



Luís Henrique de Lima

Monocamadas sp^2 corrugadas e suas aplicações

Campinas
2014



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Luís Henrique de Lima

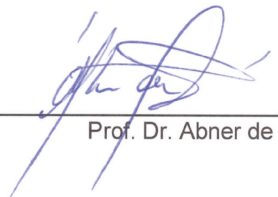
Monocamadas sp^2 corrugadas e suas aplicações

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exi-
gidos para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Orientador: Abner de Siervo

Coorientador: Richard Landers

Este exemplar corresponde à versão final da
tese defendida pelo aluno Luís Henrique de
Lima e orientada pelo Prof. Dr. Abner de
Siervo.



Prof. Dr. Abner de Siervo

Campinas
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

D379m De Lima, Luís Henrique, 1983-
Monocamadas sp² corrugadas e suas aplicações / Luís Henrique de Lima. –
Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Abner de Siervo.

Coorientador: Richard Landers.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Grafeno sobre SiC. 2. Nitreto de boro hexagonal. 3. Cobalto - Propriedades
magnéticas. 4. Intercalação. I. Siervo, Abner de, 1972-. II. Landers, Richard, 1946-.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Corrugated sp² monolayers and their applications

Palavras-chave em inglês:

Graphene on SiC

Hexagonal boron nitride

Cobalt - Magnetic properties

Intercalation

Área de concentração: Física

Títuloção: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Abner de Siervo [Orientador]

Varlei Rodrigues

Eduardo Granado Monteiro da Silva

Caio Mário Castro de Castilho

Vagner Eustáquio de Carvalho

Data de defesa: 13-10-2014

Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LUÍS HENRIQUE DE LIMA – RA 044876** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13 / 10 / 2014.

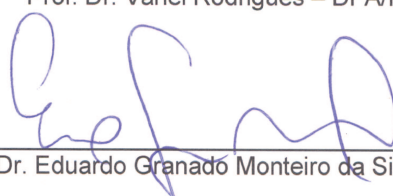
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Abner de Siervo
Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Varlei Rodrigues – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva - DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho – IF/UFBA



Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho – ICEx/UFMG

Resumo

Monocamadas sp^2 de grafeno e nitreto de boro hexagonal (h-BN) têm atraído muita atenção devido ao descobrimento de importantes propriedades, por exemplo, alta resistência mecânica, boa condutividade térmica e excelente estabilidade química e térmica. Porém, enquanto o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo com alta mobilidade dos portadores de carga; o h-BN é um isolante com um largo *band gap*. Além disso, quando estas monocamadas sp^2 são obtidas na superfície de uma variedade de substratos, elas podem exibir superestruturas corrugadas com parâmetro de rede no plano da ordem de nanômetros. Estas superestruturas são importantes para o auto-ordenamento de moléculas, átomos ou aglomerados de átomos e também para a intercalação de partículas e átomos em posições específicas na interface entre a monocamada sp^2 e o substrato.

Nesta tese, realizou-se um estudo, básico e aplicado, de monocamadas sp^2 de grafeno e h-BN obtidas sobre a superfície do SiC(0001) e do Rh(111), respectivamente. Do ponto de vista básico, foi aplicada a técnica de Difração de Fotoelétrons (XPD) para um estudo da estrutura atômica do grafeno obtido por aquecimento na superfície do SiC(0001) e para a camada de interface entre o grafeno e o SiC, denominada *buffer layer* (BL). Os resultados de XPD mostraram particularidades distintas na estrutura atômica dessas monocamadas, o que explicaria a diferença na estrutura eletrônica entre a BL e o grafeno. Do ponto de vista aplicado, foi mostrada a viabilidade do *nanotemplate* de grafeno/BL/SiC(0001) para a obtenção de aglomerados de Co e subsequente estudo das suas propriedades magnéticas por Dicroísmo Circular Magnético de Raios X (XMCD). Os aglomerados de Co foram obtidos sobre a camada de grafeno e os resultados evidenciam uma possível interação *cluster-cluster* de longo alcance, com influência nas propriedades magnéticas das partículas. Foi investigada também a intercalação dos átomos de Co entre o grafeno e a BL, formando uma rede quase periódica de *clusters* 2D. O grafeno forma uma barreira de proteção contra oxidação, preservando o caráter metálico das partículas. A monocamada de h-BN sobre a superfície do Rh(111) foi utilizada para a implantação de átomos de Rb. Para a implantação, foi construída uma evaporadora de íons de Rb que permite acelerá-los numa faixa de energia possível para penetrar a monocamada de h-BN. Imagens de STM mostraram que os átomos de Rb termalizam entre a monocamada de h-BN e a superfície do Rh(111) em posições específicas da superestrutura, formando o que se denominou de *nanotent*. A formação dos *nanotents* e dos defeitos de vacância gerados pelo choque dos íons é uma forma de funcionalização do h-BN, sendo estas estruturas possíveis pontos de ancoragem de moléculas, átomos ou *clusters* de átomos.

Abstract

Graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) sp^2 monolayers have attracted much attention due to the discoveries of their important properties, such as high mechanical strength, good thermal conductivity and excellent chemical and thermal stability. However, while graphene is a zero band gap semiconductor with high carrier mobility; h-BN is a wide band gap insulator. Furthermore, when these sp^2 monolayers are obtained on the surface of a variety of substrates, they can exhibit corrugated superstructures with a few nanometers in-plane lattice constants. Such superstructures are important for the self-assembly of molecules, atoms or clusters of atoms and also for the intercalation of these structures at specific positions between the sp^2 monolayer and the substrate.

In this thesis, we performed a study, fundamental and applied, of sp^2 monolayers of graphene and h-BN obtained on the surface of SiC(0001) and Rh(111), respectively. From a fundamental point of view, the Photoelectron Diffraction (XPD) technique was applied for the study of the atomic structure of graphene obtained by heating the surface of the SiC(0001) and for the interface layer between the SiC and graphene, named buffer layer (BL). The XPD results showed distinct peculiarities in the atomic structure of these monolayers, which would explain the difference in electronic structure between BL and graphene. From the applied point of view, it has shown the feasibility of graphene/BL/SiC(0001) nanotemplate to obtain Co clusters and subsequent study of their magnetic properties by X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD). The Co clusters were obtained on the graphene layer and the results suggest a possible cluster-cluster long-range interaction, that has influence on the magnetic properties of the particles. It was also investigated the intercalation of Co atoms between graphene, forming a quasi-periodic lattice of 2D-clusters. Moreover, graphene acts as a barrier to oxidation, preserving the metallic character of the clusters. The h-BN monolayer on the surface of Rh(111) was used for the implantation of Rb atoms. For the implantation, it was constructed an evaporator that allows the acceleration of Rb ions to an energy that enables the penetration through the h-BN monolayer. STM images show that the Rb atoms thermalize between the h-BN monolayer and the surface of the Rh(111) at specific positions of the superstructure, forming what is called a “nanotent”. The formation of the nanotents and the vacancy defects generated by the collision of the ions is a form to functionalize the h-BN, with these structures being possible points for the anchoring of molecules, atoms or clusters of atoms.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia experimental	3
2.1	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	3
2.1.1	Aspectos fundamentais	3
2.1.2	Instrumentação	7
2.1.3	Aplicações	13
2.2	Difração de fotoelétrons	18
2.2.1	Introdução	18
2.2.2	Aspectos teóricos básicos	19
2.2.3	Múltiplos espalhamentos e o formalismo Rehr-Albers	24
2.2.4	Comparação experimento-teoria	28
2.3	Difração de elétrons de baixa energia	30
2.4	Microscopia de tunelamento	34
2.5	Dicroísmo circular magnético de raios X	40
2.5.1	Aspectos teóricos básicos	40
2.5.2	Regras de soma	44
2.5.3	Detecção e instrumentação	46
3	Os sistemas sp^2	49
3.1	Os átomos de boro, nitrogênio e carbono e suas hibridizações	49
3.1.1	Hibridização sp^1	50
3.1.2	Hibridização sp^2	52
3.1.3	Hibridização sp^3	53
3.2	A estrutura eletrônica	55

3.2.1	A banda π	56
3.2.2	A banda σ	60
3.3	Síntese	61
3.4	Alguns exemplos: monocamadas sp^2 planas, corrugadas e desordenadas	63
3.5	O grafeno sobre o SiC(0001)	70
3.6	O h-BN sobre o Rh(111)	77
4	Difração de fotoelétrons: resolvendo a BL, o grafeno e o SiC	85
4.1	Resumo	85
4.2	Introdução	85
4.3	Procedimento experimental	87
4.4	Resultados e discussão	89
4.5	Conclusões	95
5	Difração de fotoelétrons: resolvendo as componentes S1 e S2 da BL	97
5.1	Resumo	97
5.2	Procedimento experimental	97
5.3	Resultados e discussão	98
5.4	Conclusões	104
6	Intercalação de cobalto em grafeno/SiC e proteção contra oxidação	107
6.1	Resumo	107
6.2	Introdução	107
6.3	Procedimento experimental	108
6.4	Resultados e discussão	109
6.5	Conclusões	117
7	Propriedades magnéticas de Co sobre grafeno	119
7.1	Resumo	119
7.2	Introdução	119
7.3	Procedimento experimental	120
7.4	Resultados e discussão	121
7.5	Conclusões	128
8	Implantação de Rb no h-BN	129
8.1	Resumo	129
8.2	Construção de uma evaporadora de Rb para intercalação em grafeno e nitreto de boro hexagonal	130

8.3	Implantação de átomos de Rb entre uma monocamada de h-BN e Rh(111)	
	- Rb <i>nanotent</i>	136
8.4	Conclusões	140
9	Conclusões e perspectivas	143

Agradecimentos

Um processo longo, como a elaboração de uma tese de doutorado, envolve bem mais que apenas as idéias do autor e a participação de inúmeras pessoas é essencial para a finalização do projeto. Gostaria de agradecer, primeiramente, aos professores Abner de Siervo e Richard Landers pela orientação e conhecimentos repassados para mim durante todos esse anos e, também, pela enorme paciência comigo. Obrigado.

Agradeço aos amigos do GFS: Rita, Teresinha, Idalício e Edson, pelo suporte técnico e companheirismo durante todos esses anos. Agradeço também ao Prof. Kleiman, pelas boas dúvidas sanadas em FMC.

Agradeço aos amigos que fiz no GFS, aos mais das antigas, que conheci quando ainda era aluno de iniciação científica: Alexandre, Marcelo, William, Gustavo e Jadsom; e aos mais recentes, que conheci já nesta fase de aluno de doutorado e tive o prazer de trabalhar junto: Fernando Lussani, Guilherme, Fabiano, Fernando Garcia, Caio, Shadi, Rodrigo e Lucas. Gostaria de agradecer também a todos os amigos do DFA, em especial, ao Gustavo Viana pela ajuda com o tratamento térmico das amostras de SiC.

Agradeço ao professor Thomas Greber e a todos os amigos que fiz na Universidade de Zurique, agradeço pela hospitalidade e por tudo que aprendi, mesmo em tão pouco tempo por lá.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado, item indispensável em uma empreitada como esta.

Agradeço também a todos os funcionários, corpo técnico e administrativo das oficinas e secretarias do IFGW e à Pós-Graduação do IFGW.

Por fim, agradeço à minha família, minha mãe Rosangela e minha avó Manoela. Peço desculpas pelas incontáveis ausências nos fins de semana. E como não poderia deixar de ser, agradeço à minha querida Ana, a pessoa que mais esteve ao meu lado durante todos esses longos dias. Foi mais fácil concluir nossas teses com um apoiando o outro.

Introdução

O esforço aplicado em novos desenvolvimentos científicos é baseado, em geral, nas necessidades definidas pela sociedade e pela curiosidade natural do ser humano em entender e resolver questões fundamentais. Os campos da ciência dos materiais e da física da matéria condensada sempre atuaram em ambos os aspectos, ou seja, tanto do ponto de vista aplicado, como fundamental. A física de superfícies pode ser definida como um subcampo da física da matéria condensada que se interessa pelas propriedades físicas relacionadas aos últimos planos atômicos do material. De maneira geral, a superfície pode ser vista como a interface entre dois meios, tais como: sólido-vácuo, sólido-líquido, líquido-gasoso, etc. De fato, a interação entre dois corpos se dá, primeiramente, pela superfície de ambos, o que demonstra a importância de se conhecer os processos físicos/químicos que ocorrem na superfície ou na interface entre dois meios.

Recentemente, o interesse de boa parte da comunidade científica de física da matéria condensada se direcionou ao estudo, teórico e experimental, de um material composto de apenas átomos de carbono, com espessura de um único átomo e conhecido como grafeno. Apesar da simplicidade deste material, que pode ser visto como um único plano atômico do grafite, o primeiro trabalho relatando com sucesso a sua síntese, ou seja, a isolamento de um único plano atômico e consequentemente sua caracterização, só veio a ser realizado em 2004 por K. S. Novoselov e A. Geim [1]. Desde então, este material tem provocado um enorme interesse na comunidade de ciência dos materiais e levou à formação de uma nova área de pesquisa, definida como física da matéria condensada relativística [2, 3, 4]. Do ponto de vista teórico, o trabalho pioneiro sobre a estrutura de bandas do grafeno tinha sido realizado bem antes, em 1947, por P. R. Wallace [5], sendo este trabalho ainda um ponto inicial para o entendimento das fascinantes propriedades deste material bidimensional. É claro que, em se tratando de um material em duas dimensões, o campo da física de superfícies deve desenvolver um papel de protagonista no estudo desta classe de materiais, já que se tratam de sistemas

puramente formados por superfície. O uso anterior da palavra sistema no plural, vem do fato que, após o *boom* do material grafeno, outros sistemas bidimensionais passaram a ter maior atenção na comunidade científica. O nitreto de boro hexagonal [6] e o bissulfeto de molibdênio [7] são os exemplos mais comuns.

Nesta tese, o foco principal será o estudo de sistemas formados por monocamadas sp^2 suportadas em substratos. Serão apresentados resultados para o sistema grafeno crescido por aquecimento na superfície (0001) do SiC e o nitreto de boro hexagonal crescido por deposição química na superfície (111) do Rh. O crescimento dessas monocamadas em substratos com parâmetro de rede diferente da monocamada sp^2 produz superestruturas com parâmetro de rede lateral da ordem de poucos nanômetros. Como várias características distintas serão sondadas, é um consenso que não existe uma única técnica experimental capaz de elucidar diversos aspectos diferentes relacionados a um específico material. Desta forma, as técnicas utilizadas serão as seguintes:

- Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) para o estudo da estrutura eletrônica.
- Difração de Fotoelétrons (XPD) e Microscopia de Tunelamento (STM) para o estudo da estrutura atômica das superfícies.
- Dicroísmo Circular Magnético de Raios X (XMCD) para o estudo das propriedades magnéticas.

Além das técnicas principais acima, a técnica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) foi usualmente aplicada para conferir a qualidade das superfícies preparadas. Desta forma, o capítulo 2 apresentará os principais aspectos que envolvem cada uma das técnicas citadas acima. No capítulo 3 será apresentado um resumo da literatura envolvendo o grafeno e o nitreto de boro hexagonal, em especial quando estas monocamadas são suportadas em substratos formando superestruturas corrugadas. Por esta razão, o capítulo com as descrições das técnicas experimentais foi colocado antes desta revisão da leitura, para facilitar os aspectos apresentados no capítulo 3. Os resultados experimentais obtidos serão apresentados e discutidos nos capítulos 4 a 8 e as conclusões finais no capítulo 9.

Metodologia experimental

Neste capítulo serão abordados os principais aspectos envolvendo as técnicas experimentais utilizadas nesta tese. O intuito é fornecer ao leitor não familiarizado com as técnicas de XPS, XPD, LEED, XMCD e STM, uma visão geral que o permita avaliar os resultados propostos nos capítulos seguintes. É fato que cada uma das técnicas citadas envolve uma enorme quantidade de aspectos teóricos e experimentais, que vão muito além dos pontos que serão apresentados aqui. Para o leitor interessado, serão apresentados referências com abordagens mais detalhadas sobre cada uma das técnicas experimentais. As particularidades técnicas apresentadas serão baseadas nos modelos de equipamentos utilizados nesta tese, muitas vezes podendo ser diferente em outros equipamentos comerciais.

2.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

2.1.1 Aspectos fundamentais

Quando ilumina-se a superfície de um metal, elétrons podem ser ejetados desta superfície sob certas condições. Entre 1886 e 1887, Heinrich Hertz observou que a formação de centelhas elétricas entre dois eletrodos, conectados a um transformador de Tesla, era influenciada pela incidência de radiação ultravioleta. Esses resultados foram publicados no famoso artigo de 1887 intitulado “Sobre a influência da luz ultravioleta na carga elétrica” [8]. Apenas em 1905, Albert Einstein descreveu teoricamente o fenômeno introduzindo o conceito de *quanta* de luz com energia $h\nu$, que imediatamente forneceu a conhecida equação do efeito fotoelétrico [9]:

$$\epsilon_{max} = h\nu - \phi \quad (2.1)$$

onde ϵ_{max} é a energia cinética dos elétrons mais rápidos emitidos, ϕ é a função trabalho da superfície metálica, $h\nu$ é a energia da radiação incidente, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação. Por seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico, Albert Einstein ganhou o prêmio Nobel de Física de 1921¹.

No caso do XPS (*X ray Photoelectron Spectroscopy*), o fóton incidente, responsável pela ejeção de um elétron, que neste caso denomina-se de fotoelétron, tem energia na região dos raios X moles, que grosso modo pode ser definida como sendo entre 200 eV e 1.5 keV. A figura 2.1A ilustra como que o espectro de fotoemissão está em princípio relacionado com a distribuição dos elétrons dentro de um sólido. No processo de fotoemissão, um elétron localizado em um determinado nível de caroço dentro do sólido é emitido para o vácuo pela absorção completa de um *quanta* de energia $h\nu$ do fóton incidente. Similar à equação do efeito fotoelétrico, tem-se que:

$$\epsilon_{kin} = h\nu - \epsilon_B - \Phi \quad (2.2)$$

onde ϵ_{kin} é a energia cinética do fotoelétron emitido, ϵ_B é a energia de ligação do elétron dentro do sólido e Φ a função trabalho. Por definição, a energia de ligação é nula no nível de Fermi ϵ_F .

Analisando a equação 2.2, espera-se que o espectro de fotoemissão seja um mapa exato da distribuição dos níveis de energia ocupados pelos elétrons dentro do sólido, mas, de fato, alguns efeitos modificam essa simples relação. Em geral, o espectro de fotoemissão é composto de linhas elásticas, um *background* inelástico para cada linha elástica e um pico de elétrons secundários, como ilustra a figura 2.1B para um exemplo de espectro abrangendo uma larga faixa de energia cinética (ou equivalentemente de energia de ligação). O eixo vertical no espectro da figura 2.1B corresponde à intensidade ou número de fotoelétrons detectados para uma energia cinética específica. As linhas elásticas, compostas de picos bem definidos, correspondem aos fotoelétrons seguindo a equação 2.2 e que não sofreram nenhuma perda de energia ao sair da amostra. Os fotoelétrons que sofreram algum tipo de espalhamento inelástico têm a sua energia cinética diminuída e compõem o *background* inelástico observado como uma função degrau no lado de mais baixa energia cinética para cada linha elástica. O *background* é contínuo devido à perda de energia ser um processo aleatório e múltiplo.

