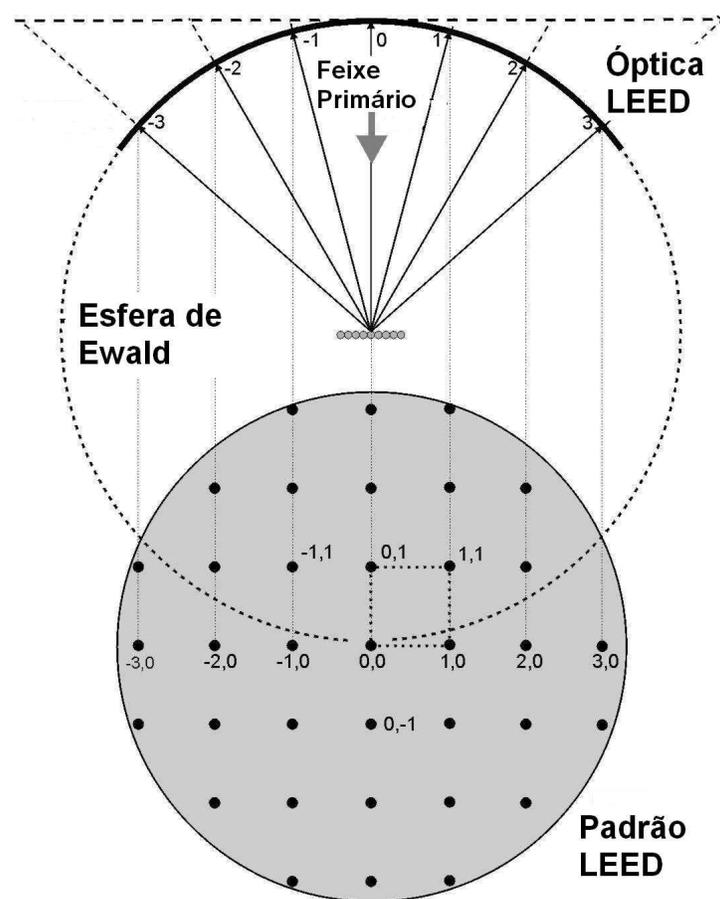


Figura 2.5: Diagrama de difração mostrando que os pontos de máximo estão sempre sobre a esfera de Ewald.

- Cálculo do espalhamento de todos os átomos de uma camada (no espaço dos momentos angulares);
- Cálculo do espalhamento entre todas as camadas que constituem a superfície do cristal.

Terminado o processo de determinação das matrizes de espalhamento, inicia-se a busca por um modelo teórico propriamente dito. Para tanto é necessário a aplicação de um programa desenvolvido exclusivamente para este fim. O programa usado neste trabalho foi o *Symmetrized Automated Tensor LEED* desenvolvido por M. A. Van Hove *et al* [15]. Como um grande número de modelos têm de ser examinados, a análise é muito demorada e novos métodos têm sido tentados e aplicados computacionalmente na busca de uma maneira

mais simples de se fazer cálculo estrutural de superfícies. Uma das alternativas promissoras é o uso de algoritmos genéticos para uma busca auto-alimentada [16].

### O Fator R de Pendry: $R_P$

Conforme dito anteriormente, o método de determinação estrutural via LEED consiste na comparação de curvas  $I \times V$  experimentais e curvas  $I \times V$  teóricas. Essa comparação é feita através do cálculo de um fator de confiabilidade e dentre alguns existentes, o mais utilizado é o fator R de Pendry  $R_P$ . Como a informação estrutural está contida nas estruturas de picos das curvas  $I \times V$ , é importante que se escolha um método que privilegie basicamente a posição dos picos. Embora a intensidade dos picos também contenha informação estrutural, ela está mais relacionada à temperatura de Debye do sólido.

O fator  $R_P$ , que trata todos os picos igualmente e foi proposto em 1980 por Pendry [17] e se tornou o método de comparação mais usado desde então. O fator é calculado considerando os picos das curvas  $I \times V$  como um conjunto de Lorentzianas do tipo:

$$I \simeq \sum \frac{a_j}{(E - E_j)^2 + V_{0i}^2}. \quad (2.9)$$

Nesta equação,  $a_j$  é a amplitude do pico centrado na energia  $E_j$ , e  $V_{0i}$  é a parte imaginária do potencial óptico (essa parte imaginária determina a atenuação do feixe de elétrons no sólido).

O fator  $R_P$  é então definido como:

$$R = \frac{\sum \int (Y_{gth} - Y_{geopt})^2 dE}{\sum (Y_{gth}^2 - Y_{geopt}^2) dE} \quad (2.10)$$

$$Y = \frac{L}{(1 + V_{0i}^2 L^2)} \quad (2.11)$$

sendo que  $L = I'/I$  é a derivada logarítmica das intensidades  $I(E)$ .

## Arranjo Experimental

O arranjo experimental para esta técnica e que foi usado neste trabalho está mostrado na figura 2.6, e conta basicamente com um canhão por emissão térmica que produz um feixe monocromático de elétrons de baixa energia, tipicamente entre 20 eV e 700 eV, que incide perpendicularmente (ou bem próximo disso) à superfície da amostra e uma série de grades e uma tela fosforescente (tela LEED).

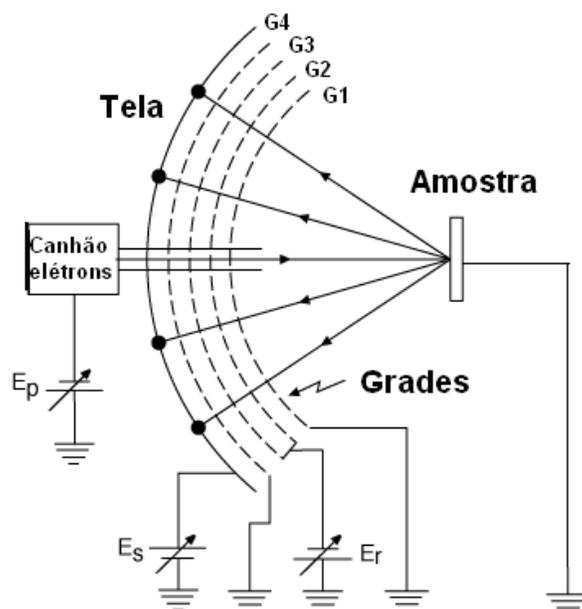


Figura 2.6: Arranjo experimental da óptica LEED.

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 são acelerados em direção à tela fluorescente (G4) pelo potencial  $E_s$ . 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 à energia do feixe incidente [10, 18]. Formam-se pontos brilhantes na tela fluorescente, correspondentes ao padrão típico LEED, conforme mostrado na figura 2.7.

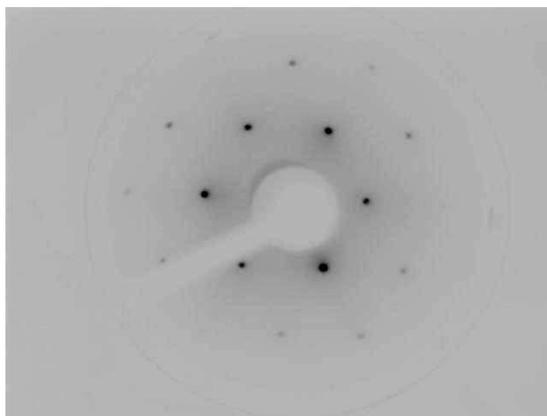


Figura 2.7: Padrão de difração (LEED) de Ni(111) para 289 eV (foto negativa).

A coleta dos dados LEED é feita através de uma câmara CCD acoplada ao computador e imagens (padrões de difração) LEED para uma série de energias do feixe de elétrons incidentes são gravadas em disco rígido. A coleta das curvas  $I \times V$  experimentais é realizada utilizando-se um programa desenvolvido no próprio laboratório (em Labview). Primeiramente são determinadas as posições para seis energias do feixe incidente  $(x_1, y_1; x_2, y_2 \dots x_6, y_6)$ . A trajetória de cada feixe na imagem LEED em função da energia é então determinada. Este processo está ilustrado na figura 2.8. Após esta etapa, a intensidade de cada feixe em função da energia é então coletada conforme pode ser visto na figura 2.9. Para uma correta avaliação da intensidade, um procedimento de subtração do *background* deve ser ainda realizado. Este procedimento é realizado a partir dos seguintes passos. i) Calcula-se a integral da intensidade que contém o *spot* mais o *background* na área da região analisada ( $60 \times 60 = 3600$  pixels), veja figura 2.10-a. ii) Para o cálculo do *background* considera-se os cantos da região, conforme mostrado na figura 2.10-b, onde se tem 364 pixels no total. iii) O *background* total para cada energia é dado pela equação

$$BKG_{total} = \frac{3600 \times BKG_{cantos}}{364}.$$

iv) A área efetiva do *spot* para cada energia é dada então pela intensidade (integral) calculada no passo i, menos o  $BKG_{total}$  encontrado no passo iii.

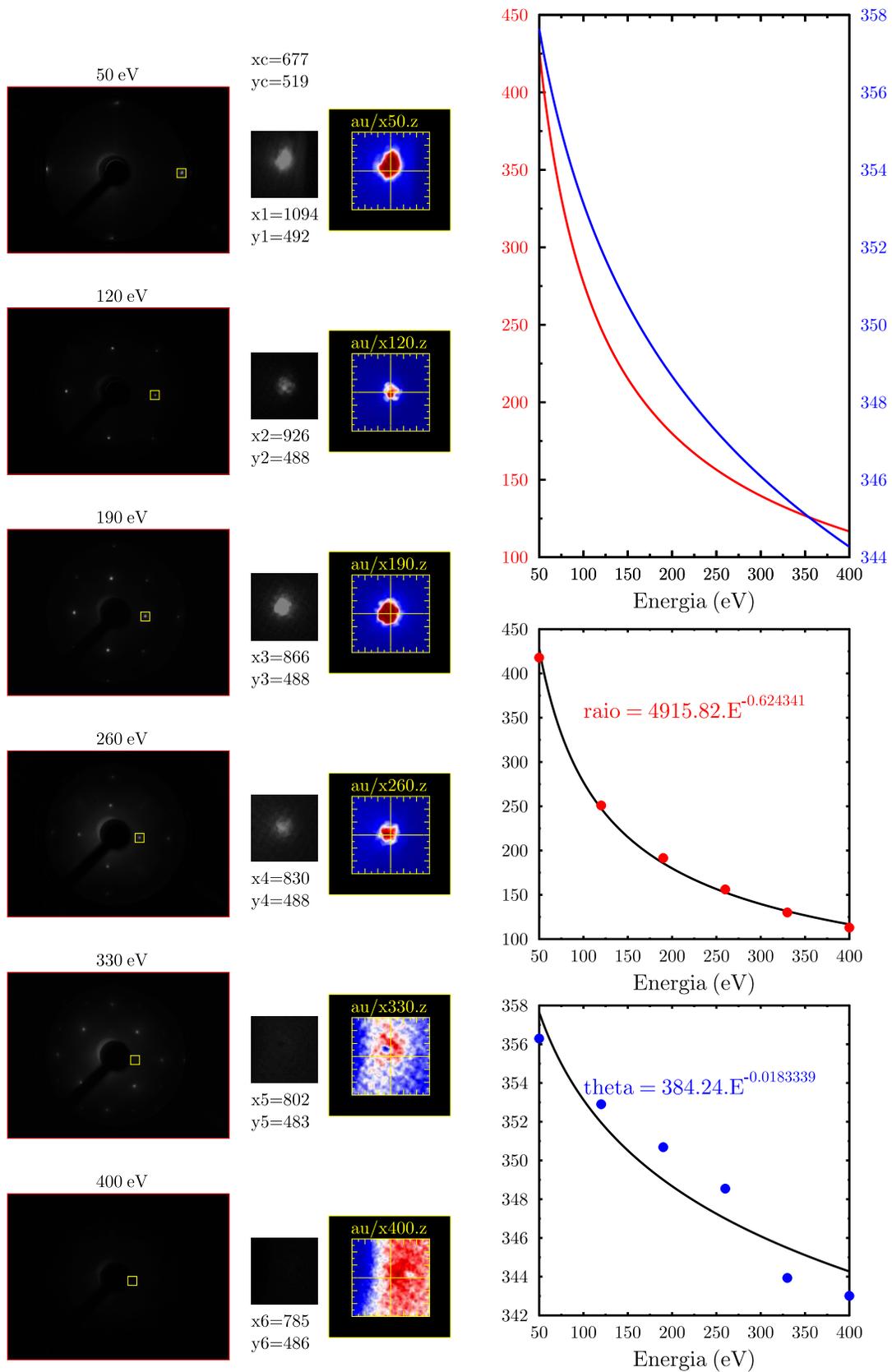


Figura 2.8: Padrões LEED de Au/Pd(100) para seis energias em eV. Em detalhe o feixe (*spot*) [1,0]. A região do *spot* é um quadrado de  $60 \times 60$  pixels. A trajetória do feixe na tela é determinada em coordenadas polares ( $R$ ,  $\Theta$ ). Os gráficos da direita representam a trajetória  $R(energia)$  e  $\Theta(energia)$ .

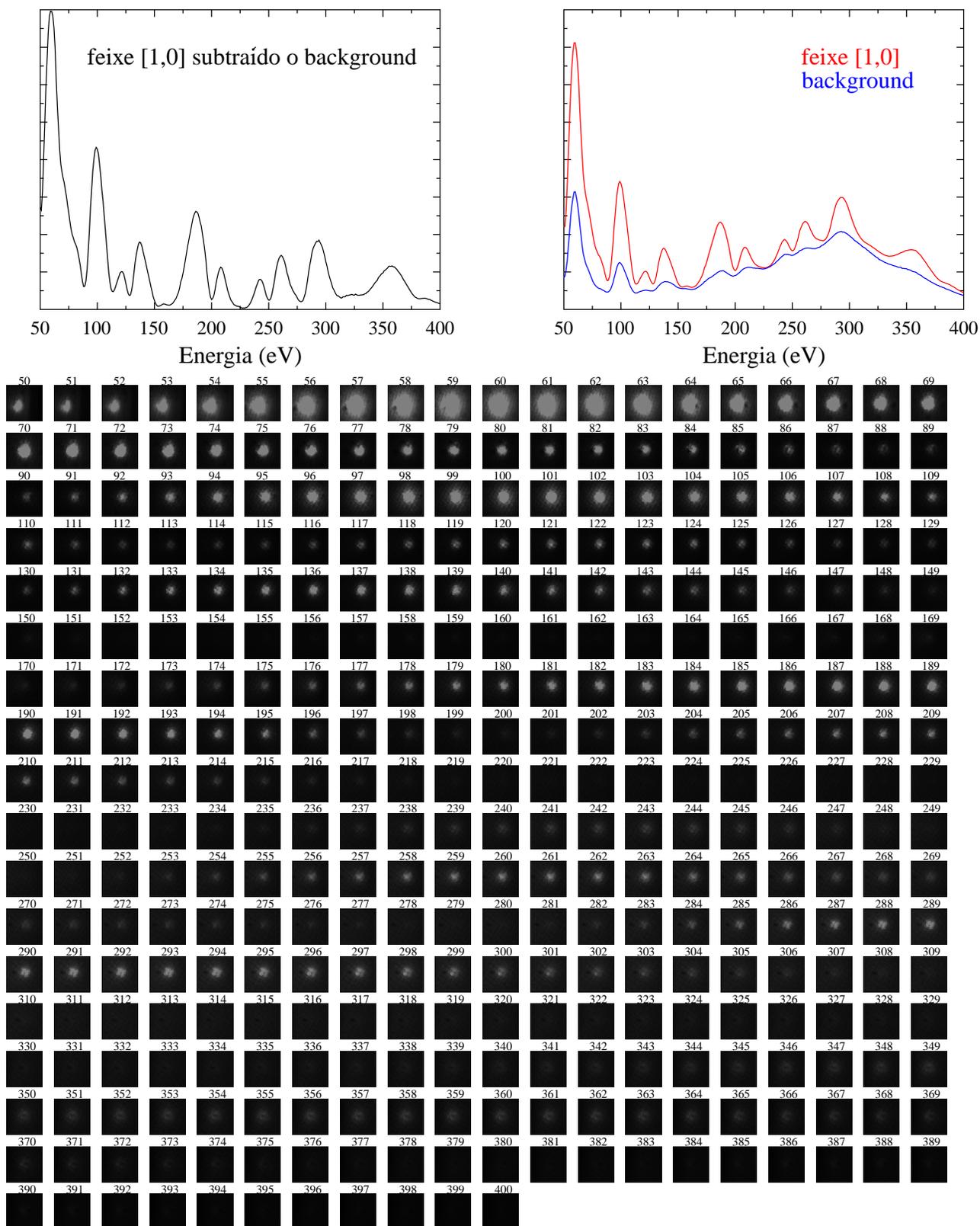


Figura 2.9: **Em cima à esquerda:** Intensidade do feixe após subtração do *background* em função da energia em eV. **Direita:** Intensidade coletada e *background*. **Abaixo:** fotos da região do ponto de difração (*spot*) para cada energia em eV.

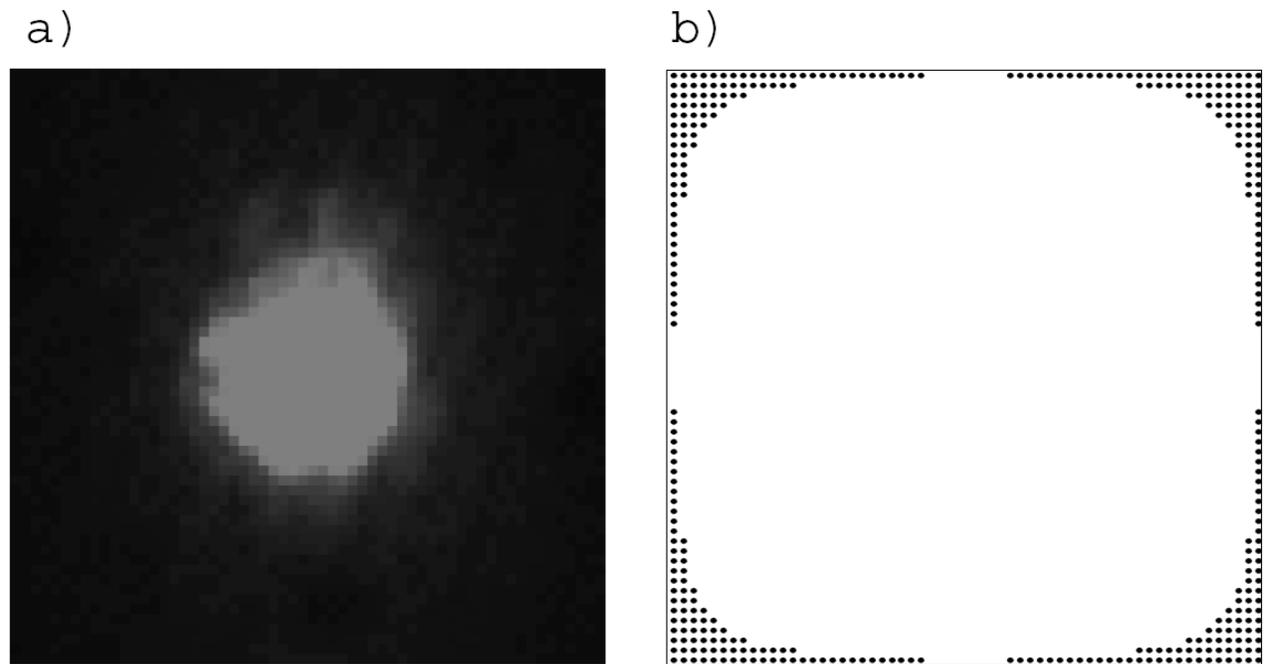


Figura 2.10: (a) Imagem do feixe (spot) de difração para energia de 70 eV. O *background* é avaliado através da intensidade da área rachurada mostrada em (b).

## 2.3 Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS)

### Introdução

O princípio básico do efeito Mössbauer é a absorção de radiação ressonante de raios gamma sem recuo do núcleo. Este fenômeno foi observado e explicado por Rudolf L. Mössbauer durante sua tese de doutorado em 1955, e lhe rendeu o prêmio nobel de física em 1961. A partir da descoberta do efeito, teve-se rapidamente o desenvolvimento de uma técnica espectroscópica, muito usada até os dias de hoje.

### O Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer foi descoberto a partir de experiências de ressonância nuclear. Para que se tenha um experimento de ressonância bem sucedido, é preciso que as linhas de emissão do núcleo sejam coincidentes com as linhas de absorção. Considerando o recuo do núcleo durante a emissão (e absorção) de um fóton gamma, é de se esperar (classicamente) que a ressonância nuclear diminua com a diminuição da temperatura, porém Mössbauer observou exatamente o contrário. Quando emissões nucleares de fótons  $\gamma$  tem energias entre 10 - 100 keV, a energia do recuo é relativamente pequena, e em geral insuficiente para excitar um modo fundamental de vibração da rede, ou seja, criar um fônon [19, 20]. Desta forma ocorre a emissão sem recuo, ou fluorescência nuclear ressonante (efeito Mössbauer).

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 2.11. O fator de Debye-Waller [20] (que descreve a eficiência do efeito Mössbauer) para a transição de 14.4keV( $I=3/2 \Rightarrow I=1/2$ ) é da ordem de 0.7 (70%) à temperatura ambiente.

### Desexcitação Nuclear

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 2.11. 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 2.11 mostra um esquema de desexcitação do  $^{57}\text{Fe}$  e os processos subsequentes, tais como a emissão de elétrons de conversão, a emissão gamma, a emissão de raios-X e a emissão de elétrons Auger. No absorvedor ocorrem ainda eventos não ressonantes, tais como a emissão de fotoelétrons, elétrons Compton e fótons. Quando elétrons de conversão são medidos a técnica é denominada CEMS (Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão).

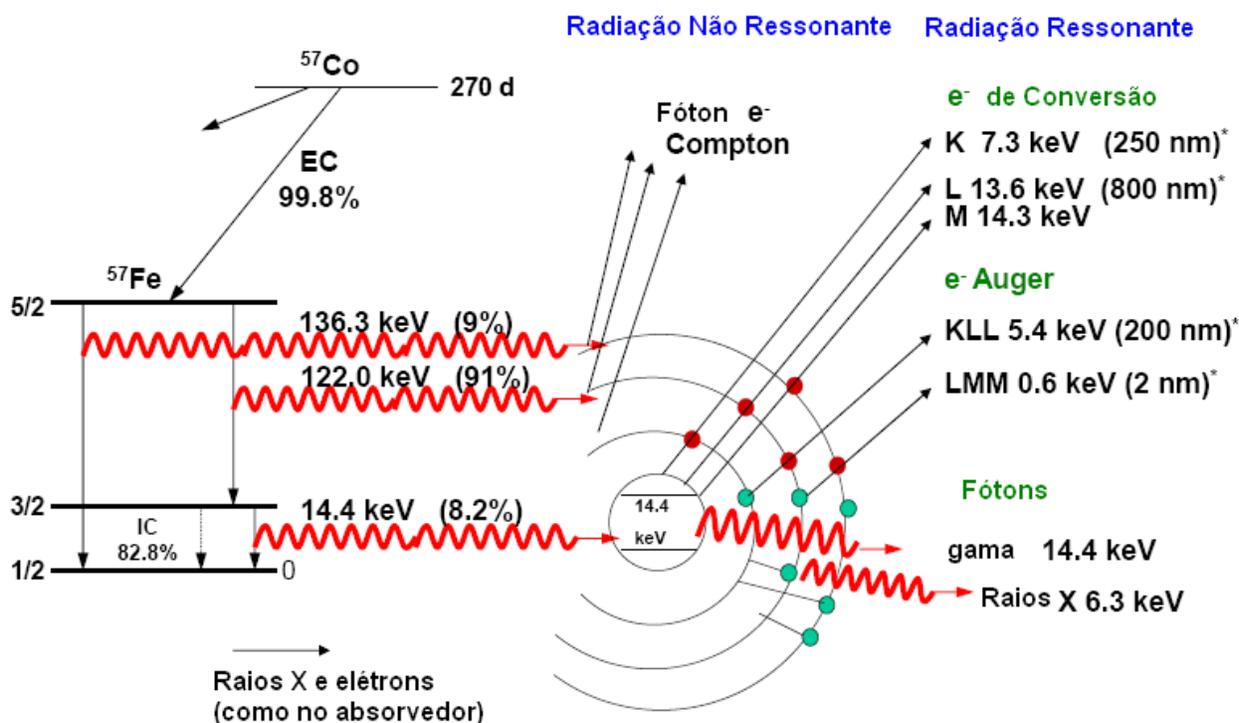


Figura 2.11: **Esquerda:** Esquema de decaimento de  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$  (E.C indica a captura de um elétron pelo núcleo de cobalto). **Direita:** Processos de emissão no absorvedor após a absorção de um fóton- $\gamma$  (radiação ressonante) e outros processos de emissão não ressonantes [21].

### 2.3.1 Interações Hiperfinas

Em um sólido o núcleo emissor do fóton  $\gamma$  está imerso em campos elétricos e magnéticos formados pelo movimento dos elétrons à sua volta. O núcleo é eletricamente carregado com uma carga total positiva, e possui vários momentos nucleares. Estes momentos nucleares interagem com os campos magnéticos e elétricos internos, causando uma certa perturbação nos níveis de energia nucleares. Estas perturbações são denominadas interações hiperfinas, e podem ser percebidas entre outras formas, através de pequenos desvios nos níveis de energia e na degenerescência dos níveis de energia. Os três casos mais importantes são: desvio isomérico (*isomer shift*), interação dipolar magnética e o desdobramento quadrupolar.

#### Interações Hiperfinas de Origem Elétrica

As interações hiperfinas de origem elétricas entre o núcleo positivamente carregado com carga  $Ze$  e as cargas distribuídas em sua vizinhança podem ser determinadas por:

$$E_{el} = \int \rho_n(r)V(r)d\tau \quad (2.12)$$

onde  $\rho_n$  é densidade de carga nuclear em um ponto de coordenadas  $r = x_1, x_2, x_3$ ,  $V(r)$  é o potencial elétrico no ponto  $r$  para qualquer distribuição de cargas e  $d\tau$  representa um elemento de volume.

Pode-se fazer uma expansão do potencial  $V(r)$  em série de Taylor, obtendo-se:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + 1/2 \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (2.13)$$

Inserindo 2.13 em 2.12, temos:

$$\begin{aligned} E_{el} = & V_0 \int \rho_n(r)d\tau + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \cdot \int \rho_n(r)x_i d\tau \\ & + 1/2 \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \cdot \int \rho_n(r)x_i x_j d\tau + \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

A carga do núcleo pode ser escrita como:  $Ze = \int \rho_n(r)d\tau$ . O primeiro termo da equação

2.14 então é  $ZV_0$ , que representa a interação coulombiana entre o núcleo e a carga total da vizinhança. O segundo termo da equação 2.14 representa a interação entre o núcleo e momento dipolar elétrico da vizinhança, mas devido a simetria do sistema, é nulo.

O termo  $(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j})_0$  forma um tensor ( $3 \times 3$ ) e podemos então escolher coordenadas de forma a obter-se apenas a diagonal  $V_{ii}$  não nula. Reescrevendo então apenas o terceiro termo da equação 2.14, temos:

$$E = 1/2 \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) x_i^2 d\tau = E = 1/2 \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) (x_i^2 - r^2/3) d\tau + 1/6 \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) r^2 d\tau \quad \text{com} \quad r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2 \quad (2.15)$$

somando e subtraindo o termo  $1/6 \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) r^2 d\tau$  ao terceiro termo da equação 2.14, temos a equação 2.15. O primeiro termo dessa última é denominado momento de quadrupolo nuclear. Neste caso, os elementos da diagonal principal do tensor são dados por:

$$Q_{ii} = \int \rho_n(r) (3x_i^2 - r^2) d\tau. \quad (2.16)$$

Calculando a diferencial de Laplace da equação, temos:

$$\Delta V = -4\pi\rho_e. \quad (2.17)$$

Podemos então reescrever a equação 2.15,

$$E = 2/3\pi e |\psi(0)|^2 \int \rho_n(r) x_i^2 d\tau + 1/2 \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) (x_i^2 - r^2/3) d\tau = E_I + E_Q \quad (2.18)$$

O primeiro termo representa a interação com o monopolo elétrico (*isomer shift*), e provoca desvio nos níveis de energia. O segundo termo representa a interação com o quadrupolo elétrico e leva ao desdobramento quadrupolar [19].

**Desvio Isométrico (*Isomer Shift*)**

O *isomer shift* é o resultado da interação entre o núcleo atômico e a densidade de carga eletrônica, basicamente elétrons *s*. Elétrons *s* tem probabilidade não nula de ser encontrado no núcleo ( $r = 0$ ). O mesmo não acontece com elétrons do tipo *p*, *d* e *f*. A partir da equação 2.18 e fazendo a seguinte substituição no primeiro termo  $\int \rho_n(r) x_i^2 d\tau = \langle r^2 \rangle \cdot Ze$ , onde  $\langle r^2 \rangle$  representa o valor esperado do raio nuclear, e  $\int \rho_n(r) d\tau$  é a carga nuclear, temos:

$$E_I = 2/3Ze^2\pi|\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.19)$$

que é a energia de interação responsável por deslocar os níveis de energia do estado nuclear. Podemos então escrever o desvio dos níveis de energia como  $\delta E = E_I$  que é da ordem de  $\simeq 10^{-8}eV$ .

Como o volume nuclear varia de acordo com o estado nuclear,  $\delta E$  será diferente no estado fundamental e no excitado. Neste caso, em uma transição nuclear entre um estado fundamental (*g*) e um estado excitado (*e*), a variação de energia devido à emissão de um fóton  $\gamma$  pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_s - E_0 = (\delta E)_e - (\delta E)_g = 2/3Ze^2\pi|\psi(0)|^2 \\ \cdot [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Em um experimento Mössbauer, tem-se a fonte S e o elemento absorvedor A, com um movimento relativo entre eles e ao passar do estado fundamental para o estado excitado, o núcleo sofre uma variação de energia, podemos então reescrever a equação 2.20 como:

$$\begin{aligned} \delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = 2/3Ze^2\pi[|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2] \\ \cdot [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Neste caso,  $\delta$  é denominado desvio isométrico, (*isomer shift*) conforme mostrado na figura 2.12 [19, 20]. O valor esperado para o raio nuclear pode ser calculado como  $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 d\tau$ ,

onde  $R$  é o raio da distribuição esférica do núcleo. Em um experimento Mössbauer diferentes amostras apresentam diferentes valores para  $|\psi(0)|_A$ , que dependem dentre outros fatores, do estado de oxidação do átomo absorvedor.

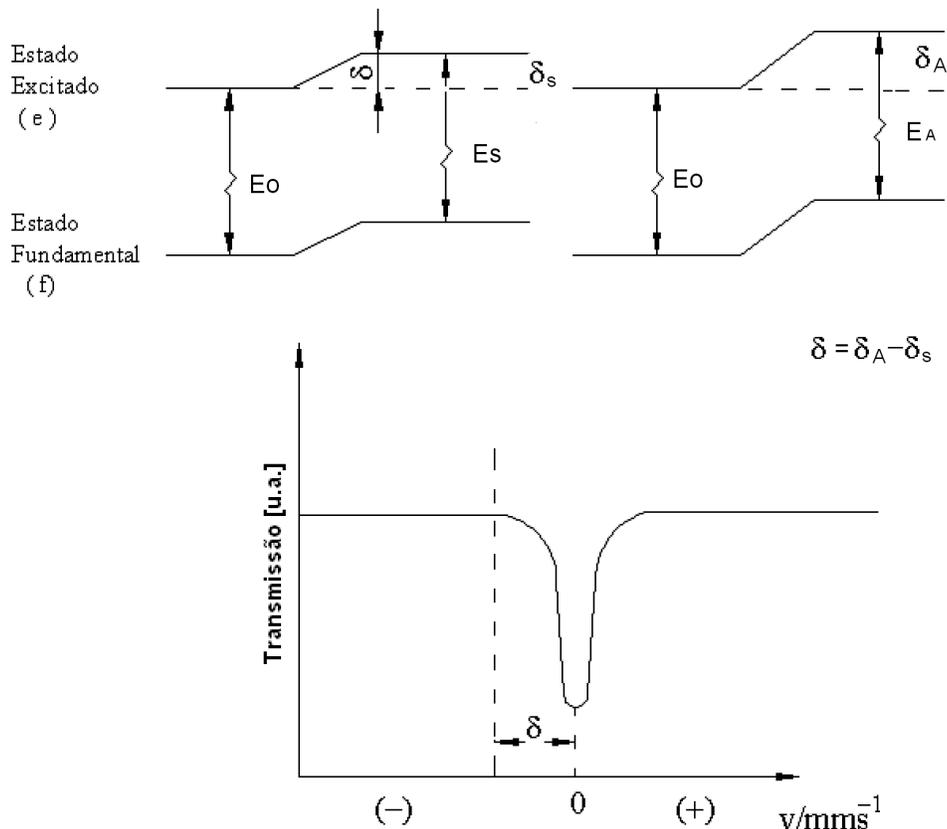


Figura 2.12: Deslocamento do espectro em função da velocidade da fonte emissora de fótons gamma.

### 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 à interação do momento de quadrupolo elétrico (de um núcleo deformado) com a componente principal 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.

Em muitos núcleos, é possível que a distribuição de cargas não seja exatamente esférica e esta variação pode ser inclusive causada pela mudança de estado nuclear. A medida dessa variação pode ser feita através da determinação do momento de quadrupolo elétrico, que é o tensor ( $3 \times 3$ ) mostrado na equação 2.22:

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)(x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau \quad (2.22)$$

onde  $\rho_n$  é a carga nuclear,  $x_i$  e  $x_j$  são coordenadas cartesianas e  $r$ ,  $\delta_{ij}$  é o símbolo de Kronecker. Desta forma,

$$Q = 1/e \int \rho_n(r)(3z^2 - r^2) d\tau = 1/e \int \rho_n(r)r^2(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.23)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo de simetria do vetor  $\mathbf{r}$ ,  $z = r \cos \theta$  em coordenadas esféricas.

Quanto há deformação na forma da distribuição de cargas do núcleo, observa-se que  $Q$  é positivo para um núcleo alongado (forma de um charuto) e  $Q$  é negativo para um núcleo achatado (forma de uma panqueca) e  $Q$  é zero para uma distribuição esférica. Estados nucleares que possuem o número quântico de spin  $I = 0$  não possuem momento de quadrupolo elétrico, apenas em casos em que  $I > 1/2$  esta grandeza é observável e neste caso pode interagir com o campo elétrico distorcido, aqui representado pelo gradiente de campo elétrico (EGF) do núcleo, levando ao desdobramento quadrupolar.

A interpretação do desdobramento quadrupolar requer conhecimento sobre a origem do EGF e de como ele é alterado por mudanças químicas e físicas do material. Uma carga pontual  $q$  localizada a uma distância  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  de um núcleo (origem das coordenadas) produz um potencial  $V = q/r$  no núcleo. O campo elétrico produzido pode então ser calculado como:  $-\nabla V$ , e o gradiente de campo elétrico (EGF) como:

$$EFG = \nabla E = -\nabla\nabla V \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

onde,

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = q(3ij - r^2 \delta_{ij})r^{-5}, \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.25)$$

são as componentes do tensor  $3 \times 3$  EGF. Lembrando que  $V_{ij} = V_{ji}$ , a equação de Laplace requer que o traço do tensor seja nulo, então temos que:  $\sum_i V_{ii} = 0$ ,  $i = x, y, z$ .

Então define-se um sistema de coordenadas tal que os termos fora da diagonal sejam nulos e que obedeça a equação 2.26

$$|V_{zz}| \gg |V_{xx}| \gg |V_{yy}|. \quad (2.26)$$

Define-se também um parâmetro de assimetria  $\eta$ :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (2.27)$$

Da equação 2.26 tem-se que  $0 \leq \eta \leq 1$ . A interação entre o quadrupolo elétrico e o núcleo é dada pela equação 2.23, pode ser reescrita usando uma Hamiltoniana:

$$\mathbf{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2 + \eta(\mathbf{I}_+^2 - \mathbf{I}_-^2)]. \quad (2.28)$$

$I$  é o número quântico de spin e  $\mathbf{I}$  é um operador nuclear de spin tal que  $\mathbf{I}_{\pm} = \mathbf{I}_x \pm i\mathbf{I}_y$ .

Obtem-se então como autovalores  $E_Q$  através de uma perturbação de primeira ordem de  $\mathbf{H}_Q$ :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)](1 + \eta^2/3)^{1/2}. \quad (2.29)$$

$m_I = I, I-1, \dots, -I$  é o número quântico de momento nuclear.

A interação quadrupolar elétrica causa o desdobramento dos níveis de energia nuclear de número de spin  $I > 1/2$ , levando a uma degenerescência  $(2I + 1)$ , levando a subestados  $|I, \pm M_I \rangle$ . No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , temos  $I = 3/2$  para o estado excitado e  $I = 1/2$  para o estado fundamental. O estado fundamental não sofre desdobramento, pois não há quadrupolo elétrico. Para o estado excitado  $I = 3/2$  observam-se dois novos estados  $|3/2, \pm 3/2 \rangle$  e  $|3/2, \pm 1/2 \rangle$  com diferentes energias, conforme pode ser observado na figura 2.13 [19, 20].

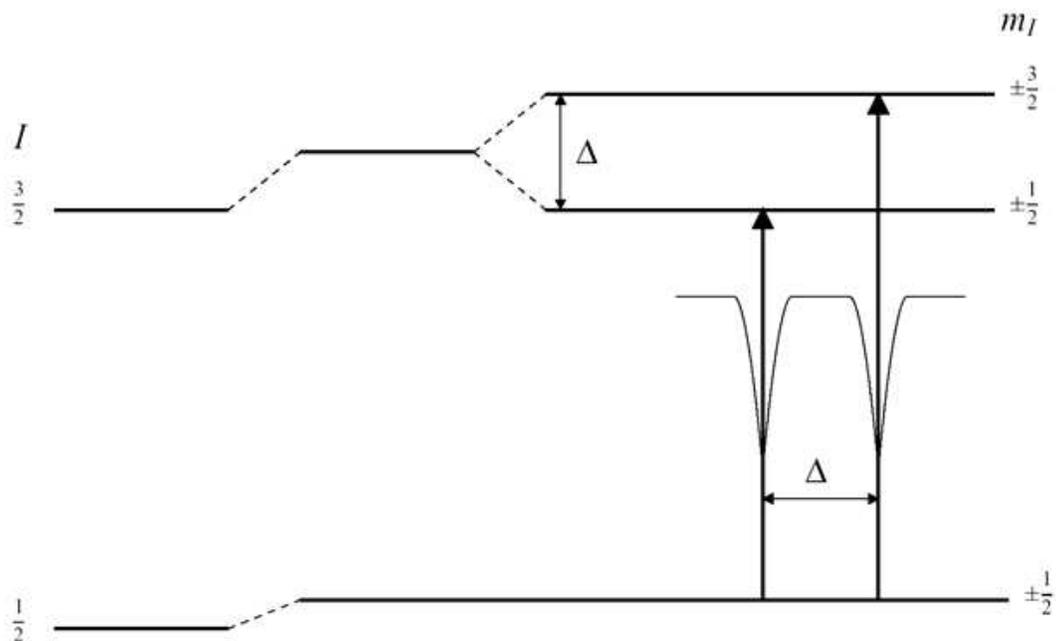


Figura 2.13: Desdobramento de níveis nucleares devido à interação quadrupolar [20].

### Interação Hiperfina Magnética Diagonal

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

$$E_m = -g_n \beta_n H m_I, \quad (2.30)$$

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 interação dipolar magnética ocorre em  $^{57}\text{Fe}$ . Temos então para os estados fundamental e excitado os seguintes desdobramentos:

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

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

Vale lembrar que para as transições em questão vale a seguinte regra de seleção:  $\Delta m = 0, \pm 1$ , de forma que transições permitidas estão mostradas na figura 2.14. Como se pode ver, temos apenas seis transições permitidas, o que nos leva a obter um espectro com no máximo seis linhas [20].

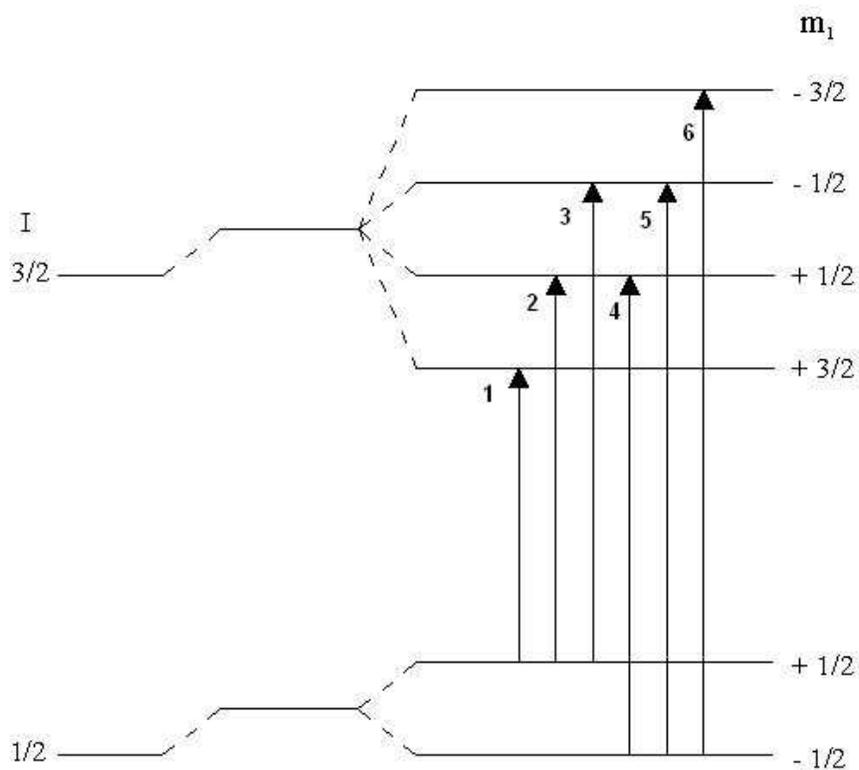


Figura 2.14: Desdobramento dipolar magnético do estado fundamental  $I=1/2$  e do estado excitado  $I=3/2$  de  $^{57}\text{Fe}$ , com as transições permitidas.