O pico na região de baixa energia cinética, correspondendo aos elétrons secundários, também surge do processo de perda de energia cinética devido a espalhamentos inelásticos sofridos pelos fotoelétrons no caminho desde o átomo emissor até o detetor. O fato da técnica de XPS ser sensível à superfície ocorre devido ao baixo *livre caminho médio inelástico* λ dos elétrons dentro do sólido, definido como a distância média que um

¹www.nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1921/

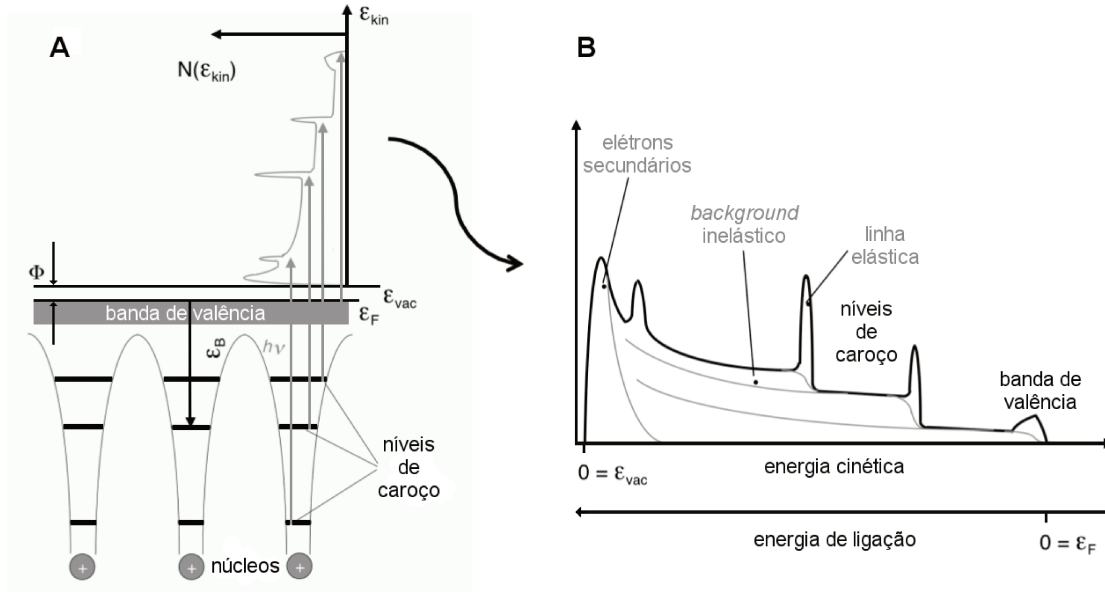


Figura 2.1: A) Diagrama de energia ilustrando a relação entre a distribuição em energia dos estados ocupados dentro do sólido e o espectro de fotoemissão obtido pela absorção de um fóton com energia $h\nu$. Para sólidos, a energia de ligação ε_B é medida em relação ao nível de Fermi ε_F e a energia cinética dos fotoelétrons em relação ao nível de vácuo ε_{vac} . B) Esquema ilustrativo mostrando as principais características que compõem um espectro de fotoemissão. Adaptado da referência [10].

elétron percorre dentro do sólido até que sofra algum tipo de espalhamento inelástico.

Os processos principais que envolvem a perda de energia cinética pelos fotoelétrons no interior dos sólidos é a interação elétron-elétron e a elétron-fonon, com a última interação sendo importante apenas nas regiões de baixa energia cinética [12]. O livre caminho médio inelástico depende da energia cinética do elétron e também do sólido no qual o elétron percorre. Porém, para a maioria dos materiais, o valor de λ coincide bem com a relação geral [12]:

$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 * E^{1/2} \quad (2.3)$$

para λ em nm e E (energia cinética) em eV, como mostra a figura 2.2. Para a faixa de energia cinética típica nos experimentos de XPS ($50 \text{ eV} \lesssim \varepsilon_{kin} \lesssim 1.5 \text{ keV}$), tem-se que λ é menor que 5 nm, sendo que na faixa de 100 eV o valor pode ser o de uma ou duas camadas atômicas. Isso implica que os fotoelétrons que não sofreram nenhuma perda de energia devem ter sido emitidos dos últimos planos atômicos do material, próximos à superfície. Por outro lado, os fótons utilizados no processo de excitação penetram no material algumas centenas de nanômetros [13], produzindo uma quantidade enorme de fotoelétrons. Como já citado, apenas os fotoelétrons produzidos próximo à superfície

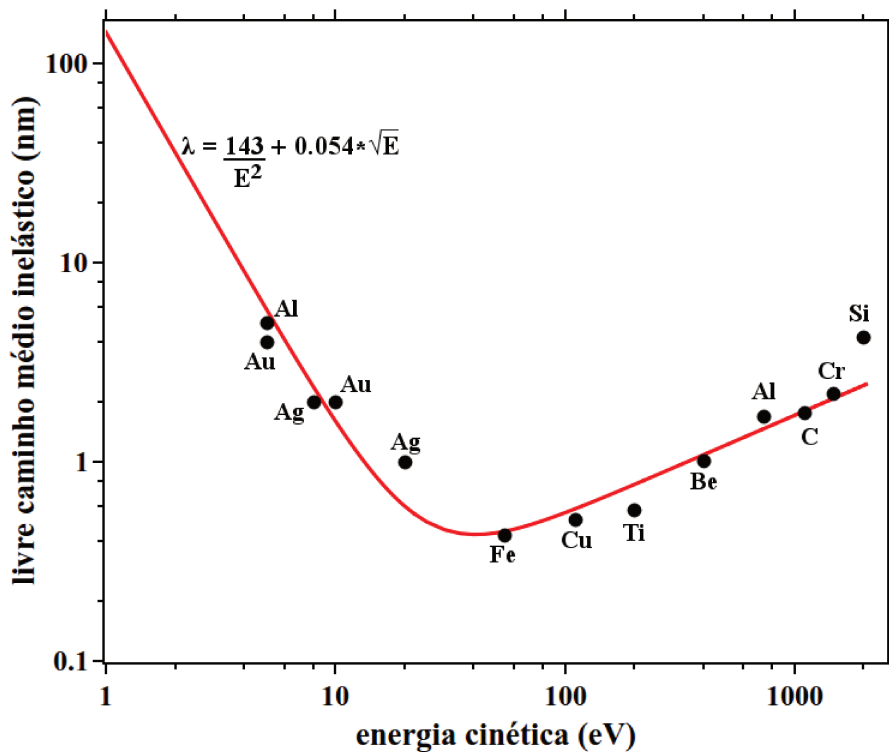


Figura 2.2: Curva universal do livre caminho médio inelástico dos elétrons no interior dos sólidos. A curva em vermelho é obtida da expressão indicada e descreve bem o comportamento para diversos materiais. Os pontos correspondem a valores experimentais e calculados obtidos da referência [11].

sairão do material sem perder energia e produzirão as linhas elásticas. Porém uma quantidade grande de fotoelétrons produzidos nas camadas mais profundas do material também chegarão à superfície após múltiplos processos de espalhamentos inelásticos e produzirão o pico na região de baixa energia cinética, identificados como elétrons secundários. Na prática, mesmo em um experimento em que a aquisição de dados abrange uma larga faixa de energia, como o exemplo da figura 2.1B, o início do espectro (baixo valor de energia cinética ou alto valor de energia de ligação) é ajustado para não incluir a região do pico dos elétrons secundários, já que esta informação é, na maioria das vezes, irrelevante.

Em adição aos fotoelétrons emitidos por efeito fotoelétrico, um espectro típico de XPS contém contribuições adicionais de elétrons Auger, que são elétrons emitidos pelo processo de relaxação dos íons excitados remanescentes da fotoemissão. No processo de emissão de um elétron Auger (figura 2.3), a vacância criada pelo processo de fotoemissão em um estado eletrônico mais interno (buraco de caroço) é preenchida por um elétron proveniente de um estado de menor energia de ligação. A energia liberada é então transferida para um segundo elétron que é emitido para o vácuo (elétron Auger). O

elétron Auger possui energia cinética igual a diferença de energia entre o estado do íon inicial e do íon final duplamente carregado, portanto sendo independente da energia do fóton incidente. Importante notar que as transições Auger envolvem dois estados excitados, enquanto que o processo de fotoemissão envolve um estado fundamental e um estado excitado. Outro processo de relaxação que compete com a emissão Auger é a emissão de fótons de raios X por fluorescência, sendo que, para elementos químicos mais leves, tipicamente com Z menor que 30, a emissão de raios X é um processo minoritário [10].

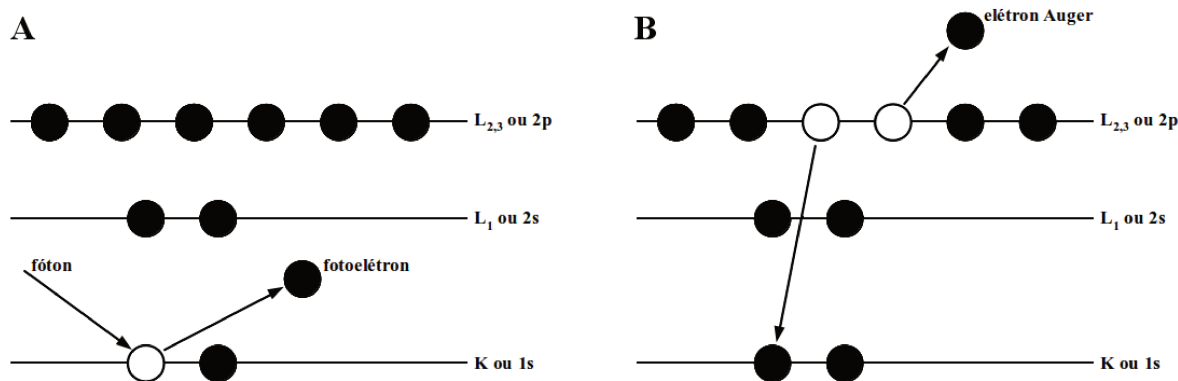


Figura 2.3: A) Processo de fotoemissão para um átomo modelo. A absorção de um fóton incidente resulta na ejeção de um fotoelétron. B) Processo de relaxação resultando na ejeção de um elétron Auger $KL_{23}L_{23}$.

Em um espectro de XPS, as linhas Auger são facilmente distinguidas das linhas de fotoemissão quando se compara dois espectros obtidos com fótons de energia diferentes, pois as linhas Auger não se movem quando a escala utilizada é a energia cinética, enquanto que os picos de fotoemissão não se movem quando a escala utilizada é a energia de ligação (ambas estão relacionadas pela equação 2.2).

2.1.2 Instrumentação

Em XPS, três elementos são essenciais: **a)** um ambiente de ultra-alto vácuo, **b)** uma fonte de raios X e **c)** um analisador de elétrons. A seguir será descrito brevemente cada um desses elementos.

a) Espectroscopia de Fotoelétrons é uma técnica que necessita de ambiente de ultra-alto vácuo por três razões. A medida do espectro em energia dos fotoelétrons emitidos é feita por analisadores eletrostáticos, sendo que a distância percorrida pelos elétrons desde a superfície da amostra até a detecção dentro do analisador pode ser da ordem de 1 metro, portanto colisões com outras partículas ao longo desta trajetória devem ser evitadas. Além disso, se faz necessário um ambiente de vácuo para evitar faíscas elétricas

devido aos altos potenciais elétricos aplicados no sistema de lentes do analisador. A terceira razão está relacionada com a reatividade das superfícies metálicas, já que o tempo de aquisição de um espectro de XPS pode ser de poucos minutos até horas, dependendo da concentração do elemento sondado e, em muitos casos, deseja-se que a superfície em análise não reaja com os gases residuais dentro da câmara. O bombeamento de um sistema de ultra-alto vácuo é feito, em geral, por bombas de vácuo turbomoleculares acopladas a bombas de vácuo primário e também por bombas iônicas e de aprisionamento (*getter pumps*). A pressão típica em um sistema de ultra-alto vácuo para XPS é da ordem de 10^{-10} - 10^{-11} mbar, principalmente devido à reatividade da superfície, sendo que, do ponto de vista da detecção dos elétrons, o analisador pode funcionar em pressões mais altas, da ordem de 10^{-6} mbar. O leitor interessado em mais informações sobre tecnologia de vácuo pode consultar a referência [14].

b) Neste trabalho de tese utilizou-se basicamente raios X provenientes de um anôdo de Mg (radiação $K\alpha$ com energia de 1253.6 eV) e radiação síncrotron. Em um tubo de raios X elétrons são acelerados contra um anôdo (os mais comumente usados são Mg e Al), produzindo excitações eletrônicas no interior do material e a subsequente emissão de raios X por fluorescência, sendo a linha $K\alpha$ utilizada para o XPS. O espectro de radiação emitido pelos tubos de raios X também incluem linhas satélites da ordem de 15% da linha principal e um baixo *background* de *Bremsstrahlung*. A largura de linha para a linha principal $K\alpha$ do Al e Mg é ligeiramente menor que 1 eV, sendo adequada para a maioria dos trabalhos de análise quantitativa de superfícies [15].

Parte dos resultados que serão apresentados nesta tese foram obtidos utilizando radiação síncrotron, isso inclui os resultados de XPS/XPD e XMCD. Foram utilizadas as linhas de luz SGM (*Spherical Grating Monochromator*) e PGM (*Planar Grating Monochromator*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas/SP e também a linha de luz PGM do Síncrotron DELTA em Dortmund, Alemanha.

A radiação síncrotron é produzida quando partículas carregadas, geralmente elétrons, são aceleradas radialmente. Um anel de armazenamento é um tubo longo constituído de trechos retos conectados por dispositivos chamados de *bending magnets* formando um ciclo fechado. Este tubo é mantido em vácuo (pressões da ordem de 10^{-9} mbar) onde elétrons viajam em velocidades próximas da luz. O LNLS tem um anel de armazenamento com diâmetro de 30 m e os elétrons viajam pelo tubo com energia de 1.37 GeV. Após passar por cada trecho reto do anel, os elétrons são forçados a mudar sua trajetória (nos *bending magnets*) sofrendo uma aceleração radial e emitindo radiação eletromagnética.

A figura 2.4A mostra uma ilustração esquemática de um *bending magnet*. Como a trajetória dos pacotes de elétrons são alteradas pelo campo magnético deste dipolo, ra-

dição eletromagnética é produzida neste dispositivo e pode ser utilizada em aplicações diversas. A radiação produzida em um *bending magnet* tem um espectro de comprimento de ondas bem largo, compreendendo desde micro-ondas até raios X duros (da ordem de keV). A linha de luz SGM do LNLS é baseada neste dispositivo. Atualmente, os *bending magnets* são utilizados em outros síncrotrons de 3ª geração pelo mundo (como o ESRF em Grenoble, França) apenas para manter a trajetória dos elétrons dentro do anel de armazenamento, sendo a radiação produzida nestes síncrotrons provenientes (em geral) de dispositivos conhecidos como onduladores e *wigglers*.

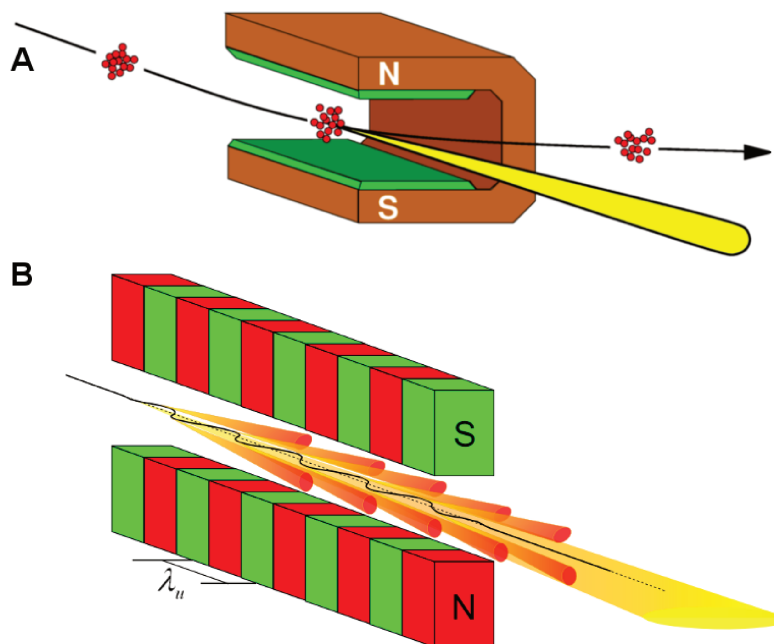


Figura 2.4: Esquema ilustrativo mostrando como a radiação eletromagnética é produzida em um A) *bending magnet* e em um B) ondulador.

Nos trechos retos do anel são inseridos outros dispositivos, por exemplo, cavidades de radio frequência (RF) responsáveis por reabastecer a energia perdida pelos elétrons na produção de radiação, dispositivos magnéticos/elétricos responsáveis por corrigir a trajetória dos elétrons e garantir que permaneçam na trajetória ideal e em especial os onduladores e *wigglers*, que tem a função de gerar radiação útil para aplicações diversas.

A figura 2.4B mostra uma ilustração esquemática e simplificada de um ondulador (o *wiggler* tem um funcionamento bastante similar, mas a radiação produzida difere em alguns aspectos com a do ondulador). O ondulador é constituído de uma sequência periódica de dipolos magnéticos alternados. Ao passar pelo ondulador, os elétrons seguem uma trajetória ondulatória, emitindo radiação em cada mudança de direção (curva). A radiação produzida em uma curva interfere e sobrepõem com a radiação emitida nas curvas seguintes, criando um feixe de radiação com seção transversal bem

menor que nos *bending magnets*. Além disso, os fótons produzidos no ondulator são concentrados em uma faixa estreita de energia (chamado de harmônicos), sendo esta energia definida e ajustada pelo tamanho da abertura do ondulator (por onde os elétrons passam). A linha de luz PGM do LNLS e também a linha de luz PGM do DELTA utilizam a radiação produzida por onduladores. Porém, uma linha de luz também é constituída

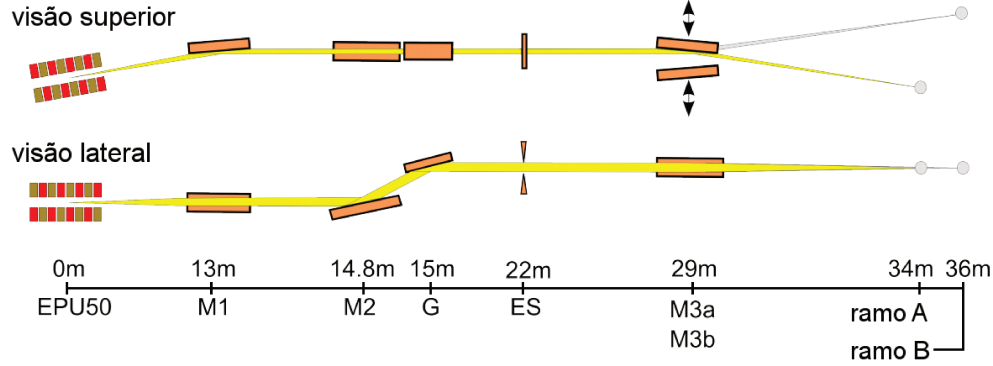


Figura 2.5: Esquema ilustrativo do traçado da linha de luz PGM do LNLS. Os elementos estão descritos no texto. Adaptado da referência [16].

de outros elementos, principalmente espelhos, fendas e monocromador, ou seja, a radiação produzida nos onduladores ou *bending magnets* não é diretamente incidida na amostra. A figura 2.5 mostra um esquema ilustrativo dos principais elementos que constituem a linha de luz PGM do LNLS, sendo esses elementos todos mantidos em ambiente de ultra-alto vácuo. Após a radiação ser gerada no ondulator (EPU50), o feixe de fótons é colimado verticalmente no espelho toroidal M1 antes de chegar ao monocromador. O monocromador consiste de um espelho plano M2 acoplado a uma grade plana G. O espelho M2 tem o papel de alterar o ângulo no qual a radiação incide na grade plana G [17]. A grade é o elemento dispersivo da linha, ou seja, responsável por selecionar a energia dos fótons requerida (monocromatização). No caso da linha PGM do LNLS, a grade é do tipo VLS (*variable line spacing*) [18]. Após o monocromador, os fótons passam através de uma fenda de saída ES. A fenda tem a função de melhorar a resolução em energia quando sua abertura é diminuída, ao custo da diminuição da intensidade de fótons, sendo um valor típico de abertura da fenda na linha de luz PGM de $100 \mu\text{m}$ [16]. Após a fenda de saída, o feixe é refocado na amostra pelos espelhos toroidais M3. A linha de luz PGM tem a possibilidade de uso em dois ramos, sendo a escolha do ramo feita movendo lateralmente o conjunto de espelhos M3. As câmaras experimentais de ultra-alto vácuo podem então ser conectadas aos ramos A ou B e os experimentos realizados. Interessante notar que cada um dos ramos têm uma posição diferente para o foco do feixe de fótons (posição da amostra) e que não é possível utilizar

os dois ramos simultaneamente.

c) Por último, um elemento essencial para a obtenção de um espectro de XPS é um analisador de energia. Desde que em XPS a energia dos fótons incidentes é mantida fixa, o que se deseja medir é a quantidade de elétrons que saem da amostra com determinada energia cinética e, para isso, se faz necessário o uso de um analisador de energia. Um analisador de energia hemisférico pode ser dividido em 4 partes principais, como mostra simplificada a figura 2.6A:

1. sistema de lentes eletrostáticas
2. capacitor hemisférico (esfera interna e externa)
3. fendas de entrada e saída
4. detector de elétrons (*channeltron*)

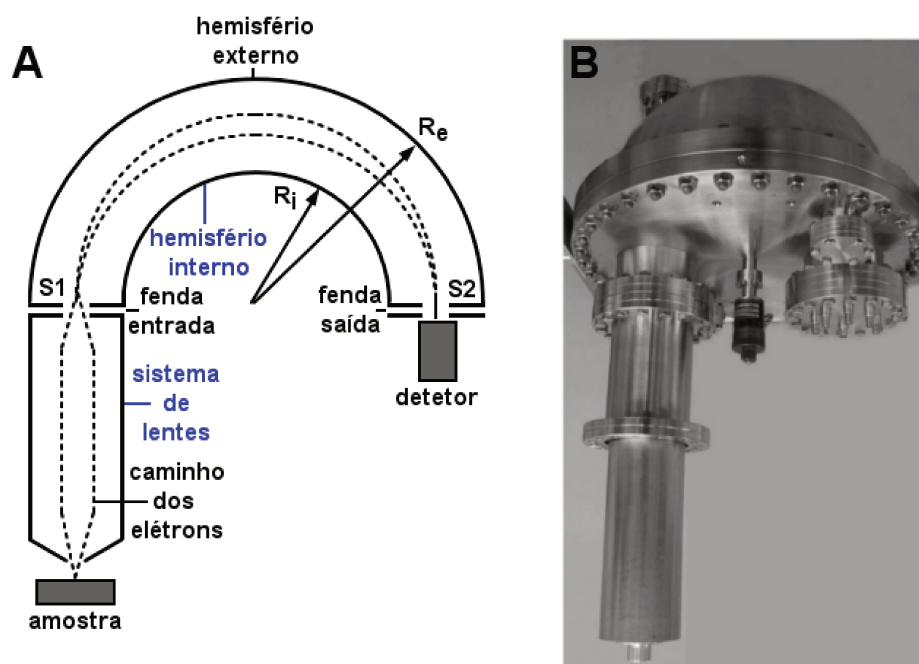


Figura 2.6: A) Esquema ilustrativo e simplificado de um analisador hemisférico de energia. B) Foto de um analisador comercial.

O princípio de funcionamento de um analisador de energia é o seguinte [19]: os elétrons (ou outras partículas com carga elétrica não nula) entram pelo sistema de lentes eletrostáticas e são focalizados na fenda de entrada S1. O sistema de lentes além de focalizar o feixe na fenda, também tem a função de retardar (ou acelerar) os elétrons antes da subsequente análise no capacitor hemisférico. Em geral, um analisador deste tipo pode ser operado no modo FRR (*Fixed Retarding Ratio*) e FAT (*Fixed Analyser*

Transmission), com o último modo normalmente utilizado em XPS. No modo FAT, a diferença de potencial elétrico entre o hemisfério interno e externo é mantida fixa. Para elétrons, a energia de passagem E_{pass} é:

$$E_{pass} = e \cdot k \cdot \Delta V \quad (2.4)$$

onde ΔV é a diferença entre os potenciais aplicados nos dois hemisférios ($V_{ext} - V_{int}$) e k uma constante de calibração que depende dos raios dos hemisférios. Apenas as partículas com energia cinética dentro de um certo intervalo em torno de E_{pass} serão capazes de percorrer toda a trajetória entre a fenda de entrada S1 e o plano de saída S2. Partículas com energia cinética maiores que esta faixa de energia serão defletidas para o hemisfério externo e partículas com energia menor serão defletidas para o hemisfério interno. Os elétrons com incidência normal ao plano de entrada S1 e com energia cinética igual a E_{pass} percorrem uma trajetória circular central até a fenda de saída S2. Os valores típicos utilizados para E_{pass} são de 5 até 100 eV, com a escolha da energia de passagem a ser utilizada dependendo de dois fatores: intensidade $\times$ resolução. No modo FAT, a intensidade medida é proporcional ao quadrado da energia de passagem, ou seja, $I \sim E_{pass}^2$. Porém, a resolução do analisador é dada por:

$$\Delta E_{an} = \left(\frac{S}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \cdot E_{pass} \quad (2.5)$$

ou seja, a resolução diminui (maior valor de ΔE_{an}) linearmente com o aumento da energia de passagem. Na equação anterior, S é o valor médio do tamanho das fendas S1 e S2, R_0 é o raio médio do hemisfério e α é a metade do ângulo de aceitância na entrada do analisador hemisférico. Como dito, os elétrons são desacelerados (ou acelerados) dentro das lentes eletrostáticas na entrada do analisador. O potencial total aplicado U_0 entre a amostra (aterrada) e a fenda de entrada é igual a $E_{cin} - E_{pass} +$ função trabalho, com E_{cin} negativo para elétrons, ou seja, a varredura em energia durante a coleta do espectro é realizada variando o potencial aplicado nas lentes. Por último, os elétrons são detetados (contados) após a fenda de saída S2 em uma multiplicadora de elétrons CEM (*Channel Electron Multipliers*). Devido à posição radial com qual os elétrons chegam no plano S2 depender da energia cinética, existe a possibilidade da utilização de mais que um CEM no plano S2, em geral 5 ou 9. O CEM consiste de um pequeno tubo de vidro curvado com a parede interior do tubo revestido com um material de alta resistividade elétrica. O impacto de uma partícula carregada no interior do tubo provoca a emissão de elétrons secundários que são acelerados por um alto potencial elétrico aplicado entre as extremidades do tubo. Esses elétrons secundários se chocam com as paredes do tubo e produzem mais elétrons secundários, sendo esse processo repetido sucessivas vezes até

a produção de uma nuvem de elétrons na extremidade final do tubo. Finalmente este pulso é amplificado eletronicamente e gera o sinal de fotoelétrons medido em função do potencial U_0 , que define a energia cinética dos fotoelétrons.

2.1.3 Aplicações

Existem 4 aplicações principais (básicas) nas quais a técnica de XPS é normalmente utilizada: determinação de quais elementos químicos compõem a amostra, determinação da concentração relativa entre esses elementos, determinação do ambiente químico no qual um determinado átomo se encontra e, para amostras heterogêneas, é possível determinar a posição vertical (profundidade) dos átomos de um determinado tipo.

Como já citado na seção 2.1.1, as linhas elásticas ou os picos de fotoelétrons estão relacionados com os níveis de energia ocupados pelos elétrons dentro do sólido. Para os níveis de caroço, os fotoelétrons provenientes de átomos distintos apresentam energia de ligação distintas e, pela posição em energia dos picos de fotoelétrons, é possível determinar a composição química de uma amostra. Após a excitação de um elétron de caroço, um buraco de caroço com carga $q = +e$ é criado. Este buraco interage com os elétrons remanescentes nos átomos e também com o fotoelétron ejetado e leva a uma modificação na distribuição de energia cinética detectada, ou seja, o pico de fotoelétron não se assemelha a uma simples função delta $\delta(E - E_B)$, mas possui uma largura de linha devido ao processo de fotoemissão ($\Delta E_{nível}$) e esta largura está relacionada ao tempo de vida do buraco. Além da largura de linha intrínseca do nível, a largura total de um pico de fotoelétron (ΔE_{total}) tem contribuições do analisador e da largura de linha da radiação utilizada, sendo uma convolução das três larguras:

$$\Delta E_{total} = (\Delta E_{nível}^2 + \Delta E_{analisador}^2 + \Delta E_{foton}^2)^{1/2} \quad (2.6)$$

Por exemplo, para um dos analisadores utilizados nesta tese (Specs PHOIBOS 150) [19], utilizando radiação Mg-K α (1253.6 eV), o pico 3d_{5/2} da prata foi encontrado ter uma largura total de $\Delta E_{total} = 0.8$ eV, uma resolução suficiente para a maioria dos trabalhos práticos. A figura 2.7 ilustra o uso do XPS para detectar os elementos químicos presentes em uma amostra. São identificados os picos de fotoelétrons 2p do Co, 1s do C, 2s do Si e 2p do Si. A radiação utilizada é a Mg-K α , com o analisador ajustado em 40 eV para a energia de passagem (E_{pass}).

Uma outra aplicação importante da técnica de XPS é a determinação da concentração de um determinado elemento químico na amostra. Da figura 2.7 é possível observar que a intensidade do pico de fotoelétrons correspondente ao Co é menor do que o C e Si, portanto espera-se que a quantidade de átomos de Co sondado pelo XPS

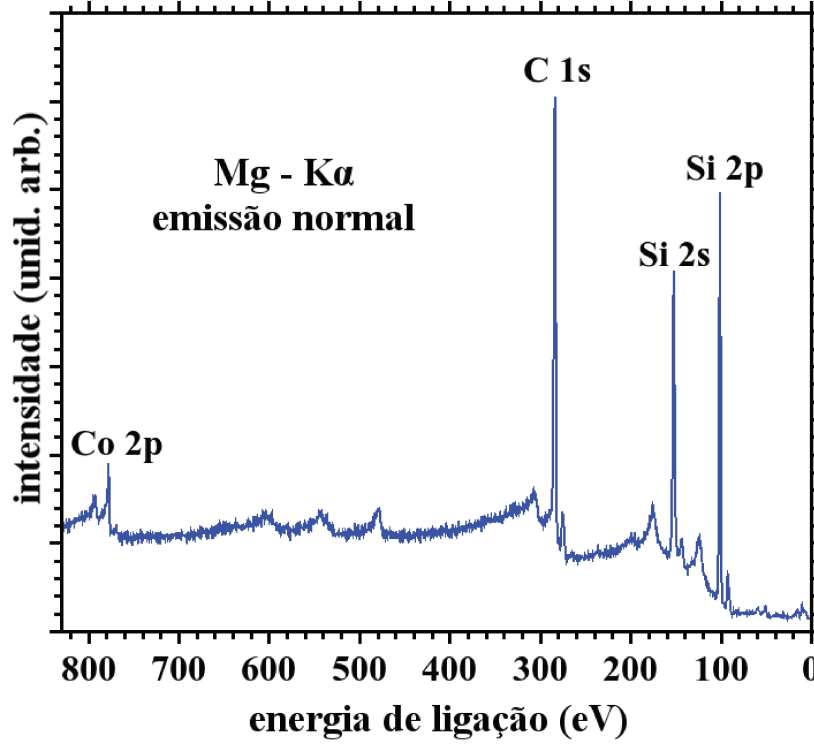


Figura 2.7: Exemplo de um espectro de XPS para uma larga faixa de varredura em energia de ligação. É possível detectar que a amostra contém Si, C e Co.

na amostra seja menor que a de átomos de Si e C. A intensidade de fotoemissão medida em uma amostra homogênea, para um específico nível eletrônico é dada por [13]:

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (2.7)$$

onde n é o número de átomos do elemento sondado por cm^3 da amostra, f é o fluxo de raios X em fótons/ cm^2s , σ é a seção de choque para o efeito fotoelétrico para o nível eletrônico de interesse em cm^2 , θ é o fator de eficiência angular para o arranjo instrumental baseado no ângulo de incidência dos fótons e de detecção dos fotoelétrons, y é a eficiência no processo fotoelétrico de gerar fotoelétrons com energia cinética definida, λ é o livre caminho médio inelástico, A é a área da amostra da qual os fotoelétrons são detectados e T é a eficiência do analisador em detectar fotoelétrons na energia cinética de interesse. Da equação 2.7:

$$n = \frac{I}{f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T} \quad (2.8)$$

O denominador da equação 2.8 pode ser definido como o fator de sensibilidade atômica S . Para uma amostra homogênea, que contenha no mínimo dois elementos e, conside-

rando a intensidade de uma linha elástica intensa para cada um dos elementos, temos que:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (2.9)$$

ou seja, cada intensidade deve ser normalizada pelos respectivos fatores de sensibilidade atômica. Repare que S depende do tipo de analisador utilizado e das configurações da geometria e da fonte de raios X utilizada. Em geral, aparelhos comerciais de XPS possuem valores tabelados de S para diferentes elementos químicos. Porém, a expressão anterior não deve ser rigorosamente aplicada em amostras heterogêneas e seu uso, nas condições corretas, produz resultados com confiabilidade da ordem de 90 %. Para uma amostra em que os níveis sondados não diferem muito em energia cinética, ou seja, o livre caminho médio dos fotoelétrons (λ) e a transmissão do analisador (T) são constantes para os dois níveis, uma boa aproximação para a equação 2.9 é a utilização da seção de choque σ (ou a seção de choque diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$) em lugar dos fatores de sensibilidade atômica S .

Como já citado, medindo a posição em energia do pico de fotoelétron é possível determinar de qual elemento químico este fotoelétron foi ejetado. Nos anos 1950, Kai M. Siegbahn e colaboradores da Universidade de Uppsala na Suécia, aprimoraram os métodos de detecção de fotoelétrons, como mostrado na seção anterior e perceberam que a posição precisa em energia de um determinado pico de fotoelétrons não depende apenas do elemento químico sondado, mas também do ambiente químico no qual este átomo está inserido [20], por exemplo, realizando ligações químicas com outros átomos. Por seu trabalho em desenvolver a técnica de XPS com alta resolução, Siegbahn foi agraciado com o prêmio Nobel de Física de 1981². O termo em inglês *chemical shift* é usualmente utilizado para descrever mudanças na posição em energia de ligação (ou cinética) devido a mudanças no ambiente químico em torno de um átomo.

No processo de fotoemissão, a absorção de um fóton gera um fotoelétron e deixa o átomo em um estado excitado de $(N-1)$ elétrons. O valor da energia final E_f é igual ao valor da energia inicial do átomo E_i somado à energia absorvida pelo fóton $h\nu$, ou seja, $E_f = E_i + h\nu$. Porém, o valor de E_f é distribuído entre a energia final do fotoelétron ϵ_f e a energia do átomo ionizado E_{N-1} , portanto, $E_f = \epsilon_f + E_{N-1}$. Igualando:

$$\epsilon_f = h\nu - (E_{N-1} - E_i) \quad (2.10)$$

que é análogo à equação 2.2, se considerarmos que a energia cinética do fotoelétron no vácuo é ainda diminuída pela função trabalho ϕ . Logo, a energia de ligação pode ser

²http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/

interpretada como sendo:

$$E_B = E_{N-1} - E_i \quad (2.11)$$

Em comparação à equação 2.2, a relação anterior contém uma definição mais rigorosa da energia de ligação, incluindo a resposta do sólido ao efeito de criação do buraco de caroço, que de fato é um fenômeno quântico de muitos-corpos. Por exemplo, se nenhum tipo de relaxação após o processo de criação do buraco de caroço ocorre, ou seja, os níveis eletrônicos originais e remanescentes permanecem “congelados”, a energia de ligação E_B do nível eletrônico é simplesmente o valor negativo da energia do orbital eletrônico do átomo no estado fundamental com N elétrons. Porém, o efeito de blindagem do buraco de caroço, que todos os elétrons remanescentes (incluindo os elétrons de valência) fazem, altera essa simples suposição e os níveis eletrônicos, mesmo os mais profundos (caroço), são alterados. Nos capítulos 4 e 5 o efeito de *chemical shift* será de extrema importância, já que o sistema estudado (grafeno/*buffer layer*/SiC) contém átomos de carbono que se encontram em diferentes ambientes químicos, sendo esta característica refletida nos espectros de fotoemissão do carbono 1s.

Uma outra aplicação importante da técnica de XPS é a determinação da profundidade de um determinado átomo em uma amostra heterogênea. Por exemplo, suponhamos que fotoelétrons são emitidos com intensidade I_0 em uma profundidade d da superfície, como mostra esquematicamente a figura 2.8. No caminho, desde o átomo emissor até a superfície, o sinal é atenuado seguindo uma equação do tipo Beer-Lambert [21]:

$$I(\theta) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos(\theta)}\right) \quad (2.12)$$

onde θ é o ângulo polar com qual os fotoelétrons são detectados (com referência à direção normal à superfície) e λ é o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons.

Uma possível aplicação da equação anterior, por exemplo, seria na determinação da espessura de um filme fino crescido sobre uma superfície, simplesmente medindo a intensidade de uma linha de fotoelétrons proveniente do substrato, antes e depois da deposição do filme fino e comparando-as. Uma estimativa da profundidade dos átomos emissores também pode ser obtida quando se mede o sinal de fotoelétrons em ângulos polares diferentes. Em geral, a razão entre os sinais provenientes de átomos distintos e medida em ângulos diferentes permite obter informação de qual átomo está mais próximo da superfície ou se está na superfície, por exemplo, no caso de um contaminante. É importante notar que fatores, tais como a rugosidade da superfície, podem influenciar este tipo de análise.

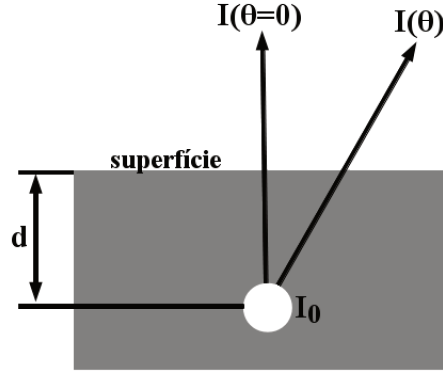


Figura 2.8: Esquema ilustrativo mostrando a atenuação do sinal de fotoelétrons emitidos de um átomo em uma profundidade d da superfície.

Para finalizar esta seção sobre XPS, vale ressaltar que, utilizando fótons de mais baixa energia, tipicamente na faixa de energia de ~ 5 até 100 eV, resulta na emissão de fotoelétrons pertencentes à banda de valência com energia cinética da mesma ordem de grandeza. A sondagem da banda de valência com fótons na região do ultravioleta é conhecida como UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*). Além disso, medindo o espectro de fotoemissão com fótons na região do ultravioleta para diferentes ângulos polares θ (como definido na figura 2.8), é possível estabelecer relações entre o momento do elétron dentro e fora do sólido, após a emissão para o vácuo. Devido à simetria translacional, o momento paralelo à superfície é conservado no processo de fotoemissão:

$$k_{\parallel}^{in} = k_{\parallel}^{out} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_k} \sin \theta \quad (2.13)$$

onde os índices *in* e *out* indicam dentro e fora do sólido, respectivamente, e E_k é a energia cinética do fotoelétron detectada. Infelizmente o momento do elétron perpendicular à superfície não é conservado no processo de fotoemissão. Assumindo um modelo de elétron livre dentro do sólido, atravessando uma barreira de potencial V_0 na superfície durante o processo de emissão para o vácuo:

$$k_{\perp}^{in} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_k \cos^2 \theta + V_0} \quad (2.14)$$

ou seja, o cálculo de $k_{\perp}$ só é possível através da suposição de um potencial interno V_0 . Desta forma, é possível determinar a estrutura de bandas $E(k)$ ao longo de uma certa direção da 1ª Zona de Brillouin, medindo a energia cinética E_k em função do ângulo polar θ para um certo ângulo azimutal ϕ . A determinação da estrutura de bandas desta forma é conhecida com ARPES (*Angle-resolved Photoemission Spectroscopy*). Da equação 2.13, é possível observar que a medida da estrutura de bandas com raios-X é muito difícil, senão impossível, já que o ângulo de aceitação típico do analisador de

elétrons é de aproximadamente 2° , o que leva a um estado final do vetor de onda k que é “espalhado” sobre toda a 1ª Zona de Brillouin, devido ao alto valor de energia cinética dos fotoelétrons emitidos, ou seja, $\Delta k_{\parallel} = (\sqrt{2mE_k}/\hbar) \cos \theta \Delta \theta$.