### Intensidades de Linhas

Observa-se que há uma correlação entre a magnetização da amostra e a intensidade das linhas do espectro Mössbauer. No caso de uma amostra ferromagnética, temos as seguinte proporção das intensidades de absorção ressonante para as linhas numeradas de 1 a 6 na figura 2.14:  $3 : x : 1 : 1 : x : 3$ , no qual  $x$  depende do ângulo  $\theta$  entre os raios  $\gamma$  incidente e o campo magnético hiperfino  $\mathbf{H}$ , conforme a equação 2.31:

$$x = \frac{4\text{sen}^2\theta}{1 + \text{cos}^2\theta}. \quad (2.31)$$

Consideremos que a radiação  $\gamma$  incida perpendicularmente à superfície da amostra. Se a magnetização da amostra estiver perpendicular ao plano, ou seja  $\theta=0$ , a intensidade das linhas 2 e 5 será nula. Se a magnetização estiver fora do plano ( $\theta = 90^\circ$ ) a relação entre as intensidade das linhas será 3:4:1:1:4:3. Casos nos quais observa-se  $x = 2$  em geral indicam uma direção randômica de magnetização [22].

### 2.3.2 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 2.15. Seus componentes mais importantes são os contadores de  $\gamma$  ou de elétrons, a fonte de raios  $\gamma$  que deve estar sobre um transdutor eletro-mecânico (*drive*) oscilante, e alguns instrumentos eletrônicos.

As medidas são feitas principalmente de duas maneiras: geometria de transmissão ou geometria de emissão. Na geometria de transmissão (mais comum) conta-se diretamente a radiação gamma que atravessa a amostra sem ser absorvida. Os fótons gamma são contados por um contador proporcional a gás, ou do estado sólido.

Na geometria de emissão (CEMS), contamos os elétrons de conversão que são emitidos quando o núcleo passa do estado excitado para o estado fundamental. Este é o método usado em ambiente de ultra-alto-vácuo (UHV) utilizando por exemplo um *channeltron*, que

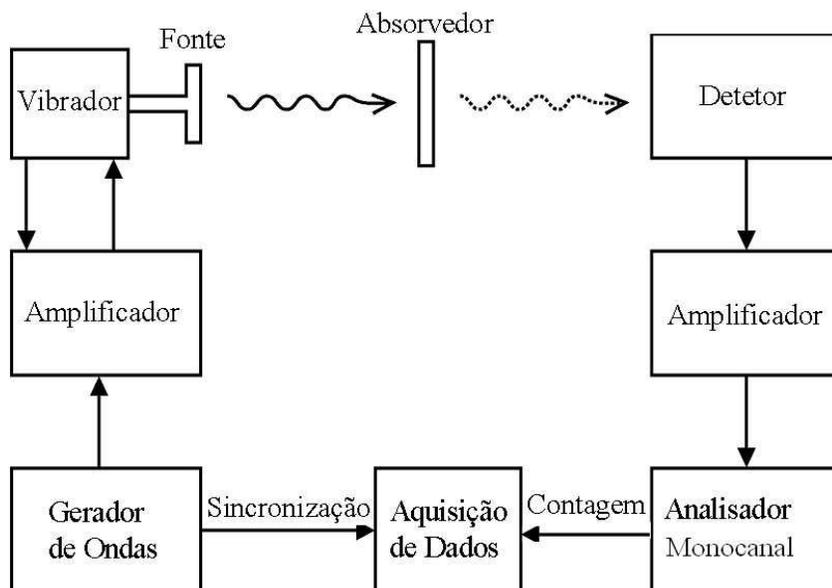


Figura 2.15: Esquema da montagem para espectroscopia Mössbauer.

conta os elétrons emitidos pela amostra. 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). Todas as medidas obtidas via espectroscopia Mössbauer nesse trabalho, foram realizadas *in-situ*, e na geometria CEMS. O aparato utilizado para medidas CEMS, acoplado ao sistema de UHV é mostrado na figura 2.16.

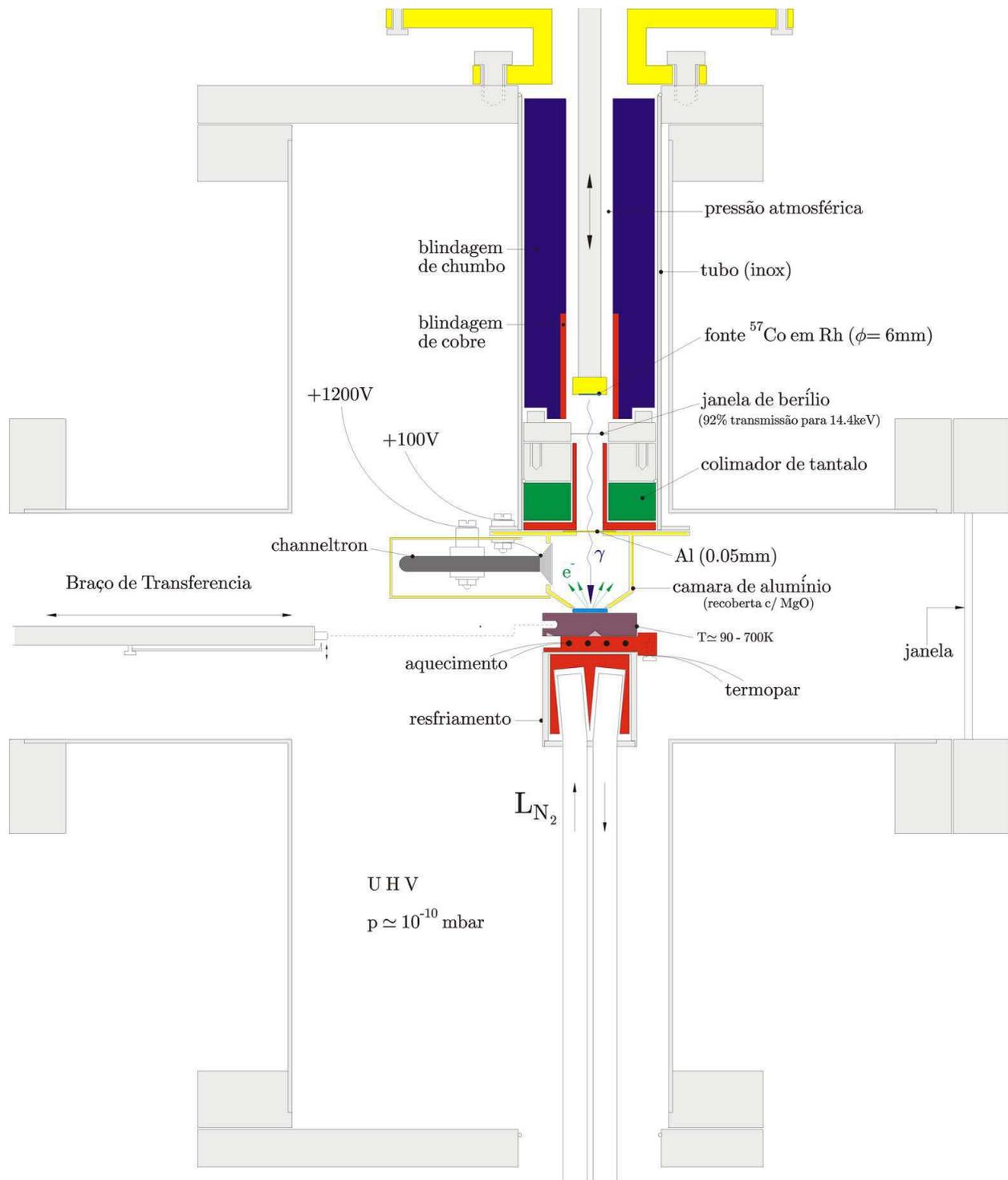


Figura 2.16: Esquema do espectrômetro Mössbauer de elétrons de Conversão (CEMS), acoplado à câmara UHV [23].

# Capítulo 3

## FeO(111)/Ag(111)

FeO (wustita) apresenta transições eletrônicas, variações estruturais e magnéticas não totalmente compreendidas até hoje. Além do mais, é uma fase não estequiométrica ( $Fe_{1-x}O$ ), com  $x$  variando de 0,04 a 0,12, o que complica enormemente o seu diagrama de fase [24]. Em outras palavras, amostras reais de FeO terão, independente do 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 [25]. A formação da fase FeO, segundo a literatura [2], é realizada via um fenômeno conhecido como *Ostwald ripening*, que é a transformação de cristais de tamanhos reduzidos em cristais maiores, que são termodinamicamente mais 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 [26].

À temperatura ambiente, sabemos que a estrutura do FeO é a mesma do NaCl (estrutura B1), como está mostrado na figura 3.1. FeO é paramagnético a temperatura ambiente e antiferromagnético à baixa temperatura, apresentando temperatura de Néel de 198 K [24, 25, 27]. Para o espectro Mössbauer do FeO à temperatura ambiente se espera um singlete, visto que a simetria cúbica (B1) não deveria gerar qualquer gradiente de campo elétrico nos núcleos de  $Fe^{2+}$ . Porém o que se observa à temperatura ambiente é que os espectros são dubletos. Existem várias controvérsias a este respeito e o fenômeno é atribuído às seguintes possíveis causas: (i) distorções nas posições do  $Fe^{2+}$ , (ii) presença de  $Fe^{3+}$  em posições do

octaedro e em posições do tetraedro, (iii) vacâncias de  $Fe^{2+}$  e defeitos na rede cristalina [24, 28, 29, 30].

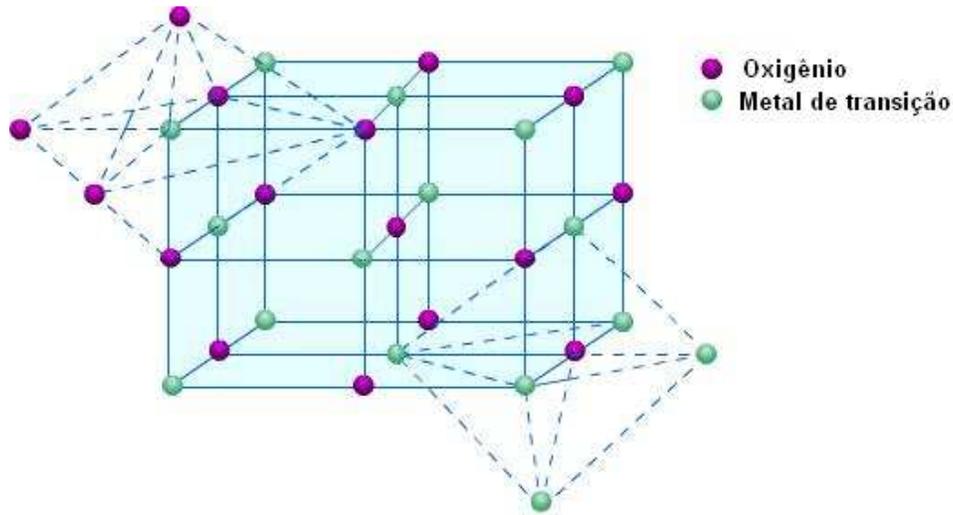


Figura 3.1: Estrutura cristalográfica de óxidos de metais de transição na estrutura NaCl (B1), entre os quais FeO.

Alguns estudos mostram que sobre substratos de Pt(111) e Ru(0001) a espessura máxima de FeO depositado está entre 2 e 4 monocamadas e que a partir dessa espessura, observa-se a formação de  $Fe_3O_4$  [31, 32, 33, 34, 35]. Dentre os óxidos de ferro, FeO é a fase menos estável e bastante difícil de ser preparada [36, 37, 38]. As duas formas mais comuns para se preparar filmes ultra-finos de óxidos de ferro na direção (111) são apresentadas em um trabalho realizado por Waddill *et al* [38]: (i) oxidação a 150 °C de filmes de *Fe* crescidos sobre Ag(111). (ii) crescimento de cada sub-camada de *Fe* seguida de sua oxidação, repetindo sucessivamente até se atingir a espessura desejada. Segundo o diagrama de fase de óxidos de ferro (para *bulk*) mostrado na figura 3.2, a obtenção da fase FeO está restrita a uma pequena área do diagrama (temperatura  $\times$  pressão parcial de  $O_2$ ), e apenas para temperaturas acima de 550°C [39].

Em alguns estudos de filmes finos de óxidos, a estrutura das últimas camadas não coincide com a estrutura de *bulk* esperada. Um exemplo é o óxido CoO, que em *bulk* tem a estrutura NaCl, mas que na forma de filme fino apresenta importantes variações [40]. Liu *et al* estudaram monocristais de CoO via Difração de Raios-X em Pó (XRD), Espectroscopia

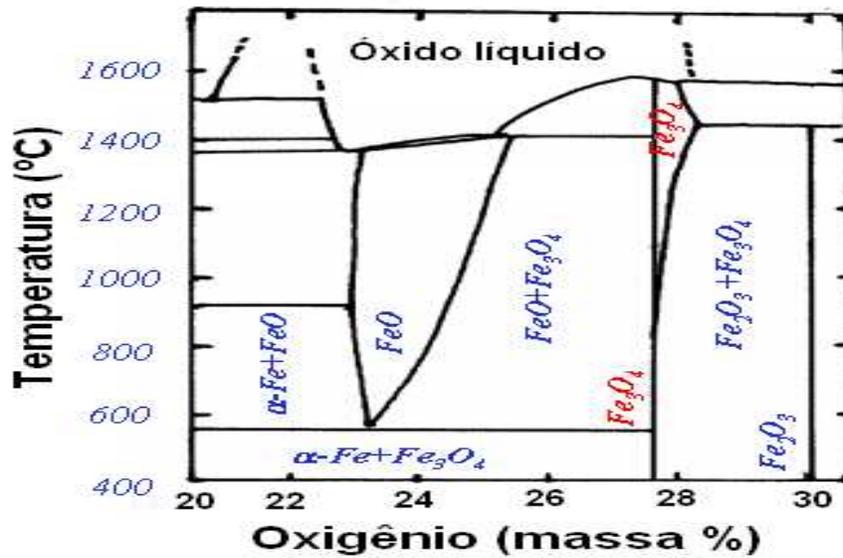


Figura 3.2: Diagrama de fase para o sistema ferro-oxigênio [39].

de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (XAFS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), nos quais foi observada a coexistência de duas estruturas, NaCl e wurtzita [40]. Em outro trabalho Giovanardi *et al* [41] estudaram via LEED e STM, as condições de preparação dos mesmos filmes sobre Ir(100), porém não realizaram cálculos estruturais. Posteriormente, no mesmo grupo foi realizado outro estudo por Meyer *et al* [42], no qual observou-se uma fase NaCl com terminação wurtzita em filmes de até 50 monocamadas preparados por evaporação de Co em ambiente de  $O_2$ . Para análise de estrutura foi utilizado um filme de seis monocamadas e foi encontrado um fator de confiabilidade de  $R_p = 0.114$ , para uma estrutura terminada em oxigênio conforme a figura 3.3-b. Sobre a estrutura da wurtzita, Erich *et al* realizaram interessante trabalho, no qual estudaram  $ZnS$  e  $ZnO$  que possuem esse empilhamento [43].

A possibilidade de se observar alteração estrutural em um óxido que apresente estrutura do tipo NaCl é maior quando este é preparado na direção (111) devido ao caráter polar da terminação da estrutura [44]. Por outro lado quando crescidos na direção (100), todos eles apresentam a estrutura esperada (tipo NaCl). Como exemplos podem ser citados  $CoO/Ag(100)$  [45],  $MnO/Ag(100)$  [46, 47] e  $MnO/Pd(100)$  [48]. Dentre estes óxidos, talvez o mais interessante seja o  $MgO$ , pois este apresenta várias estruturas possíveis dependendo das

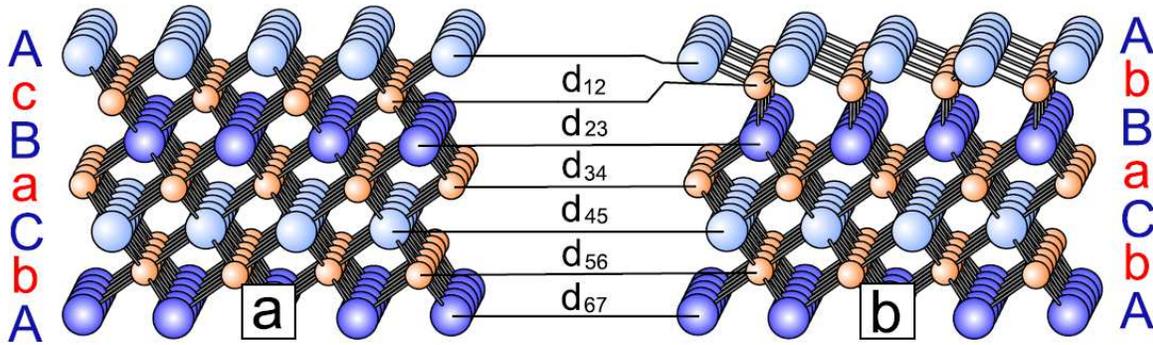


Figura 3.3: a) Estrutura NaCl b) Estrutura NaCl com terminação tipo wurtzita [42]. As esferas azuis representam os átomos de oxigênio e as esferas laranja representam os átomos de Co. Em b pode ser observado que o plano de Co se deslocou para direita, ficando exatamente sobre o plano de O.

condições de preparação. As estruturas mais comuns são: NaCl(B1), cloreto de cério (B2), *zinc blend* (B3), wurtzita (B4) e tipo grafite (Bk). A figura 3.4 mostra como a energia de cada uma dessas estruturas varia de acordo com o volume da célula unitária do óxido [49].

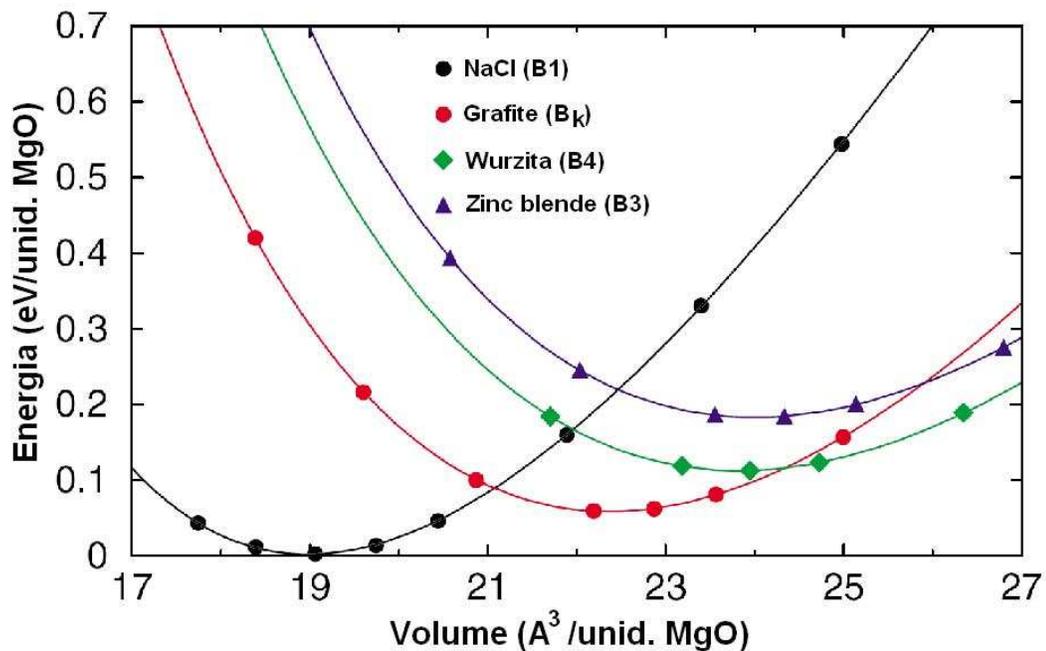


Figura 3.4: Diagrama de fase do  $MgO$ , mostrando as várias possibilidades de estrutura: B1, B<sub>k</sub>, B3 e B4 [49].

É conhecido que o manto da terra é formado por óxidos de ferro, dentre os quais, está o  $FeO$ , e isso motivou uma grande quantidade de estudos de sua estrutura em condições de altas pressões e altas temperaturas. Yingwei *et al* [50] mostraram em um estudo em alta pressão e a alta temperatura que a wüstita neste caso, pode ter quatro tipos distintos de estruturas, que são: NaCl (B1), romboédrica, NiAs (B8) na qual os átomos de Fe ocupam os sítios do Ni e NiAs (anti-B8) na qual os átomos de Fe ocupam os sítios equivalentes ao As no NiAs (veja figura 3.5). Murakami *et al* [51] estudaram via difração de raios X (utilizando luz Síncrotron) as várias estruturas formadas por  $FeO$  e suas transições, mostrando em que faixas de pressão e temperaturas pode-se observar a coexistência das duas. Dependendo da pressão e da temperatura, pode-se ter tanto a fase B1 quanto a fase B8 ou uma fase romboédrica e também combinações das três.

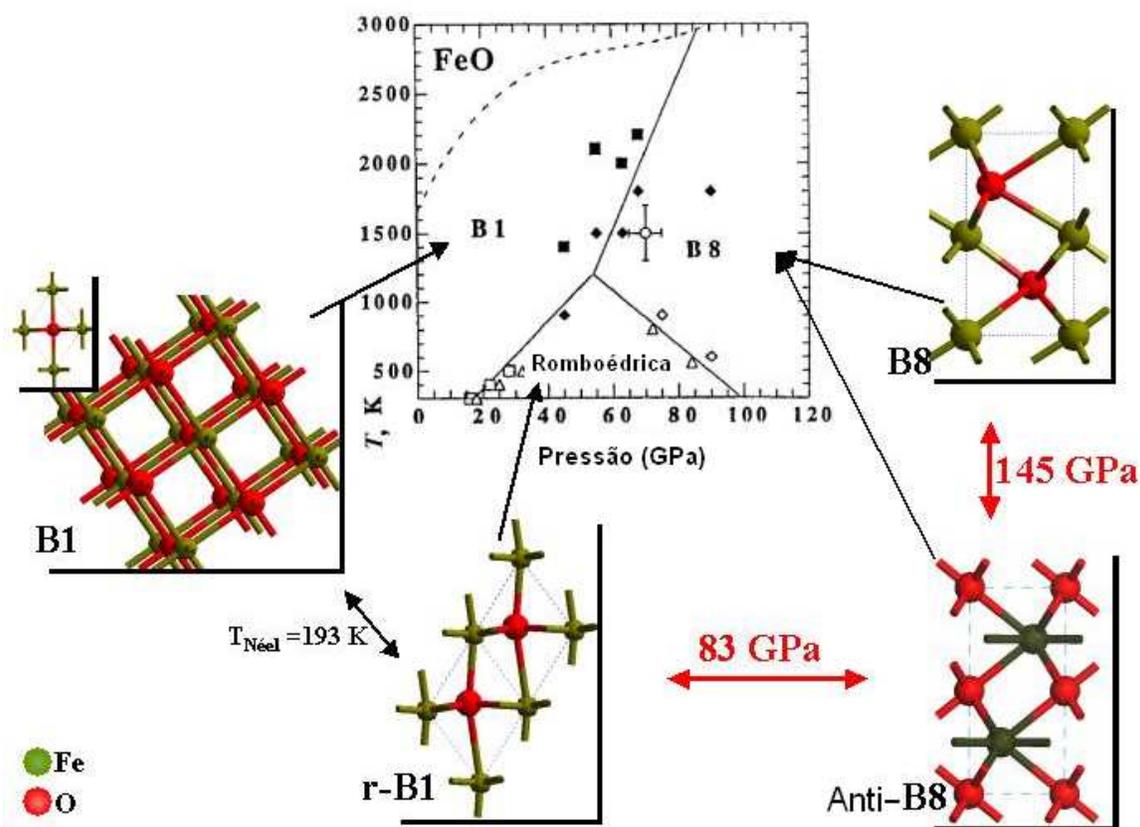


Figura 3.5: Diagrama de fase Temperatura  $\times$  Pressão para  $FeO$  determinado experimentalmente por Fei *et al.* [50]. Observa-se a formação de quatro fases estruturais: B1, B8, anti-B8 e romboédrica.

Recentemente Zhang *et al* [52] mostraram via cálculos *ab initio* que a estrutura mais estável para os óxidos MnO e FeO sob altas pressões é a do tipo B1 alongada em  $c$ , caracterizando uma distorção romboédrica. Mazin *et al* [53] mostraram que o melhor ajuste dos dados de difração de raios-X (XRD) para FeO em altas pressões (da ordem de 100 GPa) é para um estrutura mista de fases B8 e anti-B8 como mostrado na figura 3.6.

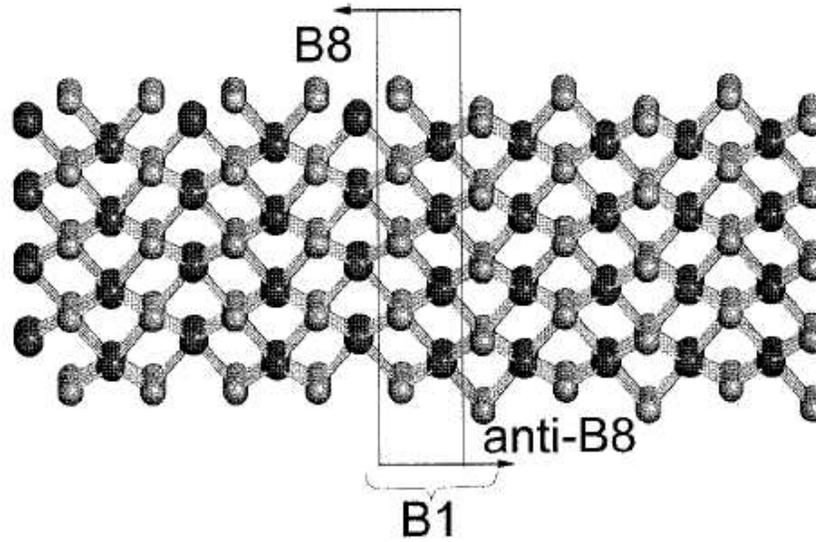


Figura 3.6: Imagem do empilhamento na vizinhança das regiões B8 e anti-B8. A distorção (em detalhe) forma uma estrutura B1 [53].

Os primeiros estudos de filmes ultra-finos de óxidos de ferro no laboratório de Física de Superfícies do Departamento de Física da UFMG foram realizados em 2006 [54]. Inicialmente foram produzidas amostras de  $FeO(100)$  sobre  $Ag(100)$  em diversas espessuras. Uma destas amostras foi utilizada para estudo estrutural via LEED realizado por Lopes *et al* [55]. Foi obtida uma estrutura de superfície do tipo *bulk-terminated* para um filme de 22 monocamadas de FeO, correspondendo à estrutura esperada do tipo NaCl. O fator de confiabilidade obtido foi  $R_P = 0.25$  [55].

A primeira tentativa de se determinar a estrutura do  $FeO(111)/Ag(111)$  foi realizada por Cruz *et al* [56]. Em seu trabalho, foram produzidas as amostras e realizados cálculos estruturais via LEED para um filme de  $FeO(111)$  de aproximadamente 6 monocamadas, encontrando para este um modelo NaCl, terminado em Fe e com um fator de confiabilidade

$R_p=0,27$ . Porém estes resultados não estavam em concordância com as medidas experimentais de XPS, pois estas indicavam que o filme era terminado em O. Na próxima seção são apresentados os resultados da análise LEED de uma amostra preparada por Cruz *et al* [56], porém neste caso foi realizada uma nova coleta de curvas experimentais ( $I \times V$ ), e realizada uma nova busca por um modelo teórico para FeO/Ag(111), porém, nesse caso foi considerada apenas a terminação em oxigênio.

### 3.1 Preparação dos Filmes de Óxidos

O cristal utilizado neste trabalho, Ag(111), foi adquirido da firma Monocrystals com 10 mm de diâmetro, polido com pasta de diamante de  $1\mu m$ . A superfície Ag(111) foi preparada através de vários ciclos de *sputtering* a uma energia de 1.5 keV por aproximadamente 1 hora cada, e *annealing* a aproximadamente  $450^\circ C$ . Os filmes foram preparados através de ciclos alternados de deposição e oxidação. Seguindo algumas receitas obtidas na literatura [38, 57] e realizando alguns experimentos prévios, o método de preparação da bicamada Fe-O foi otimizado. A deposição de ferro foi realizada por 500 segundos com um fluxo  $6.8 \times 10^{10}$  átomos/ $cm^2.s$  (o tempo de preparação de cada camada de Fe foi determinado a partir das oscilações RHEED obtidas no crescimento de *nat*-Fe/Cu(100)).  $^{57}Fe$  e *nat*-Fe foram evaporados a partir de cadinhos de  $Al_2O_3$ . Após a preparação de cada camada de ferro, o filme foi oxidado a uma pressão parcial de  $O_2$  de  $1.0 \times 10^{-7} mbar$  por 480 segundos. Esse procedimento foi repetido até ser atingida a espessura desejada. Alguns trabalhos anteriores [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66] também utilizaram essa mesma faixa de pressão para a preparação de filmes finos de óxidos. Não foi encontrado na literatura, um caso sequer de produção de filme fino de óxido, que após a evaporação estivesse cristalograficamente bem ordenado. Usualmente é realizado pelo menos um procedimento de aquecimento (*annealing*) logo após a evaporação.

A espessura do filme foi limitada a quatro bi-camadas (Fe-O), apesar de a partir de duas camadas, torna-se bastante difícil sua preparação [31, 32] e também inicia-se a formação de  $Fe_3O_4$  [67, 68]. Após a preparação, a amostra foi submetida a um *annealing*, durante cinco

minutos a uma temperatura de  $450 \pm 50^\circ\text{C}$ . A figura 3.7-a mostra o espectro de fotoemissão (survey) da amostra logo após a preparação do filme e após *annealing* e a figura 3.7-b as linhas  $\text{Fe}2p_1$  e  $\text{Fe}2p_3$ .

Comparando os espectros antes e após *annealing* observa-se que as quantidades de ferro e oxigênio praticamente não se alteraram. Através da figura 3.7-b, observamos que após o *annealing* são claramente formados alguns picos satélites (*shake-up*) do  $\text{Fe}^{2+}$ , o que sugere que o filme estudado é formado principalmente por  $\text{FeO}$ . Para o caso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  teríamos satélites associados ao  $\text{Fe}^{2+}$  e ao  $\text{Fe}^{3+}$ , e se tivéssemos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  teríamos apenas o satélite associado ao  $\text{Fe}^{3+}$ . Cada um destes satélites é localizado em energias bem conhecidas, a saber:  $E(\text{Fe}_{sat}^{2+}) = 714.9\text{eV}$  e  $E(\text{Fe}_{sat}^{3+}) = 719.2\text{eV}$ . A figura 3.8 mostra o padrão de difração do filme  $\text{FeO}/\text{Ag}(111)$  para uma energia de 120 eV.

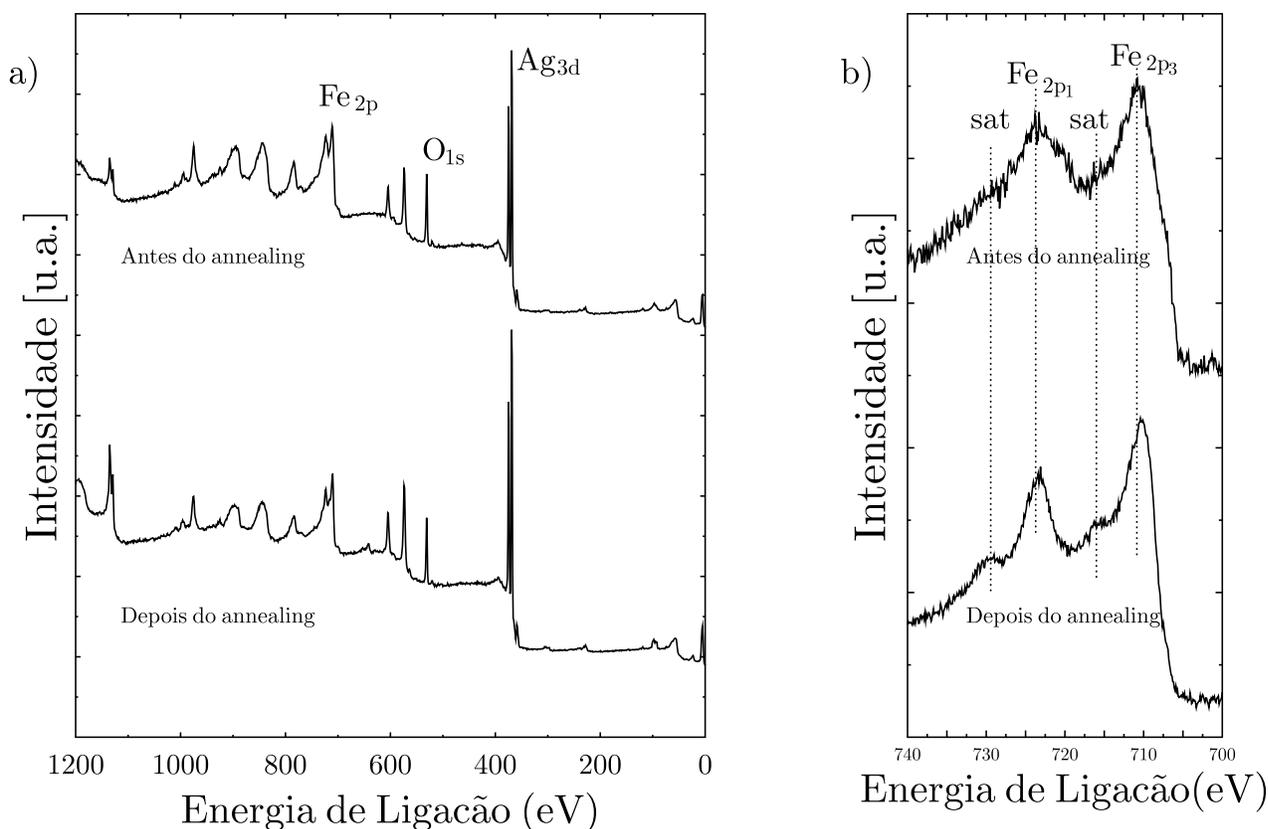


Figura 3.7: a) Espectro de fotoemissão após a preparação do filme e após *annealing*; b) Espectro de fotoemissão da linha  $\text{Fe}2p$ .

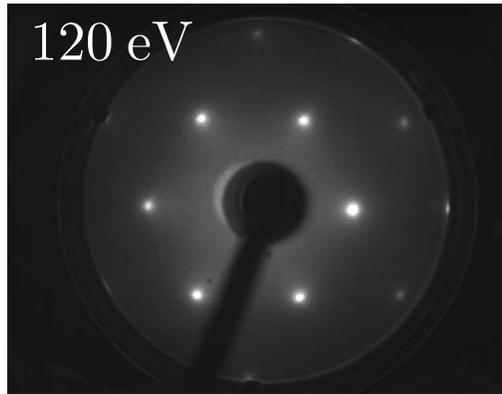


Figura 3.8: Padrão LEED obtido para o filme de  $FeO$  a 120 eV.

## 3.2 Modelo teórico de $FeO(111)$

A determinação estrutural do  $FeO/Ag(111)$  foi realizada utilizando o programa SATLEED [15]. Sabendo-se que a estrutura formada para o  $FeO$  em condições de pressão ambiente é do tipo NaCl, e que o filme cresceu de forma incomensurável, porém de forma ordenada sobre  $Ag(111)$ , iniciou-se a busca do modelo. Nas primeiras tentativas de se obter um modelo teórico para este óxido, foram alternados planos de Fe e O em um empilhamento tipo AbCaBc (as letras maiúsculas representam os átomos de oxigênio e as minúsculas representam os átomos de ferro) como na figura 3.9. Não foi encontrado nenhum valor razoável para o fator de confiabilidade, o melhor deles foi de  $R_p = 0.38$ .

Como a estrutura NaCl não ajustava bem, foi tentada também o modelo wurtzita, apresentado por Meyer *et al* [42] para  $CoO(111)/Ir(100)$ . Este também não apresentou concordância teórico-experimental. A partir desses resultados, passamos a tentar estruturas parecidas, mas que apresentavam algumas falhas no empilhamento nas primeiras seis camadas do filme de óxido. Neste caso, as falhas de empilhamento testadas estão mostradas na tabela 3.1.

Todas estas estruturas foram testadas variando-se o parâmetro de rede inicialmente entre 4.00 Å e 4.50 Å com passos de 0.1Å. Foram testados trinta e seis modelos, em uma busca de

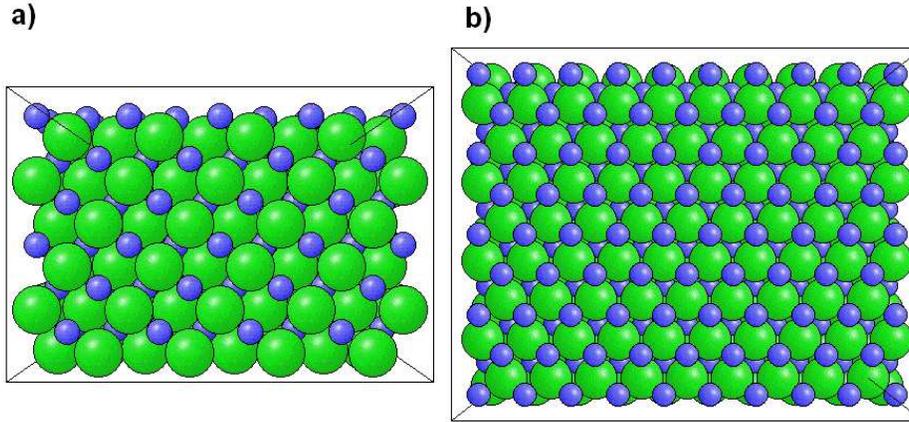


Figura 3.9: a) Vista lateral da estrutura NaCl b) Vista da superfície da estrutura NaCl. As esferas verdes (esfera grande) representam o ferro e as esferas azuis (esfera pequena) representam o oxigênio.

AbCaBcAbCaBc	BaCaBcAbCaBc	AcBaBcAbCaBc	BcAaBcAbCaBc
CaBaBcAbCaBc	CbAaBcAbCaBc	AbCbAcAbCaBc	BaCbAcAbCaBc
AcBbAcAbCaBc	BcAbAcAbCaBc	CaBbAcAbCaBc	CbAbAcAbCaBc
AbCaCbAbCaBc	BaCaCbAbCaBc	AcBaCbAbCaBc	BcAaCbAbCaBc
CaBaCbAbCaBc	CbAaCbAbCaBc	AbCbCaAbCaBc	BaCbCaAbCaBc
AcBbCaAbCaBc	BcAbCaAbCaBc	CaBbCaAbCaBc	CbAbCaAbCaBc
AbCcAbAbCaBc	BaCcAbAbCaBc	AcBcAbAbCaBc	BcAcAbAbCaBc
CaBcAbAbCaBc	CbAcAbAbCaBc	AbCcBaAbCaBc	BaCcBaAbCaBc
AcBcBaAbCaBc	BcAcBaAbCaBc	CaBcBaAbCaBc	CbAcBaAbCaBc

Tabela 3.1: Empilhamentos testados na determinação da estrutura do filme fino de FeO/Ag(111).

cinquenta parâmetros de rede, ou seja, em um total de mil e oitocentos possibilidades. Após algumas análises, concluímos que o valor ideal para o parâmetro de rede estaria entre 4.25 Å e 4.40 Å, intervalo sobre o qual passamos a procurar, diminuindo para 540 o número de modelos a serem testados. Posteriormente, seguindo algumas idéias sobre distorções romboédricas, passamos a realizar esta busca, alongando ou contraindo o filme na direção perpendicular ao plano  $z$ , multiplicando a escala vertical por um fator entre 0.95 (contração de 5%) e 1.09 (alongamento de 9%). Segundo Mazin *et al* [53], este valor seria próximo a 1.06 para distorções típicas da estrutura B8 e anti-B8. Neste ponto, todos os modelos apresentados acima, foram testados com todas as distorções acima citadas. Outro caso testado, foi o

proposto por Kim *et al* [58], no qual ele mostra a possibilidade de uma grande contração entre as duas primeiras camadas. Neste caso, o valor passaria de aproximadamente 1.24 Å para 0.68 Å. Novamente, todos os modelos mostrados acima foram testados.

Após testados todos estes modelos citados acima, chegamos a um que apresentou boa concordância teórico-experimental. Este modelo é uma mistura entre as fases B1 e B8, com parâmetro de rede de 4.33 Å, que é bem próximo dos valores conhecidos para FeO (4.28 Å) [55]. Foram encontradas temperaturas de Debye de 370 K e 330 K para superfície e *bulk*, respectivamente. Na direção perpendicular à superfície, as distâncias inter-planares foram multiplicadas por um fator de 1.04, gerando uma distorção tetragonal. O melhor modelo estrutural encontrado é mostrado na figura 3.10. As curvas LEED teóricas e experimentais estão mostradas na figura 3.11 para este modelo com fator de confiabilidade  $R_P = 0.26 \pm 0.04$ , o melhor entre todos os modelos testados. Este resultado é inesperado, porém Mazin *et al.* [53] previram por cálculos teóricos usando GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado), que a estrutura da fase FeO em condições ambientes de pressão e temperatura pode ser do tipo anti-B8 (anti-ferromagnética), conforme pode ser observado na figura 3.12. No artigo [53] é enfatizado que "a previsão de uma fase anti-B8 ao invés da B1 é problemática e parece contradizer os resultados experimentais". Porém os autores alertam que o cálculo foi realizado para FeO estequiométrico e sugerem que talvez FeO na estrutura B1 seja estabilizado à pressão ambiente pelo caráter não estequiométrico ( $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ ) das amostras bulk.

Foram mostrados acima os resultados da análise de fotoemissão e LEED de FeO/Ag(111). A análise XPS indica a formação da fase wustita, pois os espectros apresentam picos satélites *shake-up* característicos dessa fase. A análise LEED indica que a estrutura encontrada apresenta uma terminação com mistura entre as fases B1 e anti-B8 e com importantes relaxações nas primeiras camadas ( $\Delta_{12} = -14\%$ ,  $\Delta_{23} = +27\%$ ,  $\Delta_{34} = -25\%$ ,  $\Delta_{45} = -17\%$ ,  $\Delta_{56} = +11\%$ , onde  $\Delta$  representa a variação nas distâncias inter-planares em comparação com o valor de *bulk*). Um fator de confiabilidade de  $R_P = 0.26 \pm 0.04$  foi encontrado para esta estrutura. Superfícies polares de uma forma geral apresentam grandes relaxações para minimizar a energia de superfície. Para o sistema MgO(111)-(1×1) por exemplo, as relaxações

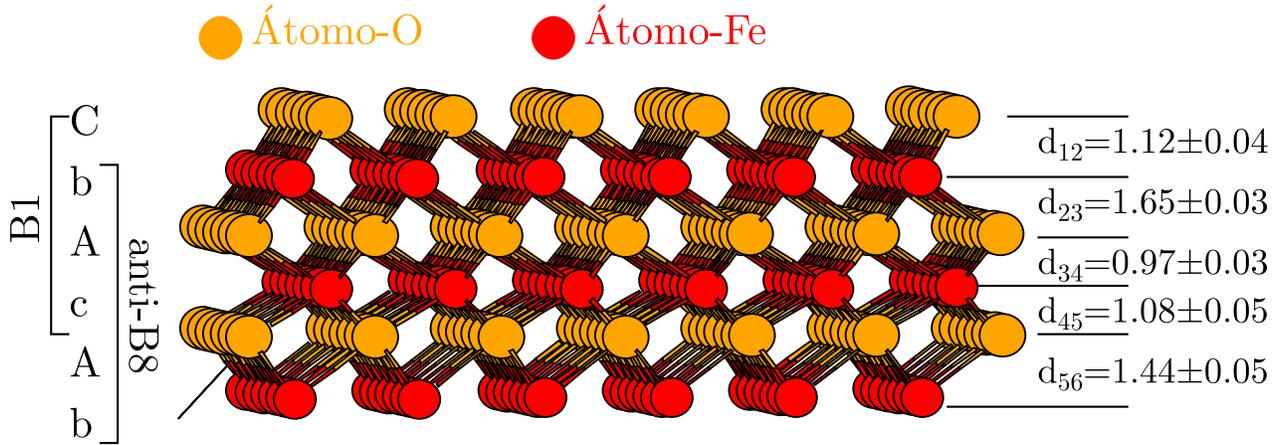


Figura 3.10: Modelo encontrado para formação de  $FeO(111)$  sobre  $Ag(111)$ , com distâncias em *Angstrom*. As esferas amarelas representam os átomos de oxigênio e as esferas vermelhas representam os átomos de Fe.

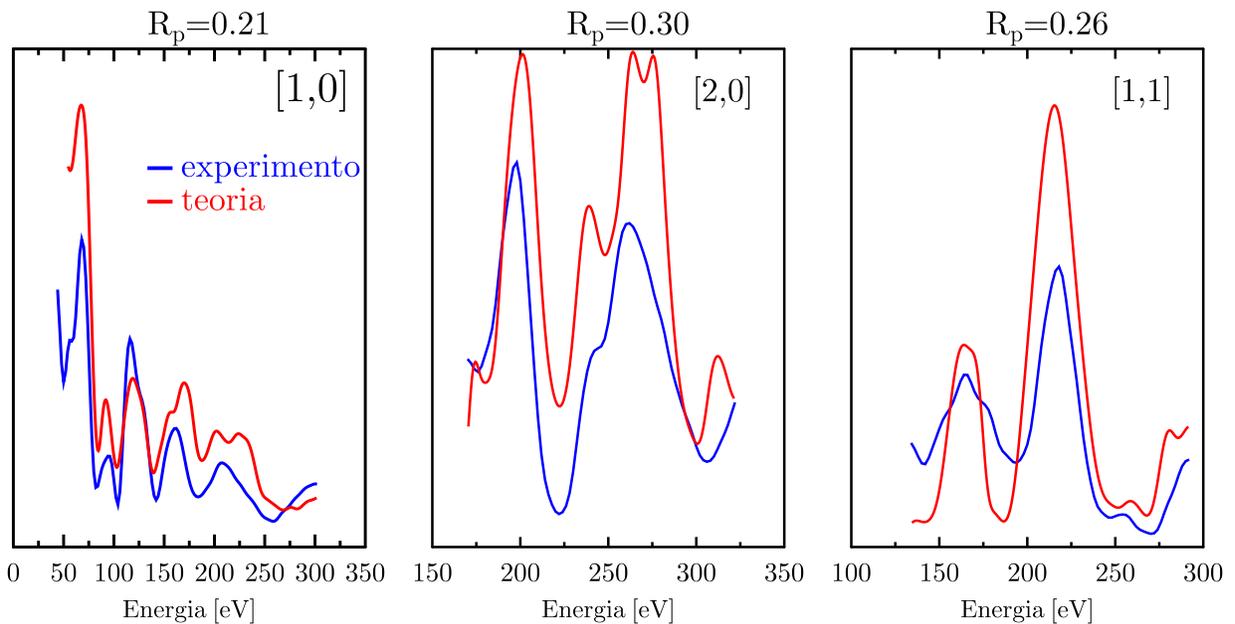


Figura 3.11: Curvas  $I \times V$  experimentais e teóricas para  $FeO/Ag(111)$  para os feixes [1,0], [2,0] e [1,1], com correspondentes fatores de confiabilidade ( $\bar{R}_P = 0.26$ ).

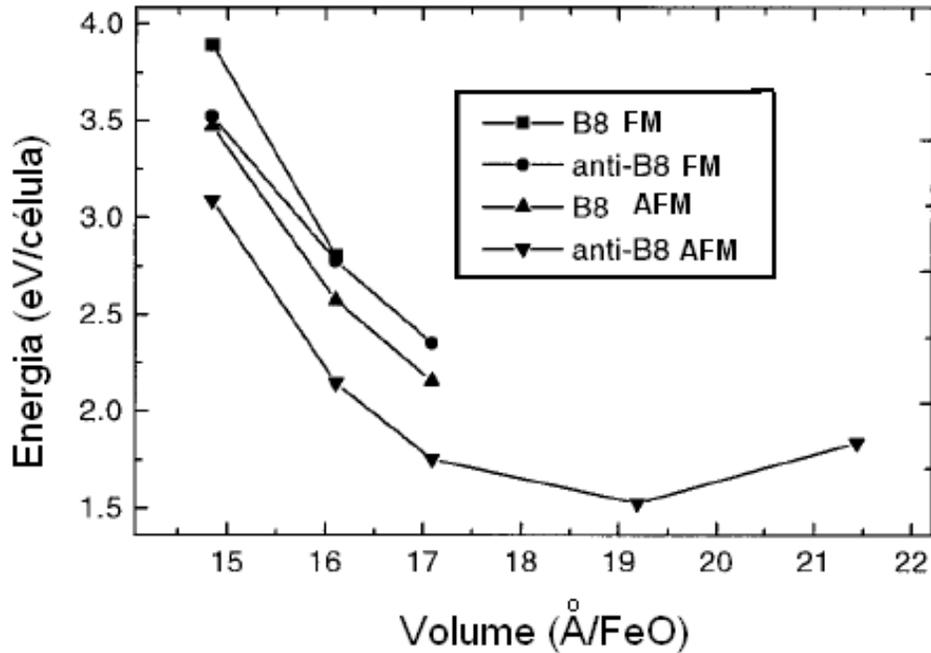


Figura 3.12: Energia total por célula (4 átomos) para as estruturas B8, anti-B8 em função do volume para FeO (considerando fases ferromagnéticas FM e fases anti-ferromagnéticas AFM). Cálculo usando a *Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)* [53].

encontradas via LEED por Poon *et al* [69] foram  $\Delta_{12} = -16\%$ ,  $\Delta_{23} = +2\%$ ,  $\Delta_{34} = -1\%$ , enquanto que para o sistema  $\text{CoO}(111)/\text{Ir}(100)$  foram de  $\Delta_{12} = -53\%$ ,  $\Delta_{23} = +53\%$ ,  $\Delta_{34} = -33\%$  segundo Meyer *et al* [42]. Observa-se também que a tendência de expansão ou contração também é a mesma nos três casos, ou seja, contração entre os dois primeiros planos, expansão entre o segundo e terceiro planos e contração entre o terceiro e quarto plano.

# Capítulo 4

## $Fe_3O_4/Pd(111)$

Dentre as três fases de óxidos de ferro conhecidas ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ ) aquela que foi mais extensamente estudada ao longo das últimas décadas foi sem dúvida a fase  $Fe_3O_4$ , conhecida por magnetita. O grande interesse nesse material é devido ao grande número de aplicações industriais e tecnológicas. Este óxido possui elevada temperatura de Curie (858 K) [3], e é capaz de conduzir elétrons com polarização de spin. Essa última característica torna este material um forte candidato para aplicações em gravação magnética, assim como em sistemas de válvula de spin [70]. Isso é interessante porque poucos materiais apresentam essa combinação de propriedades, entre estes materiais estão a perovskita de manganês, a magnetita,  $CrO_2$  e vários compostos Heusler tais como  $PbMnSb$  [71]. Outras tantas propriedades magnéticas da magnetita que também podem ser aplicadas em dispositivos tem sido identificadas nas últimas décadas. Entre estas está a magnetoresistência (diminuição da resistência elétrica, mediante aplicação de um campo magnético) [70, 72, 73]. Sabe-se que a magnetita principalmente na forma de filmes ultra-finos e também nanopartículas pode apresentar comportamento superparamagnético [3, 70, 71].

Outra característica apresentada pela magnetita é conhecida como transição de Verwey, transição metal-isolante que ocorre entre 120-125 K. Nesta transição observa-se um grande aumento da resistividade (duas ordens de grandeza), devido a uma mudança eletrônica e estrutural, tornando a estrutura cristalina romboédrica distorcida em  $c$  [74]. Essa transição também pode ser relacionada a uma transição ordem-desordem, ou seja, íons de ferro do sítio

octaédrico, passando de um estado bem ordenado para um estado desordenado [75].

Todas essas propriedades têm sido estudadas em filmes finos, pois na maioria das vezes estes apresentam propriedades distintas daquelas observadas para o volume. Em geral estes filmes finos são preparados via MBE e vários materiais já foram usados como substratos para tal. Entre estes substratos pode-se citar:  $MgO(100)$  [76, 77],  $MgO(110)$  [77],  $\alpha-Al_2O_3(0001)$  [78],  $MgAl_2O_4$  [79],  $Pt(111)$  [80],  $GaAs(100)$  [81],  $BaTiO_3$  [82] e  $Ru(0001)$  [83]. No presente trabalho alterações estruturais e magnéticas em filmes de  $Fe_3O_4$  preparados sobre  $Pd(111)$  são investigadas.

A preparação de  $Fe_3O_4$  pode ser realizada através da evaporação de Fe em atmosfera de oxigênio, ou através evaporação de uma camada de Fe com posterior oxidação de maneira alternada até ser atingida a espessura desejada [38]. É conhecido que a estrutura cristalina da magnetita é do tipo cúbica espinélio invertida, com uma sub rede cúbica de face centrada fcc de oxigênio e com os átomos de ferro ocupando dois sítios distintos. Há um sítio tetraédrico A, e um sítio octaédrico B, conforme mostrado na figura 4.1. Dois terços dos cátions de ferro são do tipo  $Fe^{3+}$  e um terço  $Fe^{2+}$ , formando a seguinte configuração:  $[Fe^{3+}]_A[Fe^{2+} + Fe^{3+}]_BO_4$  [36, 74, 84]. Enquanto na estrutura espinélio invertida tem-se  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos e  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  em sítios octaédricos, em um espinélio normal tem-se  $Fe^{2+}$  em sítios tetraédricos e apenas  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos [85], ou seja  $[Fe^{2+}]_A[Fe^{3+}, Fe^{3+}]_B$ .

A estrutura cristalina do  $Fe_3O_4$  na forma *bulk* é bem conhecida, porém segundo trabalhos teóricos há várias possíveis terminações que podem ainda depender do substrato ou condições de preparação. Cheng [86] mostrou via cálculos *Ab initio* que na direção (100) os modelos terminados em sítio B e terminados em sítio B com vacâncias são mais estáveis em ambientes ricos em oxigênio. Outros autores usando DFT [84, 87] concluem que apenas os dois modelos com vacâncias seriam mais prováveis [87]. Há várias possibilidades de reconstrução para a superfície do  $Fe_3O_4(100)$  e a principal é a reconstrução  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  que foi proposta por Kim *et al* [88]. Esta reconstrução é indicada tanto por LEED quanto por STM e uma explicação para seu surgimento é a presença na superfície, apenas de átomos de ferro dos sítios tetraédricos, porém removendo aqueles das direções [110] e [1-10] segundo Kim *et al* [88].

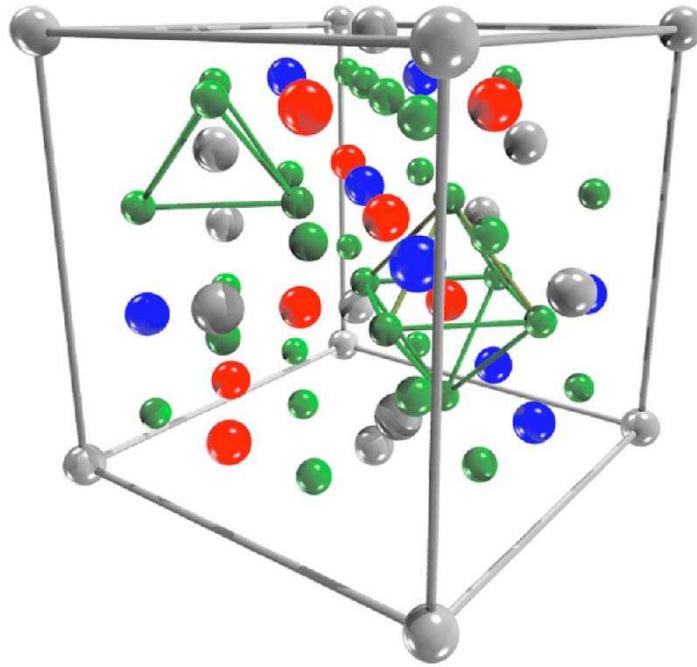


Figura 4.1: Célula Unitária da Magnetita. Esferas cinzas representam os íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos (sítio A), as azuis os íons de  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos (sítio B), as vermelhas os íons de  $Fe^{2+}$  no sítio octaédrico (sítio B), e as verdes os íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos e octaédricos são mostrados explicitamente [89].

Após este trabalho vários estudos realizados a partir de várias técnicas (STM, LEED, XPD) mostraram a presença da reconstrução  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  na superfície do  $Fe_3O_4$  (100) [22, 90, 91, 92]. A estrutura cristalográfica do óxido  $Fe_3O_4$  (100) foi determinada por Pentcheva *et al* [87, 93] via DFT e LEED. A reconstrução encontrada também é do tipo  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  [93]. Comprovou-se nesse trabalho que a magnetita *bulk* é ferrimagnética com distintos momentos magnéticos para o ferro octaédrico e tetraédrico.

Um dos primeiros trabalhos de filmes de  $Fe_3O_4(111)$  foi realizado por Barbieri *et al* [36]. Esse trabalho foi continuado por outro grupo de pesquisa (Max-Planck-Gesellschaft, Berlim, Alemanha) que também possui muitas publicações a respeito de outros óxidos de Fe [37, 68, 94]. Sabe-se que para se produzir filmes finos de  $Fe_3O_4(111)$ , dependendo da pressão parcial de oxigênio, teremos inicialmente a formação da fase FeO, mas é também conhecido que filmes finos de FeO(111) são estáveis apenas para uma espessura máxima de poucas camadas atômicas, variando de substrato para substrato [83, 95, 96].

A direção (111) do óxido  $Fe_3O_4$  não foi ainda tão extensamente estudada quanto a

(100), principalmente por ser menos estável [44] e de difícil preparação. Uma das primeiras tentativas de se determinar sua estrutura foi realizada em Berkeley por Barbieri *et al* [36]. Neste trabalho foi determinada a estrutura, porém o melhor fator de confiabilidade encontrado foi de  $R_p = 0.46$ . Este trabalho foi continuado alguns anos depois na Alemanha por um de seus participantes: W. Weiss. Este grupo alemão produziu filmes finos de  $Fe_3O_4$  sobre Pt(111), com espessura de pelo menos 100 Å. O experimento LEED foi realizado a 120 K e foi encontrado fator de confiabilidade  $R_p = 0.20$  para o modelo proposto: uma superfície formada de 1/4 de átomos de ferro tetraédricos localizados acima dos oxigênios [97]. Na sequência desse experimento, Shaikhutdinov *et al* [98] determinaram que a estabilização desta estrutura polar é possível devido às relaxações e contrações dos primeiros planos.

Outra análise estrutural realizada para  $Fe_3O_4(111)$  foi realizada por Waddill *et al* [38] via difração de fotoelétrons (XPD). Neste trabalho foram estudadas amostras produzidas em UHV, sobre Ag(111). Neste trabalho, foram testadas várias terminações para a superfície e a partir do fator de confiabilidade de cada um, concluiu-se que a terminação mais favorável seria a  $Fe_{oct} - Fe_{tet} - O - Fe_{oct}$ , para a qual obteve-se o fator de confiabilidade  $R_p = 0.50$ . Entretanto a diferença no parâmetro  $R_p$  para as várias terminações é muito pequena [38].

Apesar de certo número de investigações já ter sido realizada em filmes finos de magnetita e também em magnetita *bulk*, ainda são necessários estudos para melhor entender suas propriedades físicas, cristalográficas e magnéticas, especialmente quando estes tem ótima qualidade estrutural sob forma de filme ultra-fino. O interesse pelo estudo da direção (111) deste óxido principalmente se justifica pela carência de estudos em filmes ultra-finos, ou seja, quando estes são formados por algumas poucas camadas atômicas e além disso, até onde sabemos, não há relatos na literatura de  $Fe_3O_4$  sobre o substrato Pd(111).

## 4.1 Preparação dos Filmes

Neste capítulo são apresentados os resultados do crescimento de  $Fe_3O_4$  sobre Pd(111) que se mostraram os de maior sucesso. Estes filmes foram caracterizados via XPS, LEED, Mössbauer e SMOKE. Foi realizado o acompanhamento das mudanças estruturais e magnéticas do filme,

causados por *annealings* controlados e exposição a  $O_2$ .

Neste experimento foi utilizado um cristal de Pd(111) de 10 mm de diâmetro, da firma SPL [99]. Sua preparação foi realizada via ciclos de bombardeamento com íons de argônio (*sputtering*) inicialmente a 1.5 keV por uma hora. Em seguida foi realizado *annealing* a 650 °C por duas horas e essa seqüência foi repetida três vezes. Em seguida foi realizado *sputtering* a 1 keV por uma hora e *annealing* à temperatura de 450 °C por uma hora. Ao se observar uma boa ordem cristalográfica via LEED e total limpeza da superfície via fotoemissão (ausência de oxigênio e carbono), foi iniciado o procedimento de evaporação. As condições de preparação de uma amostra composta de 12 camadas atômicas (6 de O e 6 de  $^{57}Fe$ ) foi realizada por seis ciclos de evaporação e oxidação nas seguintes condições: (i) Evaporação: fluxo de  $(6.8 \times 10^{10}$  átomos de Fe)/ $cm^2.s$  (a partir de um cadinho de  $Al_2O_3$ ); tempo para 1 monocamada igual a 500 seg (foi utilizada a mesma calibração de evaporadora, conforme mostrado no capítulo 3); (ii) Oxidação: admissão de oxigênio a  $2 \times 10^{-7} mbar$  por 480 segundos.

No intuito de se melhorar a qualidade cristalográfica do filme e produzir um filme com alta concentração da fase  $Fe_3O_4$ , a amostra foi submetida a cinco seqüências de *annealing* [97], cujas características podem ser observadas na na tabela 4.1. Após cada ciclo de *annealing* foram realizadas medidas XPS, LEED e CEMS.

<i>annealing</i>	Temperatura	Tempo	Pressão de $O_2$
1	320°C	10 minutos	-
2	400°C	20 minutos	$8 \times 10^{-6} mbar$
3	460°C	15 minutos	$8 \times 10^{-6} mbar$
4	460°C	10 minutos	$8 \times 10^{-6} mbar$
5	500°C	20 minutos	-

Tabela 4.1: Condições de *annealing* da amostra  $Fe_3O_4/Pd(111)$ . Foi ofertado oxigênio de forma controlada durante os ciclos 2, 3 e 4.

## 4.2 Análise XPS e Mössbauer

Observou-se que a composição química da superfície sofreu algumas alterações nesses processos de *annealing*, conforme pode ser visto nos espectros de fotoemissão da figura

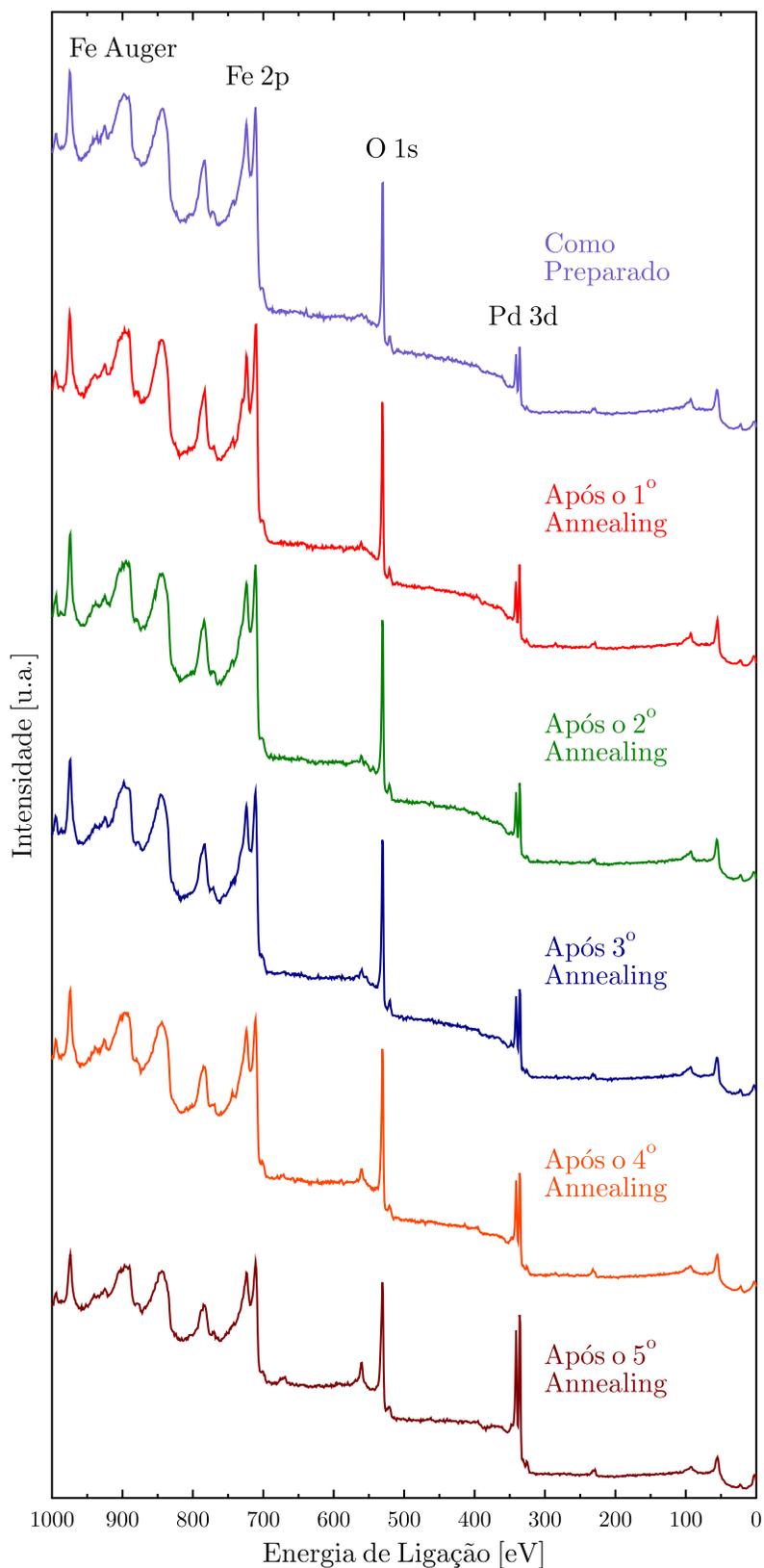
4.2-a. A alteração mais facilmente observada é o aumento relativo dos picos do Pd(111) acompanhada da diminuição dos picos do ferro. Isso, de certa forma, já era esperado, pois é conhecido que o aquecimento favorece a migração de  $Fe$  para o substrato [100]. Através da análise dos espectros Mössbauer esse fenômeno de migração pode também ser identificado, conforme será detalhado mais adiante. Nas figuras 4.3-a e 4.3-b estão mostrados as linhas de fotoemissão Fe2p e O1s respectivamente, após evaporação e após cada *annealing*.

Na figura 4.3-a ao se comparar os espectros obtidos entre o primeiro e o quinto *annealing* observa-se uma ligeira diminuição da intensidade das linhas de Fe. Na figura 4.3-b após o quarto e o quinto *annealing* observa-se que o sinal do substrato ( $E(Pd3d)=533$  eV) começa a aparecer. A diminuição dos picos do Fe2p assim como do pico O1s e o surgimento da linha Pd3p indicam que o filme está se tornando mais fino, devido à migração de Fe para o interior do cristal de Pd e à perda de O.

Nos espectros de fotoemissão apresentados na figura 4.3-a, observa-se após o primeiro *annealing* a presença dos satélites do Fe2p que é o indicativo da presença da fase FeO na superfície do filme. Esta fase também é observada através dos padrões de difração de elétrons mostrados na figura 4.2-b. Após o primeiro *annealing*, observa-se que o padrão apresenta apenas os feixes de primeira ordem, característico da fase FeO para essa energia (100 eV). Porém neste caso, observa-se um padrão muito difuso, ou seja, de baixa qualidade cristalográfica. Estes resultados são confirmados pelas medidas CEMS conforme será mostrado mais adiante. Após o segundo *annealing* em ambiente de oxigênio, a fase  $Fe_3O_4$  já pode ser identificada via LEED, pois sabe-se que seu parâmetro de rede é praticamente o dobro do parâmetro de rede de superfície do FeO, logo, na rede recíproca, a distância entre os pontos é praticamente a metade. A melhor qualidade estrutural é atingida após o terceiro *annealing*, quando se observa um padrão de difração com alto contraste e mais intenso, conforme mostrado na figura 4.2-b. A coleta dos padrões LEED a várias energias foi realizada neste estágio para a análise de estrutura.

As medidas CEMS, mostradas na figura 4.4, podem nos fornecer informações do magnetismo microscópico da amostra e de sua evolução com os ciclos de *annealing*. Os

a)



b)

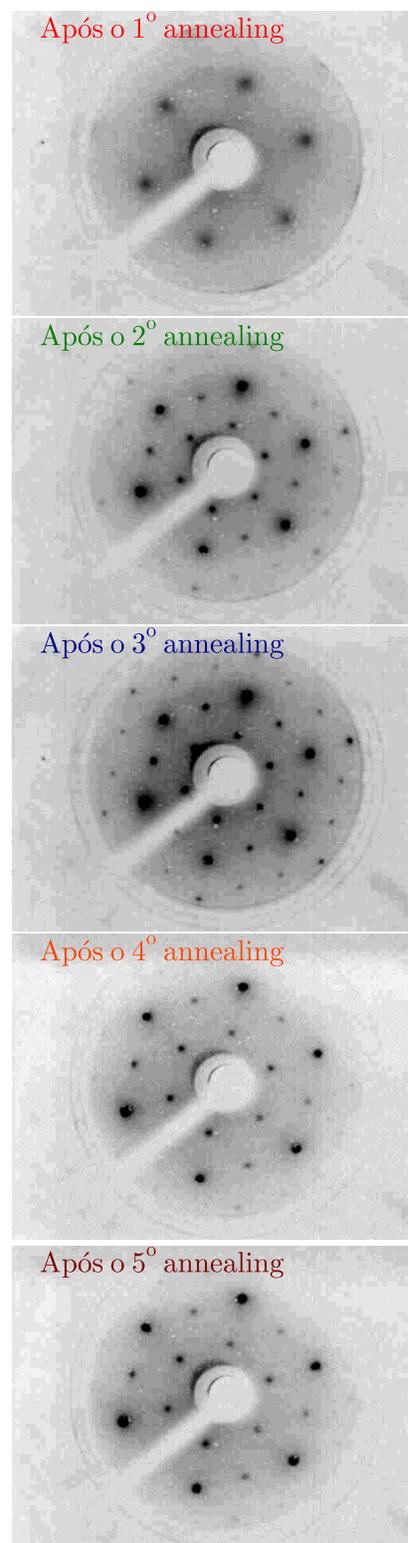


Figura 4.2: a) Espectros de fotoemissão da amostra de  $Fe_3O_4/Pd(111)$  tratada por 5 ciclos de *annealing* b) Padrões LEED coletados a 100 eV após 1º, 2º, 3º, 4º e 5º *annealing*.

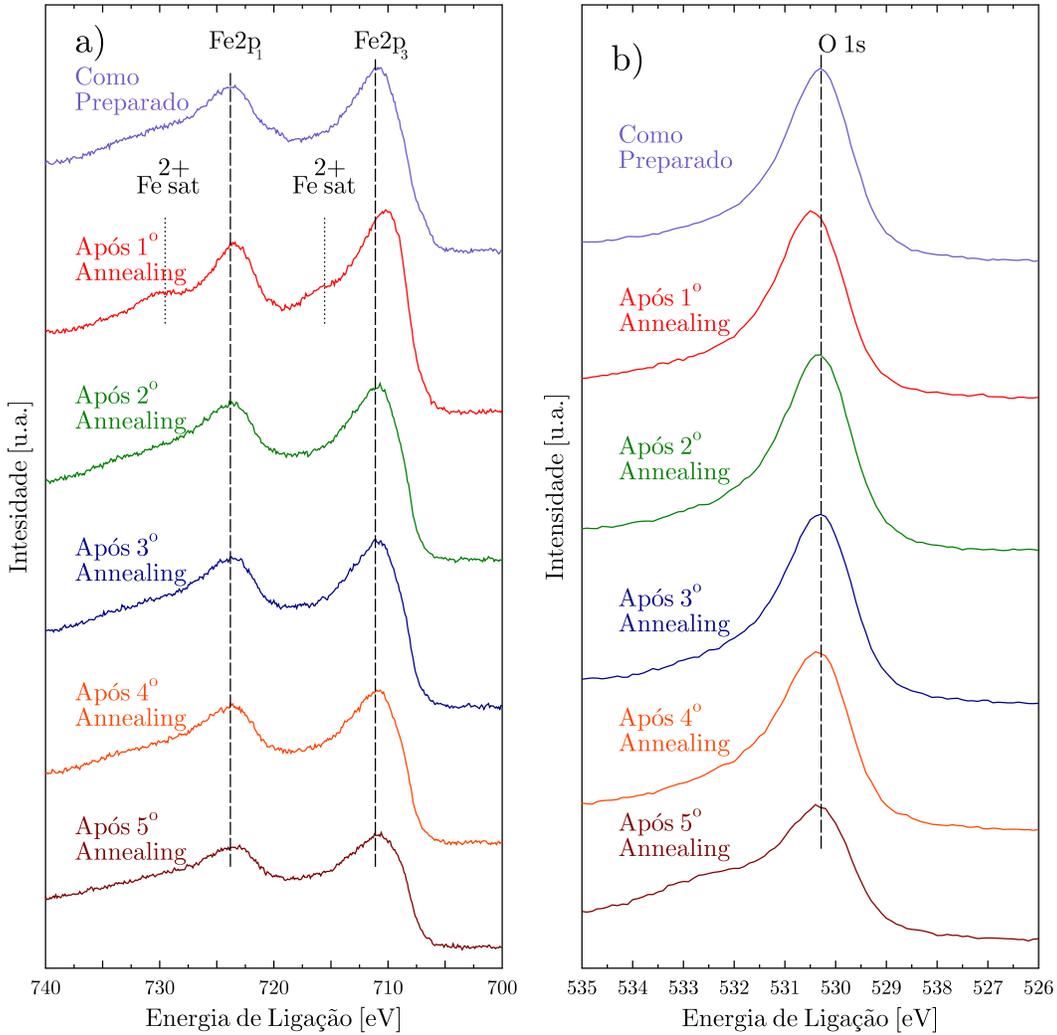
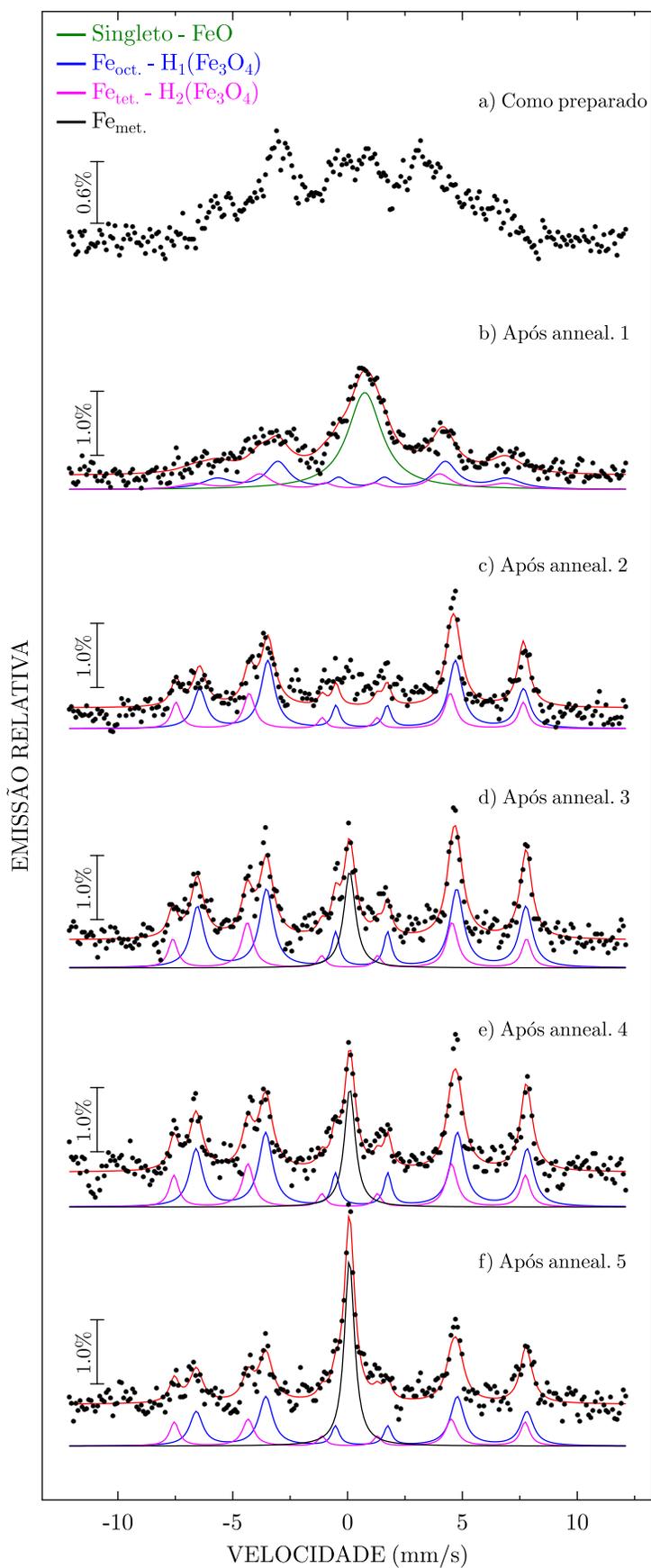


Figura 4.3: Espectros de fotoemissão após 1º, 2º, 3º, 4º e 5º procedimentos de *annealing* das linha Fe2p (a) e O1s (b).

espectros Mössbauer foram ajustados através do programa NORMOS [101] e os resultados dos parâmetros hiperfinos estão mostrados na tabela 4.2. O espectro mostrado mais acima na figura 4.4 (único não ajustado) foi medido logo após a preparação e antes de qualquer processo de *annealing*, sendo portanto, uma amostra pouco ordenada. Isto pode ser comprovado pelo próprio espectro, que exibe uma distribuição de campo hiperfino e/ou de caráter superparamagnético.

Após o primeiro *annealing* via CEMS (figura 4.4-b), observa-se a formação de FeO (singlete em 0.74 mm/s) e  $Fe_3O_4$  (dois sextetos com desvios isométricos de 0.092 mm/s e 0.61 mm/s). A fase FeO está localizada na superfície da amostra, pois esta fase foi observada via

Figura 4.4: Espectros Mössbauer para o filme  $Fe_3O_4/Pd(111)$ .

Anneal.	$H_1(\pm 0.2)$ ( $Fe_{oct}^{2.5+}$ )	$H_2(\pm 0.2)$ ( $Fe_{tet}^{3+}$ )	$A_1$ ( $Fe_{oct}^{2.5+}$ )	$A_2$ ( $Fe_{tet}^{3+}$ )	$A_1 + A_2$ ( $Fe_3O_4$ )	$A_3$ ( $FeO$ )	$A_4$ ( $Fe_{met}$ )
1	39.0	41.9	32.3 %	18.1 %	50.4 %	49.6 %	0
2	43.7	46.9	68.7 %	31.3 %	100 %	0	0
3	44.3	47.7	59.7 %	24.6 %	84.3 %	0	15.7 %
4	44.7	47.4	56.9 %	25.1 %	82.0 %	0	18.0 %
5	44.6	47.3	44.9 %	21.5 %	66.4 %	0	33.6 %

Tabela 4.2: Valores ajustados dos campos magnéticos hiperfinos  $H_1$  e  $H_2$  dos subespectros, e áreas dos subespectros  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ .

fotoemissão através do pico satélite de  $Fe^{2+}$  em 714.9 eV [102], conforme mostrado na figura 4.3-a. Após o segundo *annealing* ( $P_{O_2} = 8 \times 10^{-6}$  mbar) a amostra é composta inteiramente pela fase  $Fe_3O_4$ . Após o terceiro *annealing*, observa-se o início da difusão de ferro na matriz de paládio através da observação do singleto em 0.28 mm/s. A posição deste singleto é bem próxima daquela observada para ferro difundido na matriz de prata, observada anteriormente na preparação dos sistemas FeO/Ag(100) e  $Fe_3O_4$ /Ag(100) [54].

Em uma estrutura de  $Fe_3O_4$  os átomos de ferro ocupam dois sítios distintos, sítio A-tetraédrico e sítio B-octaédrico. O sítio B é ocupado por átomos cátions  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , enquanto o sítio A é ocupado apenas por cátions  $Fe^{3+}$ . É de se esperar que o espectro total seja uma combinação de três sub-espectros distintos, porém uma delocalização dos elétrons entre íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no sítio B (movimento denominado *hopping*) faz com que o núcleo sinta apenas a média destes (+2.5), no sítio octaédrico. O espectro então é formado por dois subespectros (dois sextetos) correspondentes ao  $Fe^{3+}$  (sítio A) e  $Fe^{2.5+}$  (sítio B) [36, 74, 75]. Observa-se que após o segundo *annealing* os valores de  $H_1$  e  $H_2$  já estão próximos dos valores esperados para filmes de  $Fe_3O_4$  ( $H_1 \sim 45$ T e  $H_2 \sim 47$ T) [78, 103, 104, 105], indicando um filme de alta qualidade estrutural. Observa-se que os campos hiperfinos sofrem um pequeno aumento a partir do primeiro *annealing* até se estabilizar nos campos característicos da fase  $Fe_3O_4$  após o terceiro ciclo de *annealing*. A evolução destes campos em função dos ciclos de annealing está mostrado na figura 4.5. Através do ajuste das áreas relativas do espectro Mössbauer, determina-se a concentração relativa em cada um dos sítios. Pela tabela 4.2 observa-se que a área relativa correspondente ao campo hiperfino  $H_1$  (sítio octaédrico) é aproximadamente o

dobro da área relativa correspondente ao campo hiperfino  $H_2$  (sítio tetraédrico), exatamente o esperado para um espinélio invertido.