As técnicas de UPS e ARPES não foram utilizadas na parte experimental que envolve o conjunto desta tese. Porém, resultados retirados da literatura para apresentar as propriedades dos sistemas sp^2 utilizados, serão mostrados no próximo capítulo. Para o leitor interessado em mais informações sobre a técnica de XPS e o processo de fotoemissão em geral, a leitura da referência [22] é altamente recomendada.

2.2 Difração de fotoelétrons

2.2.1 Introdução

Quando se detecta a intensidade de fotoelétrons emitidos da amostra em diferentes posições do analisador ou variando a energia dos fótons incidentes, surgem modulações na intensidade relacionadas a processos de espalhamento dos fotoelétrons pelos átomos vizinhos ao átomo emissor. A técnica de XPD (*X-ray Photoelectron Diffraction*) permite obter informações estruturais dos átomos presentes nos últimos planos atômicos analisando essas modulações na intensidade de fotoelétrons medida. É possível aplicar a técnica em dois modos: varredura em energia, onde a energia do fóton incidente é variada; e varredura angular, onde a posição de detecção é alterada. Neste trabalho foi aplicado apenas o modo de varredura angular. A figura 2.9 mostra esquematicamente a geometria utilizada no experimento.

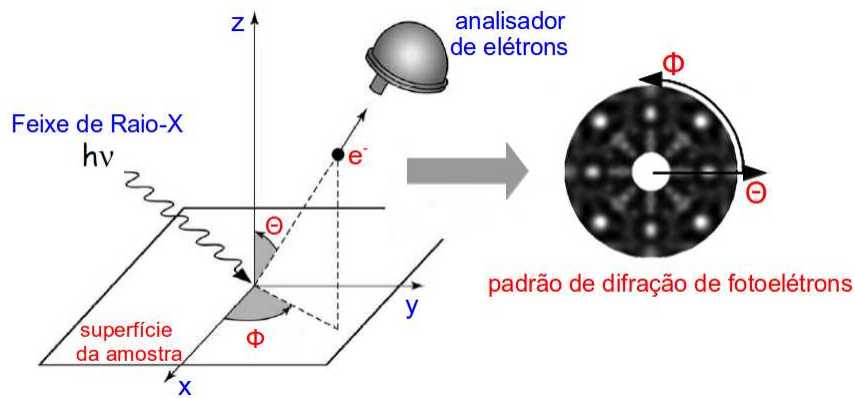


Figura 2.9: Geometria utilizada em um experimento de XPD com varredura angular. A amostra é rotacionada nos ângulos polar θ e azimutal ϕ . Da modulação na intensidade detectada é possível construir um padrão de difração que contém informações das posições dos átomos em torno do átomo emissor.

O processo é exatamente o mesmo ao que ocorre em XPS: fotoelétrons com energia

cinética definida são medidos pelo analisador de elétrons após a ejeção por absorção dos fótons de raios X. A intensidade é medida para diferentes ângulos polares θ e azimutais ϕ , sendo a variação angular obtida variando a posição da amostra, ou seja, a direção entre a radiação incidente e a direção de detecção é mantida fixa. O valor da intensidade é em geral obtido da área do pico de XPS e a variação desta intensidade é mostrada em uma projeção em duas dimensões, como a apresentada na figura 2.9, sendo o eixo radial correspondente ao ângulo θ e azimutalmente tem-se o ângulo ϕ . Portanto, a instrumentação necessária é basicamente a mesma utilizada em XPS, incluindo um manipulador de amostras que permita rotacioná-la, como já mencionado.

2.2.2 Aspectos teóricos básicos

Em geral, a intensidade $I(\vec{k}, \theta, \phi)$, medida no detector, é dada pelo módulo ao quadrado da função de onda do estado final após a ejeção do fotoelétron:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) = \left| \Phi(\vec{k}, \theta, \phi) \right|^2 \quad (2.15)$$

onde $\Phi(\vec{k}, \theta, \phi)$ denota a função de onda do estado final, $\vec{k}$ é o vetor de onda do fotoelétron detectado, θ e ϕ são os ângulos de observação.

As componentes resultantes na função de onda final são compostas por uma parte direta, ou seja, uma onda que se propagou desde o átomo emissor até o detector sem sofrer espalhamento e por outras componentes que sofreram espalhamento nos átomos vizinhos ao emissor e, a grosso modo, tem-se que:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) = \left| \Phi_0 + \sum_j \Phi_j \right|^2 \quad (2.16)$$

onde Φ_0 é a onda direta não espalhada e Φ_j as componentes espalhadas, sendo a soma em j realizada sobre todos os possíveis caminhos dos fotoelétrons desde o átomo emissor até o detector, envolvendo trajetórias em que o fotoelétron é espalhado uma única vez (espalhamento simples) ou até mesmo múltiplos espalhamentos. Para ilustrar o fenômeno, a figura 2.10 mostra um evento de espalhamento simples:

Como já mencionado, e ilustrado pela figura 2.10, um fotoelétron localizado em um nível de caroço é ejetado pela absorção de um fóton. A amplitude de transição de um estado ligado de caroço para um estado final no contínuo é dado, na aproximação de dipolo, pela *Regra de Ouro de Fermi* [24], que introduz os elementos de matriz:

$$m_{l_f, c} \propto \langle \Psi_{E_{cin}, l_f} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{n_i, l_i} \rangle \quad (2.17)$$

onde Ψ_{E_{cin}, l_f} é o estado final no contínuo de um fotoelétron com energia cinética E_{cin}

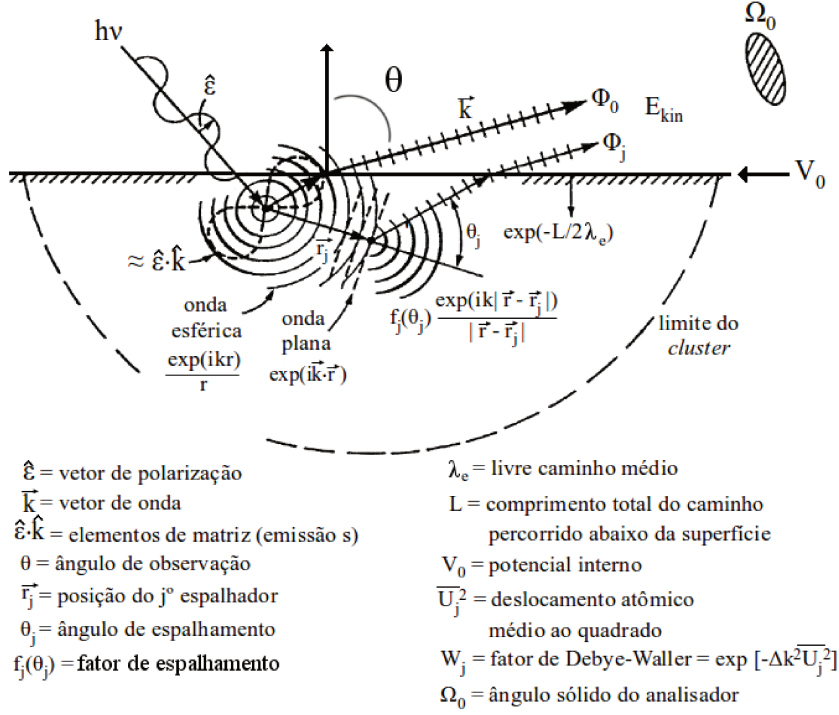


Figura 2.10: Ilustração esquemática dos processos envolvidos na difração de fotoelétrons. Um fotoelétron emitido de um nível de caroço se propaga e parte da função de onda é espalhada pelos átomos vizinhos ao emissor. Adaptado da referência [23].

e que se propaga na direção $\vec{r}$, ϕ_{n_i, l_i} é o estado inicial de caroço de onde o fotoelétron é emitido e $\hat{\epsilon}$ é a polarização da radiação incidente. A parte angular dos elementos de matriz, com contribuições dos harmônicos esféricos das funções de onda, inicial e final, que especificam o momento angular l_i e l_f , levam às regras de seleção de dipolo que definem que as transições possíveis entre o estado inicial e final devem obedecer à relação $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$. Para a “luz” linearmente polarizada, o número quântico magnético m é conservado, enquanto que para a “luz” circularmente polarizada $\Delta m = \pm 1$. Como mostra a figura 2.10, no método de *ondas parciais* [24], a forma assintótica das funções de onda, ou seja, muito longe do centro espalhador, temos que a mesma é dada por uma função de onda esférica modulada pelo fator $f(\theta)$ chamado fator de amplitude de espalhamento atômico. O método de ondas parciais é aplicado para casos onde o potencial espalhador tem simetria esférica. Neste trabalho, o potencial utilizado é do tipo *muffin-tin*, que é um potencial com simetria esférica e dependência radial para uma região delimitada por um raio r_{mt} . Para a região externa à esfera de raio r_{mt} , o potencial é definido como constante, geralmente escolhido como sendo nulo. O raio r_{mt} é escolhido a partir das distâncias entre os átomos na estrutura, sendo 90% da meia

distância entre átomos uma boa escolha inicial.

O fator de amplitude de espalhamento atômico é obtido, no método de ondas parciais, como [24]:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta) \quad (2.18)$$

onde o ângulo θ é referente à direção da onda incidente no átomo espalhador. O termo δ_l é conhecido como *phase shift* e é dado em unidades de ângulo. P_l é o polinômio de Legendre de grau l . O *phase shift* mede o quanto a fase da onda radial de momento angular l difere da onda não espalhada ($\delta_l = 0$). Cada *phase shift* é função da energia do elétron ou de k e é determinado resolvendo a equação de Schrödinger dentro da região de espalhamento $r < r_{mt}$ e utilizando as condições de contorno adequadas ao problema.

A figura 2.11A apresenta o valor do módulo do fator de amplitude de espalhamento atômico $|f(\theta)|$ em função do ângulo de espalhamento θ (ou θ_j na figura 2.10), para o átomo de carbono. A distância entre o átomo emissor e o espalhador é de 1.42 Å, que corresponde à distância entre átomos no grafeno, sendo a soma na equação 2.18 truncada no vigésimo termo.

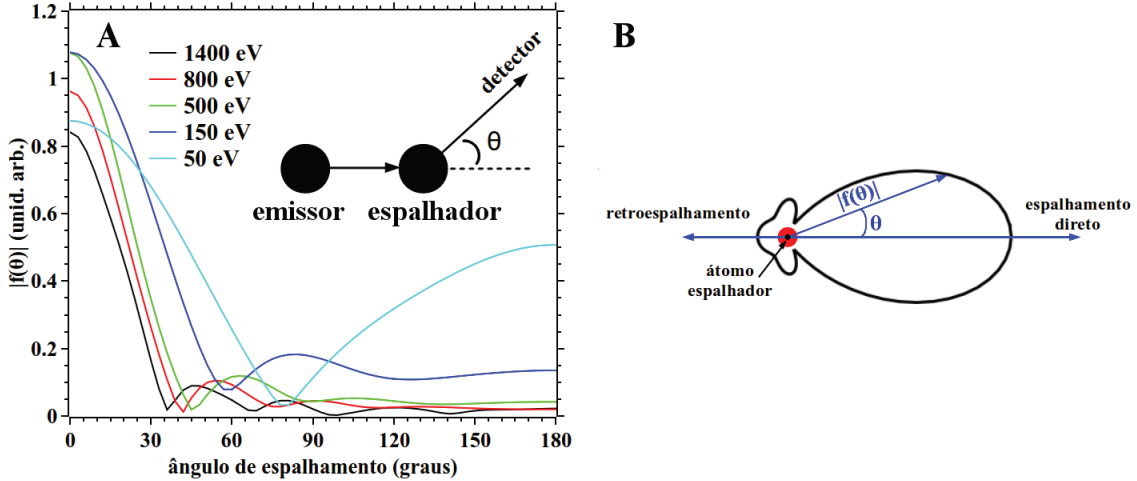


Figura 2.11: A) Fator de amplitude de espalhamento atômico para o carbono, para diferentes valores de energia cinética. B) $|f(\theta)|$ para 150 eV de energia cinética mostrado em um sistema de coordenadas polares.

Da figura 2.11 observa-se uma característica importante da difração de fotoelétrons: o espalhamento frontal ou direto (*forward scattering*). Observa-se que a amplitude do espalhamento é majoritariamente concentrada na direção de incidência da onda, ou seja, na direção de ligação entre átomos vizinhos, sendo esse efeito ainda mais forte para fotoelétrons com mais alta energia cinética, como observado nas curvas da figura 2.11A para energias cinéticas acima de 500 eV. Por outro lado, para energias menores, en-

tre 50 e 200 eV, contribuições significativas ao espalhamento também aparecem para ângulos intermediários e, particularmente, para $\theta = 180^\circ$, chamado de retroespalhamento (*backscattering*). Cada situação é mais ou menos apropriada dependendo de cada amostra específica. Por exemplo, o sinal de *forward scattering* é muito interessante para investigar a direção de ligação de moléculas adsorvidas em superfícies ou a estrutura cristalográfica e de empacotamento de filmes finos e de monocristais.

A figura 2.12 ilustra a importância do *forward scattering*. O padrão de difração da figura 2.12A foi obtido experimentalmente utilizando fótons de 1253.6 eV e excitando os elétrons do nível 4f de um monocristal de Ir(111). Isso implica que os fotoelétrons possuem energia cinética da ordem de 1200 eV, portanto, com efeitos de focagem frontal dominando. O padrão de difração é facilmente obtido de uma análise geométrica considerando a superfície (111) de uma estrutura cúbica de faces centradas (*fcc*) e tomando um átomo emissor na 4ª camada, como mostra a figura 2.12C. Interessante notar a simetria azimutal de ordem 3 do padrão de difração. Com isso, todo monocristal *fcc* com orientação 111, por exemplo, Pd(111), Au(111), etc, produzirão padrões de difração similares ao da figura 2.12A se o regime de altas energias cinéticas for utilizado, de onde observa-se que o tipo de empacotamento de um filme fino pode ser diretamente obtido de uma análise qualitativa do padrão de difração de fotoelétrons.

Como será mostrado nos capítulos 4 e 5 desta tese, a técnica de XPD foi aplicada ao estudo do grafeno, que é um único plano de átomos de carbono ligados via hibridização sp^2 , sendo o grafeno crescido sobre a superfície do SiC(0001) neste presente estudo. É evidente dizer que o regime de altas energias cinéticas não é adequado neste caso, já que as direções entre as ligações dos átomos de carbono são orientadas no plano e por questões experimentais o ângulo polar máximo medido (veja a figura 2.9) é em torno de 75° . A figura 2.11 mostra o módulo do fator de amplitude de espalhamento atômico para fotoelétrons com 150 eV de energia cinética, apresentado em um sistema de coordenadas polares para facilitar a análise. Apesar da amplitude ainda ser concentrada na direção do espalhamento direto, uma parcela significativa do sinal é obtida para ângulos intermediários, inclusive na direção de retroespalhamento, que pode ser importante para sondar informações estruturais da interface com o substrato, já que o grafeno é o último plano atômico na amostra, existindo na interface entre o substrato de SiC e o vácuo. Os resultados do capítulo 4 foram obtidos com $h\nu = 450$ eV ($E_{cin} \sim 165$ eV) e os resultados do capítulo 5 com $h\nu = 400$ eV ($E_{cin} \sim 115$ eV).

Porém, o uso da técnica de XPD com fotoelétrons de menor energia cinética traz a desvantagem de que a análise dos dados se torna muito mais complexa, principalmente devido aos eventos de espalhamentos múltiplos se tornarem extremamente relevantes. Uma análise qualitativa, como a feita com o padrão de XPD da figura 2.12A, é to-

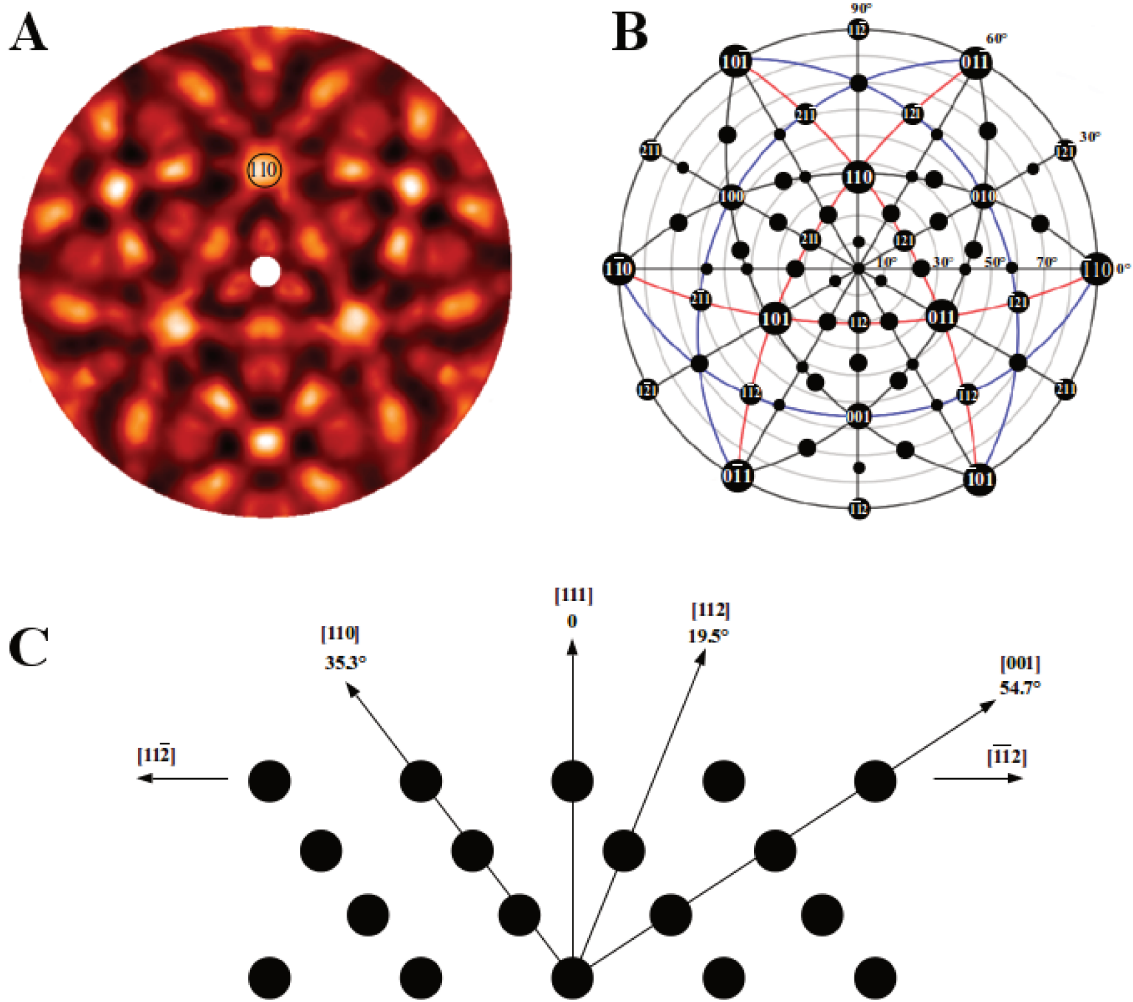


Figura 2.12: A) Projeção planar do padrão de difração de fotoelétrons para o Ir 4f excitado com $h\nu = 1253.6$ eV para a superfície do Ir(111). B) Representação correspondente dos planos de difração de baixo índice de Miller. C) Principais centros espalhadores no regime de espalhamento frontal para um átomo emissor na 4ª camada.

talmente desaconselhada. Na prática, o padrão de difração experimental é comparado a outro padrão de difração simulado, com eventos de múltiplos espalhamentos, em geral, considerados. Nesta tese utilizou-se o pacote computacional MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*) [25]. Este programa utiliza a teoria de espalhamento múltiplo em um *cluster* de átomos e uma representação do propagador de onda esférica baseada no formalismo desenvolvido por Rehr-Albers (R-A) [26]. A vantagem deste programa utilizar o formalismo de *cluster* é que o caráter local da técnica pode ser facilmente acessado, já que se tem liberdade para definir as posições atômicas dos

átomos dentro do *cluster*, ao contrário de outros programas/formalismos baseados em super-estruturas periódicas [27]. Por completeza, será apresentado a seguir um desenvolvimento da teoria de espalhamento múltiplo e do formalismo de Rehr-Albers que é implementada no programa MSCD. O leitor interessado em um desenvolvimento mais detalhado pode consultar as referências [26, 28].