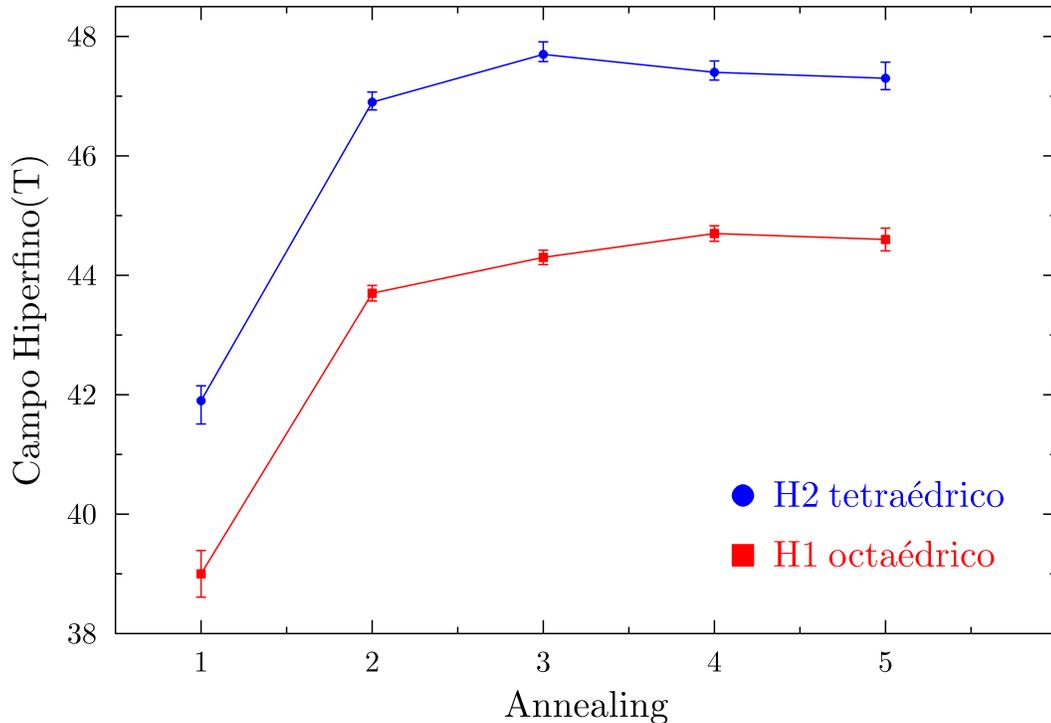


Figura 4.5: Campos hiperfinos para os sítios octaédricos e tetraédricos em função do número do ciclo de *annealing*.

O ajuste do espectro Mössbauer da amostra após o primeiro *annealing* apresenta boa concordância com os resultados XPS e LEED, pois mostra que o filme possui uma concentração de 49.6 % da fase  $FeO$ . Logo após o segundo *annealing*, a fase wüstita foi reduzida a zero, e obteve-se um filme com 100% de magnetita. Após o terceiro *annealing* observa-se o aparecimento do singlete característico de Fe-metálico na matriz de paládio. Essa migração de Fe para o interior do cristal aumentou gradativamente até o quinto *annealing*. A tabela 4.3 mostra as áreas relativas de  $A_1$  e  $A_2$  considerando apenas a fase  $Fe_3O_4$  ( $A_1 + A_2 = 100\%$ ). Nesta tabela observa-se que foi obtido um filme de  $Fe_3O_4/Pd(111)$  de alta qualidade visto que a proporção teórica esperada para os dois sítios seria de  $\%Fe^{2.5+} = 67\%$  e  $\%Fe^{3+} = 33\%$  e os valores encontrados foram aproximadamente estes, mesmo após sucessivos

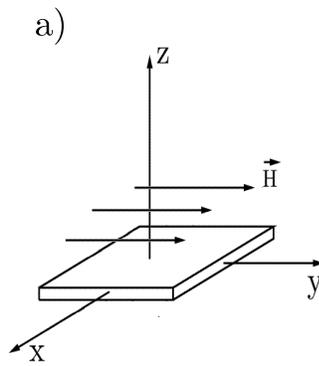
*annealings* conforme pode ser visto na tabela 4.3.

Amostra ( <i>annealing</i> )	$A_1$ (2/3) ( $Fe_{oct}^{2.5+}$ )	$A_2$ (1/3) ( $Fe_{tet}^{3+}$ )
2	69 %	31 %
3	71 %	29 %
4	69 %	31 %
5	68 %	32 %

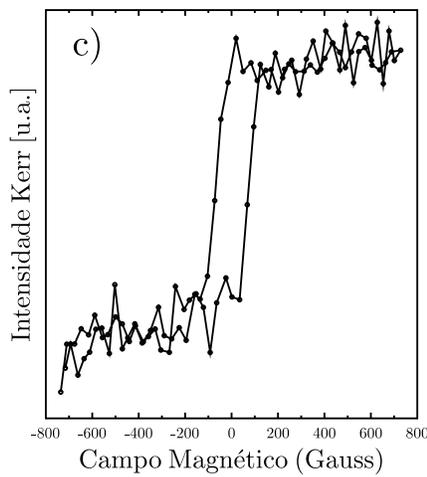
Tabela 4.3: Áreas relativas considerando apenas a fase  $Fe_3O_4$ .  $A_1$  e  $A_2$  representam as áreas dos ajustes dos subespectros correspondentes aos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente.

Através das medidas de magnetometria Kerr, pode-se determinar o eixo fácil de magnetização de um filme fino. As figuras 4.6-a e 4.6-b mostram as duas geometrias utilizadas no trabalho. Na geometria longitudinal o campo magnético é aplicado na direção do plano da amostra e na geometria polar o campo magnético é aplicado perpendicular à amostra [106]. Na figura 4.6 estão mostradas curvas medidas nas configurações longitudinal e polar. As medidas mostradas na figura 4.6-c e 4.6-d foram realizadas após o segundo *annealing* enquanto as medidas 4.6-e e 4.6-f foram realizadas após o quarto *annealing*. Ambos indicam que o eixo de fácil magnetização está no plano e o eixo duro fora do plano. Após o quarto *annealing* o filme de  $Fe_3O_4$  difunde-se na matriz de paládio, diminuindo sua espessura levando a curva MOKE a apresentar caráter superparamagnético. Os resultados encontrados são coerentes com os já obtidos por Huang *et al* [81].

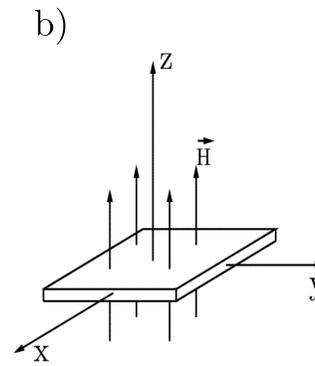
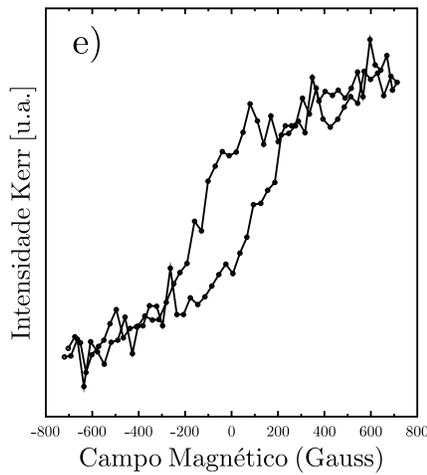
Através dos espectros Mössbauer mostrados na figura 4.4 foi observado que, após o segundo *annealing*, o filme era formado inteiramente pela fase  $Fe_3O_4$ . Também podemos afirmar pela intensidade das linhas Mössbauer (3:4:1:1:4:3) que a magnetização está no plano do filme, em perfeita concordância com as medidas de magnetização obtidas pela técnica MOKE conforme mostrado na figura 4.6.



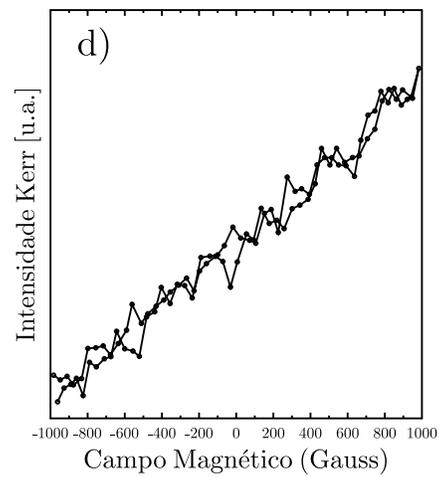
Moke Longitudinal  
Após segundo annealing



Moke Longitudinal  
Após quarto annealing



Moke Polar  
Após segundo annealing



Moke Polar  
Após quarto annealing

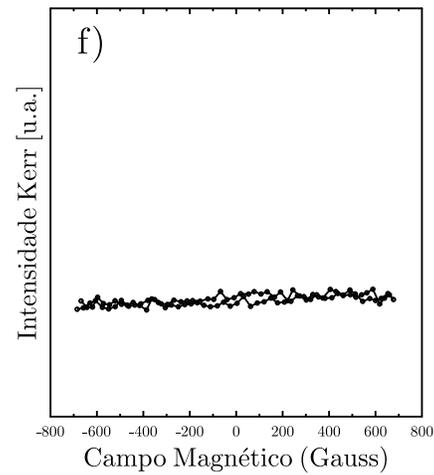


Figura 4.6: Geometrias MOKE utilizadas: (a) longitudinal) e (b) polar; (c - f) Medidas MOKE de  $Fe_3O_4/Pd(111)$ .

### 4.3 Análise Estrutural de $Fe_3O_4/Pd(111)$

Após cada *annealing* foram realizadas medidas LEED, para se observar possíveis alterações cristalográficas causadas pelo aquecimento, conforme pode ser observado na figura 4.2-b. A partir de uma coleta LEED (após o terceiro *annealing*) para energias entre 60 eV e 320 eV foi realizado o estudo estrutural do filme. Para tal, foram coletadas as curvas de intensidade dos padrões de difração ( $I \times V$ ) experimentais e posteriormente realizada uma busca por um modelo teórico que melhor se ajustava a elas. Este processo está descrito na seção 2.2. A determinação estrutural foi realizada com o programa Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) de Barbieri e Van Hove [15]. A indexação dos feixes utilizada é mostrada de forma esquemática na figura 4.7. Os feixes experimentais equivalentes foram somados e tirada a média dos mesmos. Deste processo originaram-se oito feixes experimentais que estão mostrados na figura 4.8 juntamente com os feixes teóricos encontrados.

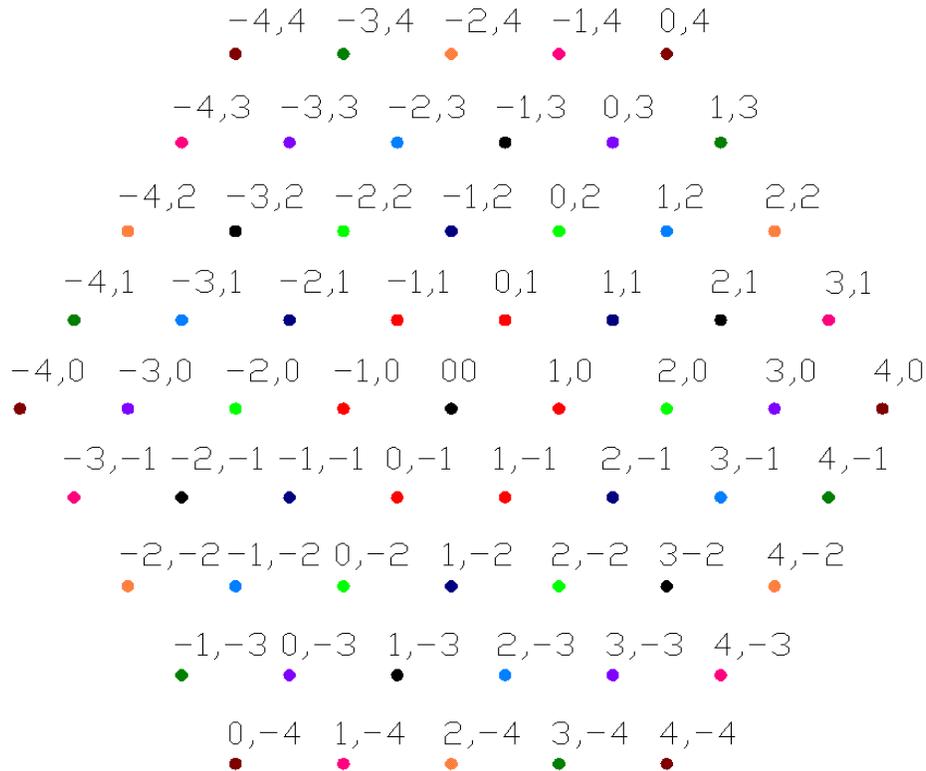


Figura 4.7: Figura esquemática do padrão de difração do  $Fe_3O_4$  sobre  $Pd(111)$ . Os pontos de mesma cor representam feixes equivalentes, por exemplo:  $(1,0)(1,-1)(0,-1)(-1,0)(-1,1)(0,1)$ .

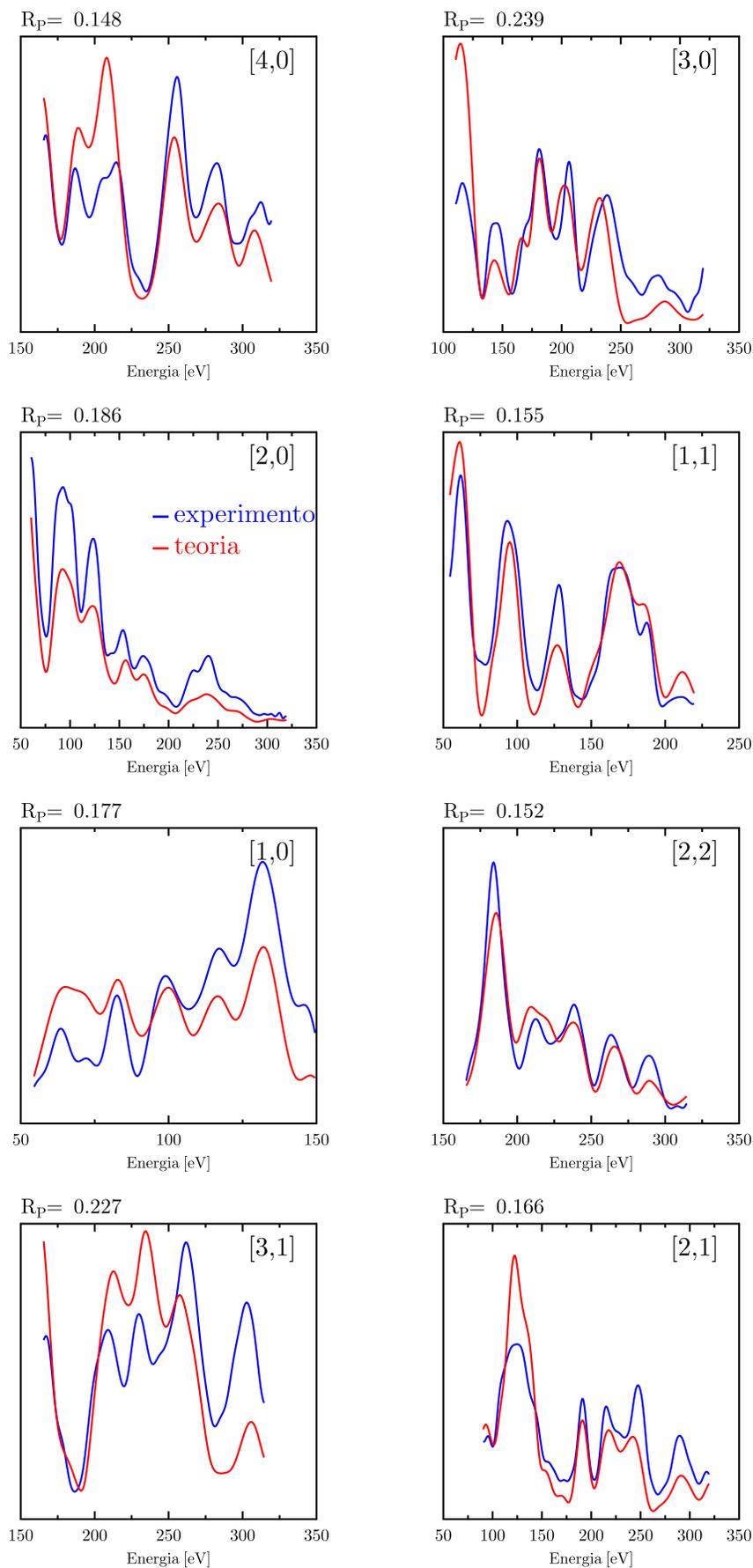


Figura 4.8: Curvas  $I \times V$  experimentais e teóricas para  $Fe_3O_4/Pd(111)$ .

Para a determinação estrutural foi utilizado um conjunto de *phase shift* (diferenças de fase no espalhamento) gerado originalmente para  $FeO$ , processo este já usado anteriormente para  $Fe_3O_4$  [36, 97]. Durante o processo de cálculo foi utilizado  $L_{max}=9$  ( $L_{max}$  é a ordem máxima da expansão em harmônicos esféricos do momento angular da onda esférica que representa o feixe espalhado [107]). O potencial óptico obtido após a otimização foi de  $V_O = (7.15 \pm 0.12)$  eV. O fator  $R_P$  em função da temperatura de Debye das duas primeiras camadas pode ser visto na figura 4.9-a e os valores que minimizam o fator de confiabilidade  $R_P$  estão mostrados na tabela 4.4. Na figura 4.9-b é mostrada a variação do fator  $R_P$  em função do parâmetro de rede da magnetita. O valor que minimiza o  $R_P$  é  $8.422 \text{ \AA}$ , enquanto o valor conhecido para *bulk* é  $8.397 \text{ \AA}$  [70].

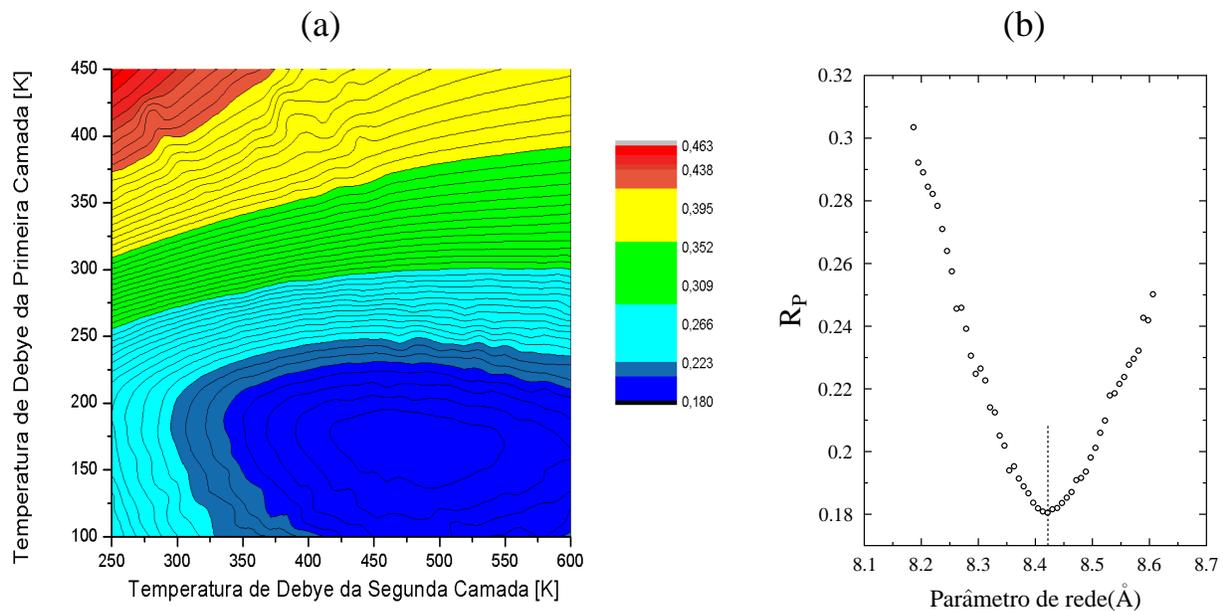


Figura 4.9: (a) Fator  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira (Fe) e segunda (O) camada; (b) Fator  $R_P$  em função do parâmetro de rede.

A posição obtida para cada um dos átomos na estrutura cristalina de superfície  $Fe_3O_4/Pd(111)$  (figura 4.10) está mostrada na tabela 4.5. Estes resultados apresentam excelente concordância com os resultados apresentados por Ritter *et al* [97] e Barbieri *et al* [36] em estudos de  $Fe_3O_4(111)$  sobre  $Pt(111)$ . Para a estrutura determinada, foi encontrado

Átomo	Temperatura de Debye
$Fe_{superfície}$	$170 \pm 70$ K
$O_{superfície}$	$470 \pm 200$ K
$Fe_{bulk}$	305 K [97]
$O_{bulk}$	530 K [97]

Tabela 4.4: Temperaturas de Debye encontradas via simulação LEED, para átomos de superfície e de bulk em um filme ultra-fino de  $Fe_3O_4/Pd(111)$ .

um fator de confiabilidade  $R_P = 0.18 \pm 0.04$ , pouco melhor que o encontrado por Ritter *et al* ( $R_P = 0.20$ ). As relaxações das primeiras camadas apresentam os seguintes valores:  $\Delta d_{12} = -45\%$ ,  $\Delta d_{23} = -28\%$ ,  $\Delta d_{34} = +14\%$ ,  $\Delta d_{45} = -13\%$  que são valores próximos aos encontrados por Ritter *et al* [97] ( $\Delta d_{12} = -41\%$ ,  $\Delta d_{23} = -26\%$ ,  $\Delta d_{34} = +15\%$ ,  $\Delta d_{45} = -11\%$ ).

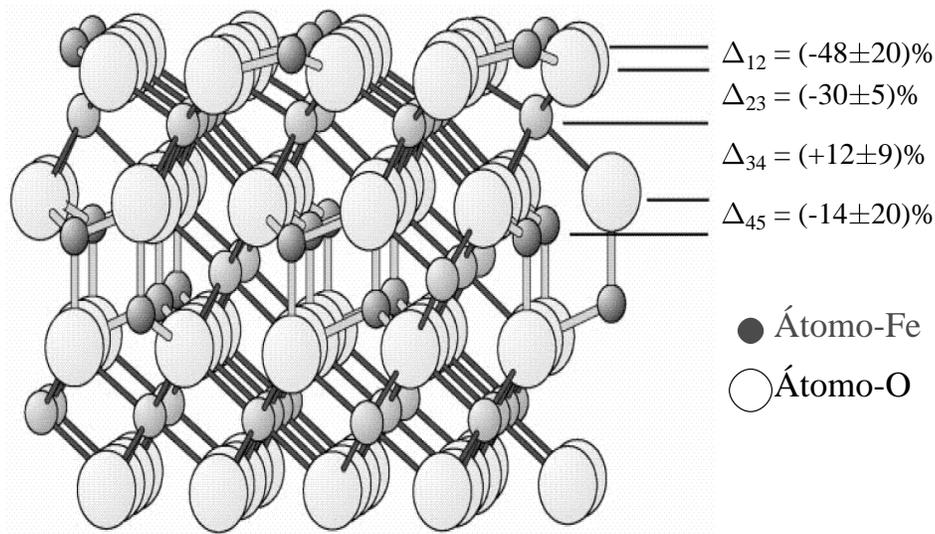


Figura 4.10: Estrutura epinélcio-invertida encontrada para o filme de  $Fe_3O_4/Pd(111)$  com as respectivas relaxações (em relação ao *bulk*) entre as primeiras camadas.

A partir dos dados da tabela 4.5 e das áreas dos subespectros Mössbauer (tabela 4.2) pode-se fazer algumas considerações sobre o processo de difusão de Fe em Pd. Considerando que inicialmente o filme produzido é formado por seis planos de Fe, correspondentes a seis evaporações alternadas com a admissão de  $O_2$ , pode-se ver pela tabela 4.5 que teríamos 16

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)
<b>surface</b>			
$Fe_{tetra}(1)$	-2.98	-1.72	0 ±0.12
O(1)	0.00 ±0.12	1.66 ±0.12	0.33 ±0.05
O(1)	-1.44 ±0.12	-0.83 ±0.12	0.33 ±0.05
O(1)	1.44 ±0.12	-0.83 ±0.12	0.33 ±0.05
O(1)	-2.98	1.72	0.42 ±0.05
$Fe_{octa}(2)$	0.00 ±0.07	-1.72 ±0.07	1.20 ±0.03
$Fe_{octa}(3)$	-1.49 ±0.07	0.86 ±0.07	1.20 ±0.03
$Fe_{octa}(4)$	1.49 ±0.07	0.86 ±0.07	1.20 ±0.03
O(2)	0.00	0.00	2.47 ±0.11
O(2)	0.00 ±0.11	5.21 ±0.11	2.57 ±0.07
O(2)	-1.54 ±0.11	2.55 ±0.11	2.57 ±0.07
O(2)	1.54 ±0.11	2.55 ±0.11	2.57 ±0.07
$Fe_{tetra}(5)$	0.00	3.44	3.10 ±0.03
$Fe_{octa}(6)$	2.98	1.72	3.70 ±0.04
$Fe_{tetra}(7)$	0.00	0.00	4.31 ±0.07
O(3)	0.00 ±0.18	-1.77 ±0.18	4.99 ±0.08
O(3)	-1.54 ±0.18	0.89 ±0.18	4.99 ±0.08
O(3)	1.54 ±0.18	0.89 ±0.18	4.99 ±0.08
O(3)	0.00	3.44	5.02 ±0.11
<b>bulk</b>			
$Fe_{octa}(8)$	2.98	0.00	6.13
$Fe_{octa}(9)$	-1.49	-2.58	6.13
$Fe_{octa}(10)$	1.49	-2.58	6.13
O(4)	0.00	-3.44	7.29
O(4)	2.98	-3.38	7.33
O(4)	-1.54	-0.89	7.33
O(4)	1.54	-0.89	7.33
$Fe_{tetra}(11)$	0.00	0.00	7.95
$Fe_{octa}(12)$	2.98	-1.72	8.56
$Fe_{tetra}(13)$	0.00	-3.44	9.17
O(5)	1.54	-2.55	9.80
O(5)	-1.54	-2.55	9.80
O(5)	2.98	-0.06	9.80
O(5)	0.00	0.00	9.83
$Fe_{octa}(14)$	2.98	0.00	10.95
$Fe_{octa}(15)$	-1.49	-2.58	10.95
$Fe_{octa}(16)$	1.49	-2.58	10.95

Tabela 4.5: Coordenadas (em Angstrom) dos átomos de  $Fe_3O_4$ , encontrados via cálculos LEED.

átomos de ferro distintos no filme. A razão entre o número de átomos de Fe em cada sítio e a soma total dos átomos de ferro (16 átomos), pode ser calculada através das áreas espectrais dos sextetos nos espectros Mössbauer (tabela 4.2). Comparando os resultados mostrados nas tabelas 4.2 e 4.5 observa-se uma boa concordância entre os resultados CEMS e o cálculo da razão do número de átomos nos distintos sítios, conforme descrito a seguir.

Após o segundo *annealing* o ajuste Mössbauer indica 68.7% de átomos em sítios octaédricos (sítio B) e 31.3% em sítios tetraédricos (sítio A). Considerando que o número de átomos no sítio octaédrico (átomos 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 15 e 16 da tabela 4.5) é igual a onze ( $11/16=69\%$ ) no sítio B e no sítio tetraédrico (átomos 1, 5, 7, 11 e 13) é igual a cinco ( $5/16=0.31\%$ ), observe que isto está em perfeita concordância com os resultados Mössbauer.

Após o terceiro *annealing* observa-se o início da difusão de Fe em Pd. Neste caso o ajuste Mössbauer indica 69.7% de átomos em sítios octaédricos, 24.6% em sítios tetraédricos e 15.7% de  $Fe_{metalico}$  em Pd. Após o quarto *annealing* observa-se um leve aumento da difusão de Fe em Pd. Neste caso o ajuste Mössbauer indica 56.9% de átomos em sítios octaédricos, 25.1% em sítios tetraédricos e 18.0% de  $Fe_{metalico}$  em Pd. Considerando que os átomos de Fe de números 11, 12, 13, 14, 15 e 16 tenham difundido em Pd, observa-se que a amostra seria então composta por 43.8% de átomos de Fe em sítios octaédricos, 18.7% de átomos de Fe em sítios tetraédricos e 37.5% de ferro difundido em Pd(111), resultado muito próximo ao mostrado na última linha da tabela 4.2. Isto sugere que o filme ao final de cinco processos de *annealing* perdeu pelo menos duas camadas de Fe (difundidas em Pd(111)) e uma de oxigênio.

Foram mostrados acima os resultados para o sistema  $Fe_3O_4/Pd(111)$ . A análise LEED confirmou a estrutura espinélio invertida, para a qual foi obtido um fator  $R_P=0.18\pm 0.04$ . Através das outras técnicas de superfície utilizadas (XPS, LEED, CEMS e MOKE) foram investigadas principalmente as variações na composição química da superfície e alterações magnéticas do filme ultra-fino, em função dos procedimentos de *annealing* na amostra.

# Capítulo 5

## Grafeno sobre Ni(111)

Em 2004 Novoselov *et al* [6] formularam um método que possibilita a produção de folhas individuais de grafeno, e a partir de então, um grande número de trabalhos tem sido realizados. Grafeno apresenta características importantes, tais como: estrutura cristalográfica 2D de alta qualidade, estável às condições ambiente de temperatura e pressão, estrutura eletrônica com propriedades especiais, como por exemplo bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  tocando-se na energia de Fermi no vértice da zona de Brillouin. Essa propriedade eletrônica possibilita interessantes efeitos, como por exemplo, efeito Hall quântico [108] e também o torna interessante para construção de dispositivos eletrônicos [109].

A presença de grafeno sobre metais vem sendo observada ao longo dos últimos quarenta anos. Sua primeira observação foi feita por Hagstrom *et al* [110], em um estudo da estrutura da superfície de Pt(100), e posteriormente sobre outros metais. Em metais o grafeno aparece em geral como contaminação após *annealing* a altas temperaturas. Neste processo ocorre a segregação de impurezas do material, e como uma das impurezas mais comuns é o próprio carbono, pode se observar a formação de grafeno após o aquecimento do cristal.

Em metais que apresentam atividade catalítica, o grafeno é um agente indesejável, visto que sua formação pode diminuir a atividade catalítica do metal, e em alguns casos essa atividade catalítica pode ser totalmente anulada [111]. A tabela 5.1 mostra vários substratos sobre os quais foi observada a formação de grafeno, produzido basicamente de duas formas, segregação e decomposição [112]. As técnicas utilizadas no estudo de cada caso, também

estão indicadas na tabela.

Superfície	Método de Preparação	Técnica de Análise
Co(0001)	segregação	AES
Ni(111)	segregação	AES, ELS, UPS, HREELS, ARUPS, STM, LEED, ICISS
Ni(100)	segregação	LEED
	decomposição	ARUPS
Ru(0001)	segregação	LEED, STM, LEEM
	decomposição	ARUPS, XPS, STM, SXRD
Rh(111)	segregação	LEED
Rh(100)	decomposição	LEED
Pd(111)	segregação	AES
Pd(100)	segregação	AES
Ir(111)	decomposição	LEED, STM, ARUPS,
Pt(111)	segregação	LEED
	decomposição	LEED, HREELS, STM
Pt(100)	segregação	LEED
	decomposição	LEED
Pt(110)	segregação	LEED

Tabela 5.1: Superfícies metálicas sobre as quais já foi estudado o grafeno [112]

A superfície de Ni(111) já foi estudada via LEED, e sua estrutura determinada em um experimento realizado a baixa temperatura (120 K) por Kaukasoina *et al* [113]. O cálculo estrutural via LEED para uma monocamada de grafeno sobre Ni(111) foi realizado em 1997 por Gamo *et al* [114]. Os autores prepararam a monocamada de grafeno através da exposição do mono-cristal de Ni(111), previamente preparado, a uma atmosfera da ordem de  $10^{-6}$  Torr de etileno a uma temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ . Para o cálculo teórico via LEED, foi obtido um fator de confiabilidade  $R_P = 0.22$ . É possível se fazer a intercalação de alguns metais (Cu, Fe) entre a camada de grafeno e o substrato de Ni(111). Observa-se nestes casos que o grafeno protege as camadas do metal intercalado quanto à oxidação [115, 116].

## 5.1 Preparação da Monocamada de Grafeno/Ni(111)

Neste trabalho foi utilizado um cristal de Ni(111) de 10 mm de diâmetro, fornecido pela firma holandesa SPL [99]. Sua superfície foi preparada através de ciclos de *sputtering*

a 1.5 keV e *annealing* a aproximadamente 450 °C. A limpeza e ordem cristalográfica foram monitoradas através de XPS e LEED, respectivamente. Algumas receitas de preparação do grafeno foram encontradas na literatura [114, 115] e após várias tentativas chegou-se à conclusão de que os melhores resultados eram obtidos quando o cristal de Ni(111) era aquecido à 540°C e exposto a uma atmosfera de  $2 \times 10^{-6}$  mbar de propileno ( $C_3H_6$ ) por 10 minutos. A figura 5.1 mostra espectros XPS do cristal de Ni(111) limpo e com o filme de grafeno sobre o mesmo, apresentando um leve decréscimo na intensidade dos picos de Ni e o aparecimento da linha C1s ( $\sim 284.9$  eV).

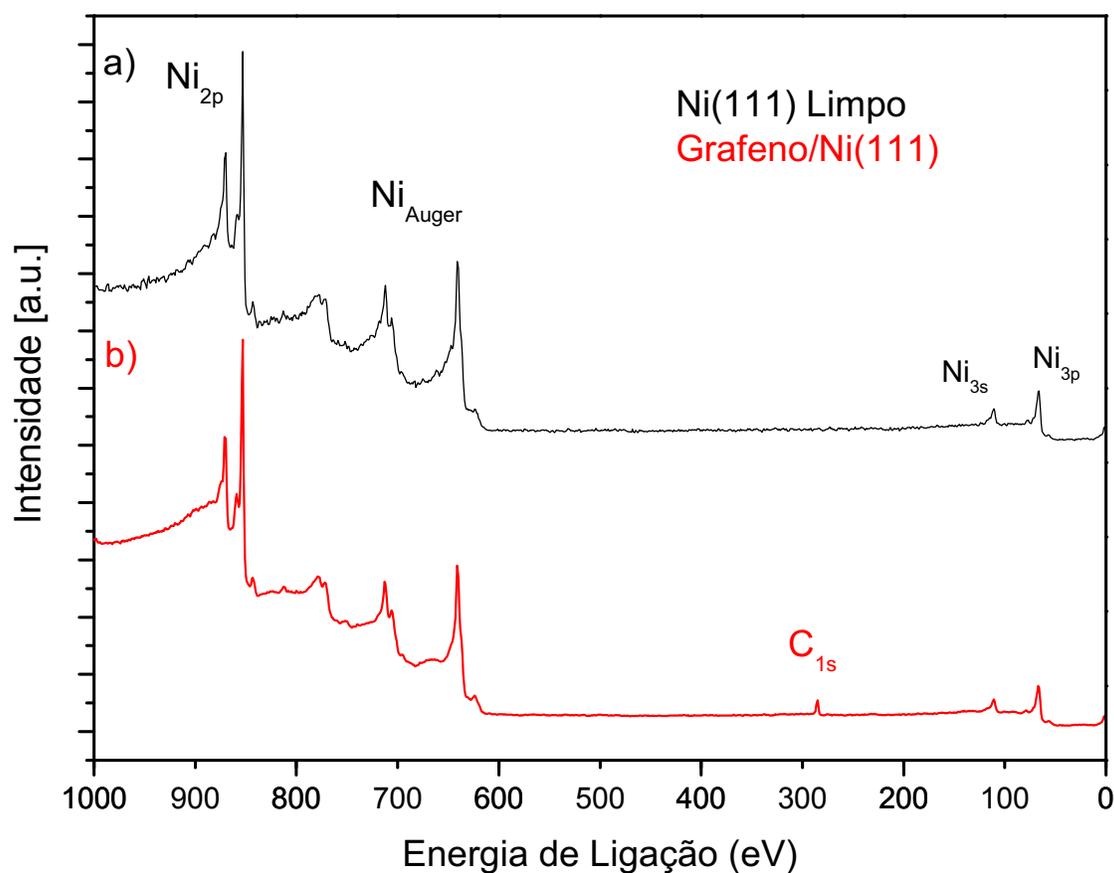
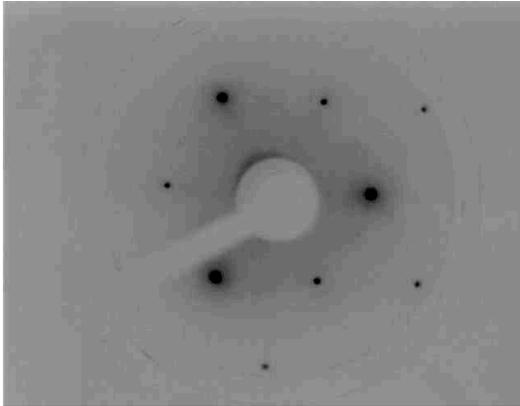


Figura 5.1: Espectro de fotoemissão de a) Cristal de Ni(111) limpo. b) Monocamada de grafeno sobre Ni(111).

Em duas dimensões, o grafeno tem a mesma simetria que a superfície do Ni(111), além de crescer comensuravelmente, ou seja, com o mesmo parâmetro de rede lateral do substrato. Desta forma, a formação da camada de grafeno não pode ser determinada pela

simples observação da simetria dos padrões de difração após a preparação. Na figura 5.2-a é mostrado o padrão de difração do cristal limpo e na figura 5.2-b o padrão de difração de grafeno/Ni(111) ambos coletados a  $E_{cin} = 164$  eV. Observa-se que os pontos de difração aparecem nas mesmas posições, porém as intensidades dos pontos de difração são diferentes.

a) Ni(111)



b) Grafeno/Ni(111)

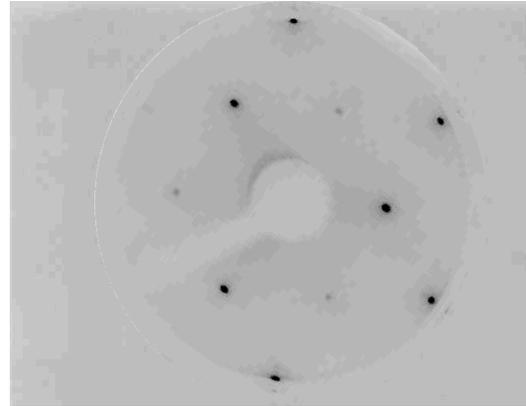


Figura 5.2: Padrões LEED para  $E = 164$ eV: a) Ni(111) limpo; b) Grafeno sobre Ni(111).

Com o objetivos de se determinar a estrutura cristalográfica do sistema grafeno/Ni(111), foram coletadas as curvas  $I \times V$  experimentais. Sabe-se que a célula unitária do grafeno possui dois átomos por célula unitária enquanto o Ni possui apenas um. Neste caso, há seis possíveis modelos para o grafeno que se encaixam nessa simetria: terminação fcc, terminação hcp, terminação em ponte, combinação fcc-hcp e combinação das fases ponte-hcp. Nas terminações fcc, hcp e ponte um dos átomos de carbono se localiza sobre o átomo de Ni enquanto o outro átomo de carbono se localiza no buraco da rede fcc, no buraco da rede hcp e em uma posição de ponte respectivamente. No caso do modelo fcc-hcp os dois átomos de carbono estão localizados em buracos da rede com simetria C3. Nos casos da ponte fcc e da ponte hcp os átomos de carbono estão localizados em buracos da respectiva rede. O cálculo estrutural foi realizado em colaboração com o professor E.A. Soares. Foi encontrada uma boa concordância teoria-experimento para terminação fcc, com fator de confiabilidade  $R_P = 0.12$ . Determinou-se também que a temperatura de Debye para o grafeno é de 610 K, enquanto que o valor

encontrado para a superfície de Ni foi igual ao do *bulk* que é 350 K. A figura 5.3 mostra todos os feixes experimentais utilizados e também suas respectivas curvas teóricas. O modelo encontrado está mostrado na figura 5.4. Para a distância entre os planos de carbono e níquel foi encontrado  $d_{C-Ni} = 2.11 \pm 0.03 \text{ \AA}$ , e entre os planos de níquel  $d_{12} = 2.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $d_{23} = 2.04 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ,  $d_{34} = 2.03 \pm 0.05 \text{ \AA}$ .

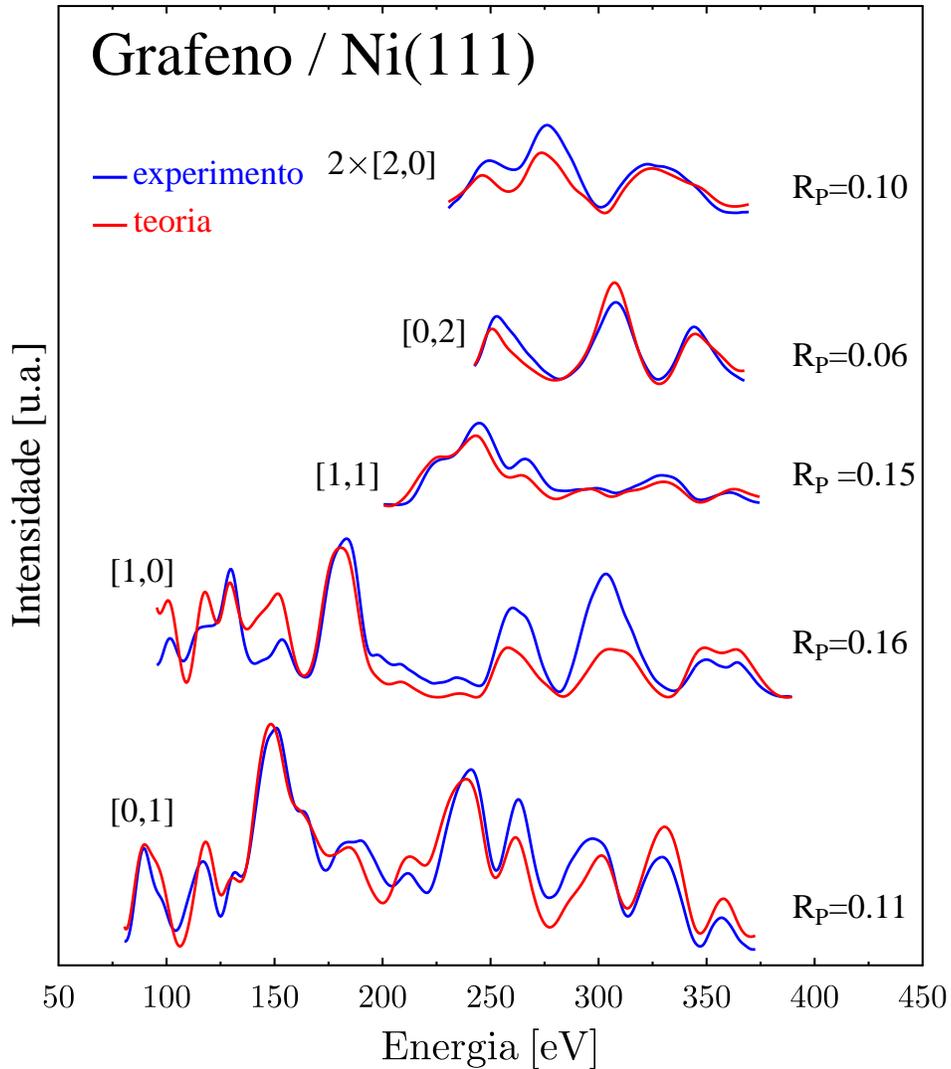


Figura 5.3: Curvas LEED experimentais e teóricas para Grafeno/Ni(111).

A amostra grafeno/Ni(111) foi exposta à atmosfera por algumas horas e novamente colocada em UHV. Foram novamente realizadas medidas XPS e de difração de elétrons e não foi observada a linha O1s e o padrão LEED não foi alterado, confirmando que a amostra não

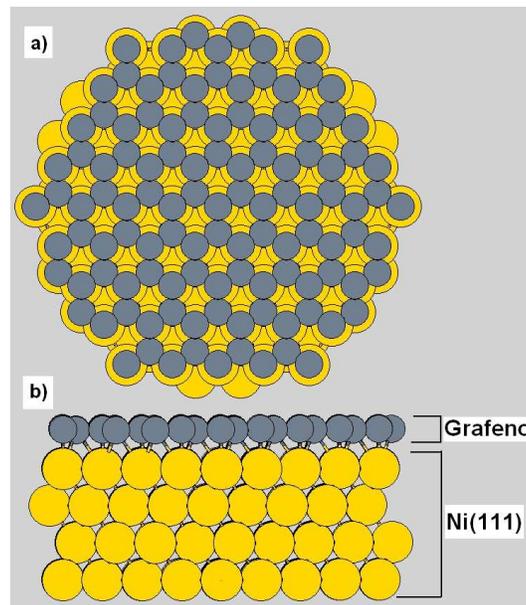


Figura 5.4: Modelo teórico para uma monocamada de grafeno sobre Ni(111). a) Vista de cima. b) Vista lateral.

apresentava oxidação e demonstrando que a proteção observada anteriormente por Dedkov *et al* [116] em baixas pressões parciais de oxigênio também ocorre em condições mais extremas (condições ambientes de pressão).

## 5.2 Sistema Grafeno/Fe/Ni(111)

A preparação de um sistema ferromagnético cuja superfície é quimicamente inerte poderia ter importantes aplicações. O próprio Ni(111) com uma camada de grafeno mostrou ser inerte à oxidação como demonstrado na seção anterior e por Dedkov *et al* [116]. Nesta seção são apresentados os resultados para monocamadas de Fe intercaladas entre o grafeno e o substrato de Ni(111). São exploradas as propriedades estruturais e magnéticas deste sistema.

Para o seu preparo foram inicialmente evaporadas monocamadas de  $^{57}\text{Fe}$  sobre o sistema grafeno/Ni(111) (evaporação realizada a partir de um cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A intercalação de ferro entre o grafeno e o substrato Ni(111) ocorre aquecendo-se a superfície a uma temperatura de  $320^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Foram preparadas amostras quatro de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML de

$^{57}\text{Fe}$  (foi utilizada a mesma calibração de evaporadora, conforme mostrado no capítulo 3). Os espectros de fotoemissão medidos para essas amostras, antes e após *annealing* são mostrados na figura 5.5.

Após a evaporação de  $^{57}\text{Fe}$  são observadas duas linhas C1s (linhas A e B na figura 5.6), os espectros foram ajustados usando-se o programa XPSPEAK, no qual o *background* foi subtraído utilizando-se o modo Shirley. A linha A é interpretada como sendo devido ao grafeno restante após a evaporação de Fe pois possui aproximadamente a mesma posição ( $E(\text{C1s}_{\text{grafeno}})=284.9$  eV). A segunda linha (B) na posição  $E(\text{B})=283.7$  eV é certamente outra fase estrutural e sua energia de ligação sugere a formação da fase  $\text{Fe}_3\text{C}$ . A linha B surge após a evaporação de Fe, mas desaparece após o *annealing*, indicando a formação de uma fase de cementita metaestável, que se desfaz com o processo de intercalação. Na figura 5.7 é mostrada a variação das áreas das linhas C1s do grafeno e C1s da cementita em função do número de camadas de Fe evaporadas. Observa-se que o aumento da área do pico B ( $\text{C1s}_{\text{cem}}$ ) cresce a medida que o filme de Fe torna-se mais espesso, obedecendo a equação 2.4 de intensidade de linha espectral em função da espessura do filme, cujo ajuste resulta em um livre caminho médio  $\lambda_A=(4.8\pm 1.2)\text{ML}$ .

Amostra	Após preparação do grafeno (eV)	Após evaporação		Grafeno após <i>annealing</i> (eV)
		Pico A (eV)	Pico B (eV)	
1ML Fe	284.93	284.83	283.85	284.79
2ML Fe	284.93	284.80	283.67	284.86
3ML Fe	284.91	284.72	283.69	284.90
4ML Fe	285.02	284.71	283.67	284.92

Tabela 5.2: Posições da linha C1s no espectro de fotoemissão após a preparação do grafeno, após a evaporação de Fe e após *annealing*.

A fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) foi preparada por Li *et al* [117] e Yumoto *et al* [118] em vácuo, evaporando-se Fe em atmosfera de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), e ambos observaram a linha C1s da cementita em 283.5eV, diferente da posição observada para o grafite (284.5 eV) [1]. Estes autores observaram também um pequeno desvio na posição da linha  $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$  ( $E(\text{Fe}2\text{p}_{\text{met}})=707.0 \Rightarrow E(\text{Fe}2\text{p}_{\text{cem}})=707.3$  eV). A estrutura cristalina da fase cementita é do

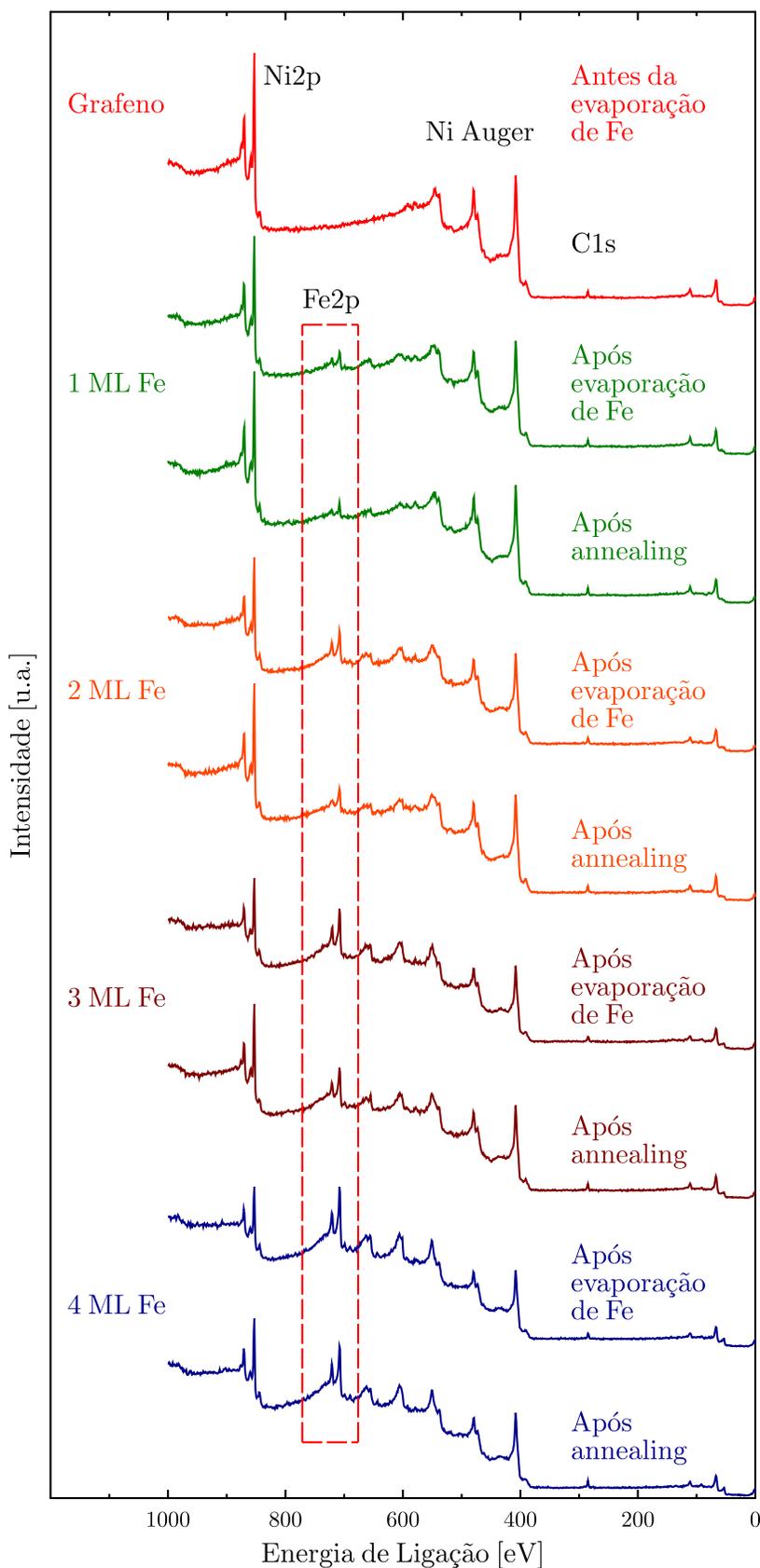


Figura 5.5: Espectros de fotoemissão para filmes de 1, 2, 3 e 4 monocamadas de ferro sobre grafeno, antes e após *annealing*, em destaque as linhas Fe2p.

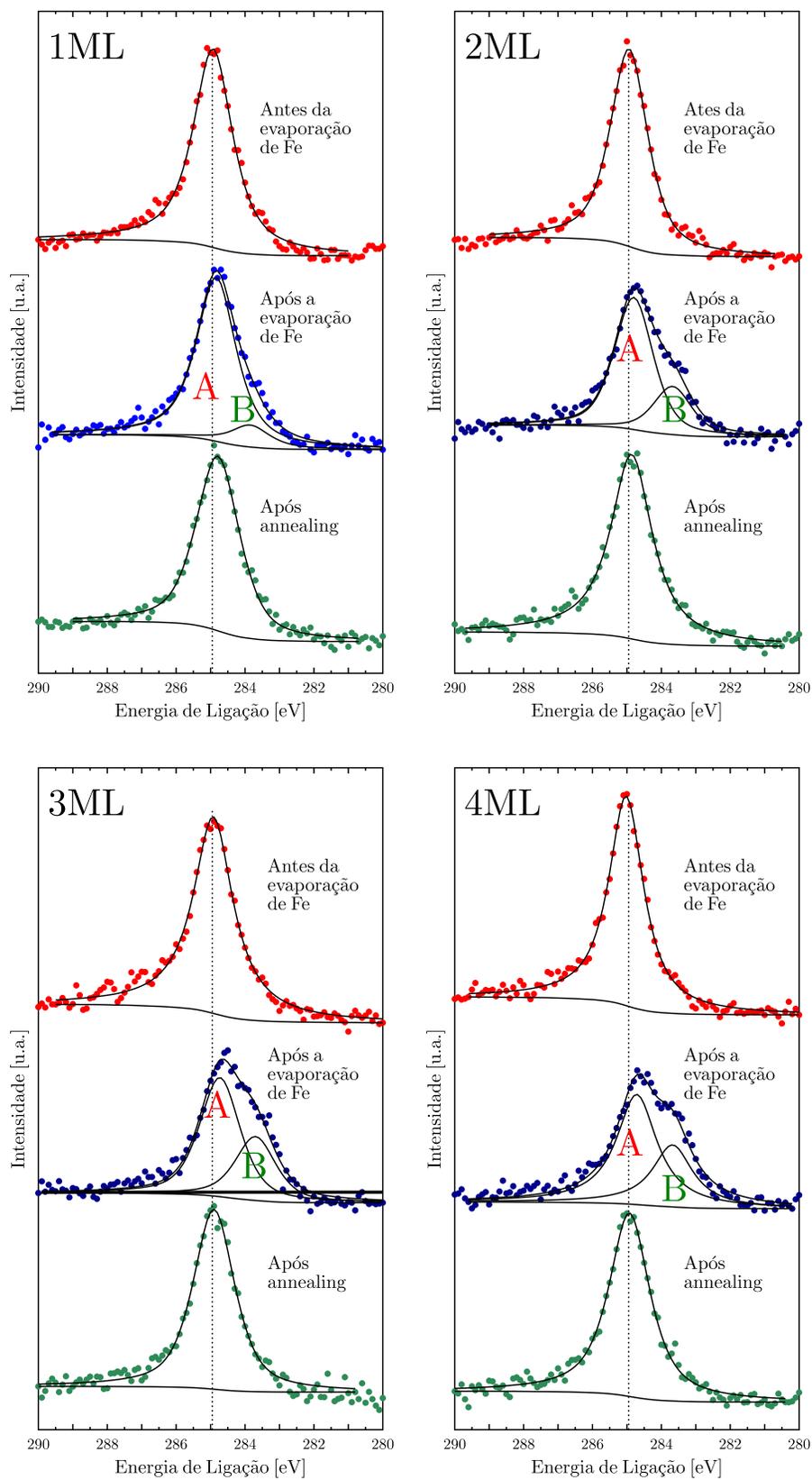


Figura 5.6: Espectro de fotoemissão da linha C1s do grafeno, para filmes formados por 1, 2, 3, e 4 monocamadas de ferro sobre grafeno sobre Ni(111).

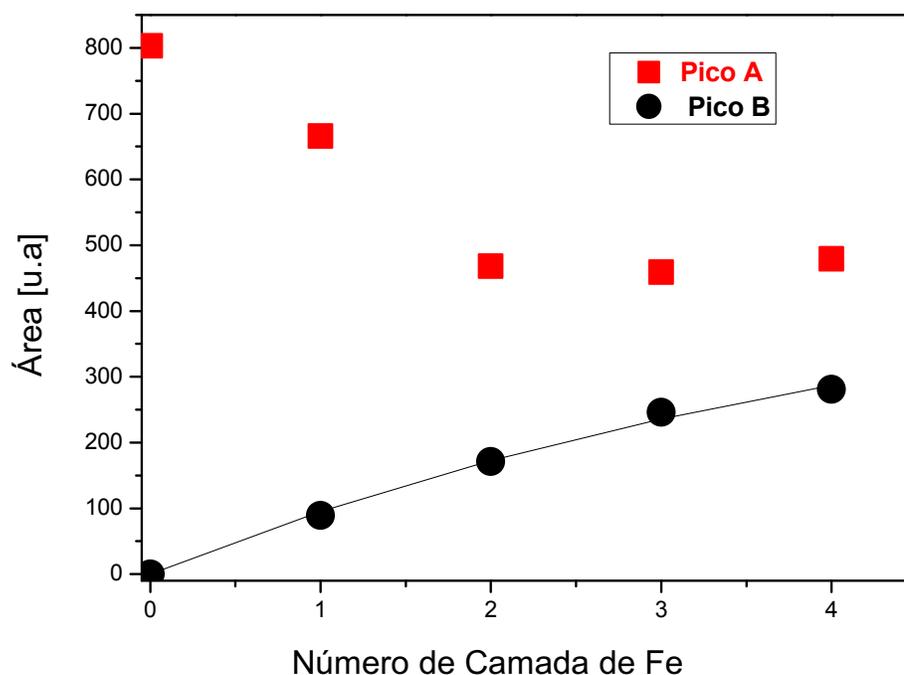


Figura 5.7: Área das linhas C1s, picos A e B, em função do número de camadas de Fe evaporadas.

tipo ortorrômbica conforme mostrado na figura 5.8.

A figura 5.9 mostra os espectros de fotoemissão da linha Fe2p com os respectivos ajustes. Para os quatro filmes preparados, a posição da linha Fe2p<sub>3/2</sub> após a evaporação de Fe (veja tabela 5.3), é bem próxima daquela determinada por Li [117] e Yumoto [118] para a cementita (707.3 eV). As razões entre o número de átomos de ferro e carbono (linha B) calculadas via fotoemissão estão mostradas na tabela 5.4 e observa-se que os valores encontrados para os quatro filmes estão próximos do valor esperado para a cementita (%at.Fe/%at.C=3). Em resumo, estas são fortes evidências da formação da fase Fe<sub>3</sub>C antes da intercalação.

A intercalação é confirmada através da diminuição da intensidade das linhas Fe2p após *annealing*, conforme mostrado na tabela 5.5 e também pela recuperação da intensidade da linha C1s em 284.9 eV e o desaparecimento da linha B (ver figura 5.6). As amostras com Fe intercalado entre o grafeno e o Ni(111) foram submetidas a medidas CEMS (figura 5.10). Estes espectros foram ajustados com o programa NORMOS [101] e os valores das constantes

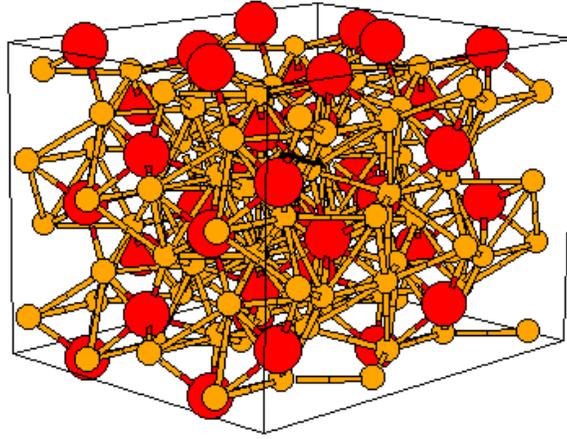


Figura 5.8: Estrutura cristalina ortorrômbica da fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita), as esferas vermelhas representam os átomos de carbono e as esferas amarelas representam os átomos de Fe.

Amostra	$Fe2p_{3/2}$ após evaporação (eV)	$Fe2p_{3/2}$ após <i>annealing</i> (eV)
1ML Fe	707.23	707.46
2ML Fe	707.27	707.35
3ML Fe	707.23	707.22
4ML Fe	707.24	707.21

Tabela 5.3: Posições da linha  $Fe2p_{3/2}$  no espectro de fotoemissão após a evaporação e após *annealing*.

hiperfinas estão mostrados na tabela 5.6. Para grafeno/1MLFe/Ni(111) foi usado um sexteto para se ajustar o espectro, considerando que todos os átomos de Fe possuem apenas um tipo de vizinhança química (C-Fe-Ni). Para duas camadas foram usados dois sextetos, pois cada camada de Fe possui diferentes vizinhos (C-Fe(1)-Fe(2)-Ni), ou seja, um sexteto para cada monocamada de Fe (com constantes hiperfinas diferentes para cada). Para três monocamadas foram ajustados três sextetos (C-Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)-Ni). Para quatro monocamadas de ferro ((C-Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)-Fe(4)-Ni)), considerou-se três sextetos, assumindo-se que as camadas intermediárias de Fe (2 e 3) apresentam campos hiperfinos aproximadamente iguais. Para 3ML e 4ML de Fe foi ajustado também um singletto (subespectro 4) indicando a formação de ilhas superparamagnéticas em algumas regiões do filme.

É conhecido que quando Fe é crescido sobre Ni(111) [119, 120, 121, 122], Cu(100) [123] e  $\text{Cu}_{84}\text{Al}_{16}$ (100) [124] com espessura de até aproximadamente 14ML, este apresenta

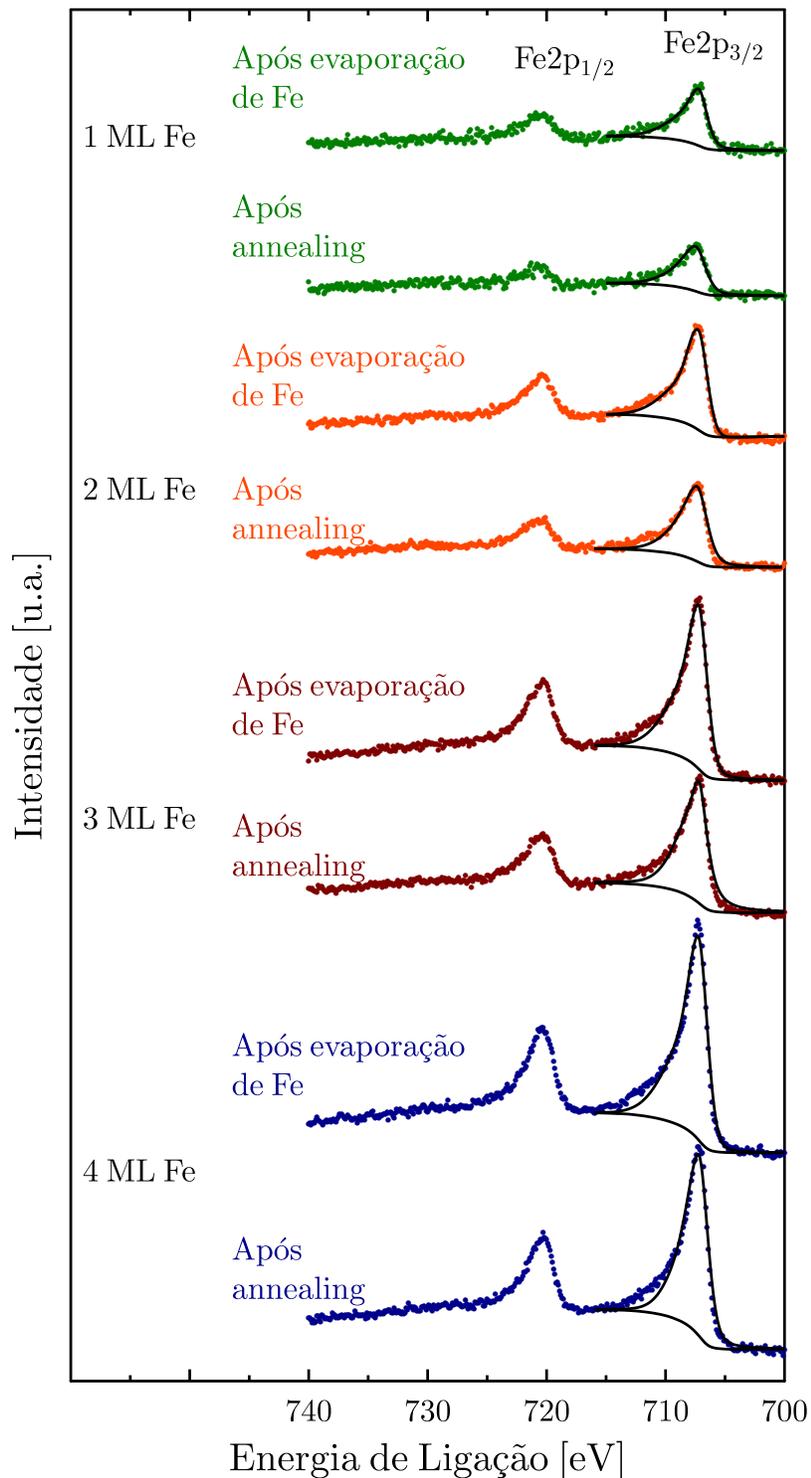


Figura 5.9: Espectros de fotoemissão das linhas Fe2p<sub>1/2</sub> Fe2p<sub>3/2</sub> para filmes de 1, 2, 3 e 4 monocamadas de ferro sobre grafeno, antes e após *annealing*.

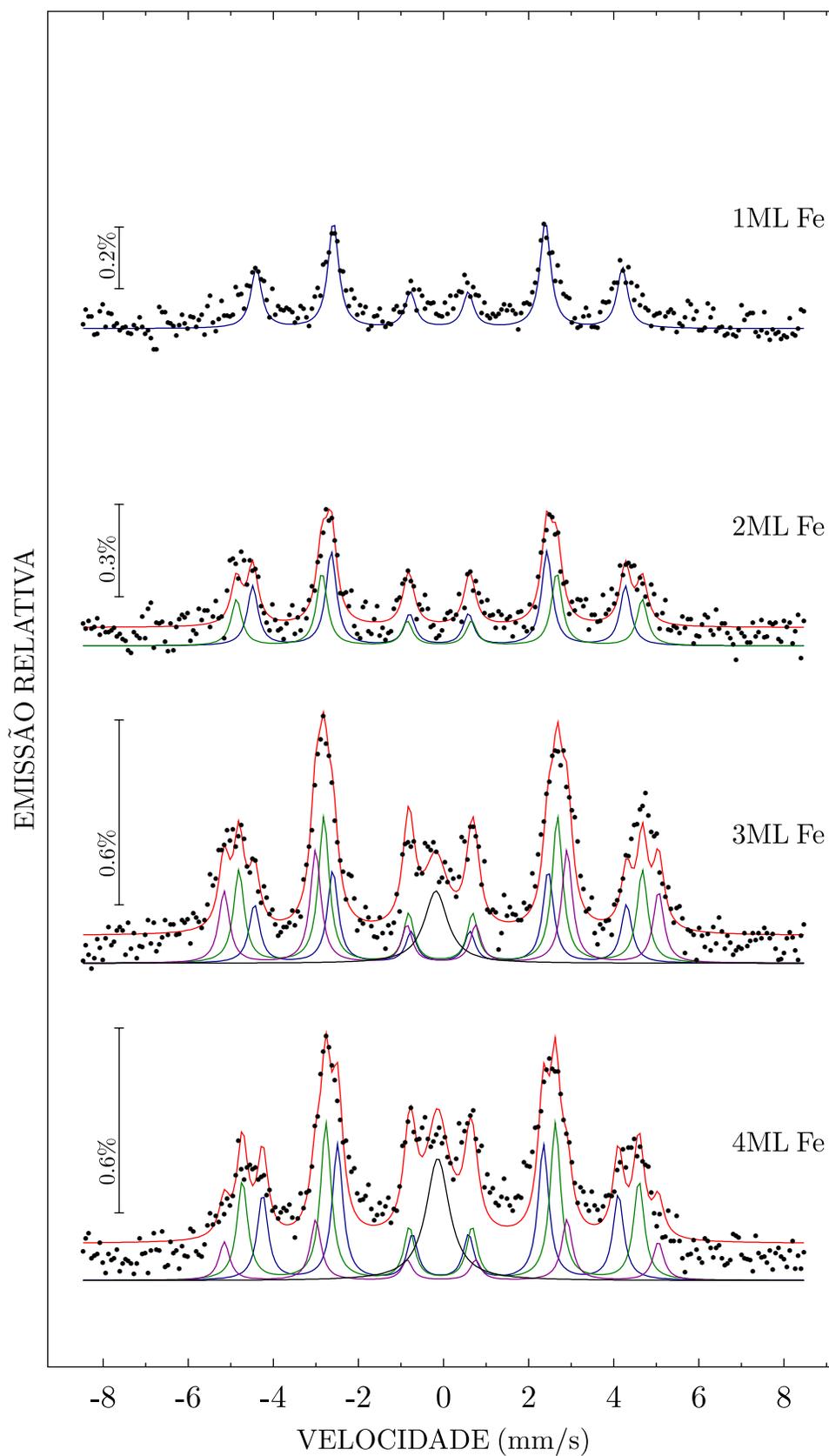


Figura 5.10: Espectros Mössbauer para filmes de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML intercalados entre 1ML de grafeno e o cristal de Ni(111).

Amostra	Razão %at. $Fe2p_{3/2}$ /%at.C(B)
1ML Fe	3.7
2ML Fe	3.4
3ML Fe	3.9
4ML Fe	4.2

Tabela 5.4: Razões entre ferro e carbono determinadas via fotoemissão.

Amostra	$Fe2p_{3/2}$ após evaporação (u.a.)	$Fe2p_{3/2}$ após <i>annealing</i> (u.a.)
1ML Fe	3515	2735
2ML Fe	6060	4685
3ML Fe	10034	7412
4ML Fe	12607	10062

Tabela 5.5: Áreas da linha  $Fe2p_{3/2}$  após a evaporação de Fe e após o *annealing* (que provoca a intercalação).

o empilhamento fcc ( $\gamma$ -Fe). Esta fase também é observada para Fe *bulk* em temperaturas acima de 910°C [124]. No presente trabalho, conforme será mostrado a seguir, foi encontrado via LEED um empilhamento fcc das camadas de ferro, ou seja o mesmo do substrato de Ni. Os campos hiperfinos obtidos no ajuste Mössbauer indicam que o grafeno não altera as propriedades magnéticas do  $\gamma$ -Fe. Observa-se que a medida que o filme fica mais espesso, a média dos campos hiperfinos aumenta (com excessão de 4ML-Fe, possivelmente devido à maior difusão de Fe) tendendo ao valor de Fe-metálico *bulk* [122]. Para o caso de 2ML-Fe a média dos campos hiperfinos é próximo ao campo hiperfino medido para um filme de 2ML-Fe/Ni(111) obtido por Fratucello *et al* ( $\approx 28$ T) [120].

Foram coletadas as respectivas curvas  $I \times V$  experimentais para os quatro filmes de Fe citados acima. Foi determinada por E.A. Soares a estrutura cristalográfica apenas do filme de 2ML de Fe para a qual foi encontrado um modelo com o empilhamento do tipo **a**c**a**bC**A**B**C**A onde as letras minúsculas representam os átomos de C e **Fe** enquanto as letras maiúsculas representam os átomos de Ni. O fator de confiabilidade encontrado foi  $R_P = 0.23 \pm 0.06$  e as temperaturas de Debye  $\Theta_C = 600K$ ,  $\Theta_{Fe} = 350K$ . As curvas teóricas e experimentais para

Número de camadas de Fe	1ML	2ML	3ML	4ML
Desvio Isométrico (mm/s) <b>(1)</b>	0.012	0.00	0.03	0.03
Campo Hiperfino (T) <b>(1)</b>	<b>26.7</b>	<b>27.1</b>	<b>27.1</b>	<b>25.9</b>
Área Relativa <b>(1)</b>	100%	56%	24%	32%
Desvio Isométrico (mm/s) <b>(2)</b>		0.01	0.03	0.03
Campo Hiperfino (T) <b>(2)</b>		<b>29.5</b>	<b>29.4</b>	<b>28.9</b>
Área Relativa <b>(2)</b>		46%	37%	37%
Desvio Isométrico (mm/s) <b>(3)</b>			0.05	0.05
Campo Hiperfino (T) <b>(3)</b>			<b>31.6</b>	<b>31.6</b>
Área Relativa <b>(3)</b>			29%	15%
Desvio Isométrico (mm/s) <b>(4)</b>			-0.08	-0.04
Área Relativa <b>(4)</b>			10%	16%

Tabela 5.6: Valores das constantes hiperfinas obtidas através do ajuste dos espectros Mössbauer para filmes de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML intercalados entre 1ML de grafeno e o substrato de Ni(111). Em destaque (negrito) está o número do subespectro.

o sistema grafeno/2MLFe/Ni(111) estão mostradas na figura 5.11, com os respectivos valores dos fatores de confiabilidade para cada feixe, e o modelo proposto está mostrado na figura 5.12.

Foram discutidos neste capítulo os resultados obtidos para grafeno preparados sobre Ni(111) e com intercalação de camadas de Fe. Foram estabelecidas as condições ideais de pressão, temperatura e tempo de exposição para preparação do grafeno epitaxial via decomposição do propileno. Foram preparados filmes de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML de Fe sobre o grafeno e nestes sistemas observou-se a formação de uma fase metaestável de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Os filmes de ferro foram intercalados entre o grafeno e o substrato de Ni(111) via processo de *annealing* ( $320^\circ\text{C}$ ). A determinação estrutural do sistema Grafeno/2MLFe/Ni(111) foi realizada ( $R_P=0.23$ ). Os campos hiperfinos do  $^{57}\text{Fe}$  intercalado foram determinados via espectroscopia Mössbauer para os filmes grafeno/n-ML-Fe/Ni(111) ( $n=1, 2, 3$  e  $4$ ). Estes resultados mostram que a presença do grafeno na superfície não altera o magnetismo das camadas de Fe. Constatou-se ainda que o grafeno protege as monocamadas de Fe da oxidação, mesmo quando a amostra é submetida a condições de pressão ambiente.

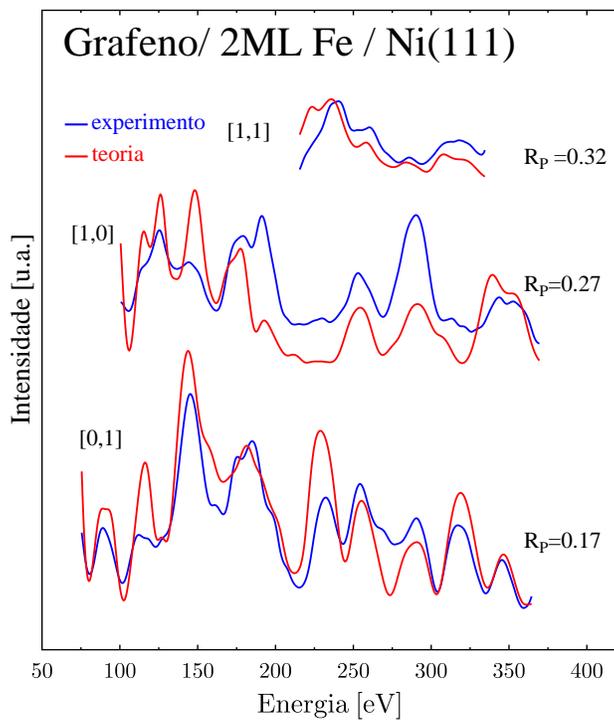


Figura 5.11: Curvas  $I \times V$  experimentais e teóricas para 1ML-Grafeno/2ML-Fe/Ni(111), com os correspondentes fatores de confiabilidade ( $\bar{R}_P = 0.23$ ).

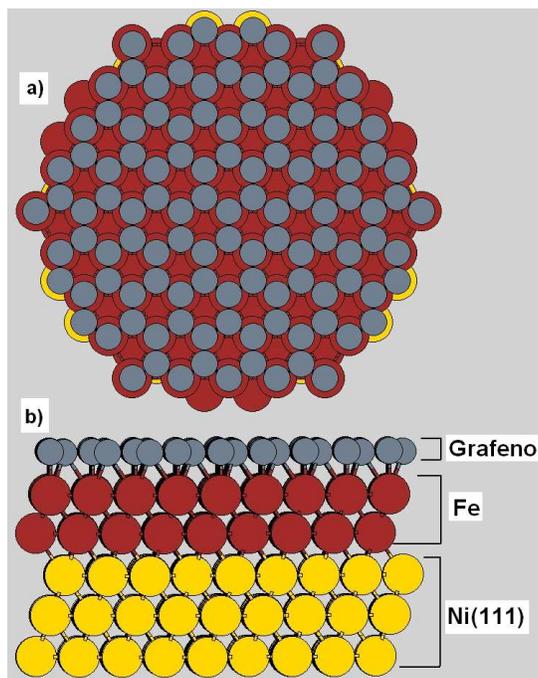


Figura 5.12: Modelo teórico para 1ML-Grafeno/2ML-Fe/Ni(111): a) Vista superior; b) Vista lateral.

# Capítulo 6

## Au(100)/Pd(100)

Sistemas compostos por filmes ultra-finos metálicos depositados expitaxialmente sobre um substrato metálico são de grande interesse científico e industrial por diversas razões, como por exemplo, catálise [125, 126, 127, 128]. Estes filmes formam uma classe única de nanosistemas, cujas propriedades cristalográficas e eletrônicas podem ser ajustadas ao se controlar a espessura do filme em nível atômico. Conseqüentemente, estas superfícies podem apresentar diferentes propriedades ópticas, elétricas e químicas, em comparação com o volume. Ouro, que já foi considerado quimicamente inerte, apresenta grande reatividade quando na forma de nanopartículas [129, 130].

Mais recentemente, foi demonstrado que filmes ultrafinos de Au sobre uma superfície de óxido apresentam excepcional atividade catalítica, comparável à atividade observada para as nanopartículas de Au [4]. Sachtler *et al.* [131], por exemplo, demonstrou que, com a deposição de apenas uma monocamada de Au sobre Pt (100), tem-se um aumento da reatividade na desidrogenação do ciclo-hexeno de um fator cinco se comparado a Pt (100) limpo. Portanto, o conhecimento da estrutura de superfície de filmes ultra-finos de Au crescidos sobre diferentes substratos é de grande interesse.

Como no presente trabalho é estudado o crescimento das monocamadas de Au depositadas sobre Pd (100), em condições de UHV, é importante destacar algumas propriedades cristalográficas e eletrônicas de ambos os metais. Quando preparada em condições de UHV a superfície de Au (100) exhibe reconstruções que ainda estão em debate. Há relatos de uma

reconstrução do tipo  $(1 \times 5)$  com aumento de 20 % na densidade em relação à densidade do volume [132], e modulações incomensuráveis [133], interpretada como  $(20 \times 5)$  [134],  $(26 \times 68)$  [135] ou estrutura hexagonal rodada [136]. Em geral, os estudos teóricos também prevêem reconstruções para superfície de Au (100) [137, 138, 139, 140]. O desvio na energia do nível de caroço 4f dos átomos de superfície em superfícies Au depende da orientação cristalográfica, e para Au (100) foi encontrado 0.28 eV [141]. A superfície de Pd (100), por sua vez tem uma terminação do tipo  $(1 \times 1)$  e os átomos da superfície têm uma energia de ligação 0.44 eV menor que a energia de ligação dos átomos de volume [142], e este desvio em energia é completamente removido pela adsorção de hidrogênio.

Apesar da diferença de 4.7 % entre os parâmetros de rede entre Au e Pd, será mostrado neste trabalho que o crescimento de Au sobre Pd (100) é pseudomórfico quando realizado à temperatura ambiente e com espessura de até 10 monocamadas. O sistema complementar, Pd sobre Au (100), foi recentemente investigado por Pinheiro *et al.* [143] que observaram o crescimento epitaxial de Pd (eletroquimicamente depositados) sobre Au (100). Nesse caso Pd cresceu com uma expansão lateral de 4.5% com relação ao Pd volume, e a tensão proporcionada pela diferença de parâmetros de rede começou a ser aliviada entre 6 e 9 monocamadas de cobertura.

O crescimento de Au sobre vários substratos já foi abordado por vários autores: Au cresce pseudomorficamente sobre Pt (100) até 32 monocamadas [144]; Cresce em uma matriz quadrada  $(1 \times 1)$  até 2 monocamadas, então muda para a superestrutura já conhecida  $(5 \times 1)$  [145]; Palmberg *et al.* [146] prepararam Au sobre Pd (100) a 223 K. Para baixa cobertura um padrão LEED do tipo  $(1 \times 1)$  é observado, indicando que o parâmetro de rede do substrato é assumido (contração de 4,7 % no parâmetro de rede do Au), e depois de 4 monocamadas observa-se uma evolução para uma reconstrução do tipo  $(7 \times 1)$ .

A estrutura de Pd já foi previamente estudada via LEED por Quinn *et al* [147] em um estudo de um cristal Pd(001). Neste trabalho foi realizada a análise teórica LEED, para incidência normal e fora da normal, com fatores de confiabilidade de  $R_P = 0.35$  e  $R_P = 0.46$  respectivamente. Uma expansão vertical de 3 % para a primeira camada atômica e 1% para

segunda camada foram observadas. Essa relaxação das primeiras camadas atômicas de Pd (100) foi atribuída à presença de hidrogênio na superfície [147, 148] e uma análise LEED recente mostra que hidrogênio favorece a expansão das distâncias inter-planares do Pd(100) [149]. Os autores concluíram que, depois de uma dosagem de 6 L de H<sub>2</sub> com a amostra a 150 K, os átomos de hidrogênio ocupam completamente as vacâncias presentes na superfície do Pd. Isso causa uma expansão  $\Delta d_{12}/d_B = 4,7 \pm 1.0\%$ . Para uma amostra de Pd(100) livre de hidrogênio a estrutura é *bulk-terminated* ( $\Delta d_{12}/d_B = 0,2 \pm 1.4\%$ ). Singh-Miller *et al.* [150] executaram cálculos DFT para as direções (100), (110) e (111) superfícies de Pd, Pt, Ag, Au e Ti. Para Pd (100) um contração do primeiro plano foi encontrado. O mesmo resultado foi encontrado por Eichler *et al* [151]. Cálculos DFT de H-Pd (100) por sua vez, [151, 152, 153] indicam uma expansão da camada de Pd do primeiro plano.

## 6.1 Preparação de Filmes Finos de Au/Pd(100)

Neste experimento foi utilizado um cristal de Pd(100) de 10 mm de diâmetro e 2mm de espessura, da firma SPL [99]. Sua preparação foi realizada via ciclos de *sputtering* com íons de argônio inicialmente a 1.5 keV à temperatura ambiente e *annealing* a 650 °C por duas horas e baixando para 1 keV e 450 °C por uma hora após o terceiro ciclo. Este procedimento foi repetido até que nenhuma contaminação pudesse ser observada via XPS e boa ordem cristalográfica fosse observada via LEED.

A preparação dos filmes foi sempre realizada com o controle de espessura via RHEED. A evaporadora foi operada nas seguintes condições:

- Fluxo de átomos de  $8.5 \times 10^{12}$  átomos/(s.cm<sup>2</sup>) (evaporação realizada a partir de um cadinho de Ta).
- Tempo de evaporação de 1 monocamada igual a 120 s.