2.2.3 Múltiplos espalhamentos e o formalismo Rehr-Albers

Uma abordagem eficiente para o problema de espalhamento múltiplo é a chamada abordagem de *caminhos*, baseada em teoria da perturbação para o potencial espalhador [29]. O evento de espalhamento é expandido em termos de caminhos hipotéticos que o elétron percorre, sendo espalhado por sucessivos átomos até atingir o detector, localizado no infinito. Suponha um elétron que percorre um determinado caminho via $N-1$ espalhamentos, a intensidade pode ser descrita como [28]:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \sum_{L_f, N} G_{00, L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) m_{l_f, c}(\hat{\varepsilon}) e^{i\delta_{l_f, c}} \right|^2 \quad (2.19)$$

onde $m_{l_f, c}(\hat{\varepsilon})$ e $\delta_{l_f, c}$ são a amplitude e a fase, respectivamente, dos elementos de matriz da equação 2.17 e $G_{00, L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ é a função de Green (ou propagador de partícula livre) para o espalhamento múltiplo de ordem $N-1$, que define a propagação da onda desde o átomo emissor em $\vec{R}_0$ (no estado $L_f \equiv (l_f, m_f)$) até o detector localizado em $\vec{R}_N = \infty$, via espalhamentos nos átomos (centros espalhadores) localizados em $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N-1}$. A soma é realizada sobre todos os estados finais L_f possíveis.

O propagador total G_{00, L_f}^{N-1} para o processo de fotoemissão pode ser separado em N processos individuais, onde cada processo contém uma propagação e um evento de espalhamento [26]:

$$G_{00, L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\text{caminhos}} \sum_{L_i} G_{00, L_{N-1}}(\vec{\rho}_N) t_{l_{N-1}}(\vec{R}_{N-1}) \\ \times G_{L_{N-1}, L_{N-2}}(\vec{\rho}_{N-1}) t_{l_{N-2}}(\vec{R}_{N-2}) \times \dots \times t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_1, L_f}(\vec{\rho}_1) \quad (2.20)$$

onde definiu-se o vetor adimensional $\vec{\rho}_{j+1} = k(\vec{R}_{j+1} - \vec{R}_j)$ e $t_l = e^{i\delta_l} \sin(\delta_l)$ são os elementos diagonais da chamada matriz- t de espalhamento na aproximação de ondas planas (ondas parciais). Os elementos de matriz do propagador de partícula livre $G_{L, L'}(\vec{\rho}) = \langle L, \vec{R} | G | L', \vec{R}' \rangle$ são descritos na base de momento angular $L = (l, m)$ e de posição $\vec{R}$ e envolvem expressões contendo funções de Bessel esféricas $j_l(kr)$ e

harmônicos esféricos $Y_L(\hat{k})$ [25].

A figura 2.13 ilustra esquematicamente o processo de espalhamento de ordem $N-1$ para um particular caminho de propagação da onda desde o átomo emissor em $\vec{R}_0$ até o detector localizado em $\vec{R}_N$.

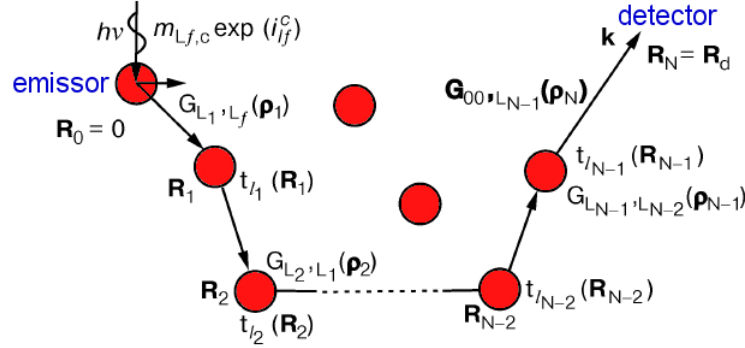


Figura 2.13: Geometria para um possível processo de espalhamento de ordem $N-1$, descrito pelo propagador total G_{00, L_f}^{N-1} . O propagador é descrito em termos de sucessivos propagadores de partícula livre $G_{L_{j+1}, L_j}(\vec{\rho}_{j+1})$ e elementos de matriz $t_{l_{j+1}}(\vec{R}_{j+1})$.

O problema principal resulta em resolver as matrizes $G_{L, L'}$, que têm dimensão de $(l_{max} + 1)^2 \times (l_{max} + 1)^2$, onde podemos estimar $l_{max} \sim k_{max} r_{mt}$. Para baixas energias ($E_{kin} < 100$ eV), $G_{L, L'}$ tem dimensão de (36×36) , o que é muito custoso computacionalmente. O formalismo R-A consiste em expandir o propagador de partícula livre $G_{L, L'}$, de tal forma a garantir uma boa convergência truncando termos de mais baixa ordem em comparação ao caso anterior. Por exemplo, para o caso de baixas energias, a aproximação R-A garante boa convergência com matrizes (6×6) . O desenvolvimento é feito em dois passos: no 1º passo, o vetor de ligação $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ é rotacionado na direção do eixo $\hat{z}$ com o intuito de simplificar os cálculos e no 2º passo, o novo propagador no eixo $\hat{z}$ é expandido de tal maneira que a convergência é garantida com a soma em poucos termos. A introdução das matrizes de rotação e os propagadores no eixo $\hat{z}$ simplificam consideravelmente os cálculos de múltiplos espalhamentos desde que $G_{L, L'}(\rho \hat{z})$ é diagonal em m .

A abordagem é a de procurar expansões do propagador $G_{L, L'}(\vec{\rho})$ da forma:

$$G_{L, L'}(\vec{\rho}) = \frac{e^{i\rho}}{\rho} \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) \quad (2.21)$$

onde os sucessivos termos em λ são de menor importância e $\rho = |\vec{\rho}|$. O índice λ representa o par (μ, ν) , em que, para uma representação exata, $-l \leq \mu \leq l$ e $0 \leq \nu \leq |\mu|$. Após os dois passos descritos acima, as quantidades $\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho})$ e $\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho})$ são obtidas como sendo [26]:

$$\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) = (-1)^{\mu} N_{l,\mu} \frac{C_l^{(|\mu|+\nu)}(z)}{(|\mu|+\nu)!} z^{|\mu|+\nu} R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}) \quad (2.22)$$

$$\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) = R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}^{-1}) \frac{(2l+1)}{N_{l,\mu}} \frac{C_l^{(\nu)}(z)}{(\nu)!} z^{\nu} \quad (2.23)$$

com

$$N_{l\mu} = \left[\frac{(2l+1)(1-|\mu|)!}{(1+|\mu|)!} \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

$$C_l^{\nu}(z) = \frac{d^{\nu}}{dz^{\nu}} C_l(z) \quad (2.25)$$

onde $z = 1/(i\rho)$, $C_l(z)$ é o fator polinomial de grau- l das funções de Hankel esféricas, $R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho})$ é a matriz de rotação que leva o vetor $\vec{\rho}$ no eixo $\hat{z}$, Ω_{ρ} representa os ângulos de Euler [30] desta rotação e $R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}^{-1})$ realiza a rotação inversa.

Substituindo a equação 2.21 na equação 2.20:

$$G_{00,L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\text{caminhos}} \frac{e^{i(\rho_1+\rho_2+\dots+\rho_N)}}{(\rho_1\rho_2\dots\rho_N)} \sum_{\{\lambda_i\}} \tilde{\Gamma}_{\lambda_N}^{00}(\vec{\rho}_N) F_{\lambda_N, \lambda_{N-1}}(\vec{\rho}_N, \vec{\rho}_{N-1}) \dots \dots \times F_{\lambda_3, \lambda_2}(\vec{\rho}_3, \vec{\rho}_2) F_{\lambda_2, \lambda_1}(\vec{\rho}_2, \vec{\rho}_1) \Gamma_{\lambda_1}^{L_f}(\vec{\rho}_1) \quad (2.26)$$

onde define-se as “matrizes de amplitude de espalhamento” $F_{\lambda_j, \lambda_{j-1}}(\vec{\rho}_j, \vec{\rho}_{j-1})$ em cada sítio como sendo:

$$F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}') = \sum_L t_l \Gamma_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \tilde{\Gamma}_{\lambda'}^L(\vec{\rho}') \quad (2.27)$$

onde $\vec{\rho}$ e $\vec{\rho}'$ são os vetores interatômicos que conectam dois átomos via um terceiro átomo, como mostra a figura 2.14. A soma em L é realizada sobre os números quânticos l e m .

A equação 2.26 é um dos principais resultados obtidos com o formalismo de Rehr-Albers. Ela representa uma fórmula exata para o fenômeno de múltiplos espalhamentos para ondas “curvadas”, que é análoga à aproximação de ondas planas, ou seja, a matriz de amplitude de espalhamento $F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$ é análoga aos fatores de amplitude de espalhamento atômico, $f(\theta)$, da equação 2.18. Substituindo a equação 2.26 na equação 2.19 obtém-se a intensidade para a difração de fotoelétrons considerando múltiplos espalhamentos.

Além de incluir múltiplos espalhamentos, o pacote MSCD inclui, no cálculo da

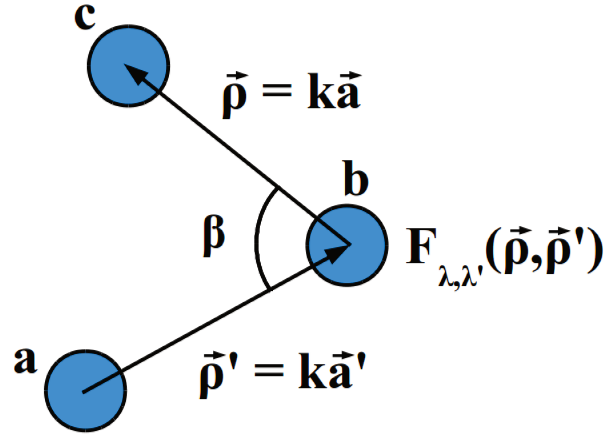


Figura 2.14: Um evento de espalhamento saindo do átomo a até o átomo c via o átomo b , $\vec{\rho}' = k\vec{a}'$ e $\vec{\rho} = k\vec{a}$ são vetores interatômicos adimensionais que levam para o átomo espalhador e do átomo espalhador, com $\vec{a}'$ e $\vec{a}$ os correspondentes vetores e k o módulo do vetor de onda do elétron. O ângulo entre os vetores é indicado por β . A quantidade $F_{\lambda,\lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$ é a amplitude de espalhamento efetivo descrito na aproximação de Rehr-Albers.

intensidade de fotoelétrons, efeitos de atenuação na intensidade devido a espalhamentos inelásticos e a efeitos de vibração térmica. Um método rigoroso para incluir esses efeitos pode ser relativamente complexo, portanto, o método empregado é simplesmente multiplicar cada uma das amplitudes de espalhamento por uma função exponencial de decaimento da seguinte forma:

$$\exp(-a'/2\lambda_e) \cdot \exp(-k^2(1 - \cos \beta)\sigma_c^2) \quad (2.28)$$

A primeira exponencial está relacionada com a atenuação devido aos eventos de espalhamento inelástico, onde a' é a distância interatômica entre átomos, como indicado na figura 2.14 e λ_e é o livre caminho médio inelástico dos elétrons no material, como mostrado na figura 2.2. Para se obter um valor mais preciso de λ_e é utilizada a fórmula $TPP - 2$ de Tanuma, Powell e Penn [31]. A segunda exponencial descreve a atenuação devido à vibração térmica, seguindo o modelo proposto por Kaduwela, Friedman e Fadley [28], onde β é o ângulo descrito na figura 2.14 e σ_c^2 é o deslocamento médio quadrático relativo (MSRD), que depende, entre outros fatores, da temperatura de Debye e da temperatura da amostra [25].

Outro efeito que deve ser incluído na determinação da intensidade no processo de direção de fotoelétrons é a correção devido ao potencial interno V_0 que o elétron experimenta ao deixar a superfície, onde esta barreira de potencial interno causa uma mudança na direção com qual os fotoelétrons saem da superfície. O modelo utilizado

no programa MSCD adota uma barreira de potencial V_0 logo após a última linha de átomos no *cluster*. A consequência importante deste modelo é que os fotoelétrons serão refratados na superfície, sendo detectados em um ângulo θ de observação maior que o esperado, caso a correção não fosse incluída, como mostra a figura 2.10. Como em ótica geométrica temos que:

$$E_{in} = E_{out} + V_0 \quad k_{in} \sin \theta_{in} = k \sin \theta_{out} \quad (2.29)$$

onde V_0 é a barreira de potencial interno, E_{in} (k_{in}) e E_{out} (k_{out}) são as energias cinéticas (módulo do vetor de onda) dentro do material e no vácuo, respectivamente, assim como os ângulos θ_{in} e θ_{out} com relação à normal à superfície. Na prática, o parâmetro V_0 é deixado como um parâmetro de ajuste nos cálculos, sendo escolhido o melhor valor que ajusta as simulações e os dados experimentais. Por fim, devido aos sistemas experimentais apresentarem uma resolução angular pequena, mas finita, os cálculos devem incluir esta aceitação angular do analisador. Isso é feito através de uma média das intensidades calculadas em pontos sobre uma abertura circular centrada na direção normal à emissão, como mostra a figura 2.15. A intensidade é calculada por: $I = (2I_a + I_b + I_c + I_d + I_e)/6$, onde α é a metade do ângulo de aceitação do analisador, em geral, $\alpha \sim 1^\circ$.

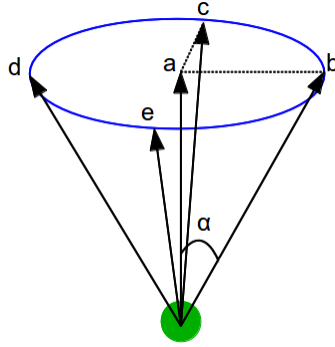


Figura 2.15: Cone de meia abertura α , utilizado no cálculo da resolução angular do analisador.

2.2.4 Comparação experimento-teoria

A comparação direta das intensidades experimentais com a simulação pode ser extremamente difícil devido a variáveis experimentais de difícil controle. Por exemplo, pequenas variações temporais no fluxo de fótons, diferente iluminação da amostra como função do ângulo, pequenas precessões e erro de alinhamento da amostra durante a movimentação, grau de ordenamento da amostra, entre outros fatores, podem introduzir variações na

intensidade que são praticamente impossíveis de serem simuladas. Por este motivo, é comum, ao invés de utilizar a intensidade total de fotoemissão $I(\theta, \phi)$ medida em cada ângulo θ e ϕ , definir a quantidade $\chi(\theta, \phi)$ que representa, de fato, a difração:

$$\chi(\theta, \phi) = \frac{I(\theta, \phi) - I_0(\theta)}{I_0(\theta)} \quad (2.30)$$

A intensidade $I_0(\theta)$ é a média tomada sobre todos os ângulos ϕ 's medidos para um ângulo fixo θ . Obviamente, a quantidade $\chi(\theta, \phi)$ definida acima é utilizada nos experimentos de varredura angular e a intensidade I_0 pode ser definida de outras maneiras, sendo neste trabalho utilizada da maneira como descrito acima. Deste modo, o conjunto de dados experimentais é constituído de curvas χ em função de ϕ para diversos ângulos θ distintos. O número de diferentes ângulos polares θ coletados, multiplicado pela faixa de ângulos azimutais ϕ independentes (por exemplo, 120° para um sistema com simetria de ordem 3), define a faixa total de ângulos azimutais coletados $\Delta\Omega$.

A idéia em XPD é propor uma estrutura teste e compará-la com os dados experimentais, sendo esta uma tarefa puramente de tentativa e erro. Utilizando argumentos de simetria, obtidas, por exemplo, dos padrões de difração de XPD ou LEED, além da informação química obtida com XPS de alta resolução, é possível propor uma estrutura inicial para a superfície. Tipicamente a primeira estrutura a ser testada é a do volume do material, ou de sistemas protótipos equivalentes, onde a estrutura de superfície já é conhecida. Testa-se então a estrutura proposta simulando o padrão de difração e comparando-o com os dados experimentais. Se a simulação ajusta os dados experimentais, é possível supor que uma solução para a estrutura que provavelmente representa bem a superfície medida foi encontrada. Caso contrário, propõe-se um novo modelo até encontrar o melhor ajuste. Convencionalmente utiliza-se um fator de mérito, conhecido como fator-R (do inglês *Reliability factor*) para avaliar a qualidade do ajuste. Existem vários modelos de fator-R, o utilizado neste trabalho é chamado de R_a , definido como:

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_i^e - \chi_i^t)^2}{\sum_i (\chi_i^e)^2 + (\chi_i^t)^2} \quad (2.31)$$

onde os índices “e” e “t” indicam experimento e teoria, respectivamente, e a soma é realizada sobre todos os ângulos medidos/simulados, ou seja, o índice “i” indica o par (θ, ϕ) . O objetivo é obter a estrutura atômica que minimiza o valor de R_a , em que $R_a = 0$ indica concordância perfeita entre modelo e experimento. Na prática, valores abaixo de 0.2 indicam uma boa concordância. Para otimizar as estruturas utilizou-se o método de busca por algoritmo genético (GA) [32]. O método GA é baseado na evolução das espécies e faz uso de conceitos como cruzamento, elitismo e mutação para realizar a busca global [32].

Um aspecto importante em qualquer técnica de determinação estrutural quantitativa é a estimativa dos erros associados às grandezas estruturais determinadas. Nos resultados que serão apresentados nesta tese, foi utilizado uma abordagem adaptada do bem estabelecido método aplicado nas determinações estruturais por LEED [33]. Neste método, a variância para o valor mínimo obtido para o fator de confiabilidade (R_{min}) é definida como:

$$Var(R_{min}) = R_{min} \sqrt{2/N} \quad (2.32)$$

onde N é o número de “pedaços” de informação estrutural independentes contidos no espectro de difração experimental. Como argumentado por Pendry [33], N é basicamente o número de picos de difração bem definidos contidos em toda a faixa de energia coletada em LEED. Porém, existem maneiras mais razoáveis de se obter o valor de N do que uma simples contagem arbitrária do número de picos contidos em um experimento. Para LEED [33] e XPD em modo de varredura em energia [34], o valor de N é obtido da razão da faixa de energia total coletada pela largura de linha dos picos de difração. De modo semelhante para o XPD em varredura angular, o número N é obtido da largura média dos picos de difração Γ (em graus) e da faixa total de ângulos azimutais coletados $\Delta\Omega$:

$$N = \frac{\Delta\Omega}{\Gamma} \quad (2.33)$$

Deste modo, todos os valores para um determinado parâmetro estrutural que resultam em um valor de R_a menor ou igual a $R_{min} + Var(R_{min})$ são considerados como estando dentro de um desvio padrão da estrutura com melhor valor de R_a , o que define o erro associado ao parâmetro estrutural em questão.