Au e o Pd têm parâmetros de rede  $a_{Au} = 4.08 \text{ \AA}$  e  $a_{Pd} = 3.89 \text{ \AA}$  respectivamente, apresentando uma diferença de 4.7%. Apesar da grande diferença, o crescimento de Au sobre Pd é epitaxial e pseudomórfico até 4 monocamadas segundo a literatura [146]. O crescimento

dos filmes de Au foi monitorado via RHEED e estas medidas foram realizadas com um feixe incidente de 10 keV em um ângulo rasante de  $2^\circ$  ao longo da direção  $[001]_{fcc}$ , até a espessura de 10 monocamadas de Au. Foram produzidas amostras com 1, 2, 3 e 10 monocamadas de Au/Pd(100). A análise estrutural via LEED foi realizada apenas para os casos de 1, 2 e 3 camadas. A figura 6.1 mostra os padrões RHEED obtidos para um cristal limpo e após a evaporação de 1 monocamada de Au, indicando uma superfície de boa qualidade cristalográfica, confirmada posteriormente via LEED.

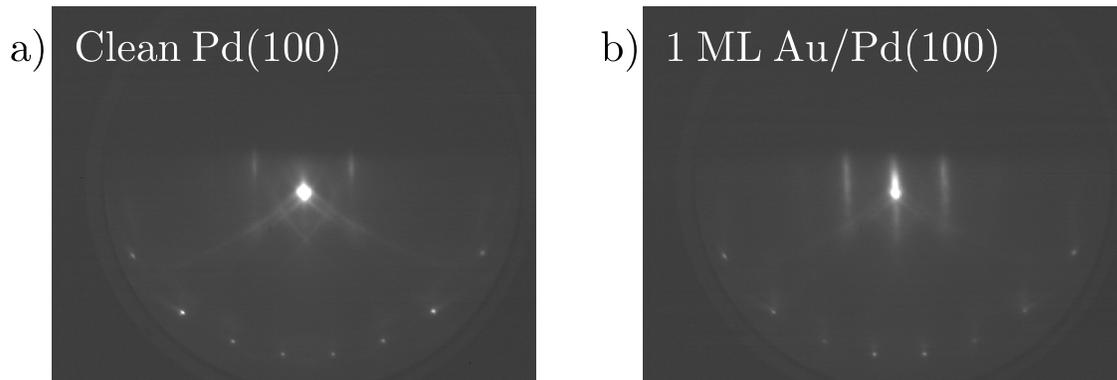


Figura 6.1: a) Padrão RHEED obtido para o cristal limpo de Pd(100). b) Padrão RHEED obtido para o filme de uma mono-camada de Au/Pd(100).

Na figura 6.2-a é mostrado o padrão RHEED após a evaporação de um filme de Au de aproximadamente 10 monocamadas. A figura 6.2-b mostra a evolução temporal da intensidade do padrão. Observa-se que o feixe  $(0,0)$  está claramente saturado, porém a análise do número de camadas pode ser realizada utilizando um dos feixes secundários  $(-1,-1)$ , conforme mostrado na figura 6.2-b. Na figura 6.2-c pode se observar a oscilação RHEED gerada a partir da análise do feixe  $(-1,-1)$ . Observa-se que após a terceira camada o crescimento não é mais do tipo camada por camada apesar de ainda epitaxial. A figura 6.2-d mostra a evolução temporal da intensidade do padrão analisado a cada 0.5 monocamada. A separação dos pontos do padrão RHEED no espaço recíproco é uma medida do parâmetro de rede de superfície no espaço real [154, 155]. Como as distâncias entre as linhas se mantêm inalteradas de 1 monocamada até 10 monocamadas, é possível afirmar que o crescimento é pseudomórfico até essa espessura.

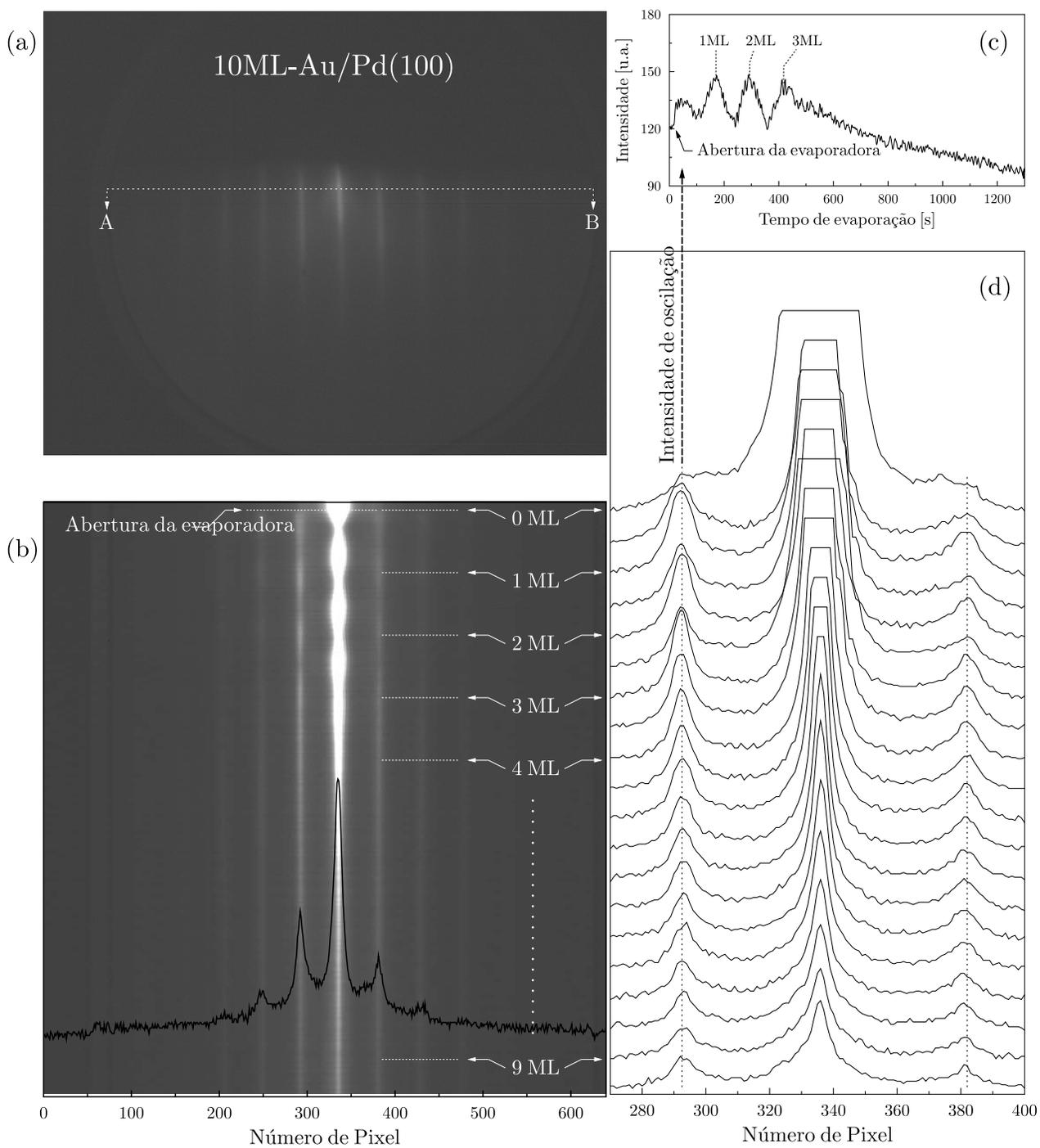


Figura 6.2: a) Padrão RHEED após  $\sim 10$  ML Au/Pd; b) Evolução temporal da intensidade ao longo do corte A-B mostrado em (a); c) Oscilação da intensidade de difração do feixe  $(-1,0)$ ; d) Evolução temporal da intensidade ao longo do corte A-B em passos correspondentes a 0.5 ML ( $\sim 65$  s).

Não foi realizado nenhum *annealing* após a preparação dos filmes de Au. A baixa temperatura de Debye (170 K [156]) confere aos átomos de ouro grande mobilidade mesmo à temperatura ambiente. Na figura 6.3 podem ser observados os espectros de fotoemissão (*survey*) para o cristal de Pd(100) e para os filmes de 1, 2, 3 e 10 monocamadas de Au com os respectivos padrões LEED a 62 eV. Até 3 monocamadas observa-se via LEED, um padrão  $(1 \times 1)$ , porém para 10 monocamadas é observado uma reconstrução  $(7 \times 1)$  indicando um novo arranjo dos átomos. Observa-se por fotoemissão o aumento da linha Au4f e a diminuição das linhas do Pd (3d e 3p) com o aumento da espessura do filme. Na figura 6.4 estão mostrados os espectros para cada uma das espessuras, com os respectivos ajustes, os espectros foram ajustados usando-se o programa XPSPEAK, no qual o *background* foi subtraído utilizando-se o modo Shirley. A posição dos picos de Au4f mostra um pequeno desvio na energia em função da espessura, conforme mostrado na figura 6.5-a. Porém para 10 monocamadas já se observa praticamente o valor de *bulk* ( $E(\text{Au4f}_7)=84.0$  eV) [157].

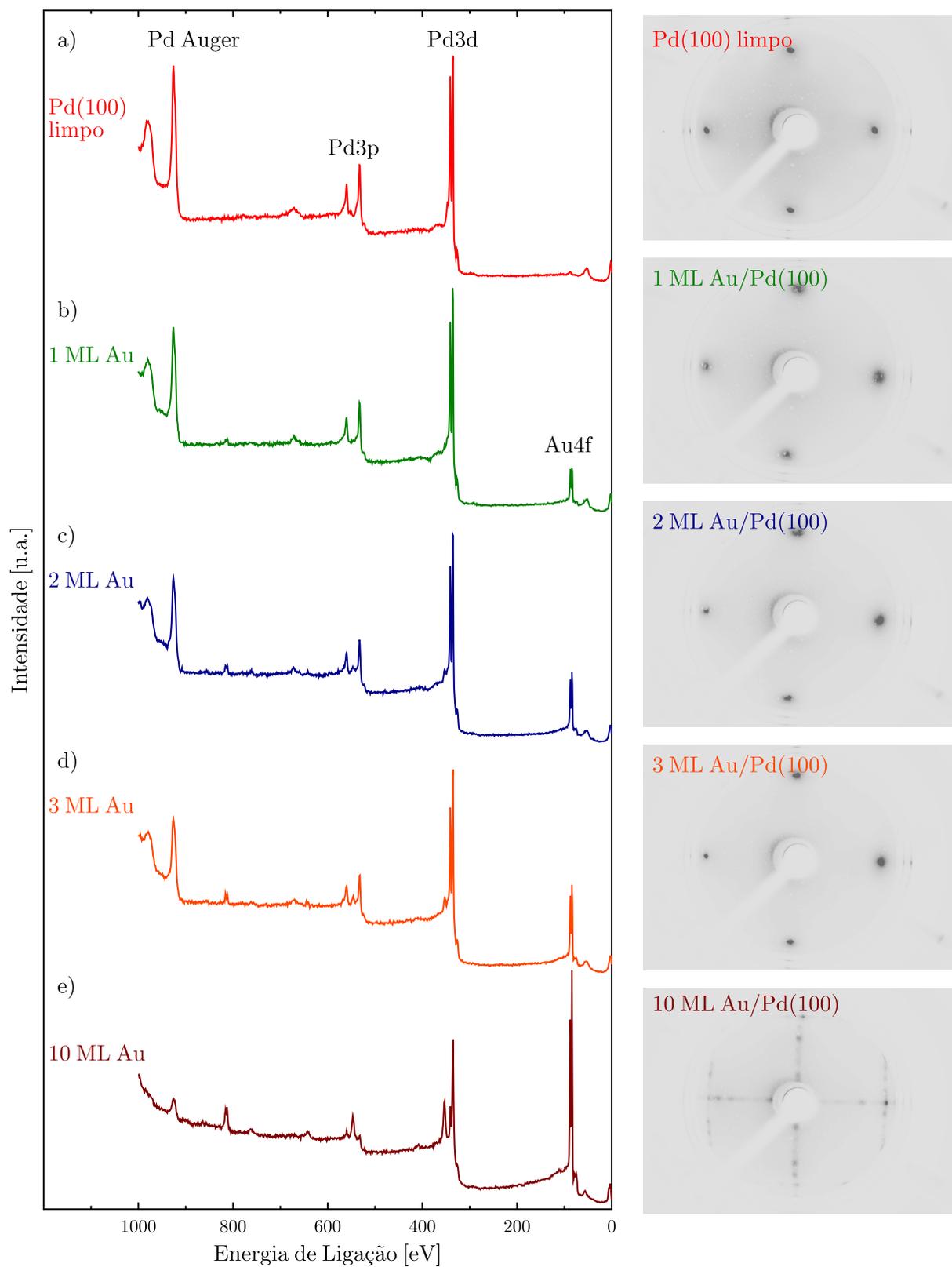


Figura 6.3: Espectros de fotoemissão e padrões LEED a 62 eV para: a) Pd(100) limpo; b) 1 monocamada de Au/Pd(100); c) 2 monocamadas de Au/Pd(100); d) 3 monocamadas de Au/Pd(100) e) 10 monocamadas de Au/Pd(100).

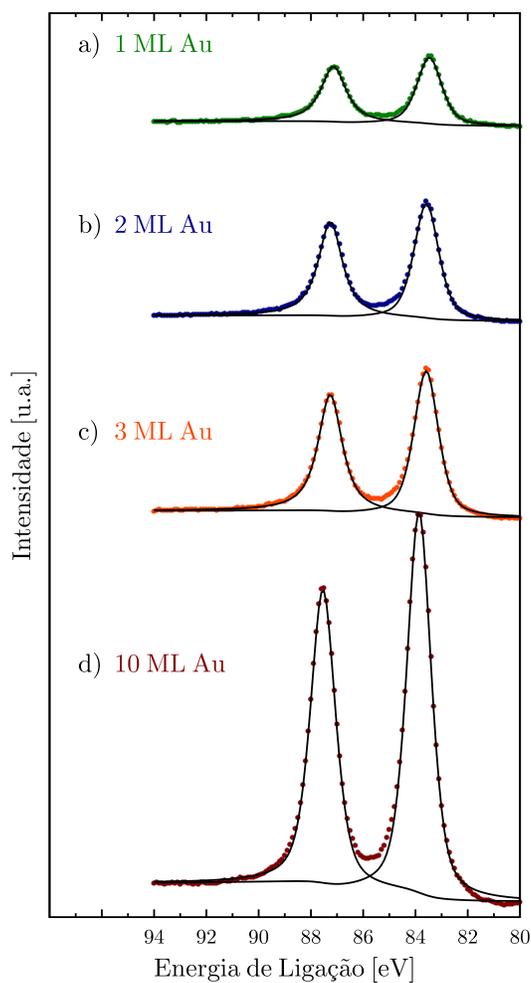


Figura 6.4: Espectros de fotoemissão da linha Au4f para: a) 1ML-Au/Pd(100); b) 2ML-Au/Pd(100); c) 3ML-Au/Pd(100); d) 10ML-Au/Pd(100).

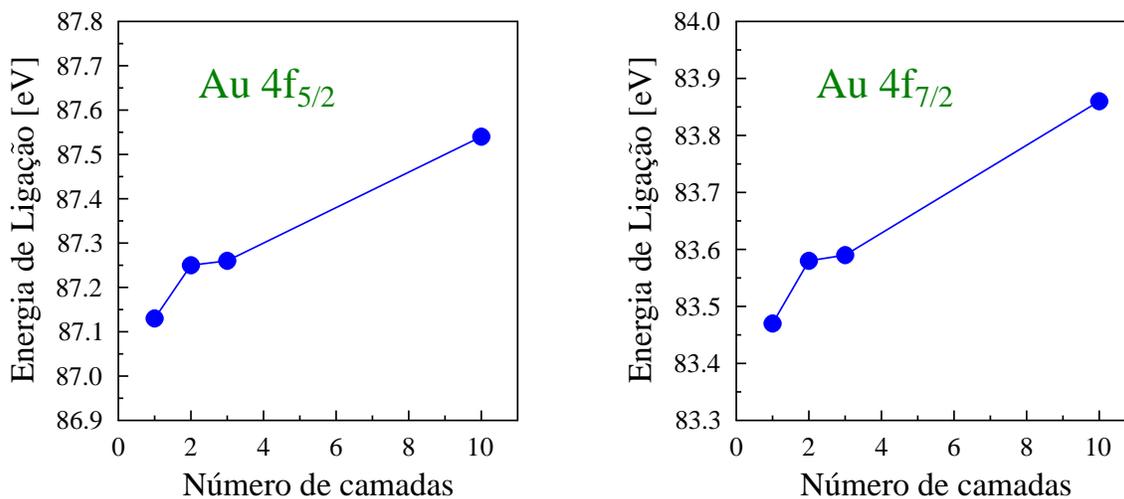


Figura 6.5: a) Posição das linhas Au4f<sub>5/2</sub> e Au4f<sub>7/2</sub> em função da espessura do filme.

## 6.2 Análise LEED

### 6.2.1 Pd(100) e Pd(100)-H

Para se ter um cristal de Pd(100) totalmente limpo e livre de gás adsorvido (principalmente H) foram tomados alguns cuidados: primeiro, o último *annealing* foi realizado em atmosfera de oxigênio por 5 minutos; segundo, a amostra foi transferida rapidamente para câmara LEED (decorreram aproximadamente dois minutos entre o fim do *annealing* e o início da filmagem dos padrões LEED) e por último, foi realizada uma aquisição de dados de forma rápida (menos de cinco minutos) com uma câmara CCD de alta sensibilidade. Após a coleta dos feixes foi subtraído o background e a intensidade foi normalizada pela corrente do canhão. Os dados formam um conjunto de cinco feixes inequivalente, (1,0), (1,1), (2,0), (1,2) e (22) com energias variando entre 50-420 eV e com intervalo total de energia de 1190 eV.

A determinação estrutural foi realizada com o programa Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) de Barbieri e Van Hove [15]. As matrizes de espalhamento (phase shift) com  $L_{max}=10$  foram determinadas utilizando um programa dos mesmos autores. Parâmetros não estruturais como temperatura de Debye e parte imaginária ( $V_{oi}=5.40\text{eV}$ ) e parte real do potencial óptico foram ajustados de forma a se obter a melhor concordância experimento-teoria. Os erros relativos a cada uma das variáveis definidas no trabalho foram calculadas seguindo a definição de Pendry [17]. A figura 6.6-a mostra as curvas teóricas e experimentais para o Pd(100) limpo com o fator R de Pendry  $R_P = 0.118 \pm 0.023$ . A temperatura de Debye da primeira camada foi otimizada e seu melhor valor é  $\Theta_{Pd(1)} = (275 \pm 35)\text{K}$  enquanto a temperatura de Debye do volume foi assumida como sendo o valor encontrado na literatura  $\Theta_{Pd(bulk)} = 290 \text{ K}$  [158]. As posições verticais dos átomos após a otimização com seus respectivos desvios estão mostradas na figura 6.6-b. Neste caso, os desvios observados nas distâncias Pd-Pd estão absolutamente dentro da barra de erros ( $\Delta d_{12}/d_B = +0.5 \pm 1.5\%$ ). A figura 6.6-c mostra o cálculo realizado via DFT e mostra um resultado semelhante. Os cálculos DFT foram realizados pelo Dr. F. R. Negreiros e estão mostrados de forma detalhada em um artigo relativo a este capítulo (aguardando publicação no periódico Physical Review

B).

Foi então realizado o experimento LEED para um cristal de Pd(100) porém com H adsorvido em sua superfície. A adsorção de H foi conseguida deixando o cristal dentro da câmara à temperatura ambiente por aproximadamente 6 horas, após sua limpeza via *sputtering* e *annealing*. É bem conhecido que o principal gás residual em sistemas de UHV é justamente o hidrogênio. Com o sistema mantido a uma pressão base de  $P(H_2) = 9 \times 10^{-11}$  mbar por 6 horas, a superfície estará exposta a 2L de hidrogênio. O mesmo procedimento de cálculo foi repetido neste caso, e as curvas teóricas e experimentais (intervalo total de 1110 eV) estão mostradas na figura 6.6-d. O fator R de Pendry final encontrado neste caso foi de  $R_P = 0.139 \pm 0.025$ , e as distâncias interplanares estão mostradas na figura 6.6-e. Neste caso, observa-se uma expansão de  $(3.7 \pm 1.2)\%$  entre as duas primeiras camadas, concordando com resultados prévios de Quinn *et al.* [147] e Kim *et al.*[149]. A figura 6.6-f mostra os resultados dos cálculos DFT para este caso, que também serão discutidos mais à frente.

### 6.2.2 n-Monocamadas de Au/Pd(100)

Se comparado com outros metais nobres, Au tem uma relativamente baixa temperatura de Debye ( $\Theta_{Au} = 170K$  [156]), o que confere aos átomos principalmente os da superfície, uma grande mobilidade. Não foi observada indicação da formação de liga na interface Au-Pd. Isso é coerente com um trabalho anterior no qual não se observou a formação de ligas nem mesmo na preparação de filmes de Au-Pd por coevaporação [159], a formação de liga neste caso é esperada apenas após *annealing* acima de 500K [159, 160]. A terminação de Au neste caso é favorecida pela baixa energia de superfície do Au quando comparada com a energia de superfície do Pd (Au  $\approx 1.63$  J.m<sup>-2</sup> [161]) e Pd  $\approx 2.05$  J.m<sup>-2</sup> [162]). Serão mostrados aqui os resultados de filmes de Au sobre Pd(100) produzidos à temperatura ambiente. Os filmes não foram submetidos a nenhuma forma de *annealing*, para evitar a formação de liga de superfície ou difusão.

Para os filmes de Au foram coletados os mesmos feixes inequivalentes coletados para o

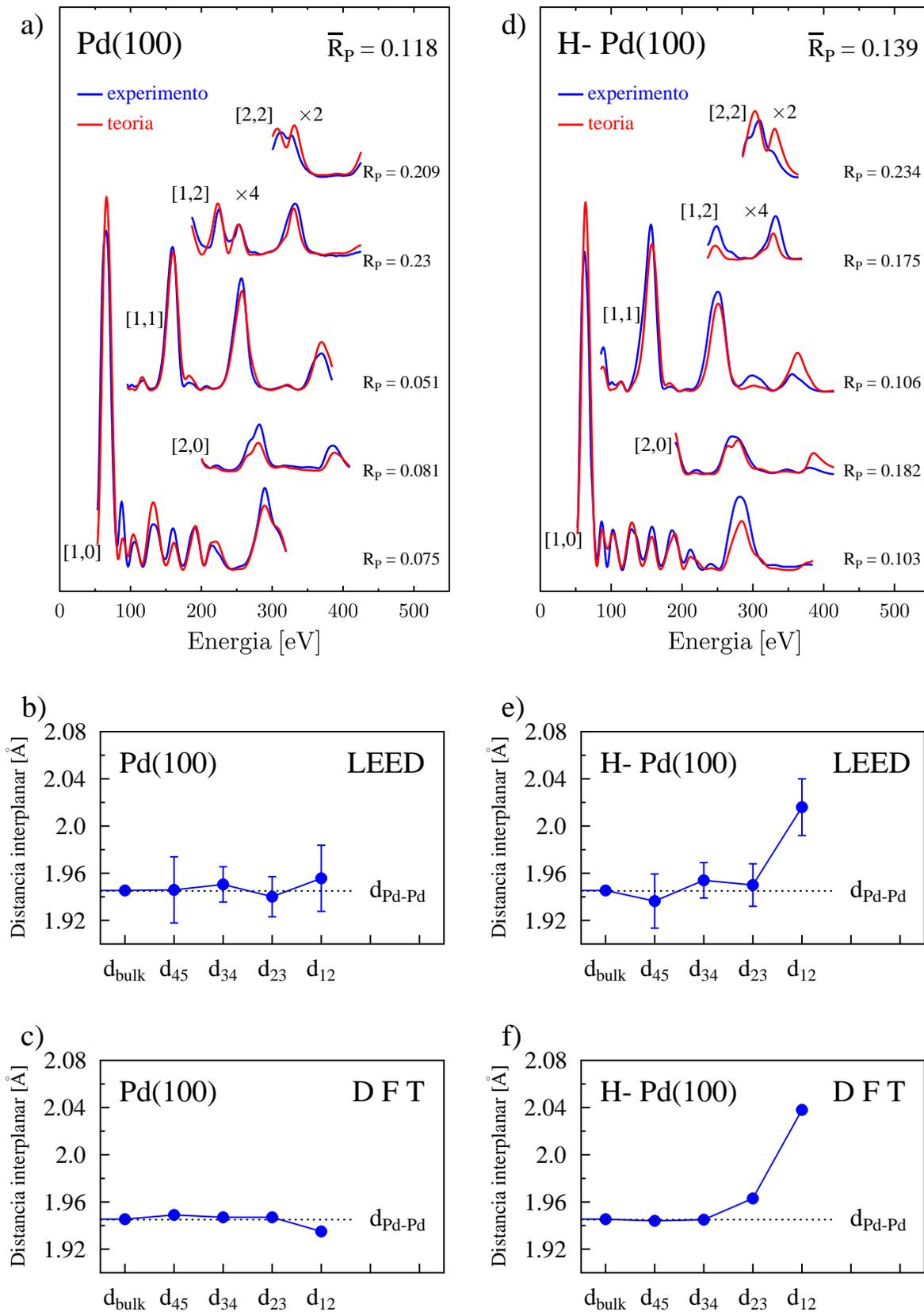


Figura 6.6: a) Curvas  $I \times V$  experimentais e teóricas para cinco feixes inequivalentes para Pd(100); b) Posições (verticais) dos átomos em Pd(100) obtidas via LEED; c) Posições atômicas Pd(100) obtidas via DFT; d) Curvas  $I \times V$  para H-Pd(100); e) Posições atômicas para H-Pd(100) via LEED; f) Posições atômicas para H-Pd(100) via DFT.

Pd(100), a saber os feixes, (1,0), (1,1), (2,0), (2,2), (1,2) e (2,2), com intervalo de energia de 1190 eV, 1160 eV e 960 eV para 1, 2 e 3 monocamadas de Au respectivamente. Para os três filmes estudados a estrutura encontrada segue a terminação do substrato,  $[100]_{fcc}$ , sendo mantido o parâmetro de rede lateral do substrato [146] e ajustando-se apenas as distâncias (verticais) entre os planos.

### 1 Monocamada de Au/Pd(100)

Para o filme de 1 monocamada de Au sobre Pd(100) os parâmetros de ajustes utilizados foram os seguintes: potencial óptico imaginário igual a  $V_{oi}=5.6$  eV e  $L_{max}=10$ . Foi considerado, que a superfície era formada por um plano de ouro e cinco planos de paládio e o *bulk* formado por dois planos de paládio.

No cálculo estrutural foi encontrado um fator de confiabilidade de  $R_P = 0.216 \pm 0.041$ . Os ajustes das curvas teóricas-experimentais estão mostrados na figura 6.7-a. Neste cálculo foi determinada a distância Au-Pd  $d_{Au(1)-Pd(1)} = 2.08 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Como o filme apresenta um parâmetro de rede de superfície igual ao do substrato, isso implica em um alongamento na direção z para que se mantenha o volume da célula unitária de volume aproximadamente constante. Na figura 6.7-b é mostrada a estrutura encontrada para o filme e na figura 6.7-c é mostrado o comportamento do fator  $R_P$  em função da temperatura de Debye dos dois primeiros planos.

### 2 Monocamadas de Au/Pd(100)

Para o filme de 2 monocamadas de Au sobre Pd(100) os parâmetros de ajustes utilizados foram os seguintes: potencial óptico imaginário igual a  $V_{oi}=5.7$  eV e  $L_{max}=10$ . Neste caso a superfície foi feita com cinco planos, dois de ouro e três de paládio e o *bulk* com dois átomos de paládio.

O fator  $R_P$  encontrado neste caso foi de  $R_P = 0.271 \pm 0.054$  e os ajustes das curvas estão mostradas na figura 6.8-a. Neste caso a distância Au-Au encontrada foi de  $d_{Au(1)-Au(2)} = 2.08 \pm 0.04 \text{ \AA}$  e a distância Au-Pd  $d_{Au(2)-Pd(1)} = 2.08 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Na figura 6.8-b é mostrada a

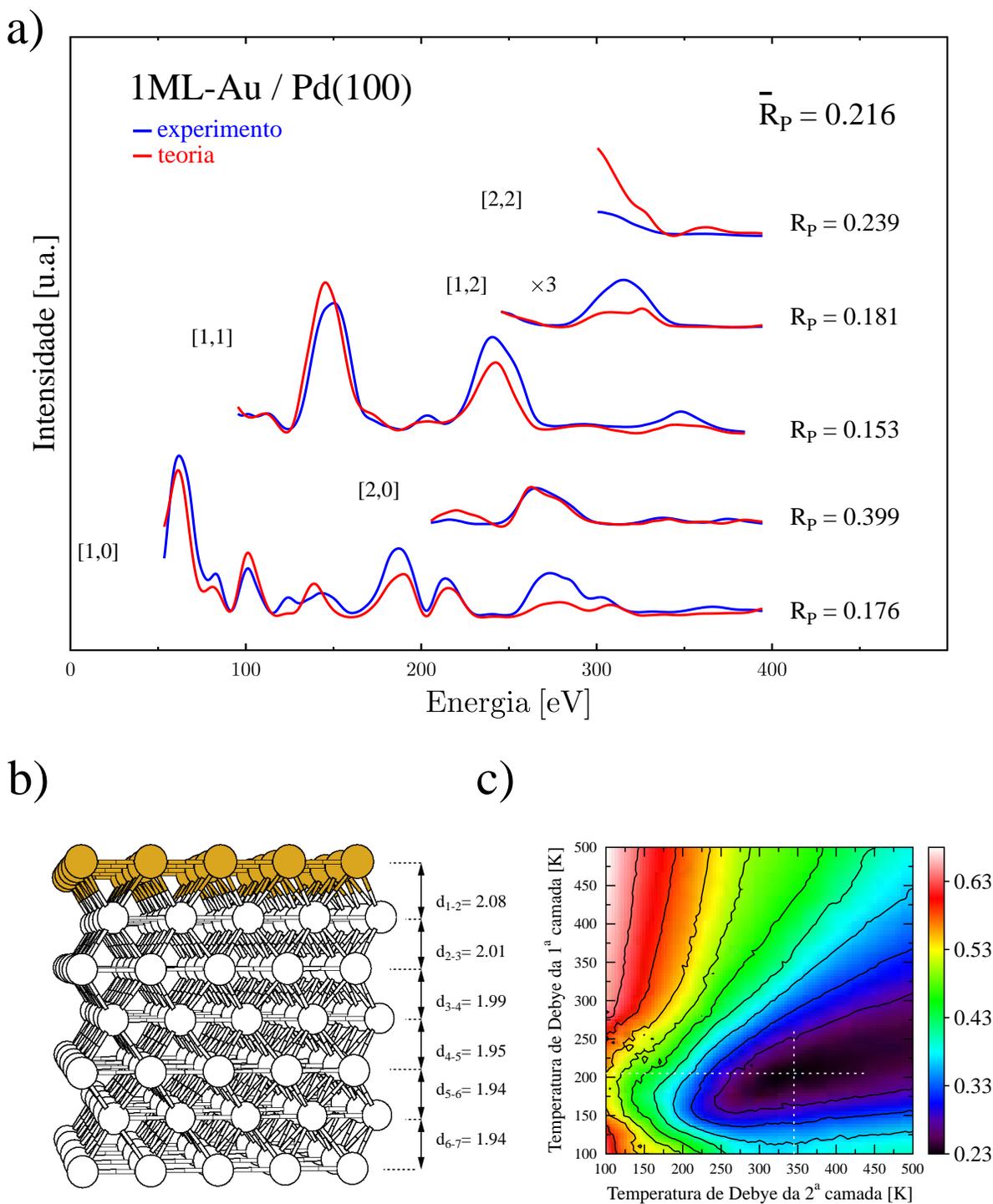


Figura 6.7: a) Curvas  $I \times V$  teóricas e experimentais dos feixes do filme de 1 monocamada de Au/Pd(100), com o respectivo  $R_P$ . b) Estrutura do filme de 1ML Au/Pd(100) c)  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada.

estrutura determinada com as respectivas distâncias interplanares e na figura 6.8-c é mostrada a variação do fator  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada.

### 3 Monocamadas de Au/Pd(100)

O filme de Au mais espesso analisado via LEED neste trabalho era formado por 3 monocamadas de Au sobre Pd(100), para o qual os parâmetros ajustados foram: potencial óptico imaginário igual a  $V_{oi}=5.7$  eV e  $L_{max}=10$ . A superfície foi composta por cinco planos, três planos de Au e dois planos de Pd e o *bulk* com dois planos de Pd. As distâncias entre os planos de Au são:  $a_{Au(1)-Au(2)} = 2.08 \pm 0.04$  Å,  $a_{Au(2)-Au(3)} = 2.06 \pm 0.04$  Å. A distância entre os dois planos da interface é:  $a_{Au(3)-Pd(1)} = 2.06 \pm 0.03$  Å.

O fator  $R_P$  encontrado neste caso foi de  $R_P = 0.313 \pm 0.068$  e os ajustes das curvas estão mostradas na figura 6.9-a. Para todos os filmes (1, 2 e 3 monocamadas) as distâncias Au-Au variam entre 2.06 e 2.08 Å. Nos três casos, a distância Au-Pd é mais próxima da distância Au-Au *bulk* (2.039 Å) do que da distância Pd-Pd *bulk* (1.945 Å). Os feixes ajustados no cálculo LEED estão mostrados na figura 6.9-a. Na figura 6.9-b é mostrada a estrutura encontrada e na figura 6.9-c a variação do  $R_P$  em função da temperatura de Debye do primeiro e do segundo plano atômico.

A tabela 6.1 mostra as distâncias interplanares ajustadas via LEED, para Pd limpo, para Pd com adsorção de H e para os filmes de Au. A expansão nas distâncias Au-Au é esperada, pois como o filme está comprimido no plano do cristal devido ao crescimento pseudomorfo, isso de certa forma deixa o volume da célula unitária aproximadamente constante. Observa-se também que o filme de Au influencia as distâncias Pd-Pd principalmente aquelas camadas próximas da interface. Uma possibilidade é que essa relaxação pode ser causada pela presença de H na rede cristalina do Pd próximo à interface com o filme de Au. Isso já foi observado em um caso de um filme de Co/Pd(100) [163]. E por último isso poderia ser causado pela formação de uma liga Au-Pd na interface filme-substrato.

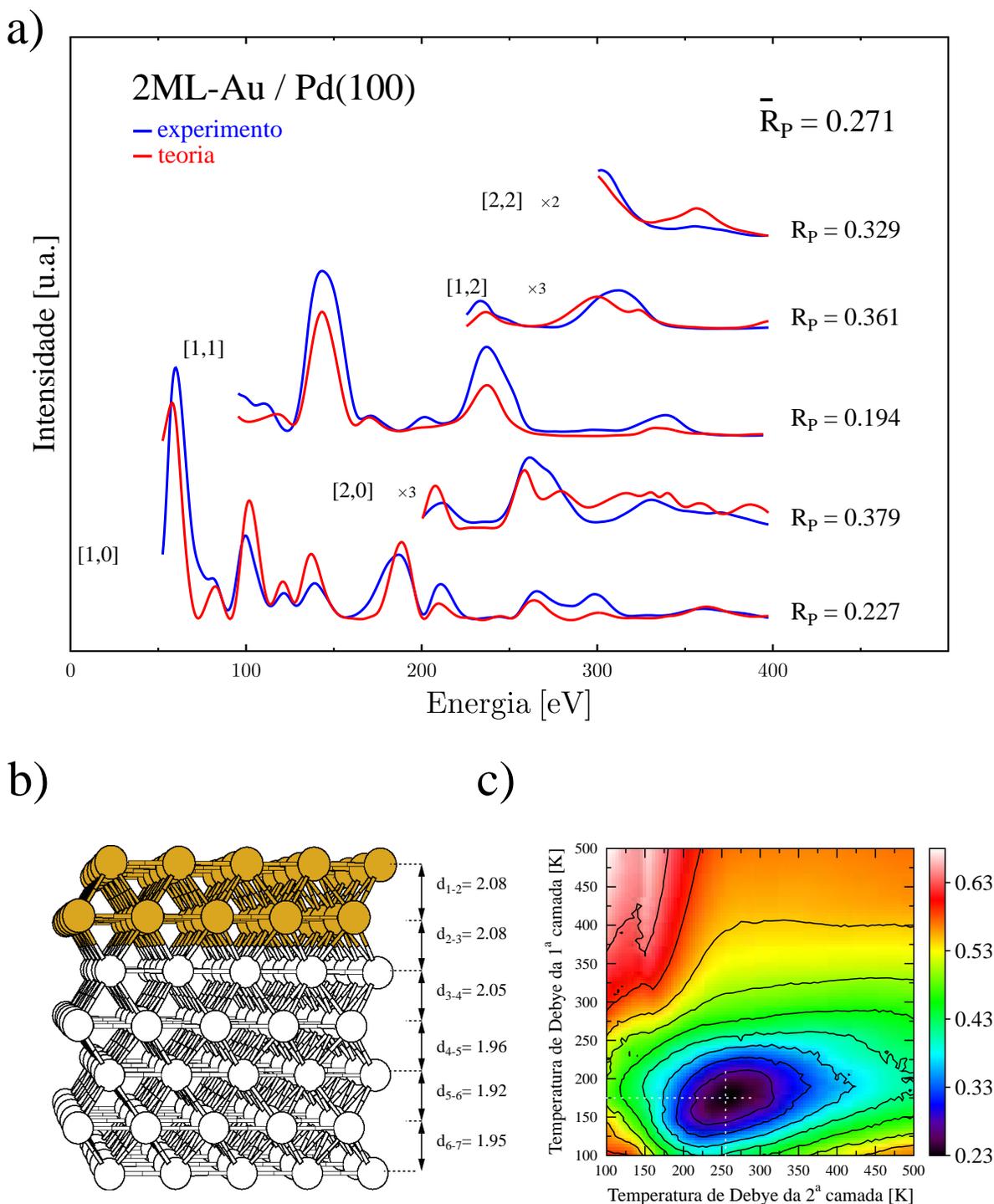


Figura 6.8: a) Curvas  $I \times V$  teóricas e experimentais dos feixes do filme de 2 monocamadas de Au/Pd(100), com o respectivo  $R_P$ . b) Estrutura do filme de 2ML Au/Pd(100) c)  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada.

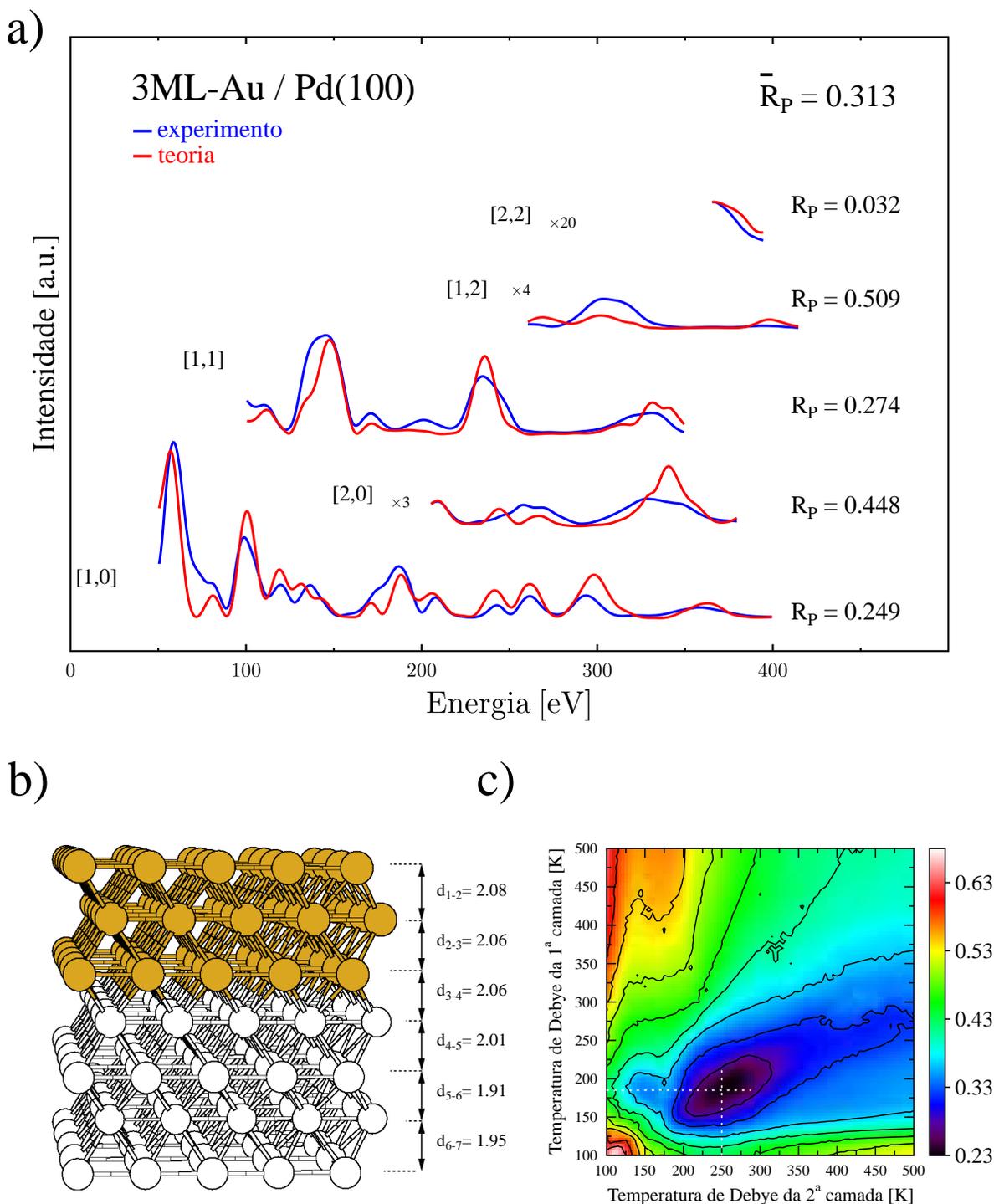


Figura 6.9: a) Curvas  $I \times V$  teóricas e experimentais dos feixes do filme de 3 monocamadas de Au/Pd(100) limpo, com o respectivo  $R_P$ . b)  $R_P$  em função do parâmetro de rede. c)  $R_P$  em função da temperatura de Debye da primeira e da segunda camada

interl.(Å)	Pd(100)	Pd(100)-H	1ML-Au	2ML-Au	3ML-Au
Au-Au	-	-	-	-	<b>2.08±0.04</b>
Au-Au	-	-	-	<b>2.08±0.04</b>	<b>2.06±0.04</b>
Au-Pd	-	-	<b>2.08±0.03</b>	<b>2.08±0.03</b>	<b>2.06±0.03</b>
Pd-Pd	<b>1.96±0.03</b>	<b>2.02±0.02</b>	<b>2.01±0.03</b>	<b>2.05±0.02</b>	<b>2.01±0.05</b>
Pd-Pd	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.99±0.03</b>	<b>1.96±0.06</b>	<b>1.91±0.08</b>
Pd-Pd	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.95±0.05</b>	<b>1.92±0.09</b>	1.945
Pd-Pd	<b>1.94±0.03</b>	<b>1.94±0.02</b>	1.945	1.945	.
Pd-Pd	1.945	1.945	1.945	.	.

Tabela 6.1: Distâncias interplanares obtidas via LEED, para Pd(100) limpo, Pd(100)-H and 1ML-, 2ML-, 3ML-Au/Pd(100).

### 6.2.3 Análise DFT

Em colaboração com o Dr. F. R. Negreiros, foram realizados cálculos de primeiros princípios DFT para se determinar qual a influência do hidrogênio nas distâncias interplanares do Pd(100) e do Au(100). Primeiramente é bom relembrar que a concordância teórico-experimental (LEED-DFT) foi excelente para o caso de Pd(100) limpo e com adsorção de H na superfície (veja figura 6.6-c e 6.6-f).

As figuras 6.10 a-c mostram as distâncias interplanares para 1, 2 e 3 monocamadas de Au sobre Pd(100) obtidas via cálculos LEED. As figuras 6.10 d-f mostram as mesmas distâncias obtidas via cálculos DFT, para casos sem a presença de H e com a presença de H e considerando apenas a configuração mais estável (em ponte). A comparação destes resultados para 2 e 3ML mostrou uma razoável concordância teórico-experimental apenas para o caso livre de hidrogênio. Para 1ML-Au/Pd(100) a melhor concordância é para H adsorvido à superfície. Estes resultados nos levam a concluir que na superfície dos filmes de Au com espessura acima de 2ML não havia hidrogênio adsorvido na superfície.

Apresentamos acima resultados do estudo via LEED, RHEED e XPS do crescimento de filmes ultra-finos de Au preparados sobre Pd(100). Mostramos que o *annealing* em ambiente de oxigênio é um método eficiente para remoção de hidrogênio adsorvido na superfície Pd(100). Foi observado o crescimento pseudomórfico de Au até 10 monocamadas, mostrando um crescimento camada por camada (Frank-van-der-Merwe) até 3 monocamadas. Após essa espessura o crescimento segue o modo Stranski-Krastanov. Foram preparados 3

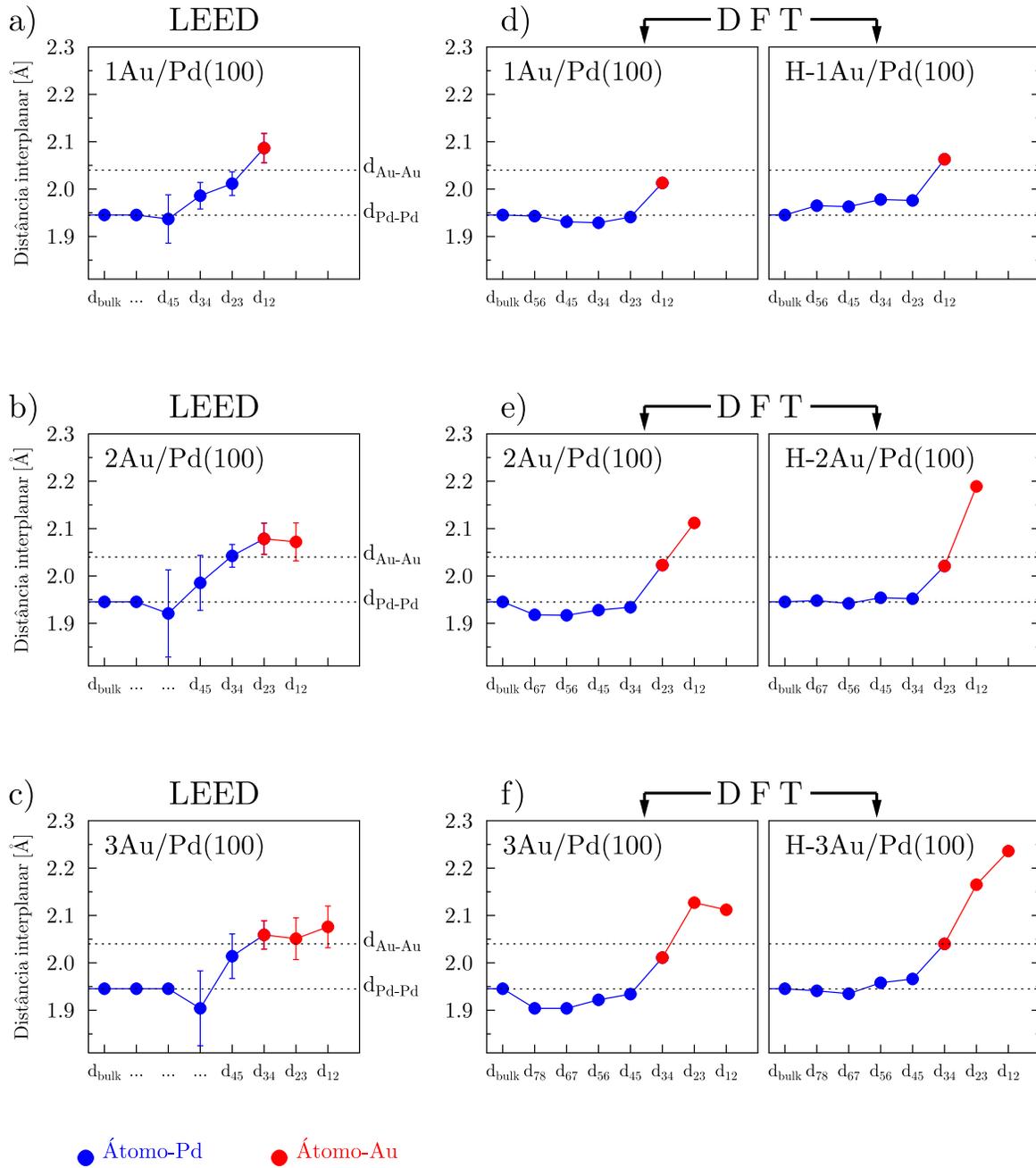


Figura 6.10: a,b,c: Distâncias interplanares determinadas por LEED para 1ML-Au/Pd(100), 2ML-Au/Pd(100), 3ML-Au/Pd(100) respectivamente; d,e,f: Distâncias interplanares determinadas por DFT para 1ML-Au/Pd(100), 2ML-Au/Pd(100), 3ML-Au/Pd(100) sem hidrogênio (à esquerda) e com hidrogênio adsorvido (à direita).

filmes de Au, com 1ML, 2ML e 3ML para os quais as análises LEED indicam uma distorção tetragonal dos filmes com fatores de confiabilidade  $R_P = 0.216 \pm 0.041$ ,  $R_P = 0.271 \pm 0.054$ ,  $R_P = 0.313 \pm 0.068$ , respectivamente. Foi obtida uma boa concordância entre os resultados LEED e DFT para estes filmes epitaxiais.

# Capítulo 7

## Conclusões

Neste trabalho foram produzidos filmes ultra-finos ( $\text{FeO}/\text{Ag}(111)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$ ), grafeno/ $\text{Ni}(111)$ , grafeno/ $n\text{-MLFe}/\text{Ni}(111)$  e  $\text{Au}/\text{Pd}(100)$  de ótima qualidade cristalográfica. Foram procurados os parâmetros (temperatura, pressão de oxigênio, condições de *annealing*) mais eficientes para preparo destes sistemas e investigadas suas propriedades estruturais e magnéticas.

A estrutura cristalográfica do  $\text{FeO}$  preparado via MBE sobre  $\text{Ag}(111)$  foi investigada via LEED. As medidas de fotoemissão confirmam que a fase do óxido formada é de fato a wustita. A melhor concordância teórico-experimental demonstrou ser para uma estrutura com terminação mista do tipo B1 e anti-B8 com fator de confiabilidade  $R_P = 0.26 \pm 0.04$ . Uma das limitações inerentes ao experimento LEED neste sistema é o fato de se ter apenas 3 feixes experimentais para uma faixa de energia total de apenas 555 eV. O pequeno número de feixes assim como o pequeno intervalo de energia, diminuem a confiabilidade da estrutura encontrada.

A preparação dos filmes finos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$  foi realizada através da evaporação de  $^{57}\text{Fe}$  alternada com oxidação. Após a preparação o filme obtido apresentou baixa ordem cristalográfica e os espectros Mössbauer indicavam um filme com distribuição de campos hiperfinos coerente com uma possível distribuição de espessura (não homogêneo). Foi observado que o processo de *annealing* em UHV leva à perda de oxigênio e à transformação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em  $\text{FeO}$ . O *annealing* em ambiente de oxigênio é fundamental para a obtenção de

um filme de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com ótima qualidade estrutural e ainda estequiometricamente perfeito. A determinação da estrutura cristalográfica foi realizada, na qual foi encontrada a estrutura esperada, espinélio invertida, com fator de confiabilidade de  $R_P = 0.18 \pm 0.04$ . A estrutura encontrada é bastante confiável uma vez que para este sistema foram coletados oito feixes experimentais totalizando 1415 eV. A técnica CEMS se mostrou extremamente útil para se estudar o processo de difusão de Fe (e conseqüentemente diminuição da espessura do filme) devido aos procedimentos de *annealing*, assim como a determinação dos campos magnéticos hiperfinos nos sítios octaédricos e tetraédricos.

Para sistemas formados por grafeno/Ni(111) primeiramente foram determinadas as condições ideais de preparação de um filme epitaxial de carbono de espessura 1ML a partir da decomposição de propileno sobre o substrato aquecido de Ni(111). Foi confirmada via LEED a formação da estrutura com ótima qualidade cristalográfica ( $R_P=0.12$ ). Foram preparados filmes de 1ML, 2ML, 3ML e 4ML de  $^{57}\text{Fe}$  evaporados sobre a camada de grafeno. Após a evaporação os espectros de fotoemissão sugerem a formação de uma fase cementida ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Essa fase desaparece totalmente durante o processo de *annealing* que leva à intercalação do Fe entre o filme de grafeno e o substrato. Foi observado que o grafeno funciona como uma camada protetora do filme de Fe evitando sua oxidação mesmo quando este é colocado em condições ambientes (pressão atmosférica). A análise LEED desses dados foi realizada para o caso de 2ML apresentando o fator de confiabilidade  $R_P = 0.23 \pm 0.06$  e confirmando a intercalação na estrutura fcc do substrato de Ni(111). Os resultados CEMS indicam campos hiperfinos diferentes para os planos de Fe dependendo de suas vizinhanças.

Foram determinadas as estruturas cristalográficas do cristal Pd(100) com presença de hidrogênio adsorvido na superfície ( $R_P = 0.139 \pm 0.025$ ) assim como na ausência de hidrogênio na superfície ( $R_P = 0.118 \pm 0.023$ ) apresentando boa concordância com resultados da literatura. Foi mostrado que o hidrogênio é responsável pela relaxação de superfície e que o *annealing* em ambiente de oxigênio é um método eficiente para sua remoção. Via RHEED foi mostrado que o crescimento do Au sobre Pd(100) é pseudomórfico até 10 monocamadas apesar da diferença de parâmetros de rede de 4.7%. O crescimento é aproximadamente

camada por camada (Frank-van-der-Merwe) até 3 monocamadas, após essa espessura o crescimento segue o modo *Stranski–Krastanov*. Foram preparados filmes de Au, com 1ML, 2ML e 3ML e 10ML e para os três primeiros foram encontrados os fatores de confiabilidade  $R_P = 0.216 \pm 0.041$ ,  $R_P = 0.271 \pm 0.054$ ,  $R_P = 0.313 \pm 0.068$ , respectivamente. Os filmes apresentam uma distorção tetragonal (alongamento) coerente com o maior raio atômico do Au em relação ao Pd. Os resultados obtidos via LEED foram confirmados via cálculos DFT. Os resultados mostrados no capítulo 6 estão apresentados em um artigo aceito para publicação no periódico Physical Review B, conforme pode ser visto no apêndice A .

# Apêndice A

## Artigo aceito para publicação PRB

Re: BY11132

18 jan 2011

Surface investigation of Au monolayers on Pd(100)

by G. J. P. Abreu, R. Paniago, F. R. Negreiros, et al.

Dear Dr. deAbreu,

We are pleased to inform you that your manuscript has been accepted for publication as a Regular Article in Physical Review B.

Your manuscript will now be prepared for the production process. If any issues arise we will contact you, otherwise your manuscript will be forwarded directly to our production department. Please do not send a revised manuscript or figures at this time unless requested.

Yours sincerely,

Susan Farrant

Senior Assistant Editor

Physical Review B

Email: [prb@ridge.aps.org](mailto:prb@ridge.aps.org)

Fax: 631-591-4141

<http://prb.aps.org/>

BY11132

## Surface investigation of Au monolayers on Pd(100)

G. J. P. Abreu,\* R. Paniago, F. R. Negreiros, E. A. Soares, and H.-D. Pfannes

*Depto. de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, CP702 Belo Horizonte - MG, Brazil*

Details of the growth and of the surface structure of 1, 2 and 3 monolayers of Au on Pd(100) have been investigated by reflection high energy electron diffraction (RHEED), quantitative low-energy electron diffraction (LEED)-I(V) analysis and density-functional theory calculations (DFT). Despite the 4.7% misfit between Au- and Pd-lattice parameters, no change on the lateral lattice parameter was observed up to a thickness of 10 ML by RHEED, evidencing pseudomorphous growth. Up to 3 ML a  $(1\times 1)$  LEED pattern is observed, while at higher coverages a  $(7\times 1)$  superstructure is formed. The interlayer distances of the last atomic layers of n-ML-Au/Pd(100) ( $n=1,2,3$ ) as determined by quantitative LEED and DFT calculations are compared and show only a reasonable agreement. However, DFT results indicate that surface alloying is energetically favorable, and a better match with the experimentally determined interlayer distances is obtained with surface alloy formation.

PACS numbers:

### I. INTRODUCTION

Nanoscale thin films are a unique class of nanosystems, whose crystallographic and electronic properties can be tuned by controlling the thickness of the film at the atomic level, and as a consequence these surfaces can exhibit different optical, electrical and chemical properties as compared to the bulk. The main driving force for growth in heteroepitaxy is the lattice misfit between the film and the substrate. If the lattice mismatch is small ( $<5\%$ ) in the early stage (first atomic layers), the film is stressed or strained to the substrate in-plane lattice spacing and a coherent continuation of the surface-parallel unit mesh of the substrate by the atoms of the overlying film is usually observed. In addition to the geometrical constraints at the surface, the interfacial interactions between the film and substrate atoms (and temperature) are also key factors to determine what happens: diffusion, segregation, surface alloying and relaxation. The investigation of ultra-thin film growth as a precursor to forming alloys could be very enlightening to better understand a variety of surface phenomena<sup>1,2</sup>. To our present knowledge, there is no reference in the literature about surface structure determination of the Au/Pd(100) system, which also motivated this work. Gold, that earlier was found to be chemically inert, has been found to be active as nanoparticles<sup>3,4</sup>. More recently it has been demonstrated that ultra-thin Au films on an oxide surface have exceptionally high catalytic activity, even comparable to the activity observed for Au nanoparticles<sup>5</sup>. Sachtler *et al.*<sup>6</sup> for example have demonstrated that, by deposition of just one monolayer of Au on Pt(100), the reactivity for cyclohexene dehydrogenation is enhanced by about a factor of five relative to clean Pt(100).

Since in this work the growth of Au adlayers deposited under ultra high vacuum conditions on Pd(100) is addressed, it is worthwhile to discuss the known crystallographic and electronic properties of both metals. The clean Au(100) surface prepared under ultra high vacuum conditions exhibits reconstruction, which is still under debate. There are reports of a  $(1\times 5)$  reconstruction with a 20% increase in density relative to that of the bulk<sup>7</sup>, and long period incommensurate modulations<sup>8</sup>, interpreted as  $(20\times 5)$ <sup>9</sup>,  $c(26\times 68)$ <sup>10</sup> or a slightly rotated hexagonal structure<sup>11</sup>. In general, theoretical studies also predict surface reconstruction of Au(100)<sup>12-15</sup>. The 4f core-level shift of surface atoms on Au surfaces are dependent on the crystallographic orientation, and for Au(100) it was found to be 0.28 eV<sup>16</sup>. The Pd(100) surface in turn has a  $(1\times 1)$  termination, and the surface atoms have 0.44 eV lower binding energy than the bulk atoms<sup>17</sup>, and this surface core level shift is completely removed by hydrogen adsorption.

Despite the 4.7% misfit between Au- and Pd-lattice parameters, we show in this work that pseudomorphous growth of Au on Pd(100) is observed at room temperature until 10 monolayers (ML).

The complementary system, Pd on Au(100), has recently been investigated by Pinheiro *et al.*<sup>18</sup> who observed epitaxial growth of Pd (electrochemically deposited) on Au(100). In that case Pd has grown with a lateral expansion of 4.5% with respect to bulk Pd, and the strain in the expanded commensurate (1×1) Pd layers on Au(100) began to be relieved between 6 and 9 ML of Pd coverage.

Growth of Au on several substrates have been already addressed: Au grows pseudomorphically on Pt(100) up to 32 ML<sup>19</sup>; it grows in a square array (1×1) up to 2 ML, then it changes to the known Au(100) superstructure<sup>20</sup>. Palmberg *et al.*<sup>21</sup> have prepared Au on Pd(100) at 223 K. For low coverages a (1×1) LEED pattern was seen, indicating that the lattice parameter of the substrate is assumed (4.7% contraction of the Au lattice parameter), and after 4 ML a (7×1) pattern evolved.

The structure of Pd(100) has been determined by Quinn *et al.*<sup>22</sup> with reliability factors (Pendry Factor<sup>23</sup>) of  $R_P = 0.35$  and  $R_P = 0.46$  for data collected at normal and off-normal incidence respectively. A vertical expansion of 3% of the first atomic layer and 1% of the second one was observed. The relaxation of the first two atomic layers on Pd(100) was attributed to the presence of hydrogen at the surface<sup>22,24</sup>. A more recent LEED-I(V) analysis<sup>25</sup> has explored the hydrogen-induced expansion on the top-layer spacing of Pd(100). The authors concluded that after 6 L of H<sub>2</sub> dosage with the sample at 150 K the hydrogen atoms fully occupy the surface hollow sites and an expansion ( $\Delta d_{12}/d_B = +4.7 \pm 1.0\%$ ) is observed, while for a clean Pd(100) a bulk terminated structure was obtained ( $\Delta d_{12}/d_B = +0.2 \pm 1.4\%$ ). Singh-Miller *et al.*<sup>26</sup> performed DFT calculations for the (100), (110) and (111) surfaces of Pd, Pt, Ag, Au and Ti. For clean Pd(100) a contraction of the first plane was found. The same result was found by Eichler *et al.*<sup>27</sup>. DFT calculations of H-Pd(100) in turn<sup>27-29</sup> indicate an expansion of the first Pd layer.

## II. EXPERIMENTAL

The experiments were performed in-situ (base pressure  $<1.5 \times 10^{-10}$  mbar) in an ultra high vacuum (UHV) apparatus with XPS, LEED and RHEED facilities. The Pd(100) single crystal disc (supplied by SPL-Surface Preparation Laboratory) of 10 mm diameter and 2 mm thickness was prepared by several cycles of sputtering (1.5 keV, at room temperature) and annealing (650°C, for 10 minutes), until no traces of surface contamination could be observed in the photoemission spectrum and a high quality LEED pattern with sharp diffraction spots and very low background was obtained. High-purity (99.95%) Au was used as source material and during (e-beam) evaporation the atomic flux was kept at  $8.5 \times 10^{12}$  Au-atoms/s.cm<sup>2</sup>, which ensures 1 ML of Au every 120 s. This growth rate was calculated from our RHEED data, assuming a layer by layer growth mode of Au(100) on Pd(100), evidenced by RHEED-oscillations for the first three gold atomic layers. All depositions were done at room temperature, and pressure during deposition was below  $3 \times 10^{-10}$  mbar.

RHEED was performed with an incident electron beam (10 keV) at a grazing angle of about 2° and along the  $[001]_{fcc}$  azimuth. Growth of Au was monitored up to a coverage of 10 ML. Fig. 1 shows RHEED patterns of clean Pd(100) and after 1 ML of Au deposition, indicating very good surface crystallinity for both cases, confirmed by LEED patterns. After the deposition of 10 ML of Au the RHEED-streaks of the *fcc* lattice structure are still present as shown in fig. 2a, although with a lower contrast as compared to clean Pd(100) or to 1ML-Au/Pd(100).

Fig. 2b displays the temporal evolution (0-1300 s) of the intensity of the RHEED-streaks along the A-B dotted line indicated in fig. 2a, from clean Pd(100) up to 10 ML-Au/Pd(100). Fig. 2c shows the intensity of the (-1,-1) streak as a function of Au-coverage or time. Fig. 2d shows the line profile of the pattern from 0 to 9.5 ML at steps of 0.5 ML. Although the central RHEED-streak corresponding to the (0,0) reflection is saturated it can be seen that the intensity of the first order streaks exhibits oscillations up to 3 ML. The separation of RHEED spots in reciprocal space is a

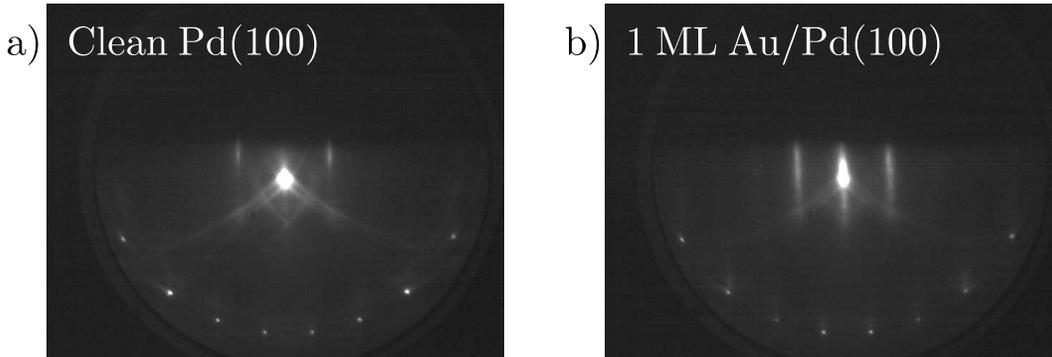


FIG. 1: RHEED pattern of clean Pd(100) (a); and of 1 ML/Pd(100) (b), at  $E_{kin}=10\text{keV}$  and angle of incidence of ca.  $2^\circ$  along the  $[001]_{fcc}$  azimuth.

measure for the in-plane lattice parameter in real space<sup>30,31</sup>. Since the separation of the streaks remains unchanged (see fig. 2d) we conclude that pseudomorphic growth is present up to 10 ML of Au, despite the 4.7% misfit between Au- and Pd-lattice parameters. In summary the growth seems to be layer by layer (Frank-van der Merwe) up to about 3 ML and, after that, most probably the film grows in the Stranski-Krastanov mode. By increasing the film thickness the surface roughness increases, which can be evidenced by the evolution of the RHEED profiles in fig. 2d. At 9.5 ML the first-order beams are attenuated, and there is an increase on the intensity at the low-k side of these features, suggesting that a deviation from pseudomorphic behavior starts to occur.

Fig. 3 displays Au  $4f$  core-level photoemission spectra for  $n=1, 2, 3, 10$  ML of Au on Pd(100) measured with Mg- $K\alpha$  radiation, and the corresponding LEED patterns at  $E_{kin}=62$  eV after film preparation. No annealing procedures were performed on the films. Up to 3 ML a  $(1\times 1)$  LEED pattern is observed, while at 10 ML a  $(7\times 1)$  superstructure is formed. The Au  $4f$  binding energy of the thinner films is about 0.3 eV lower than of the 10 ML Au film on Pd(100).

### III. LEED AND DFT ANALYSIS

#### A. Pd(100) and Pd(100)-H

Special care was taken in surface preparation of the Pd(100) substrate. In order to minimize residual gas adsorption (specially hydrogen), three steps were necessary. First, the last annealing procedure was done in an oxygen pressure of  $1\times 10^{-8}$  for 5 min - this method has already been employed by other authors in order to improve surface cleanness<sup>25,36</sup>; second, the sample transfer under UHV conditions from the annealing chamber to the LEED chamber was done quickly (ca. 2 minutes); and third, a fast computer-controlled video-based technique was employed to acquire data in less than 5 minutes with a high sensitivity CCD camera. Each beam was individually background corrected and the intensity normalized to the electron gun current which was recorded at each energy point by measuring the sample current to ground. The data set consisted of a normal incidence data base of total energy range of 1190 eV including five symmetry inequivalent beams  $((1,0), (1,1), (2,0), (1,2)$  and  $(2,2))$  measured in an energy range of 50-420 eV. Calculations were performed with the Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) package of Barbieri and Van

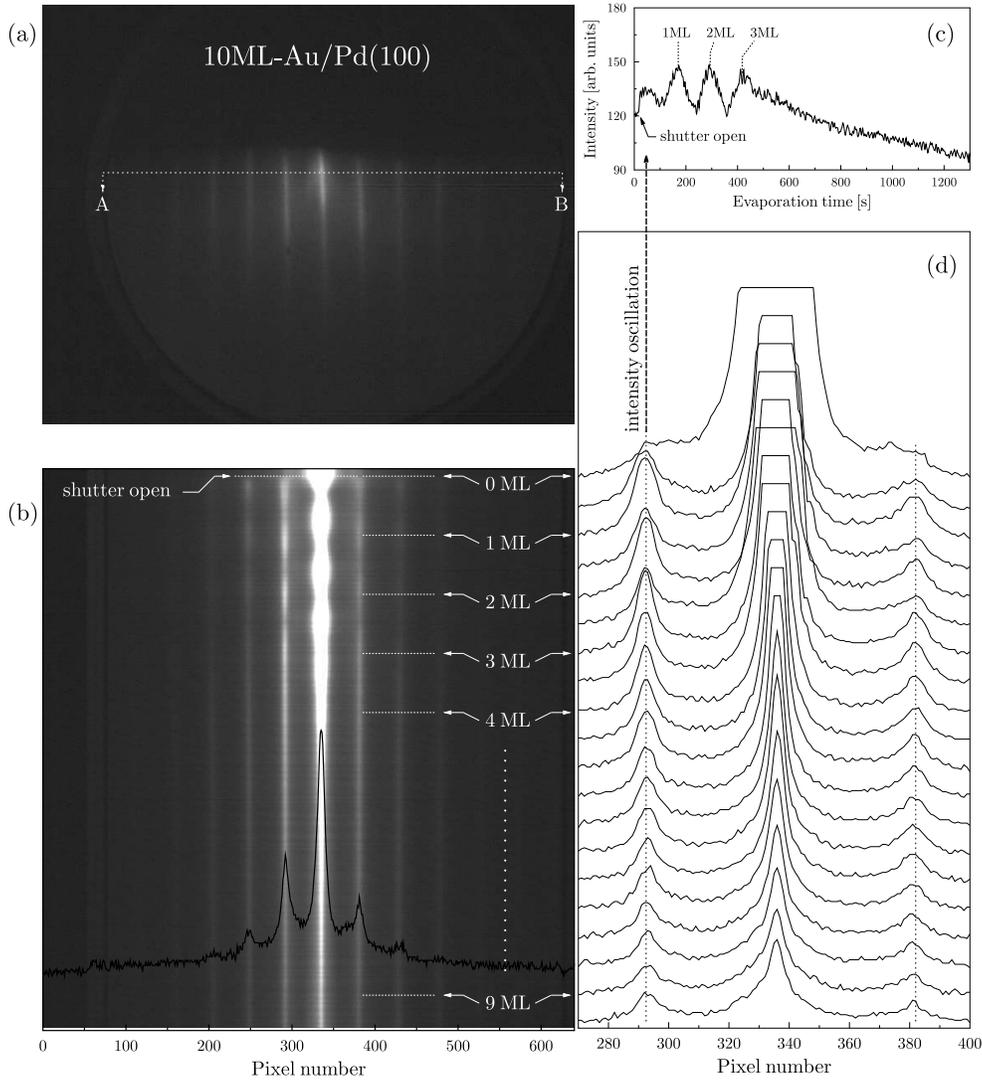


FIG. 2: a) RHEED pattern after deposition of 10 ML of Au on Pd(100); b) streak intensities (profile) along the dotted line (A-B) indicated in (a), from clean Pd(100) to 10ML-Au/Pd(100); c) Intensity oscillation of the (-1,-1) streak; d) Line profile of LEED pattern from 0 to 9.5 ML at steps of 0.5 ML (each 65 s).

Hove<sup>32</sup>. The scattering phase shifts ( $l_{max} = 10$ ) were calculated with the phase-shift package from the same authors. Non-structural parameters included the surface and bulk Debye temperatures, the imaginary part of the optical potential (optimized to  $V_{oi}=5.40\text{eV}$ ) and the real part of the inner potential, which was assumed to be energy independent and was allowed to rigidly shift to obtain optimal theory-experiment agreement. The reference structure was optimized with respect to the geometrical parameters by minimizing the  $R_P$ -factor proposed by Pendry, and the uncertainties were calculated using their variance,  $var R/\bar{R} = \sqrt{8V_{oi}/\Delta E}$ <sup>23</sup>, where  $\Delta E$  is the total energy range. Fig. 4a shows the experimental and theoretical LEED-I(V) curves of clean Pd(100), with a Pendry factor of  $R_P = 0.118 \pm 0.023$ . The Debye temperature of the first layer was optimized to  $\Theta_{Pd(1)} = (275 \pm 35)\text{K}$

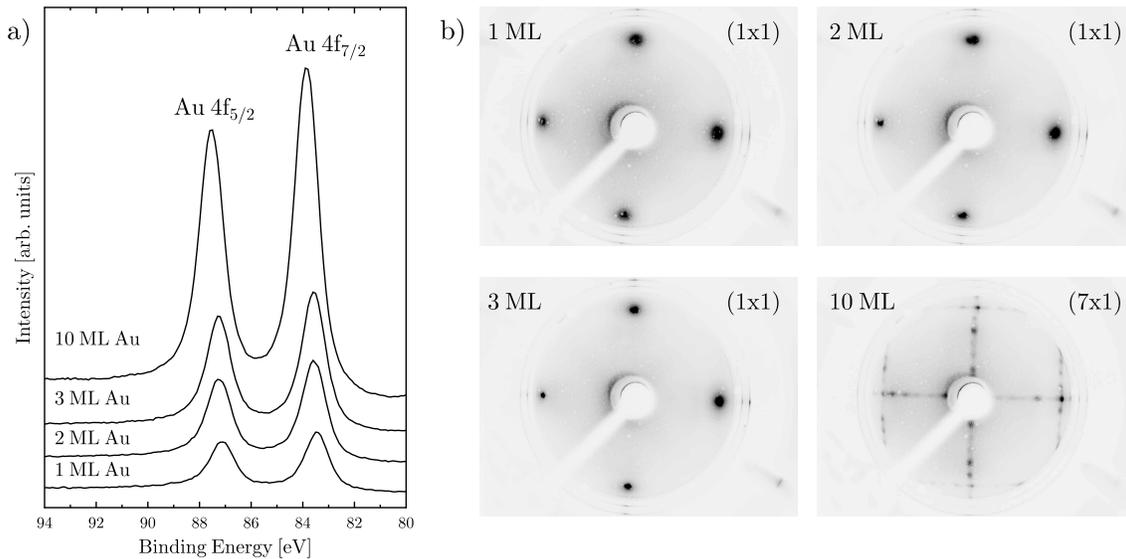


FIG. 3: a) Au 4f core-level photoemission spectra for n-ML Au/Pd(100) ( $n=1,2,3,10$ ); b) corresponding LEED patterns at  $E_{kin}=62$  eV.

with the bulk Debye temperature of the inner layers set to  $\Theta_{Pd(bulk)} = 290$  K<sup>33</sup>. The obtained vertical atomic positions after LEED optimization for the first layers are shown in fig. 4c. At the surface, deviations from the bulk Pd-Pd interlayer distance (1.946 Å) are negligible, and inside the error bar the surface of clean Pd(100) is bulk terminated ( $\Delta d_{12}/d_B = +0.5 \pm 1.5\%$ ).

The same LEED measurements and analysis were performed for Pd(100) with hydrogen adsorption, which was obtained after the clean sample was left for 6 hours inside the UHV chamber. It is well known that most of the residual pressure in the UHV chamber is due to hydrogen. At a base pressure of  $p(H_2) = 9 \times 10^{-11}$  mbar during 6 hours the surface will be exposed to 2 L of hydrogen. After this procedure, the XPS spectrum shows no evidence of adsorption of other atomic species at the surface such as oxygen or carbon. Experimental and theoretical LEED-I(V) curves (total energy range of 1110 eV) for this sample are displayed in fig. 4b. The final R-factor after optimization was  $R_P = 0.139 \pm 0.025$ , and the resulting vertical interlayer distances are shown in fig. 4d. An expansion of  $(3.7 \pm 1.2)\%$  of the first atomic layer is obtained, in agreement with results of Quinn *et al.*<sup>22</sup> and Kim *et al.*<sup>25</sup>.

We performed DFT calculations, whose details are explained in section III C. The results are shown in fig. 4e and 4f for Pd(100) and H-Pd(100), respectively, and are in good agreement with the LEED results.

### B. 1ML-, 2ML- and 3ML-Au on Pd(100)

In this section we report the investigation of the surface structure of well ordered 1ML-, 2ML- and 3ML-thick Au films on an atomically clean Pd(100) crystal. In comparison with other noble metals Au has a relative low Debye temperature ( $\Theta_{Au} = 170$  K<sup>34</sup>) and the atoms - specially the Au surface atoms - present very high mobility. However, no indication of strong Pd-Au alloying has

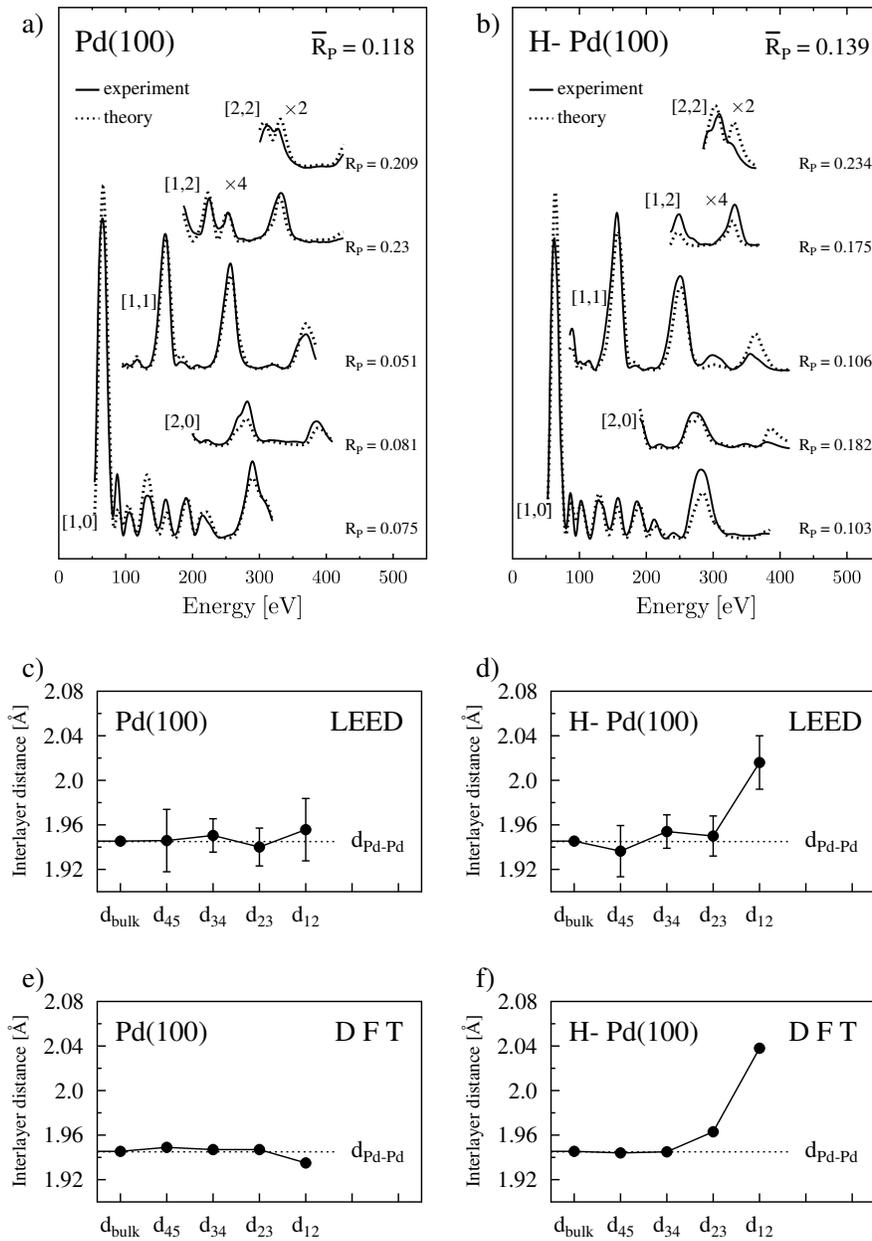


FIG. 4: Experimental and theoretical LEED-I(V) curves of five inequivalent beams for clean Pd(100) (a), and for Pd(100) with hydrogen adsorption (b); vertical atomic positions as obtained from LEED analysis for clean Pd(100) (c), and for Pd(100) with hydrogen adsorption (d); vertical atomic positions as obtained from DFT calculations for clean Pd(100) (e), and for Pd(100) with hydrogen adsorption (f).

been found for codeposited films at room temperature<sup>35</sup>, and alloy formation seems to occur only after annealing above 500 K<sup>35,36</sup>. The lower surface free energy of Au ( $\approx 1.63 \text{ J.m}^{-2}$ <sup>37</sup>) relative to Pd ( $\approx 2.05 \text{ J.m}^{-2}$ <sup>38</sup>) should favor a Au terminated surface. Here, Au deposition was performed at room temperature with the same deposition rate used in the RHEED experiment, which oscillations evidenced layer growth mode up to 3ML and provided a [thickness $\times$ time] calibration. To prevent Pd-

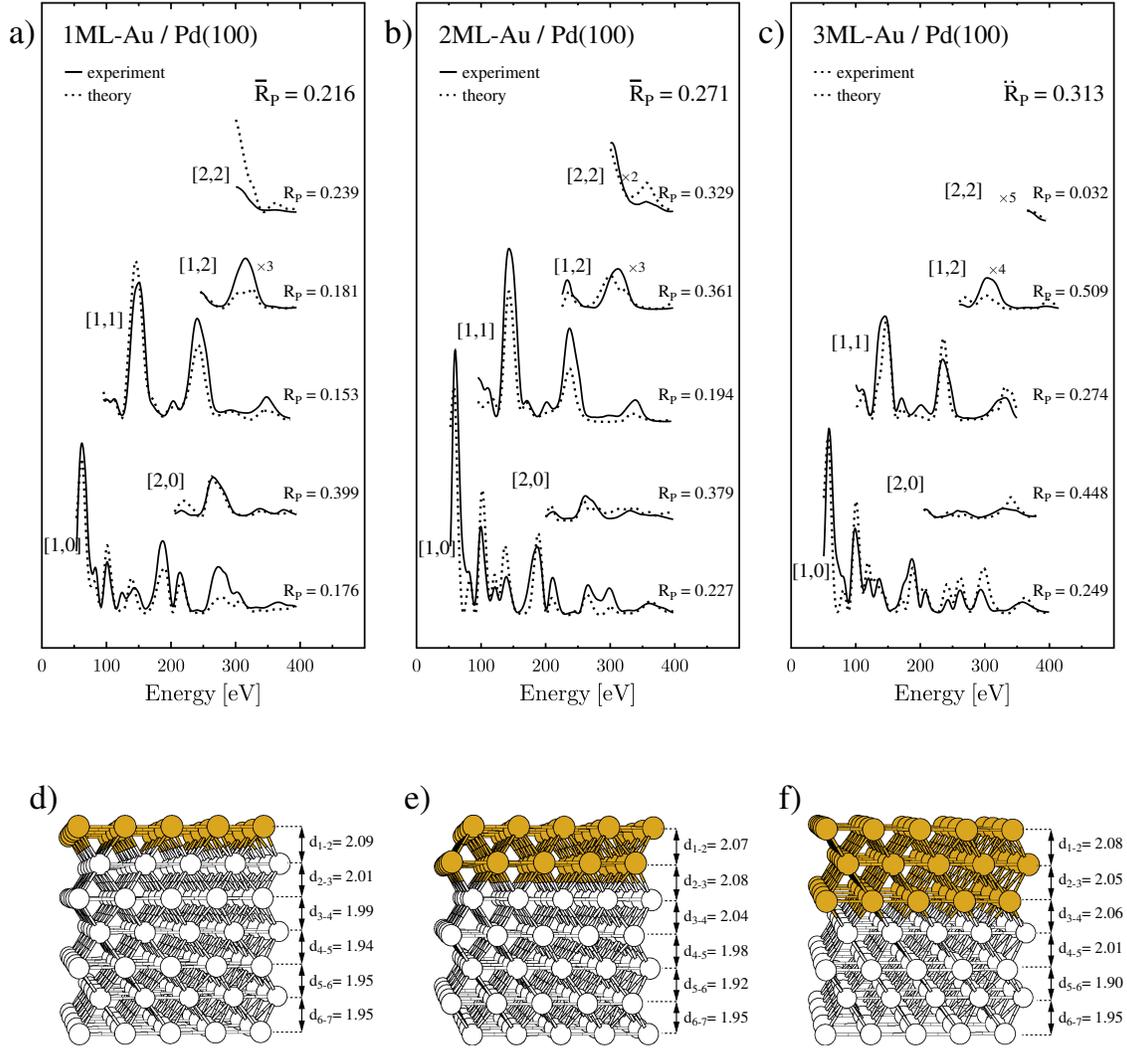


FIG. 5: Experimental and theoretical LEED-I(V) curves: (a) 1ML-Au/Pd(100); (b) 2ML-Au/Pd(100); (c) 3ML-Au/Pd(100). Film structure and interlayer distances: (d) 1ML-Au; (e) 2ML-Au; (f) 3ML-Au.