2.3 Difração de elétrons de baixa energia

A técnica de difração de elétrons de baixa energia - LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) foi utilizada apenas de maneira qualitativa neste trabalho, mas por ser uma das técnicas mais importantes em física de superfícies, é interessante uma seção para descrever seus aspectos básicos e gerais.

As técnicas LEED e XPD se assemelham em alguns aspectos, já que LEED também é uma técnica para a determinação da estrutura cristalina da superfície via o processo de espalhamento de elétrons pelos átomos que constituem o material. A principal diferença entre ambas as técnicas é que, ao contrário do XPD onde o elétron é gerado pela absorção de um fóton, ou seja, a fonte de elétrons no XPD é interna (os átomos),

no LEED os elétrons são obtidos através de um canhão de elétrons, com a energia dos elétrons incidentes, em geral, na faixa de energia entre 20 e 500 eV. A detecção dos elétrons difratados é feita pela observação de pontos de difração (*spots*) em uma tela fluorescente ou, mais recentemente, também visualizada em dispositivos do tipo *micro-channel plate* (MCP). A técnica LEED pode ser utilizada de duas maneiras:

1. Qualitativamente: da observação da posição dos *spots* na tela fluorescente é possível obter informações sobre a simetria da estrutura atômica da superfície, por exemplo, é possível saber a qualidade da periodicidade no arranjo dos átomos na superfície (ordenamento). No caso de um adsorbato, esta análise qualitativa pode permitir obter informações do tamanho e do alinhamento da célula unitária do adsorbato em relação à célula unitária do substrato.
2. Quantitativamente: através da comparação das chamadas curvas $I - V$ com simulações de múltiplo espalhamento é possível obter informações acuradas da posição dos átomos que compõem a superfície, método similar ao apresentado para o XPD. As curvas $I - V$ são obtidas através da medida da intensidade de um particular *spot*, em função da energia cinética dos elétrons incidentes.

Um experimento LEED necessita de três componentes principais: um canhão de elétrons, um detector, que é basicamente uma tela fluorescente hemisférica onde é possível observar o padrão de difração, e um manipulador de amostras que permita orientar e alinhar a amostra com relação à incidência do feixe de elétrons. Assim como as técnicas de XPS e XPD, o experimento LEED necessita ser realizado em ambiente de ultra-alto vácuo, preferencialmente a pressões da ordem de 10^{-10} mbar, pelos mesmos motivos já apresentados antes: basicamente evitar a contaminação da superfície com adsorbatos indesejáveis e evitar o choque dos elétrons no caminho canhão-amostra-detector com gases residuais do ambiente onde o experimento é realizado.

A figura 2.16 resume o que ocorre em um experimento LEED. Um canhão de elétrons produz elétrons monocromáticos emitidos de um filamento aquecido e acelerados por uma série de eletrodos (não mostrados). Os eletrodos internos do canhão permitem variar a energia desses elétrons e focá-los na amostra, com o feixe tendo diâmetro da ordem de 0.5 mm [35]. Os elétrons são então retro-espalhados pela amostra e detectados na tela fluorescente. Apenas os elétrons retro-espalhados elasticamente, ou seja, os que não perderam energia são detectados e, para isso, utiliza-se um detector do tipo RFA (*Retarding Field Analyzer*), que consiste, além da tela fluorescente, de grades (*grids*, em geral 4) hemisféricas e concêntricas, como mostra a figura 2.16.

A primeira grade G1 é aterrada com o intuito de garantir uma região livre de campos elétricos entre a amostra e as outras grades, evitando assim que a trajetória dos elétrons

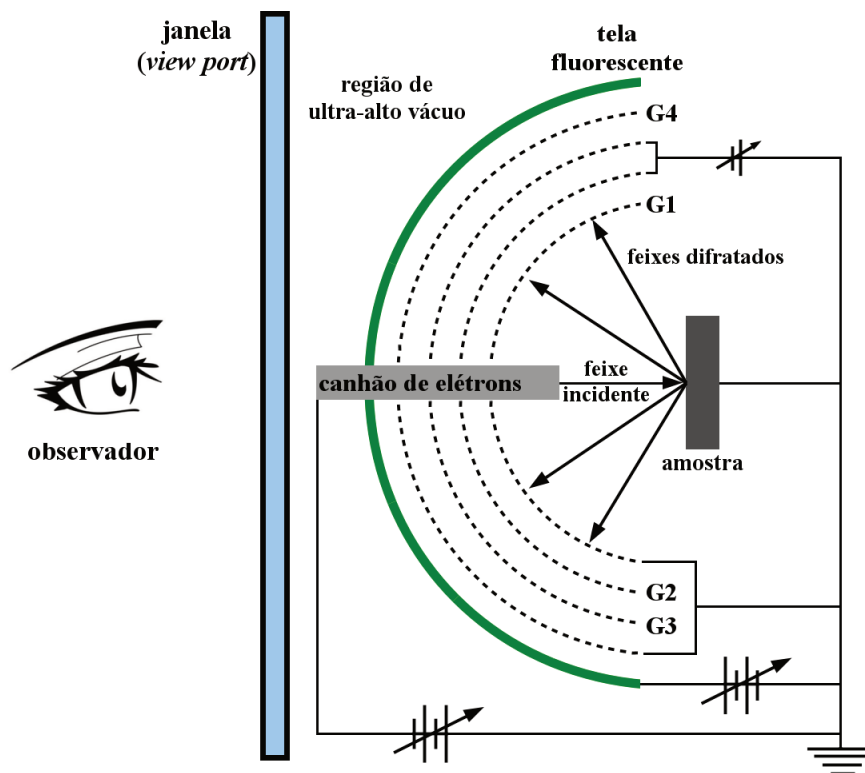


Figura 2.16: Esquema típico de um aparato experimental LEED.

difratados seja influenciada por esses campos. Por esse motivo, a própria amostra deve ser aterrada para que não ocorra carregamento negativo devido aos elétrons incidentes e não retro-espalhados. As grades G2 e G3 são chamadas de grades supressoras e são mantidas em um potencial negativo (retardo), de maneira a permitir que apenas os elétrons elasticamente espalhados passem pelo analisador. A grade G4 é mantida também aterrada, de modo a reduzir os efeitos de penetração do campo elétrico gerado pelas grades supressoras na região da tela fluorescente. Finalmente após a quarta grade está localizada a tela fluorescente, sendo esta mantida em um alto potencial elétrico, geralmente da ordem de 6 keV, com o objetivo de acelerar os elétrons elasticamente espalhados e assim tornar mais nítida (definida) a imagem do padrão de difração na tela. Na maioria dos experimentos LEED, a observação do padrão de difração é feita por trás da tela, como mostra a figura 2.16, sendo possível observar o padrão através de uma janela transparente (*view port*).

A aplicação de técnicas experimentais baseadas em difração para o estudo do arranjo atômico só é possível, quando o arranjo dos elementos que constituem a amostra é periódico. Devido ao caráter ondulatório dos elétrons, assim como dos fótons, ambas as partículas podem ser utilizadas como sonda para o estudo do arranjo atômico periódico, mais precisamente utilizando fótons de raios X. Porém, devido aos elétrons

serem partículas carregadas, ao contrário dos fótons, a seção de choque para o espalhamento de elétrons é cerca de 10^6 vezes maior que no caso de raios X [36]. Isso implica que o padrão de difração LEED contém informação apenas da estrutura cristalina dos últimos planos atômicos do material, ao contrário dos raios X, em que o padrão de difração descreve, em geral, a estrutura atômica do volume. O fato da seção de choque de espalhamento de elétrons ser muito maior do que a de fótons, implica que a abordagem teórica utilizada para descrever um padrão de difração de elétrons não é a mesma que descreve um padrão de difração de raios X. Para raios X, em geral, é suficiente interpretar a difração apenas como resultado da interferência de feixes espalhados uma única vez por planos atômicos distintos (abordagem cinemática). Para elétrons, devido à alta probabilidade dos elétrons serem espalhados mais de uma vez, tanto por átomos pertencentes ao mesmo plano atômico, como por átomos de planos atômicos distintos, se faz necessária a aplicação de uma teoria que inclua eventos de espalhamento múltiplo (abordagem dinâmica).

Desta forma, o padrão de difração LEED é uma representação (escalonada) da rede recíproca da estrutura 2D da superfície. Para exemplificar, a figura 2.17A mostra uma rede 2D quadrada de átomos, por exemplo, a superfície (100) de um cristal cúbico de face centrada (fcc). A rede real de átomos é descrita pelos vetores unitários $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ e a rede recíproca é descrita pelos vetores recíprocos $\vec{a}_1^*$ e $\vec{a}_2^*$, com $\vec{a}_1$ ($\vec{a}_2$) paralelo a $\vec{a}_1^*$ ($\vec{a}_2^*$). Os módulos dos vetores são inversamente proporcionais, como se espera de uma rede recíproca.

A figura 2.17B mostra o exemplo de uma situação mais interessante, que muitas vezes ocorre na superfície: uma superestrutura, ou seja, uma estrutura descrita por vetores unitários maiores que os vetores unitários do substrato. Suponha, por exemplo, o caso da adsorção ordenada de um determinado átomo formando uma rede descrita por vetores unitários $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$. Para uma superestrutura comensurável, como é o caso, a simetria e o alinhamento rotacional da rede do adsorbato em relação à superfície adsorvente pode ser determinada do padrão LEED. A figura 2.17B mostra esquematicamente o padrão LEED desta superestrutura, no caso uma superestrutura (2×2) , ou seja, ambos os vetores unitários, no espaço real, da superestrutura têm módulo igual ao dobro do módulo dos vetores unitários da superfície do substrato.

A análise qualitativa do padrão LEED esquemático da figura 2.17B permitiu-se que o tamanho da superestrutura, assim como a simetria e o alinhamento com o substrato fosse determinado. Porém, caso a mesma rede de átomos adsorvidos do exemplo anterior fosse deslocada na superfície, por exemplo, se os átomos adsorvidos ocupassem a posição entre os átomos do substrato, o padrão LEED observado seria o mesmo. Neste caso, somente uma análise quantitativa através da comparação de curvas $I - V$ simuladas e

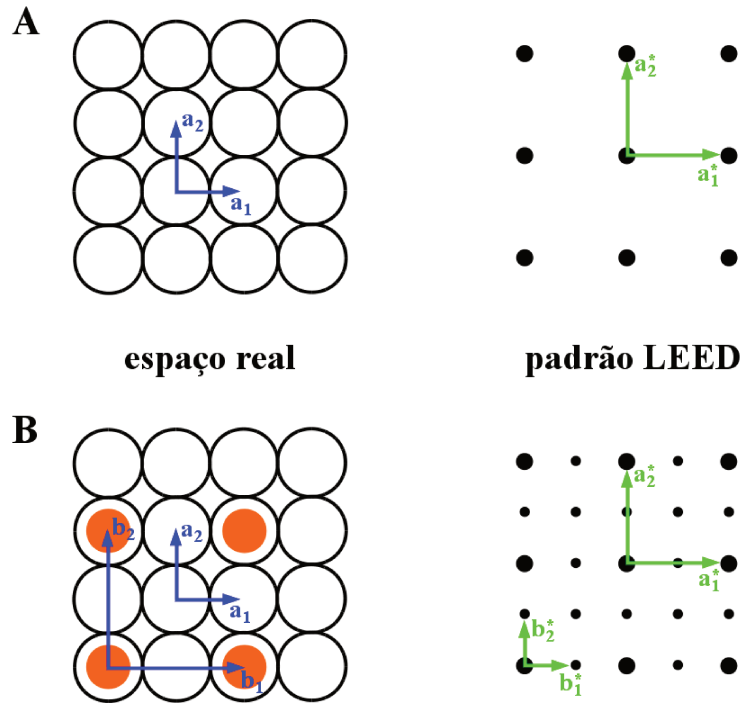


Figura 2.17: Espaço real e correspondente padrão LEED para a superfície (100) de um cristal cúbico de face centrada em A) e de uma superestrutura (2×2) em B). Os *spots* menores no padrão LEED em B) são os *spots* extras associados com a estrutura do adsorbato.

experimentais poderia definir qual a verdadeira estrutura atômica do sistema.

Como já mencionado, neste trabalho a técnica LEED foi aplicada apenas de maneira qualitativa. O padrão LEED comumente observado foi o da reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ da superfície (0001) do SiC. Portanto, o LEED permite dizer que a superfície é formada por uma superestrutura com vetores unitários $6\sqrt{3}$ vezes maiores que os vetores unitários do substrato, ou seja, o módulo destes vetores unitários é de aproximadamente 32 Å. O termo $R30^\circ$ indica que os vetores unitários do substrato e da superestrutura estão rodados de 30° um em relação ao outro. O leitor interessado em uma descrição mais completa da técnica é convidado a ler o livro de referência [37].

2.4 Microscopia de tunelamento

Um microscópio de tunelamento com varredura - STM (*Scanning Tunneling Microscope*), ou simplesmente microscópio de tunelamento, é um instrumento capaz de fornecer imagens da superfície de um material em nível atômico. Ao contrário da técnica LEED, onde a imagem obtida está relacionada com a rede recíproca da superfície, no STM a imagem capturada descreve a superfície no espaço real. O instrumento foi desenvolvido

por Gerd Binnig, Heinrich Rohrer e colaboradores no laboratório da IBM em Zurique, Suíça, em 1981 [38]. Pelo desenvolvimento do STM, Binnig e Rohrer foram agraciados com o prêmio Nobel de Física em 1986³.

O princípio de funcionamento do STM é baseado no fenômeno quântico de tunelamento de partículas através de uma barreira de potencial. Basicamente, ao aproximar uma ponta metálica muito fina e aguda da superfície na qual deseja-se imagear e, aplicando um potencial elétrico entre a ponta e a superfície, elétrons podem tunelar da superfície para a ponta, ou vice-versa, através da barreira de vácuo existente entre elas. As pontas utilizadas nos experimentos de STM são geralmente feitas de W, Pt ou de uma liga Pt-Ir e a distância d típica entre superfície e ponta em um experimento é de 5 a 50 Å. Para ilustrar a dependência da corrente de tunelamento I_t com a distância d , considera-se o problema quântico em 1 dimensão de um elétron com energia E incidindo em uma barreira de potencial retangular com altura V_b e largura d . A partir da solução da equação de Schrödinger em 1 dimensão, dentro da região da barreira, tem-se que:

$$I_t \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.34)$$

onde $\kappa = \sqrt{2m(V_b - E)/\hbar^2}$, $\hbar$ é a constante de Planck e m é a massa do elétron. A energia E do estado eletrônico, nas condições usuais de um experimento de STM, pertence à região próxima à energia de Fermi então, neste caso, $V_b - E$ é aproximadamente igual à função trabalho da superfície. Desde que a maioria dos metais tem a função trabalho na faixa de 4 a 5 eV, $2\kappa \sim 2\text{Å}^{-1}$, o que significa que um aumento de aproximadamente 1 Å na distância d , entre a ponta e a superfície, acarreta em uma diminuição de uma ordem de magnitude na corrente de tunelamento. A dependência exponencial da corrente de tunelamento com a distância entre ponta e superfície implica em uma excelente resolução vertical para o STM, com boas resoluções chegando a 0.1 Å em determinados experimentos.

A figura 2.18 ilustra esquematicamente o funcionamento de um particular modelo de microscópico de tunelamento. A ponta de tunelamento é conectada a um tubo piezoelétrico responsável pelo escaneamento nas direções x, y e z. Este tubo de escaneamento tem a superfície externa particionada em 4 partes idênticas. Quando potenciais elétricos de diferentes polaridades são aplicados em eletrodos opostos, um lado do tubo expande e o outro contrai, permitindo que a superfície seja escaneada no plano x-y da superfície. Variando o potencial elétrico aplicado entre a superfície interna do tubo (não particionada) e as partes externas, o tubo expande ou contrai axialmente e o movimento na direção z é obtido. O modo mais comumente aplicado para o escaneamento é o de corrente de tunelamento constante. A posição x e y da ponta é variada, enquanto que

³www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/

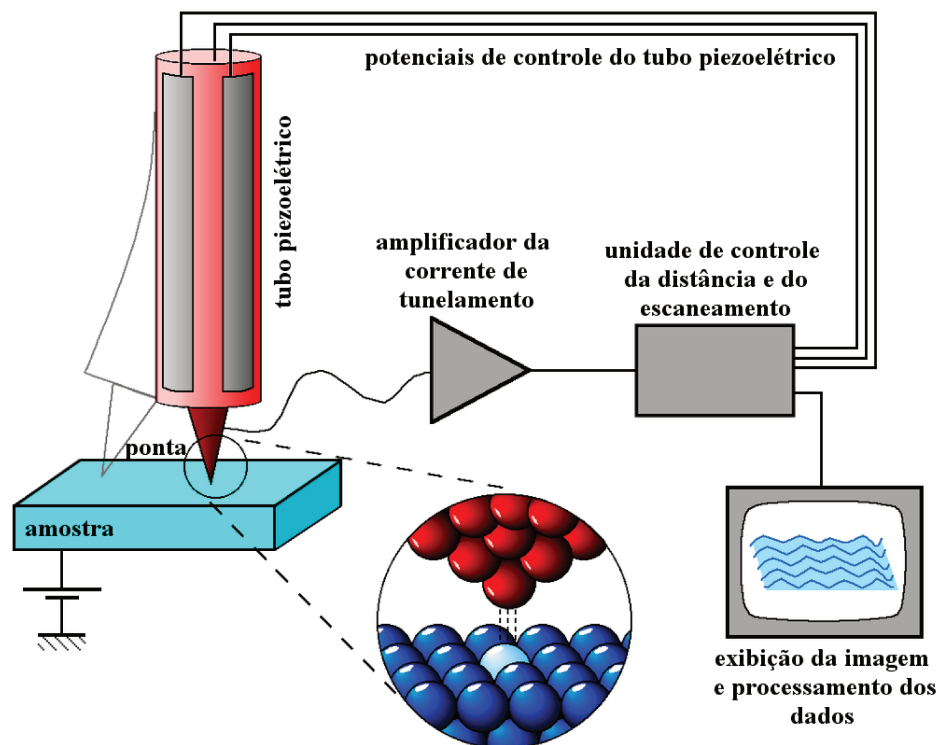


Figura 2.18: Ilustração esquemática mostrando o princípio de funcionamento de um microscópio de tunelamento. O tubo piezoelétrico é responsável por variar a posição da ponta metálica sobre a superfície. A unidade de controle aplica os potenciais necessários aos piezoelétricos para manter uma corrente de tunelamento I_t constante para um determinado potencial de tunelamento V_t , também constante. A variação da posição da ponta, nas 3 dimensões, inferida dos potenciais aplicados aos piezoelétricos, permite que a topografia da superfície seja reproduzida. Figura adaptada da referência [39].

um circuito eletrônico de *feedback* ajusta a altura z da ponta para manter a corrente de tunelamento constante. Portanto, uma corrente constante gera uma altura variável da ponta e a topografia da superfície pode ser reproduzida pela trajetória da ponta, que é inferida diretamente dos potenciais elétricos aplicados aos piezoelétricos. A variação na posição x e y da ponta é precisamente controlada pelos potenciais aplicados aos piezoelétricos e resulta na resolução lateral da técnica, com boas resoluções da ordem de $0.5 \text{ \AA}$ ou até menos. É importante notar que, as resoluções obtidas, tanto lateralmente como verticalmente, dependem de vários outros fatores. Uma parte está relacionada com a calibração e precisão com que o motor piezoelétrico pode definir as posições x , y e z da ponta. Outra parte está relacionada com a qualidade da superfície imageada e também com a qualidade da ponta. Em um experimento ideal, com a melhor resolução possível, a ponta é constituída de apenas um átomo em sua extremidade mais próxima da superfície.