Au intermixing at the interface or surface alloying, no annealing was performed after Au deposition.

The LEED data sets for the  $n$ -ML-Au/Pd(100) samples ( $n=1,2,3$ ) were collected basically in the same way as for Pd(100), namely at normal incidence for beams (1,0), (1,1), (2,0), (1,2), (2,2), with a total energy range of 1190eV, 1160eV and 960eV for  $n=1,2,3$ , respectively. For the analysis we used the SATLEED package and the scattering phase shifts ( $l_{max}=10$ ) were calculated for each Au coverage. The structure of the three films was assumed to follow the [100]-fcc stacking of the substrate. The lateral atomic spacing was kept constant at the Pd-Pd value<sup>21</sup> and the distances between the last atomic layers were optimized. The experimental and theoretical LEED-I(V) curves are displayed in fig. 5a-c for the three samples. The surface structures including the obtained vertical

TABLE I: Interlayer distances obtained from LEED analysis for clean Pd(100), Pd(100)-H and 1ML-, 2ML-, 3ML-Au/Pd(100).

interlayer(Å)	Pd(100)	Pd(100)-H	1ML-Au	2ML-Au	3ML-Au
Au-Au	-	-	-	-	<b>2.08±0.04</b>
Au-Au	-	-	-	<b>2.08±0.04</b>	<b>2.06±0.04</b>
Au-Pd	-	-	<b>2.08±0.03</b>	<b>2.08±0.03</b>	<b>2.06±0.03</b>
Pd-Pd	<b>1.96±0.03</b>	<b>2.02±0.02</b>	<b>2.01±0.03</b>	<b>2.05±0.02</b>	<b>2.01±0.05</b>
Pd-Pd	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.99±0.03</b>	<b>1.96±0.06</b>	<b>1.91±0.08</b>
Pd-Pd	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.95±0.02</b>	<b>1.95±0.05</b>	<b>1.92±0.09</b>	1.945
Pd-Pd	<b>1.94±0.03</b>	<b>1.94±0.02</b>	1.945	1.945	.
Pd-Pd	1.945	1.945	1.945	.	.

atomic positions for the first layers after LEED optimization are shown in fig. 5d-f. The final R-factors were  $R_P = 0.216 \pm 0.041$ ,  $R_P = 0.271 \pm 0.054$  and  $R_P = 0.313 \pm 0.068$ , for  $n=1,2,3$  respectively. Table I shows a compilation of the interlayer distances after LEED optimization, including the results for the Au layers on Pd(100), clean Pd(100) and H-Pd(100).

For all films the Au-Au interlayer distances were about  $(2.06-2.08)\text{Å}$ , which is greater than the interlayer distance of bulk Au(100) ( $2.04\text{Å}$ ). It is interesting to note that even the Au-Pd interlayer distance exhibits this expansion. The expansion of the Au-Au interlayer distance is actually expected, since to fit the Pd substrate the Au-film is laterally contracted and should expand vertically in order to maintain the total atomic volume approximately constant. Moreover, we may conclude from our LEED results that the Au film influences the Pd-Pd interlayer distance just near the film interface, causing a little expansion. Other two possible explanations are: (i) the observed expansion of the Pd-Pd layers could be related to dissolved hydrogen within the Pd layers next to the Au film as already suggested for Co films on Pd(100)<sup>39</sup>; (ii) Au-Pd alloying takes place at the film-substrate interface.

### C. The DFT Approach

First-principles DFT calculations were performed with the plane-wave-based Quantum Espresso package<sup>40</sup>. The Kohn-Sham equations were solved using ultra-soft pseudo-potentials (PP)<sup>41</sup> for each atomic species and the exchange-correlation term (EC) considered followed that of the Perdew-Burke-Erzenhof (PBE-GGA)<sup>42</sup> scheme. A fully relativistic approach was used and the Brillouin-zone integration was performed using a Monkhorst-Pack  $k$  point sampling, with a  $8 \times 8 \times 1$   $k$ -point mesh for the (100) surface. The energy cutoff for the wave functions and for the charge density used was equal to 650 eV and 7500 eV, respectively, and the threshold for selfconsistency was  $2 \times 10^{-6}$  eV.

The Pd(100) surface was reproduced using a symmetric slab composed of 3 static layers of Pd plus 4 additional unconstrained Pd layers in each side. Therefore, the unit cell was composed of a total of  $11+n$  atoms, with  $n$  being the sum of hydrogen and gold atoms. The vacuum region separating neighbor slabs was equal to approximately  $10\text{Å}$ . The positions of all unconstrained atoms were optimized until two conditions were simultaneously satisfied: the forces on each atom were less than  $0.02\text{ eV/Å}$  and the energy difference of consecutive steps were less than  $0.002\text{ eV}$ .

In table II, the predicted equilibrium bulk properties of Au and Pd and the binding energy and length of a hydrogen molecule are shown. Compared to the experimental values taken from the literature<sup>43,44</sup> shown in parenthesis in table II, a good agreement was obtained. Given that the Au and Pd lattice parameters are overestimated by  $\approx 2\%$  with our approach, the interlayer distances were normalized to match the experimental values, what resulted in a decrease of  $\approx 0.04\text{Å}$  in the evaluated interlayer distances.

The interlayer distances of the  $n$ -ML-Au/Pd(100) surfaces for  $n=0, 1, 2$  and  $3$  were evaluated by

TABLE II: Evaluated equilibrium lattice constant  $a_e$ (bond length for the case of  $H_2$ ), cohesive energy  $E_c$ (bonding energy for the case of  $H_2$ ) and bulk modulus (B). Experimental values from the literature<sup>43</sup> are shown in parenthesis. For the details of the calculation, refer to the text.

Element	$a_e(\text{Å})$	$E_c(\text{eV})$	B(GPa)
Au	4.16 (4.08)	3.17 (3.80)	145 (173)
Pd	3.98 (3.89)	3.31 (3.90)	161 (180)
$H_2$	0.75 (0.74)	4.54 (4.52)	-

TABLE III: For 1ML of H deposited on a Pd(100) surface covered by  $n_l$  layers of Au, the table shows the adsorption energies (in eV) for the three high symmetry sites of the surface: top, bridge and hollow.

$n_l$	Hollow	Bridge	Top
0	0.54	0.41	-0.10
1	-0.42	-0.13	-0.43
2	-0.35	-0.10	-0.36
3	-0.34	-0.08	-0.33

DFT, both free and covered by 1ML of H. Three distinct high-symmetry sites for the H atoms were taken into account: top, bridge and hollow(fcc). The adsorption energy of each configuration was evaluated using the following equation<sup>28</sup>:

$$E_{ad} = \frac{1}{2}[E_{HPd(100)} - E_{Pd(100)} - E_{H_2}] , \quad (1)$$

where  $E_{HPd(100)}$ ( $E_{Pd(100)}$ ) is the energy of the hydrogen adsorbed (free) Pd(100) surface and  $E_{H_2}$  is the energy of the hydrogen molecule. The factor of  $\frac{1}{2}$  is due to the symmetric slab approach used in this work.

The adsorption energies for each site as a function of the number of Au layers are shown in table III. As can be seen, the results obtained for the pure Pd(100) surface confirmed the experimental findings from this work and also earlier theoretical calculations from the literature<sup>28,29</sup>. In addition, it can be noticed that the adsorption energies of H on gold are all negative, and thus repulsive. Therefore, under the same conditions, it is expected that hydrogen does not adsorb on n-ML-Au/Pd(100) surfaces. In fact, as shown below, the DFT-LEED comparison of the interlayer distances suggests that these surfaces are likely to be not covered by hydrogen at all.

Figures 6a-c show the interlayer distances of 1, 2 and 3 ML of Au on Pd(100) obtained by quantitative LEED. Figures 6d-f show the interlayer distances obtained with our theoretical approach for the free and H-covered n-ML-Au/Pd(100) surfaces, respectively, taking into account only the most stable configurations. Compared to the experimental results of n-ML-Au/Pd(100), a very good agreement is found for the pure Pd(100) surface, both free and covered by hydrogen (see fig. 4). For Au covered surfaces, a relative good agreement is found only for the hydrogen free case. The worst DFT-LEED agreement obtained for these configurations raises the question if in fact some Au-Pd surface alloy is formed: the diffusion of Au on the first Pd layers could explain the Pd-layers expansion and the Au-layers contraction with respect to the perfect Pd-Au phase-separated interface.

To test this possibility, additional calculations were performed for a 2-ML-Au/Pd(100) surface and different concentrations of Au/Pd in the first four layers. For this particular calculation, a unit cell composed of 2 atoms per layer and the same number of layers used before was used. The k-sampling was reduced to  $6 \times 6 \times 1$  due to the larger unit cell and all the other parameters were kept the same. The result of this analysis is shown in table IV, where the first configuration is the case considered before, 2 layers of Au on top of the Pd(100) surface. In the second configuration, the 2 ML of gold are

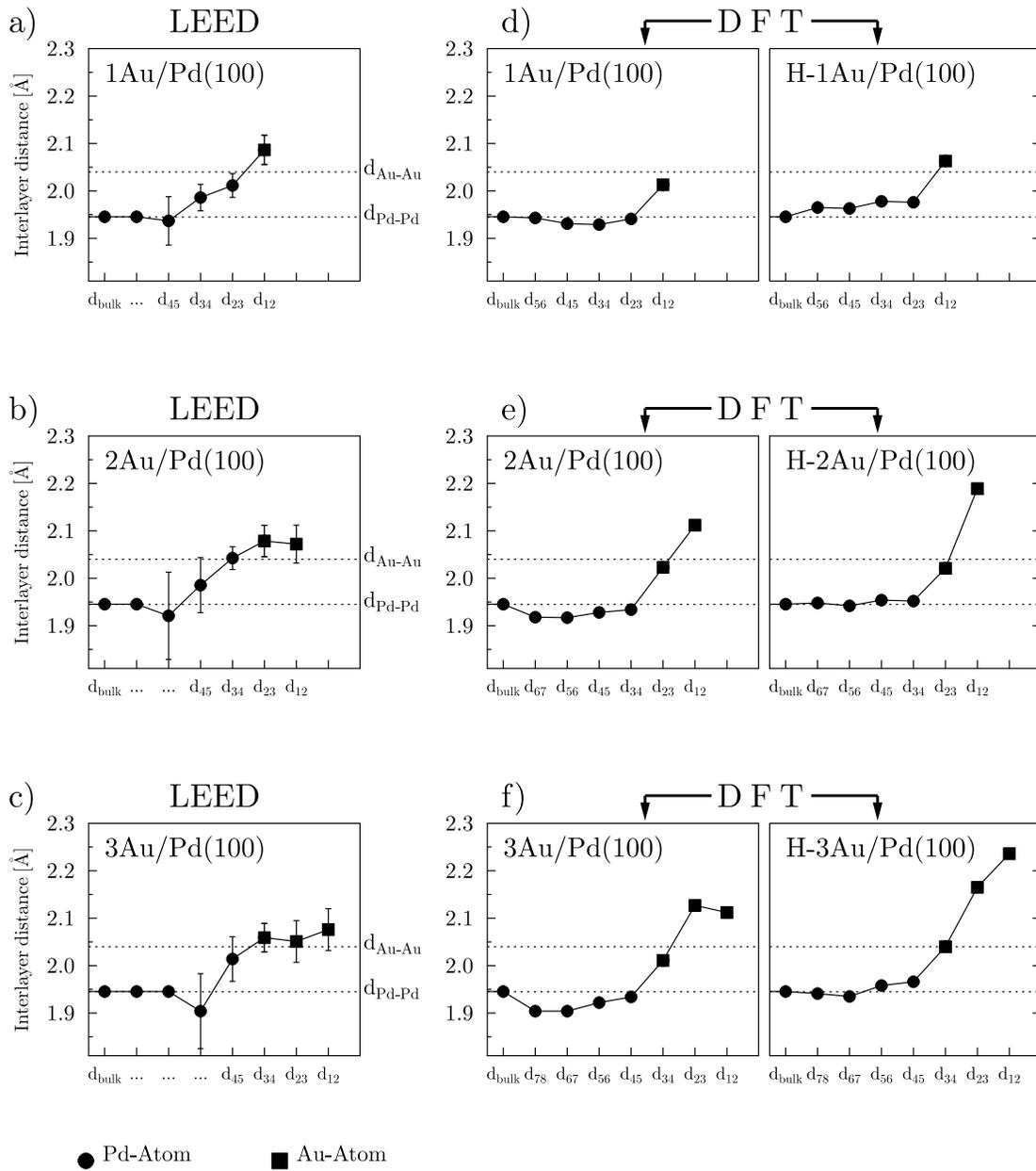


FIG. 6: a-c: Interlayer distances as determined from LEED analysis for 1Au/Pd(100), 2Au/Pd(100), and 3Au/Pd(100) respectively; d-f: interlayer distances as determined from DFT calculations for 1Au, 2Au, and 3Au without hydrogen (left side) and with hydrogen on top (right side).

TABLE IV: Calculated first interlayer distances  $\Delta d_{ij}$  for three different chemical arrangements in the first 4 layers of a  $Au_2Pd(100)$  surface (see text for a description of each configuration). The energy is given in eV and is evaluated with respect to the first configuration. The interlayer distances are given in Å. For configurations 2-4, an average of the height of the two atoms of each layer was considered to determine  $\Delta d_{ij}$ .

Configuration	Energy	$\Delta d_{12}$	$\Delta d_{23}$	$\Delta d_{34}$	$\Delta d_{45}$
1	0.00	2.13	2.04	1.94	1.94
2	-0.19	2.03	2.04	2.04	1.99
3	-0.26	2.05	2.03	1.97	1.93
4	-0.43	2.00	1.98	2.00	1.96
5	-0.34	2.01	2.03	2.02	1.93
Experimental	-	2.08(4)	2.08(3)	2.05(2)	1.96(6)

equally distributed in the first 4 layers, each having an ordered  $Au_{0.5}Pd_{0.5}$  composition. In the third (fourth) configuration we have a first layer composed of only gold and a second (third) and third (fourth) layer with an ordered  $Au_{0.5}Pd_{0.5}$  composition. Finally, the fifth configuration represents the first and third layer fully occupied by gold. It is worth pointing out that there is no evidence of the formation of an ordered alloy, since no extra spots are present in the LEED pattern. If an alloy is formed it should be random.

The results from table IV show that surface alloying is energetically favorable, thus supporting the formation of a surface alloy. In addition, the calculated interlayer distances are, in some cases, in better agreement with the experimental values. This strongly suggests the formation of a surface/interface alloy during the experiment. However, given the sensitivity of the interlayer distances to the exact composition of each layer, the experimental error bars and the limited number of compositions studied, a final exact conclusion can not be reached only by this analysis. As a final comment, it is important to notice that the inner layer expansions obtained experimentally can also be connected to the dissolution of hydrogen within the Au-Pd interface, as mentioned earlier in this work. This possibility could be vital to properly describe this system and must be studied in a more complete analysis.

#### IV. CONCLUSIONS

We have investigated Au deposits on Pd(100) and observed that up to 10 ML they grow pseudomorphically with a lateral contraction of 4.7% with respect to bulk Au, since from RHEED monitoring no change in the spot spacing along reflection rods could be perceived. The interlayer distances of the last atomic layers of Au ultra-thin films on Pd(100) with coverages of 1, 2, and 3 ML were determined by LEED calculations, with reliability factors of  $R_P = 0.216 \pm 0.041$ ,  $R_P = 0.271 \pm 0.054$  and  $R_P = 0.313 \pm 0.068$  respectively. Very good DFT-LEED agreement was obtained both for hydrogen covered and for pure Pd(100). For Au covered surfaces only a relative good agreement was found - not taking into account surface alloy formation. It was found by DFT that surface alloying is energetically favorable, and including that in the calculations the interlayer distances show better agreement with experimental (LEED) results.

## V. ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge the support of the Brazilian research agencies FAPEMIG and CNPq.

- 
- \* [gjpabreu@fisica.ufmg.br](mailto:gjpabreu@fisica.ufmg.br)
- <sup>1</sup> J. A. Rodriguez, Surf. Sci. Rep. **24**, 223 (1996).
  - <sup>2</sup> J.G. Chen, C.A. Menning, M.B. Zellner, Surf. Sci. Rep. **63**, 201 (2008).
  - <sup>3</sup> G.C.Bond, C. Louis, D. T. Thompson, Catalysis by Gold, Catalytic Science Series, Volume 6, Imperial College Press, London (2006).
  - <sup>4</sup> D.T. Thompson, Nanotoday **2**, 40 (2007).
  - <sup>5</sup> M. Chen, D.W. Goodman, Acc. Chem. Res. **39**, 739 (2006).
  - <sup>6</sup> J.W.A. Sachtler, M.A. Van Hove, J.P. Bibérian, G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. **45**, 1601 (1980).
  - <sup>7</sup> K.H. Rieder, T. Engel, R.H. Swendsen, M. Manninen, Surf. Sci. **127**, 223 (1983).
  - <sup>8</sup> K. Yamazaki, K. Tagayanagi, Y. Tanishiro, Y. Yagi, Surf. Sci. **199**, 595 (1988).
  - <sup>9</sup> D.G. Fedak, N.A. Gjostein, Surf. Sci. **8**, 77 (1967).
  - <sup>10</sup> M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **103**, 189 (1981).
  - <sup>11</sup> O.K. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll, Surf. Sci. **144**, 321 (1984).
  - <sup>12</sup> B.W. Dodson, Phys. Rev. Lett. **60**, 2288 (1988).
  - <sup>13</sup> N. Takeuchi, C.T. Chan, K.M. Ho, Phys. Rev. B **43**, 14363 (1991).
  - <sup>14</sup> F. Ercolessi, E. Tosatti, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **57**, 719 (1986).
  - <sup>15</sup> Michelle R. Radeke, Emily A. Carter, Phys. Rev. B **51**, 4388 (1995).
  - <sup>16</sup> P. Heimann, J.F. van der Veen, D.E. Eastman, Sol. Stat. Comm. **38**, 595 (1981).
  - <sup>17</sup> R. Nyholm, M. Qvarford, J.N. Andersen, S.L. Sorensen, C. Wigren, J. Phys.: Cond. Matt. **4**, 277 (1992).
  - <sup>18</sup> A.L.N. Pinheiro, M.S. Zei, M.F. Luo, G. Ertl, Surf. Sci. **600**, 641 (2006).
  - <sup>19</sup> J.W.A. Sachtler, M.A. Van Hove, J.P. Bibérian, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **110**, 19 (1981).
  - <sup>20</sup> P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, Phys. Rev. **161**, 586 (1967).
  - <sup>21</sup> P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, J. Chem. Phys. **49**, 134 (1968).
  - <sup>22</sup> J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian, H. Li, F. Jona, P.M. Marcus, Phys. Rev. B **42**, 11348 (1990).
  - <sup>23</sup> J.B. Pendry, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 937 (1980).
  - <sup>24</sup> S.C. Jung, M.H. Kang, Phys. Rev. B **72**, 205419 (2005).
  - <sup>25</sup> S.H. Kim, H.L. Meyerheim, J. Barthel, J. Kirschner, J. Seo, J.-S. Kim, Phys. Rev. B **71**, 205418 (2005).
  - <sup>26</sup> N.E. Singh-Miller, N. Marzari, Phys. Rev. B **80**, 235407 (2009).
  - <sup>27</sup> A. Eichler, J. Hafner, G. Kresse, J. Phys.:Condens. Matter **8**, 7659 (1996).
  - <sup>28</sup> S. Wilke, D. Hennig, R. Löber, Phys. Rev. B **50**, 2548 (1994).
  - <sup>29</sup> D. Tománek, Z. Sun, S.G. Louie, Phys. Rev. B **43**, 4699 (1991).
  - <sup>30</sup> Y. Henry, V. Pierron-Bohnes, P. Vennégues, K. Ounadjela, J. Appl. Phys. **76**, 2817 (1994).
  - <sup>31</sup> R. Paniago, A. de Siervo, E.A. Soares, H.-D. Pfannes, R. Landers, Surf. Sci. **560**, 27 (2004).
  - <sup>32</sup> A. Barbieri, M.A. Van Hove, Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) package, <[http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)>.
  - <sup>33</sup> J.A. McCaulley, Phys. Rev. B **47**, 4873 (1993).
  - <sup>34</sup> Bo Lin, Hani E. Elsayed-Ali, Surf. Sci. **538**, 89 (2003).
  - <sup>35</sup> A. Steltenpohl, N. Memmel, E. Taglauer, Th. Fauster, J. Onsgaard, Surf. Sci. **382**, 300 (1997).
  - <sup>36</sup> Z. Li, F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, L. Burkholder, W.T. Tysoe, Surf. Sci. **601**, 1898 (2007).
  - <sup>37</sup> L.Z. Mezey, J. Giber, Surf. Sci. **117**, 220 (1982).
  - <sup>38</sup> W.R. Tyson, W.A. Miller, Surf. Sci. **62**, 267 (1977).
  - <sup>39</sup> H. L. Meyerheim, M. Przybylski, A. Ernst, Y. Shi, J. Henk, E. Soyka, J. Kirschner, Phys. Rev. B, **76**, 035425 (2007).
  - <sup>40</sup> P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, J.Phys.:Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
  - <sup>41</sup> The pseudopotentials used are Au.rel-pbe-rrkjus.in, Pd.rel-pbe-rrkjus.UPF and H.pbe-rrkjus.UPF from <http://www.quantum-espresso.org>.
  - <sup>42</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
  - <sup>43</sup> C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition (2005).
  - <sup>44</sup> <http://www.webelements.com>.

# Referências Bibliográficas

- [1] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, (John Willey e Sons Ltda, 1994).
- [2] Kyung Joong Kim, Dae Won Moom, Sum Kyung Lee, Kyung-hoon Jung, *Thin Solid Films* **360**, 118 (2000).
- [3] N.J. Tang, W. Zhong, H.Y. Jiang, X.L. Wu, W. Liu, Y.W.Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **282**, 92 (2004).
- [4] M. Chen, D.W. Goodman, *Acc. Chem. Res.* **39**, 739 (2006).
- [5] Aléxis T. Bell, *Science* bf299, 1688 (2003).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [7] Stefan Hüfner *Photoelectron Spectroscopy*, (Springer, 2003).
- [8] John F. Watts, John Wolstenholme *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, (Wiley, 2003).
- [9] The Eclipse Data System User Reference Manual **2.1** Fisons Surface Systems/VG (1995).  
John F. Watts, John Wolstenholme *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, (Wiley, 2003).
- [10] M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*, (Oxford Science Publications, 1995).
- [11] Tien-Chih Lin, Gayatry Seshadri, Jeffrey A. Keber, *Applied Surface Science*, **119**, 83 (1995).

- [12] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, (Cambridge University Press 1994).
- [13] C. Kittel, *Solid State Physics*, (John Wiley e Sons, 1978).
- [14] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, (Saunders College Publishing 1976).
- [15] A. Barbieri, M.A. Van Hove, Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) package, <[http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)>.
- [16] M. L. V. Alvarenga, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG,(2009).
- [17] J.B. Pendry, *Journal Physics C: Solid State Physics*, **13**, 937 (1980).
- [18] 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 (2005).
- [19] Philipp Gutlich, Rainer Link, Alfred Trautwein: *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, (Springer-Verlag, 1978).
- [20] U. Gonser: *Mössbauer Spectroscopy*, (Springer-Verlag, 1975).
- [21] J. R. Gancedo, J. Z. Dávalos, M. Gracia, J. J. Marco, *Hyperfine Interactions*, **110**, 41 (1997).
- [22] F.C. Voogt, T. Fujii, P.J.M. Smulders, L. Niesen, M. A. James, T. Hibma, *Physical Review B*, **60**, 11193 (1999).
- [23] Comunicação Interna, Departamento de Física, UFMG,(1997).
- [24] I. Yu. Kantor, C. A. McCammon, L. S. Dubrovinsky, *Journal of Alloys and Compounds*, **376**, 5 (2004).
- [25] W. L. Roth, *Acta Cryst.*, **13**, 140 (1960).

- [26] M. Petersen, A. Zangwill, C. Ratsch, *Surface Science*, **536**, 55 (2003).
- [27] K. Koike, T. Furukawa, *Physical Review Letters*, **77**, 3921 (1996).
- [28] G. Shirane, D. E. Cox, S. L. Ruby, *Physical Review*, **125**, 1158 (1962).
- [29] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, M. Vencatesan, *Applied Physics Letters*, **84**, 1332 (2004).
- [30] R. W. Vaughan, H. G. Drickamer, *Journal of Chemical Physics*, **47**, 1530 (1967).
- [31] Guido Ketteler, W. Ranke, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 4320 (2003).
- [32] Guido Ketteler, W. Ranke, *Physical Review B* **66**, 033405 (2002).
- [33] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, *Physical Review B*, **57**, 7240 (1998).
- [34] W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, *Physical Review B*, **60**, 1527 (1998).
- [35] H.C. Galloway, P. Sautet, M. Salmeron, *Physical Review B*, **54**, 11145 (1996).
- [36] A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surface Science*, **302**, 259 (1993).
- [37] W. Weiss, A. Barbieri, M.A Van Hove, G.A. Somorjai, *Physical Review Letters*, **71**, 1848 (1993).
- [38] G.D. Waddill, O. Ozturk, *Surface Science*, **575**, 35 (2005).
- [39] David R. Gaskell: *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, (Taylor e Francis, 2003).
- [40] J.F. Liu, S. Yin, H.P. Wu, Y.W. Zeng, X.R. Hu, Y.W. Wang, G. L. Lv, J.Z. Jiang, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 21588 (2006).
- [41] C. Giovanardi, L. Hammer, K. Heinz, *Physical Review B*, **74**, 125429 (2006).

- [42] W. Meyer, D. Hock, K. Biedermann, M. Gubo, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, *Physical Review Letters*, **101**, 016103 (2008).
- [43] Erich H. Kisi, Margaret M. Elcombe, *Acta Cryst. C* **45**, 1867 (1989).
- [44] P.W. Tasker, *Journal Physics C*, **12**, 4977 (1979).
- [45] K.-M. Schindler, J. Wang, A. Chassé, H. Neddermeyer, W. Widdra, *Surface Science* **603**, 2658 (2009).
- [46] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, K. Stöwe, *Surface Science*, **520**, 158 (2002).
- [47] E.A. Soares, R. Paniago, V.E. de Carvalho, E.L. Lopes, G.J.P. Abreu, H.-D. Pfannes , *Physical Review B* **73**, 035419 (2006).
- [48] F. Allegretti, C. Franchini, V. Bayer, M. Leitner, B. Xu, A. Fleming, M.G. Ransey, R. Podloucky, S. Surnev, F.P. Netzer, *Physical Review B*, **75**, 224120 (2007).
- [49] Jacek Goniakowski, Claunine Noguera, *Physical Review Letters*, **93**, 215702 (2004).
- [50] Yingwei Fei, Ho-Kwang Mao, *Science*, **266**, 1678 (1994).
- [51] Motohiko Murakami, Kei Hirose, Shigeaki Ono, Taku Tsuchiya, Maiko Isshiki, Tetsu Watanaki, *Physics of the earth and Planetary interiors*, **146**, 273 (2004).
- [52] Wei-Bing Zhang, Yong-He Deng, Yu-Lin Hu, Ke-Li Han, Bi-Yu Tang , *Solid State Communication*, **142**, 6 (2007).
- [53] Igor I. Mazin, Yingwei Fei, Robert Downs, Ronald Cohen, *American Mineralogist*, **83**, 451 (1998).
- [54] G.J.P. Abreu, *Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFMG*,(2006).
- [55] E.L. Lopes, G.J.P. Abreu, R. Paniago, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, H.-D. Pfannes, *Surface Science*, **601**, 1239 (2007).

- [56] D.S. Cruz, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFBA, (2007).
- [57] Manabu Kiguchi, Shiro Entami, Koichiro Saiki, *Physical Review B*, **68**, 115402 (2003).
- [58] 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 (1997).
- [59] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, *Physical Review B*, **57**, 7240 (1998).
- [60] R. Meyer, M. Bäumer, Sh. K. Shaikhutdinov, H. -J. Freund, *Surface Science*, **546**, L813 (2003).
- [61] B. Handke, T. Slezak, M. Kubik, J. Korecki, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246**, 27 (2000).
- [62] Sh. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, D. Lahav, M. Bäumer, T. Klüner, H. -J. Freund, *Physical Review Letters*, **91**, 076102 (2003).
- [63] Chih-Huang Lai, Po-Hsiang Huang, Yu-Jen Wang, *Journal of Applied Physics*, **95**, 7222 (1995).
- [64] Jason S. Corneille, Jian-Wei He, D. Wayne Coodman, *Surface Science*, **338**, 211 (1995).
- [65] C. Ruby, J. Fusy, J. -M. R. Génin, *Thin Solid Films*, **352**, 22 (1999).
- [66] R. Meyer, D. Lahav, T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schaueremann, S. Guimond, T. Klüner, H. Kuhlenbeck, J. Libuda Sh. K. Shaikhutdinov, H. -J. Freund, *Surface Science*, **586**, 174 (2005).
- [67] M. Ritter, H. Over, W. Weiss, *Surface Science*, **371**, 245 (1997).
- [68] W. Weiss, M. Ritter, *Physical Review B*, **59**, 5201 (1999).
- [69] H. C. Poon, X. F. Hu, S. E. Chamberlin, D. K. Saldin, C. J. Hirschugl, *Surface Science*, **600**, 2505 (2006).

- [70] W. Eerenstein, L. Kalev, L. Niesen, T. T. M. Palstra, T. Hibma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **258-259**, 73 (2003).
- [71] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, T. Hibma, *Physical Review B*, **57**, R8107 (1998).
- [72] M. Ziese, A. Bollero, I. Panagiotopoulos, N. Moutis, *Applied Physics Letters*, **88**, 212502 (2006).
- [73] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker, *Applied Physics Letters*, **72**, 734 (1998).
- [74] Vladimir V Shchennikov and Sergey V Ovsyannikov, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21**, 1 (2009).
- [75] L. Craco, M. S. Laad, E. Müller-Hartmann, *Physical Review B*, **74**, 064425 (2006).
- [76] M. Fonin, Yu Dedkov, R. Pentheva, U. Rüdiger, G. Güntherodt , *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 142201 (2008).
- [77] D. T. Margulies, F. T. Parker, A. E. Berkowitz, *Journal of Applied Physics*, **75**, 6097 (1994).
- [78] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Bando, Y. Isozumi, *Journal of Applied Physics*, **68**, 1735 (1990).
- [79] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, A. E. Berkowitz, *Physical Review B*, **53**, 9175 (1996).
- [80] F. Schedin, L. Hewitt, P. Morrall, V.N. Petrov, G. Thornton, S. Case, M.F. Tomas, V.M. Uzdin, *Physical Review B*, **58**, R11 861 (2004).
- [81] Z.C. Huang, Y. Zhai, Y.X. Lu, G.D. Li, P.K.J. Wong, Y.B. Xu, Y.X. Xu, H.R. Zhai, *Applied Physics Letters*, **92**, 113105 (2008).

- [82] C.A.F. Vaz, J. Hoffman, A.-B. Posadas, C. H. Ahn, *Applied Physics Letters*, **94**, 022504 (2009).
- [83] Guido Ketteler, Wolfgang Ranke, *Physical Review B*, **66**, 033405 (2002).
- [84] Hui-Qiong Wang, Eric I. Altman, Victor E Henrich, *Physical Review B*, **73**, 235418 (2006).
- [85] Svetlana V. Yanina, C. Barry Carter, *Surface Science*, **513**, L402 (2002).
- [86] C. Cheng, *Physical Review B*, **71**, 052401 (2005).
- [87] R. Pentcheva, F. Wendler, H.L. Meyerheim, W. Moritz, N. Jedrecy, M. Scheffler, *Physical Review Letters*, **94**, 126101 (2005).
- [88] Y.J. Kim, Y. Gao, S.A. Chambers, *Surface Science*, **371**, 358 (1997).
- [89] J. M.-Zuluaga, J. Restrepo, J. Mejia-López, *Journal of Applied Physics*, **103**, 113906 (2008).
- [90] A.V. Mijiritskii, D.O. Boerma, *Surface Science*, **486**, 73 (2001).
- [91] J.R. Rustad, E. Wasseman, A.R. Felmy, *Surface Science*, **432**, L583 (1999).
- [92] B. Stanka, W. Hebenstreit, U. Diebold, S.A. Chambers, *Surface Science*, **448**, 49 (2000).
- [93] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, M. Scheffler, *Surface Science*, **602**, 1299 (2008).
- [94] W. Weiss, W. Ranke, *Progress in Surface Science* **70**, 1 (2002).
- [95] Guido Ketteler, Wolfgang Ranke, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4320 (2003).
- [96] H.-J. Kim, J.-H. Park, E. Vescovo, *Physical Review B*, **61**, 15288 (2000).
- [97] M. Ritter, W. Weiss, *Surface Science*, **432**, 81 (1999).

- [98] Sh.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X.-G. Wang, H. Over, W. Weiss, *Physical Review B*, **60**, 11062 (1999).
- [99] René Koper, <http://www.surface-prep-lab.com>
- [100] G. Longworth, R. Jain, *Journal Physics F: Metal Physics* , **8**, 993 (1978).
- [101] <http://www.uni-due.de/physik/wende/brand/home.html>
- [102] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Surface and Interface Analysis*, **36**, 1564 (2004).
- [103] P. Morrall, F. Schedin, S. Langridge, J. Bland, M. F. Thomas, G. Thornton, *Journal of Applied Physics*, **93**, 7960 (2003).
- [104] 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).
- [105] Takao Furubayashi, *Journal of Applied Physics* **93**, 8026 (2002).
- [106] G. F. M. Gomes, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFMG,(2007).
- [107] M. A. Van Hove, S. Y. Tong *Surface Crystallography by LEED*, (Springer-Verlag Berlin 1979).
- [108] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.Jiang,M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Frisov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
- [109] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Mater*, **6**, 183(2007).
- [110] S. Hagstrom, H.B. Lyon, G.A. Somorjai, *Physical Review Letters*, **15**, 491 (1965).
- [111] R. Schlögl, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2008, p. 357).
- [112] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet, *Surface Science*, **603**, 1841 (2009).

- [113] P. Kaukasoina, M. Lindroos, R.D. Diehl, D. Fisher, S. Chandavarkar, I.R. Collins, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **5**, 2875 (1993).
- [114] Y.Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima, *Surface Science*, **374**, 61 (1997).
- [115] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl, *Physical Review B*, **64**, 035405 (2001).
- [116] Yu.S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, C. Laubschat, *Applied Physics Letters*, **93**, 022509 (2008).
- [117] S. J. Li, H. Yumoto, M. Shimotomai, M. Ishihara, *Thin Solid Films* **345**, 23 (1999).
- [118] H. Yumoto, Y. Nagamine, J. Nagahama, M. Shimotomai, *Vacuum* **65**, 527 (2002).
- [119] Y. A. Abdu, H. Annersten, T. Ericsson, P. Nordblad, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **280**, 243 (2004).
- [120] G. B. Fratucello, A. M. Prandini, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **76**, 665 (1995).
- [121] G. Fratucello, O. Donzelli, S. Nannarone, *Hiperfine Interactions* **120/121**, 267 (1999).
- [122] H. Ebert, H. Winter, B. L. Gyorffy, D. D. Johnson, F. J. Pinski, *Journal Physics F: Met. Phys.* **18**, 719 (1988).
- [123] V. G. Myagkov, O. A. Bayukov, L. E. Bykova, G. N. Bondarenko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 2260 (2009).
- [124] W. A. A. Macedo, F. Sirotti, F. Panaccione, A. Schatz, W. Keune, G. Rossi, *Physical Review B* **58**, 11534 (1999).
- [125] Paul G. Gassman, G. Richard Meyer, Frank Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7741 (1972).

- [126] Mobuyoshi Morita, Norbert Krause, *Org. Lett.* **6**, 4121 (2004).
- [127] Eiichiro Mizushima, Teruyuki Hayashi, Masato Tanaka, *Org. Lett.* **5**, 3349 (2003).
- [128] Maria Alfonsi, Antonio Arcadi, Massimiliano Aschi, Gariele Bianchi, Fabio Marinelli, *J. Org. Chem.* **70**, 2265 (2005).
- [129] G.C.Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *ãIJCatalysis by GoldãĨ*, Catalytic Science Series, Volume 6, Imperial College Press, London (2006).
- [130] D.T. Thompson, *Nanotoday* **2**, 40 (2007).
- [131] J.W.A. Sachtler, M.A. Van Hove, J.P. Bibérian, G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1601 (1980).
- [132] K.H. Rieder, T. Engel, R.H. Swendsen, M. Manninen, *Surf. Sci.* **127**, 223 (1983).
- [133] K. Yamazaki, K. Tagayanagi, Y. Tanishiro, Y. Yagi, *Surf. Sci.* **199**, 595 (1988).
- [134] D.G. Fedak, N.A. Gjostein, *Surf. Sci.* **8**, 77 (1967).
- [135] M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **103**, 189 (1981).
- [136] O.K. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll, *Surf. Sci.* **144**, 321 (1984).
- [137] B.W. Dodson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2288 (1988).
- [138] N. Takeuchi, C.T. Chan, K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **43**, 14363 (1991).
- [139] F. Ercolessi, E. Tosatti, M. Parrinello, *Phys Rev. Lett.* **57**, 719 (1986).
- [140] Michelle R. Radeke, Emily A. Carter, *Phys. Rev. B* **51**, 4388 (1995).
- [141] P. Heimann, J.F. van der Veen, D.E. Eastman, *Sol. Stat. Comm.* **38**, 595 (1981).
- [142] R. Nyholm, M. Qvarford, J.N. Andersen, S.L. Sorensen, C. Wigren, *J. Phys.: Cond. Matt.* **4**, 277 (1992).

- [143] A.L.N. Pinheiro, M.S. Zei, M.F. Luo, G. Ertl, Surf. Sci. **600**, 641 (2006).
- [144] J.W.A. Sachtler, M.A. Van Hove, J.P. Bibérian, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **110**, 19 (1981).
- [145] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, Phys. Rev. **161**, 586 (1967).
- [146] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, J. Chem. Phys. **49**, 134 (1968).
- [147] J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian, H. Li, F. Jona, P.M. Marcus, Phys. Rev. B **42**, 11348 (1990).
- [148] S.C. Jung, M.H. Kang, Phys. Rev. B **72**, 205419 (2005).
- [149] S.H. Kim, H.L. Meyerheim, J. Barthel, J. Kirschner, J. Seo, J.-S. Kim, Phys. Rev. B **71**, 205418 (2005).
- [150] N.E. Singh-Miller, N. Marzari, Phys. Rev. B **80**, 235407 (2009).
- [151] A. Eichler, J. Hafner, G. Kresse, J. Phys.:Condens. Matter **8**, 7659 (1996).
- [152] S. Wilke, D. Hennig, R. Löber, Phys. Rev. B **50**, 2548 (1994).
- [153] D. Tománek, Z. Sun, S.G. Louie, Phys. Rev. B **43**, 4699 (1991).
- [154] Y. Henry, V. Pierron-Bohnes, P. Vennégues, K. Ounadjela, J. Appl. Phys. **76**, 2817 (1994).
- [155] R. Paniago, A. de Siervo, E.A. Soares, H.-D. Pfannes, R. Landers, Surf. Sci. **560**, 27 (2004).
- [156] Bo Lin, Hani E. Elsayed-Ali, Surf. Sci. **538**, 89 (2003).
- [157] A. Chaudhuri, T. J. Lerotholi, D. C. Jackson, D. P. Woodruff, V. R. Dhanak, Surface Science, **604**, 227 (2010).
- [158] J.A. McCaulley, Phys. Rev. B **47**, 4873 (1993).

- [159] A. Steltenpohl, N. Memmel, E. Taglauer, Th. Fauster, J. Onsgaard, Surf. Sci. **382**, 300 (1997).
- [160] Z. Li, F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, L. Burkholder, W.T. Tysoe, Surf. Scie. **601**, 1898 (2007).
- [161] L.Z. Mezey, J. Giber, Surf. Sci. **117**, 220 (1982).
- [162] W.R. Tyson, W.A. Miller, Surf. Sci. **62**, 267 (1977).
- [163] H. L. Meyerheim, M. Przybylski, A. Ernst, Y. Shi, J. Henk, E. Soyka, J. Kirschner, Phys. Rev. B, **76**, 035425 (2007).