Apesar da idéia básica do instrumento ser razoavelmente simples, como esquemati-

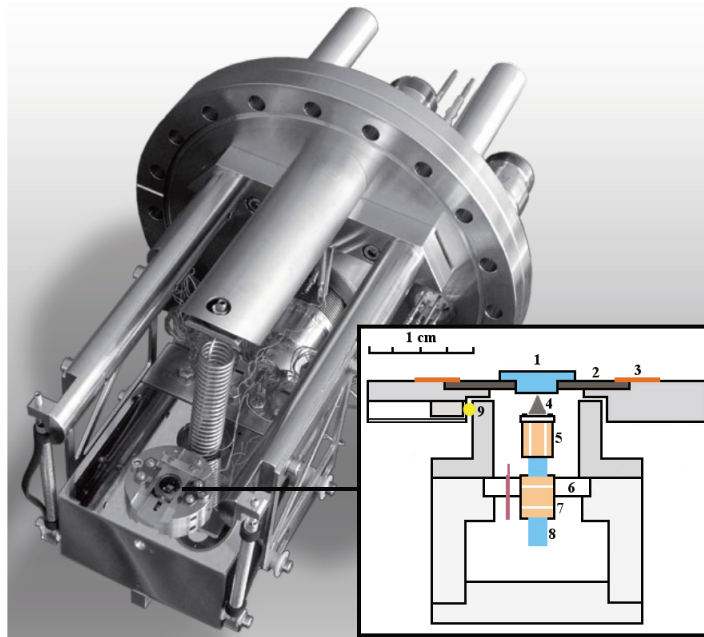


Figura 2.19: Imagem do microscópio de tunelamento Aarhus. A unidade de escaneamento é compacta e montada dentro de um bloco de Al de 0.6 Kg suspenso por molas, o que reduz a sensibilidade do STM para vibrações mecânicas externas. A unidade de escaneamento é mostrada esquematicamente no detalhe. Os elementos numerados são: (1) amostra, (2) porta-amostra de Mo, (3) molas que fixam o porta-amostra, (4) ponta, (5) escâner, (6) anél cerâmico, (7) motor linear, (8) eixo e (9) esferas de quartzo para isolamento. Figura adaptada da referência [40].

zada pela figura 2.18, sua implementação é um desafio tecnológico real. Por exemplo, devido a extrema sensibilidade da corrente de tunelamento com a distância entre ponta e superfície, o instrumento deve conter um sistema de isolamento contra vibrações extremamente eficaz. No primeiro instrumento desenvolvido por Binnig e Rohrer, foi utilizado levitação magnética para manter o STM livre de vibrações, sendo atualmente empregado molas mecânicas e sistemas pneumáticos que sustentam toda a câmara. A figura 2.19 mostra o modelo de microscópio conhecido como *Aarhus*, sendo este o modelo existente no grupo de Física de Superfícies da UNICAMP. O STM Aarhus foi desenvolvido na Universidade de Aarhus (Dinamarca) no grupo do professor F. Besenbacher [41] e é comercializado pela empresa SPECS GmbH da Alemanha. Este STM foi desenvolvido com o intuito de permitir escaneamentos rápidos da superfície e, conseqüentemente, acompanhar processos dinâmicos com resolução temporal adequada [42].

Como mostra a figura 2.19, a unidade de escaneamento do STM é montado dentro de um bloco de alumínio maciço (0.6 Kg), suspenso por molas, com todo o instrumento montado em uma flange *conflat* de 150 mm. A estrutura compacta da unidade de escaneamento, montada em bloco rígido e pesado, reduz a sensibilidade do STM a vibrações

externas. Neste modelo de instrumento não há a necessidade de um sistema pneumático externo acoplado à câmara e resoluções atômicas são frequentemente obtidas, como será mostrado no capítulo 5. No detalhe é mostrada uma visão lateral da unidade de escaneamento. Esta unidade consiste de dois tubos piezoelétricos: um tubo responsável pelo movimento x-y-z da ponta e denominado “escâner” (equivalente ao tubo da figura 2.18) e o outro tubo responsável pela aproximação grosseira da ponta em direção à superfície e denominado “motor linear”. Como mostra a figura 2.19, esses dois tubos são conectados por um eixo, que permite a transferência do movimento do motor linear à ponta. O motor linear tem um funcionamento bastante interessante: o lado externo do tubo é dividido em três seções ao longo do eixo axial, duas seções menores nos extremos e uma seção maior no centro. O motor linear avança axialmente apertando (travando) a extremidade inferior e expandido a seção central, depois a extremidade superior é travada, a extremidade inferior é aliviada e a seção central é contraída e assim por diante, em um movimento que se assemelha ao movimento de uma lagarta e por essa razão chamado de *inchworm*. Por fim, o sistema motor-escâner-ponta é fixado rigidamente a um alojamento feito de Invar⁴ através de um anel cerâmico. Por cima da montagem de escaneamento, a amostra é fixada a um porta-amostra feito de Mo, que por sua vez é fixado ao conjunto por um sistema de molas. O porta-amostra é facilmente retirado e colocado no conjunto, o que garante uma fácil troca de amostras. Toda a parte de cima do STM no qual a amostra se encontra é isolado eletricamente e termicamente do alojamento de Invar por três pequenas esferas de quartzo.

Voltemos ao problema de definir uma expressão mais precisa para a corrente de tunelamento. É possível abordar o problema quântico de dois eletrodos (amostra e ponta) separados por uma região de vácuo, por teoria de perturbação de primeira ordem, desde que a distância de separação média da ponta e da amostra (da ordem de 9 Å para a distância núcleo-núcleo) seja grande o suficiente para que o acoplamento entre ambas seja fraco. No caso de pequenos potenciais de tunelamento V_t , o resultado conhecido como fórmula de Bardeen é [43]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V_t \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_F - E_\nu) \quad (2.35)$$

onde e é a carga elementar e $M_{\mu,\nu}$ é o elemento de matrix de tunelamento entre os estados ψ_μ e ψ_ν dos respectivos eletrodos, com E_μ e E_ν sendo as respectivas energias dos estados. A equação anterior é bastante simples e se assemelha com a regra de ouro de Fermi descrita na equação 2.17. A dificuldade real da equação anterior é avaliar os elementos $M_{\mu,\nu}$. Bardeen [43] ainda mostra que, sobre certas condições, a expressão

⁴Invar são ligas à base de Ni (Níquel) e Fe (Ferro), que apresentam baixo coeficiente de dilatação térmica.

para $M_{\mu,\nu}$ pode ser expressa como:

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (2.36)$$

onde a integral é avaliada sobre uma superfície que existe inteiramente dentro da região da barreira e que separa as duas regiões dos eletrodos. Porém, cálculos precisos da função de onda para a ponta são extremamente difíceis, já que a estrutura atômica da ponta é, em geral, desconhecida. Tersoff e Hamann [44, 45] mostraram que, utilizando uma aproximação de onda s para a ponta, ou seja, que a ponta consiste de uma fonte pontual de corrente localizada em $\vec{r}_t$, a expressão para a corrente de tunelamento pode ser expressa por:

$$I_t \propto \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_t)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \equiv \rho(\vec{r}_t, E_F) \quad (2.37)$$

com a expressão acima válida no limite de pequenos potenciais de tunelamento. A expressão acima mostra que o STM ideal mede a densidade de estados local (LDOS) no nível de Fermi da superfície, na posição $\vec{r}_t$ da ponta. Logo, a afirmação anterior, de que a técnica de STM permite obter a estrutura atômica da superfície diretamente da corrente de tunelamento observada, pode ser, em muitos casos, uma falsa afirmação. De modo geral, o contraste observado nas imagens de STM é resultado da convolução da estrutura eletrônica da superfície, da função barreira de tunelamento e, até certo ponto, da estrutura eletrônica da ponta.

A técnica de STM inclui vários outros aspectos e a abordagem teórica utilizada depende de vários fatores, tais como, o tipo de superfície a ser analisada, o modelo de ponta e o ambiente no qual o escaneamento é feito (vácuo, diferentes gases em pressões diversas e líquidos). Além disso, variações da técnica são usualmente empregadas, como a espectroscopia de tunelamento STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*). Um espectro de STS tipicamente resulta em um gráfico da densidade de estados local em função da energia, em que, para um tratamento rigoroso do espectro de tunelamento, cálculos das funções de onda da superfície e da ponta são necessários. De fato, este é um problema geralmente difícil, podendo ser tratado apenas em modelos simplificados. Para uma generalização qualitativa do modelo de Tersoff-Hamann [44], Selloni e colaboradores [46] propõem uma expressão válida para potências de tunelamento modestos, dada por:

$$I_t(V_t) \propto \int_{E_F}^{E_F+V_t} \rho(E) T(E, V_t) dE \quad (2.38)$$

onde $\rho(E)$ é a densidade de estados local na superfície ou próxima dela, dada pela equação 2.37, e assumindo uma densidade de estados constante para a ponta. Todo

o efeito do potencial de tunelamento nas funções de onda da superfície são incluídos através do coeficiente de transmissão $T(E, V_t)$.

O leitor interessado em mais informações sobre a microscopia de tunelamento é convidado a ler uma das inúmeras referências que abordam o tema, por exemplo, os livros de Stroscio [47] e Chen [48].

2.5 Dicroísmo circular magnético de raios X

A técnica de dicroísmo circular magnético de raios X - XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) é uma técnica que permite separar e quantificar os momentos magnéticos de *spin* e orbital que contribuem para o momento magnético total de um determinado material. Possivelmente, XMCD é a única técnica capaz de quantificar diretamente o valor do momento orbital e, além disso, esta técnica tem a vantagem de ser seletiva ao elemento e estado químico, já que é baseada na absorção de raios X por um determinado tipo de átomo presente na amostra.

2.5.1 Aspectos teóricos básicos

O espectro de XMCD é obtido pela diferença nos espectros de absorção XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*), feitos com luz circularmente polarizada à esquerda e à direita, através de uma borda de absorção em materiais magnéticos [49]. Nesta tese, a técnica de XMCD foi aplicada ao estudo do comportamento magnético de átomos de Co, sendo utilizadas as bordas L_2 e L_3 . Sendo assim, a descrição da técnica apresentada aqui será restrita ao dicroísmo envolvendo a transição entre estados 2p de caroço e estados 3d desocupados na banda de valência. As propriedades magnéticas dos metais de transição 3d são, principalmente, determinadas por seus elétrons d de valência [50]. No caso de materiais ferromagnéticos como Fe, Co e Ni, a camada d é quase que totalmente preenchida, resultando em um número N pequeno de buracos (estados não ocupados) nesta camada. O momento magnético de *spin*, devido à interação de troca (*exchange interaction*), é simplesmente a diferença entre o número de buracos com *spin-up* ($N_\uparrow$) e *spin-down* ($N_\downarrow$):

$$m_s = -\frac{2 \langle S_z \rangle \mu_B}{\hbar} = (N_\uparrow - N_\downarrow) \mu_B \quad (2.39)$$

onde $\langle S_z \rangle$ é o valor esperado do operador de momento de *spin* na direção $\hat{z}$ e μ_B é o magneton de Bohr. O momento magnético orbital surge da interação *spin*-órbita, que é menor (~ 50 meV) que a interação de troca (~ 1 eV) [51] e dado por:

$$m_o = -\frac{\langle L_z \rangle \mu_B}{\hbar} \quad (2.40)$$

onde L_z é o operador de momento angular orbital na direção $\hat{z}$.

Para explicar o processo de absorção de fótons de raios X pelo material, utiliza-se a abordagem de *one-electron picture*. Esta abordagem ignora tudo o que acontece com os outros elétrons durante o processo de excitação, sendo este processo a simples transição de um elétron em um determinado orbital para outro. Apesar desta abordagem não ser válida para todas as situações [51], sua natureza intuitiva e simplicidade mostra-se qualitativamente didática para compreender os processos envolvidos pela absorção de raios X, especialmente quando for apresentado, a seguir, o modelo de “dois passos” para o efeito de dicroísmo na absorção de fótons circularmente polarizados por materiais magnéticos. Desta forma, o espectro de absorção da borda L de um material ocorre quando um elétron é excitado dos níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, que são separados devido ao acoplamento *spin*-órbita, para estados de valência d vazios. O espectro de absorção da borda L contém contribuição da transição $p \rightarrow s$, mas o canal de transição $p \rightarrow d$ domina por um fator > 20 e, portanto, a transição $p \rightarrow s$ pode ser descartada. Devido à natureza localizada dos estados de valência d, a transição $p \rightarrow d$ é intensa e geralmente referida como “linha branca”. A figura 2.20 mostra os espectros de absorção de raios X da borda L para os elementos Fe, Co, Ni e Cu em uma amostra composta de multicamadas NiFe/Co/Cu. Exceto para o caso do Cu, que tem a configuração eletrônica d^{10} e, portanto, uma camada d *a priori* totalmente preenchida, os espectros exibem intensas linhas brancas nas bordas de absorção L_3 e L_2 , devido a camada d possuir estados vazios. Isso implica que a intensidade das linhas brancas depende do número de estados vazios (buracos) na camada d e, como já mencionado, as propriedades magnéticas dos metais de transição 3d dependem do número de buracos com *spins* opostos na camada d. Utilizando fótons circularmente polarizados surge uma dependência com a polarização para as intensidades das linhas brancas, o que permite obter informações das propriedades magnéticas.

No caso de fótons circularmente polarizados, os elementos da matriz de transição entre um estado inicial $|i\rangle$ e um estado final $|f\rangle$, que surgem na aproximação dipolar e são regidos pela regra de ouro de Fermi, ou seja, $\langle f | \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle$, levam às seguintes regras de seleção:

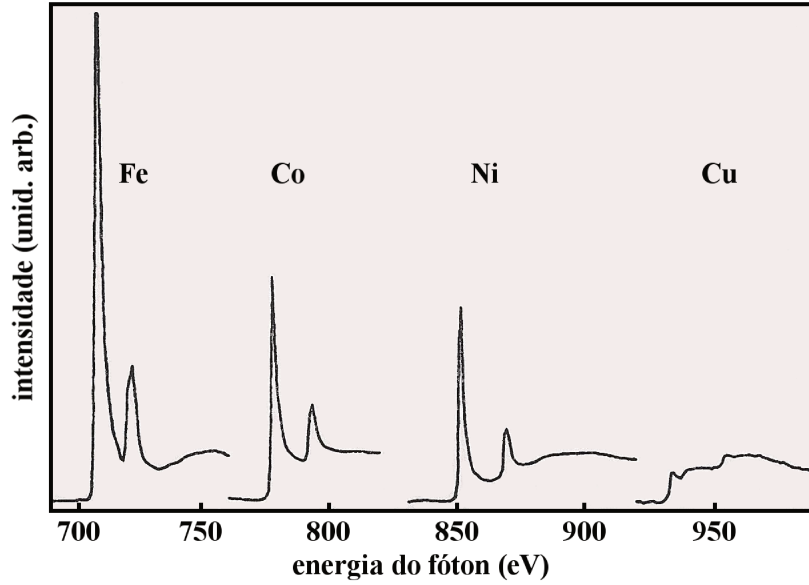


Figura 2.20: Espectros de absorção de raios X medidos com o método de detecção *Total Electron Yield*, através das bordas de absorção L_3 e L_2 para os átomos de Fe, Co, Ni e Cu em um sistema de multicamadas NiFe/Co/Cu, mostrando a existências das “linhas brancas” para o Fe, Co e Ni e a ausência desta linha para o Cu, devido a camada d totalmente preenchida do Cu. Figura adaptada da referência [52].

$$\begin{aligned}
 \Delta l &= \pm 1 \\
 \Delta s &= 0 \\
 \Delta m_l &= \pm 1 \\
 \Delta m_s &= 0
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

onde $\Delta m_l = \pm 1$ surge do uso de fótons circularmente polarizados, já que para fótons polarizados linearmente (como normalmente utilizado na técnica de XPD com luz síncrotron) as regras de seleção levam à $\Delta m_l = 0$. O fato de Δm_s ser nulo significa que, durante o processo de transição do elétron, não é permitida a inversão de *spin* (*flip*).

Para explicar o efeito dicróico nos espectros de XMCD, Stöhr e Wu [52] propuseram um modelo, conhecido como modelo de “dois passos”, baseado na abordagem de *one-electron picture* e apresentado esquematicamente na figura 2.21:

No **primeiro passo**, fótons circularmente polarizados à direita e à esquerda transferem seus momentos angulares⁵ $+\hbar$ e $-\hbar$, respectivamente, aos fotoelétrons excitados.

⁵Por convenção, $+\hbar$ corresponde ao momento angular dos fótons com helicidade direita (sentido anti-horário do vetor campo elétrico, “olhando o fóton de frente”) e $-\hbar$ ao momento angular dos fótons com helicidade esquerda (sentido horário), ou seja, $+\hbar$ é paralelo à propagação do fóton e $-\hbar$ é

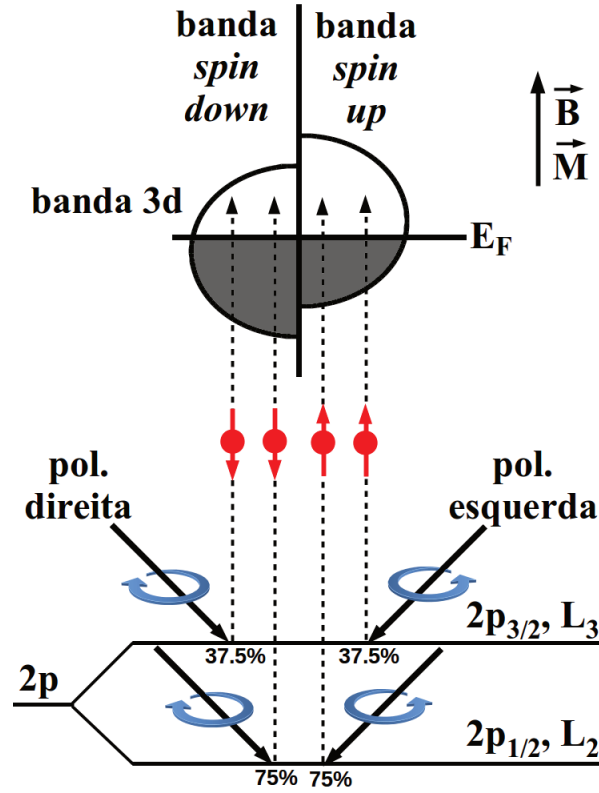


Figura 2.21: Ilustração esquemática do efeito de microísmo no modelo de dois passos. A descrição do modelo é apresentada no texto. Vale observar que fótons circularmente polarizados à direita excitam 37.5 % de fotoelétrons *spin-down* (mostrado) e, consequentemente, 62.5 % de fotoelétrons *spin-up* (não mostrado) no nível $2p_{3/2}$. Já para a polarização circular à esquerda, a taxa de excitação de fotoelétrons com cada orientação de *spin* é justamente oposta para o nível $2p_{3/2}$. O mesmo ocorre com o nível $2p_{1/2}$, mas com taxas diferentes.

Se o fotoelétron origina do nível $2p_{3/2}$ (borda L_3), por exemplo, fótons circularmente polarizados à direita excitam 62.5% de fotoelétrons com *spin-up* e 37.5% com *spin-down* e o contrário ocorre para fótons com polarização circular à esquerda. Para o estado inicial $2p_{1/2}$, fótons com polarização à direita excitam 25% de fotoelétrons com *spin-up* e 75% com *spin-down* e o oposto ocorre para fótons com polarização à esquerda. A direção *spin-up* e *spin-down* é definida em relação à helicidade dos fótons incidentes. É importante salientar que o momento angular dos fótons pode ser transferido em parte para o *spin* do elétron devido ao acoplamento *spin-órbita*. É evidente que as duas helicidades dos fótons excitam um número igual de fotoelétrons *spin-polarizados* dos níveis 2p e, portanto, as propriedades magnéticas entram no segundo passo.

No **segundo passo**, os níveis vazios na banda de valência d agem como um detector de fotoelétrons *spin-polarizados*. Se o metal é ferromagnético, existe um desequilíbrio anti-paralelo à propagação do fóton.

nos estados vazios *spin-up* e *spin-down* e a transição envolvendo uma orientação de *spin* será favorecida. O eixo de quantização do “detector” de *spin* é dado pela direção de magnetização da amostra, que para um efeito dicróico máximo precisa estar alinhado com a direção da helicidade dos fótons incidentes [51]. Com isso, um espectro de XMCD é obtido variando a polarização circular dos fótons incidentes e mantendo fixo um campo magnético que satura a magnetização da amostra na direção de incidência dos fótons. Pode ser mostrado [52], que a geometria inversa, onde o sentido da polarização circular dos fótons incidentes é mantida fixa e o campo magnético de saturação é variado, ora paralelo à incidência dos fótons e ora anti-paralelo à incidência, é totalmente equivalente. Como experimentalmente é mais fácil utilizar o segundo modo, esta geometria foi a utilizada durante os experimentos que serão apresentados nesta tese. Similarmente, se a camada d de valência possui um momento orbital resultante não nulo, ela agirá como um detector de momento orbital para os fotoelétrons excitados.

Em resumo, nos casos dos metais de transição ferromagnéticos, a existência do efeito dicróico nas bordas L_3 e L_2 é, principalmente, devido a interação *spin*-órbita no nível 2p de caroço e o desbalanço no número de estados vazios de *spin-up* e *spin-down* (relacionado com a interação de troca) na banda de valência d.

2.5.2 Regras de soma

Como já mencionado, as principais vantagens da técnica de XMCD em relação às outras técnicas magnetométricas são a seletividade ao elemento químico, através da energia característica de cada borda de absorção, e a possibilidade de separação das contribuições de momentos magnéticos associados à parte orbital e de *spin*. A análise quantitativa destas contribuições podem ser realizadas através das chamadas “regras de soma”. A regra de soma para o momento orbital foi desenvolvida em 1992 por B. T. Thole e colaboradores [53] e a regra de soma para o *spin* foi desenvolvida um ano mais tarde por P. Carra e colaboradores [54]. A dedução destas regras de soma não é trivial e serão apenas apresentadas aqui. Será utilizada a notação proposta por C. T. Chen e colaboradores [55], que foram os primeiros a confirmar, com precisão, a validade e aplicabilidade das regras de soma para o cálculo do momento orbital (m_o) e de *spin* (m_s) para o Fe e o Co [55]:

$$m_o = -\frac{4q}{3r} \frac{(10 - n_{3d})}{P} \quad (2.42)$$

$$m_s = -\frac{(6p - 4q)}{r} \frac{(10 - n_{3d})}{P} \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle}\right)^{-1} \quad (2.43)$$

onde definiu-se:

$$\begin{aligned}
r &= \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE \\
p &= \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE \\
q &= \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE
\end{aligned} \tag{2.44}$$

com m_o e m_s dados em unidades de $\mu_B/\text{átomo}$. L_3 e L_2 denotam os limites de integração, o termo P leva em conta o grau de polarização circular dos fótons e n_{3d} é o número de ocupação dos elétrons 3d. Os valores de r , p e q saem das integrais de XAS e XMCD e estão identificados na figura 2.22. Os termos μ_+ e μ_- correspondem aos espectros obtidos com polarização circular à direita e à esquerda, ou equivalentemente, com campo magnético paralelo e anti-paralelo à direção de incidência dos fótons. O termo $\langle T_z \rangle$ é o valor esperado do operador de dipolo magnético $\vec{T} = \vec{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{S})$. Este termo está relacionado com uma possível distribuição anisotrópica da densidade de *spin* em torno do átomo [51]. Como o valor de $\langle T_z \rangle$ depende da intensidade da interação *spin*-órbita e, no caso dos metais de transição 3d, esta interação é muito menor que a interação de troca e o potencial cristalino, o termo $\langle T_z \rangle$ pode ser desprezado na maioria dos casos. Por exemplo, cálculos de estrutura de bandas por primeiros princípios resultam que o valor da razão $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ vale -0.38% para o Fe (volume, estrutura cúbica de corpo centrado) e -0.26% para o Co (volume, estrutura hexagonal compacta) [55].

Como mostra a figura 2.22, o valor de r é obtido da integral do espectro de absorção XAS, em que foi utilizada a soma dos dois espectros feitos com campos magnéticos opostos ($\mu_+ + \mu_-$). Mais explicitamente, o espectro XAS é tomado como a média dos dois espectros, mas o termo $1/2$ é incluído nas expressões da regra de soma, apresentadas nas equações 2.42 e 2.43. Vale observar que o termo r é multiplicado por P , pois, em geral, a linha de luz não fornece 100% de fótons circularmente polarizados e isso deve ser levado em conta, já que os fótons linearmente polarizados não contribuem para o dicroísmo. Os valores de p e q são obtidos da integral do espectro de XMCD, obtido da diferença entre os espectros ($\mu_+ - \mu_-$). A integral para o espectro de XAS é realizada após a subtração de um *background*, sendo normalmente utilizada uma função do tipo degrau [56], como mostra a figura 2.22. As curvas apresentadas na figura 2.22 são apenas ilustrativas e não foram obtidas de nenhuma medida experimental. Resultados experimentais de XMCD serão apresentados nos capítulos 6 e 7.

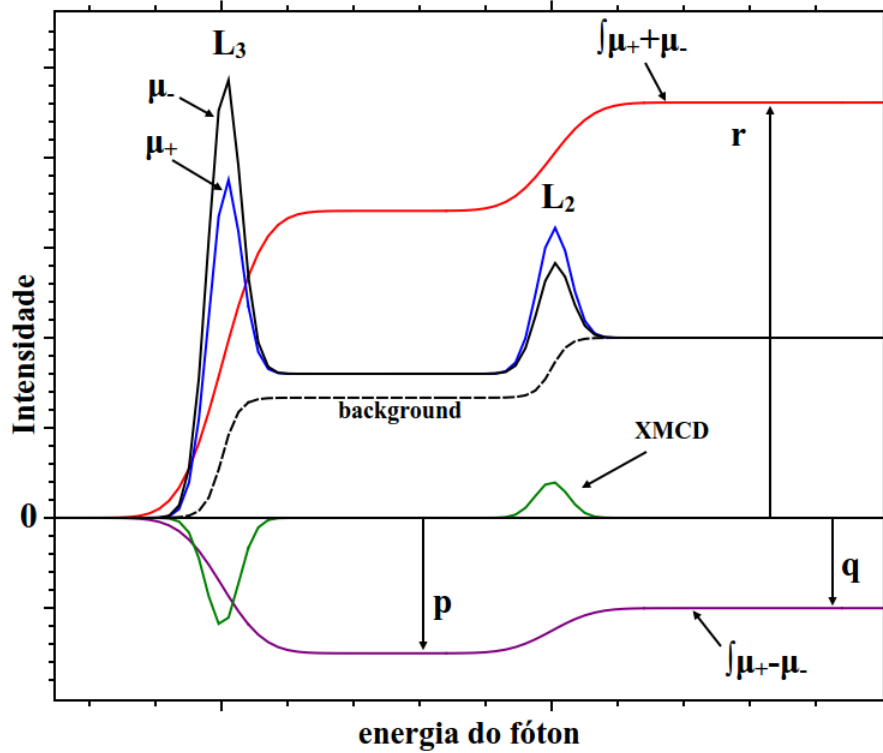


Figura 2.22: Espectros de absorção de raios X feitos com luz circularmente polarizada à direita (μ_+) e à esquerda (μ_-) e campo magnético fixo na direção dos fótons incidentes, ou equivalentemente, com campos magnéticos opostos e polarização circular fixa. Os valores de r , p e q são obtidos das integrais dos espectros XAS ($\mu_+ + \mu_-$) e XMCD ($\mu_+ - \mu_-$). As curvas foram geradas apenas para ilustração e não correspondem a dados experimentais. As curvas integrais não estão em escala com os espectros.

2.5.3 Detecção e instrumentação

Assim como a técnica de XPS (e consequentemente XPD), a técnica de XMCD utiliza fótons incidentes de raios X. Porém, contrariamente ao XPS, os fótons necessários em XMCD devem ter sua energia variada dentro de uma faixa de energia que inclua uma borda de absorção, como no caso das bordas L_3 e L_2 (figura 2.20). Assim sendo, XMCD tem a “desvantagem” de necessitar de uma fonte variável de fótons, como uma fonte de luz síncrotron. Por outro lado, a forma de detecção pode ser mais simples do que a utilizada em XPS, por não haver a necessidade de se utilizar um analisador de elétrons.

Quando um elétron é excitado de um nível 2p para um nível vazio na banda de valência, o buraco criado no nível de caroço é subsequentemente preenchido por outro elétron proveniente de um nível eletrônico menos ligado. Como já mencionado na seção 2.1.1, o átomo excitado pode relaxar emitindo elétrons Auger ou fótons de raios X por fluorescência. Portanto, o número de fótons ou elétrons Auger emitidos da amostra, em função da energia do fóton incidente, é diretamente proporcional à seção de choque

de absorção dos fótons incidentes. Neste trabalho, utilizou-se o método de detecção conhecido como TEY (*Total Electron Yield*), que corresponde em medir a corrente elétrica de reposição que surge quando a amostra perde elétrons, basicamente, por emissão Auger. Basicamente, ao emitir elétrons Auger, que são emitidos elasticamente e inelasticamente, a amostra se carrega positivamente e se conectada ao terra, surgirá uma corrente de reposição com elétrons fluindo do terra para a amostra. O modo TEY consiste basicamente em medir esta pequena corrente elétrica com o auxílio de um eletrômetro. Interessante notar que, devido ao pequeno livre caminho médio inelástico dos elétrons no interior dos sólidos, o uso do modo de detecção TEY ao invés da detecção por fluorescência, implica em um caráter de superfície à técnica, já que os elétrons que escapam da amostra estão confinados a uma região de aproximadamente 5 nm de profundidade.

A instrumentação utilizada para as medidas de XMCD foi desenvolvida no trabalho de dissertação de mestrado de J. J. S. Figueiredo [57, 58]. Ela consiste de uma câmara que opera em regime de ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-10}$ mbar) e permite submeter as amostras a campos magnéticos de até 1.5 T⁶ e baixas temperaturas da ordem de 10 K. O campo magnético é gerado por um eletroímã composto de duas bobinas e refrigerado por água, sendo o núcleo das bobinas composto por duas peças polares cônicas de ferro doce (ferro puro), que produzem um campo magnético uniforme em uma região de 40 mm de diâmetro e com distância entre os polos de 26 mm. A figura 2.23 mostra um esquema da câmara de XMCD utilizada neste trabalho.

⁶A intensidade do campo magnético é determinada pela corrente elétrica aplicada nas bobinas do eletroímã e depende da disponibilidade de fontes de altas correntes, sendo que 1.5 T necessita de 50 A de corrente. Neste trabalho, foi utilizado um campo magnético mais moderado, da ordem de 0.7 T.

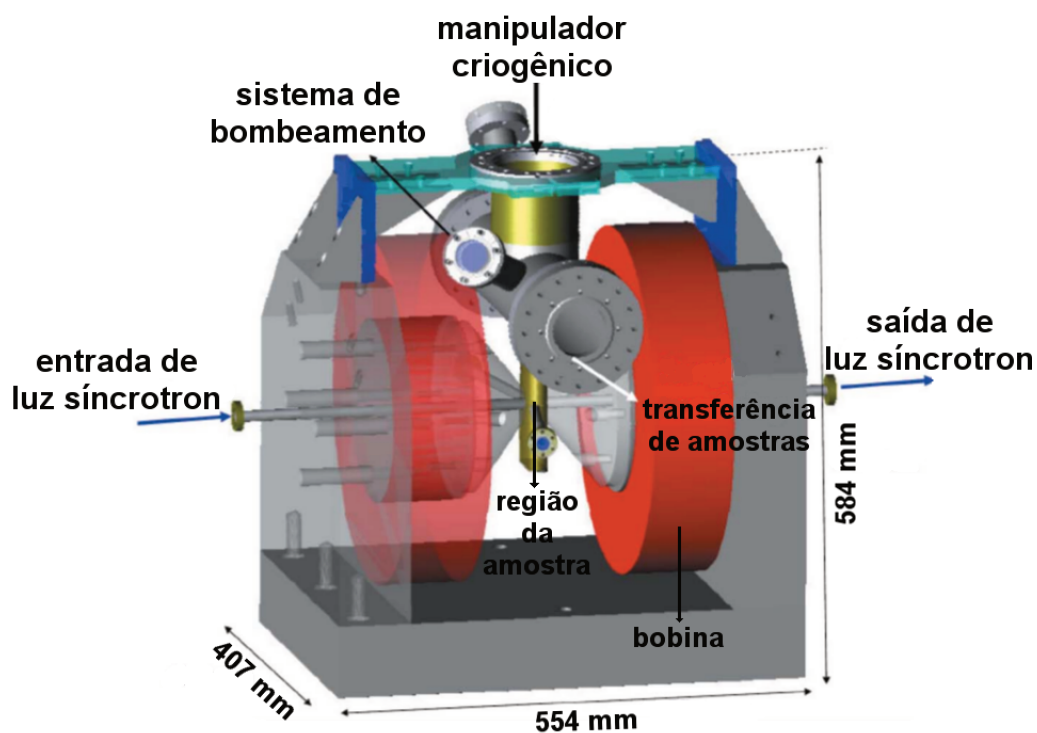


Figura 2.23: Representação esquemática da câmara de XMCD. Na parte superior é conectado o sistema de bombeamento e o manipulador de amostras criogênico, que permite variar a direção entre o vetor normal à superfície da amostra e a direção de incidência dos fótons. Na parte lateral da câmara, existe a entrada e saída de amostras, sendo que esta parte é conectada a uma câmara auxiliar de preparo de amostras, equipada com evaporadoras, sistema de limpeza de amostras (*sputtering/annealing*) e ótica LEED.

Os sistemas sp^2

Este capítulo apresenta os principais tópicos envolvendo os sistemas de camada única sp^2 . Será apresentado um resumo da teoria que envolve as hibridizações sp^n e em especial a sp^2 , com o surgimento das bandas σ e π . Serão apresentados as principais rotas de síntese destes materiais e discutido as principais diferenças entre os sistemas com monocamadas sp^2 planas e com monocamadas corrugadas, como as utilizadas na parte experimental que envolve o conjunto deste trabalho. Para finalizar, será discutida a importância das monocamadas sp^2 , em particular para o auto-ordenamento de moléculas, átomos e partículas. Ao longo dos tópicos serão mostradas as principais diferenças que envolvem o grafeno e o nitreto de boro hexagonal.

3.1 Os átomos de boro, nitrogênio e carbono e suas hibridizações

O grafeno e o nitreto de boro hexagonal são ditos isoeletrônicos, isso porque os pares (C,C) e (B,N) possuem o mesmo número de elétrons, neste caso são 12 elétrons por par e também porque as fortes ligações C-C e B-N de 6.3 eV e 4.0 eV [59], respectivamente, são realizadas devido ao mesmo tipo de hibridização sp^2 dos orbitais atômicos, formando uma estrutura do tipo *honeycomb*. A configuração eletrônica destes átomos é mostrada na figura 3.1.

5 B	6 C	7 N
$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$

Figura 3.1: Boro, carbono e nitrogênio são vizinhos na tabela periódica. O h-BN e o grafeno são ditos isoeletrônicos e constituídos de 12 elétrons por célula unitária.

Para o caso do carbono, a configuração eletrônica atômica dos 6 elétrons no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, com dois elétrons preenchendo a camada 1s interna, próxima ao núcleo atômico e irrelevante para a realização de ligações químicas (elétrons de caroço). Os outros 4 elétrons preenchem as camadas externas 2s e 2p, sendo que, devido aos orbitais 2p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) serem aproximadamente 4 eV mais altos em energia, é favorável do ponto de vista energético que 2 elétrons ocupem o orbital 2s. Porém, na presença de outro átomo, por exemplo, outro carbono, a excitação de um elétron do nível 2s para o nível 2p, para a realização de uma ligação covalente pode ser favorável, visto que o ganho energético em realizar tal ligação covalente é maior que o custo energético em promover um elétron do nível 2s para o 2p (ver figura 3.2). No caso excitado, temos 4 estados quânticos disponíveis para realizar ligações covalentes: $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$. De acordo com a teoria de ligação de valência, a ligação entre dois átomos é obtida através da sobreposição (*overlap*) entre dois orbitais atômicos, um de cada átomo, sendo que cada orbital deve conter apenas 1 elétron.

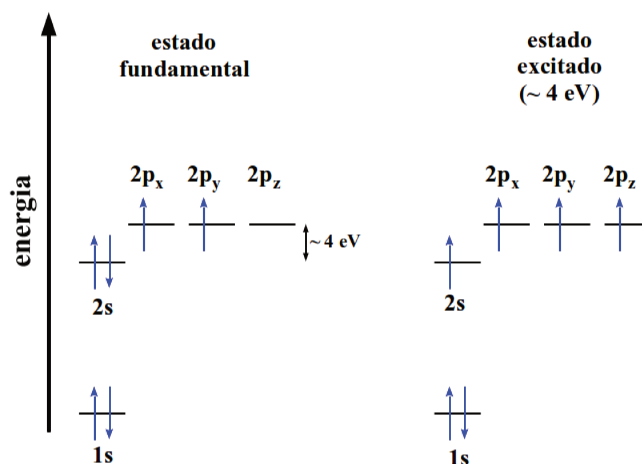


Figura 3.2: Configuração eletrônica para o carbono no estado fundamental (esquerda) e no estado excitado (direita).

A combinação do estado $|2s\rangle$ com n estados $|2p_j\rangle$ (estados pertencentes ao mesmo átomo), com $j = x, y$ ou z , produz o que é definido como uma hibridização sp^n , sendo que a sobreposição entre dois desses orbitais hibridizados (de átomos diferentes) é maior em comparação a dois orbitais 2p originais, por exemplo. Logo a hibridização sp tem papel fundamental nas ligações covalentes realizadas pelos átomos de carbono, especialmente em moléculas orgânicas.

3.1.1 Hibridização sp^1

Na hibridização sp^1 , o estado $|2s\rangle$ se mistura com um dos orbitais 2p. Para exemplificar, é escolhido o estado $|2p_x\rangle$. Obtemos dois novos estados através da combinação simétrica

e anti-simétrica, com mesmo peso, dos estados originais:

$$|sp_+^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle + |2p_x\rangle) \quad (3.1)$$

$$|sp_-^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle - |2p_x\rangle) \quad (3.2)$$

Sendo que os estados $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$ permanecem inalterados. A densidade eletrônica dos orbitais hibridizados têm a forma de um “balão” e são alongadas na direção $+x$ ($-x$) para os estados $|sp_+^1\rangle$ ($|sp_-^1\rangle$), como pode ser visto na figura 3.3. Como já citado, a hibridização favorece a sobreposição entre os orbitais para realização das ligações covalentes devido ao alongamento do orbital hibridizado.

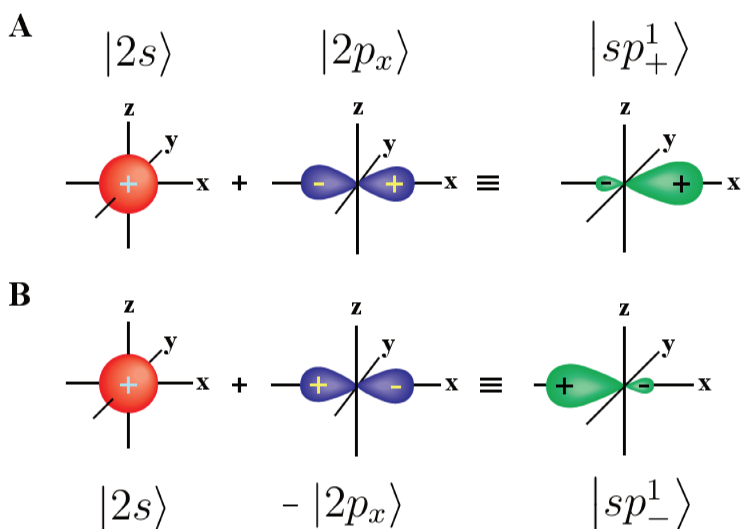


Figura 3.3: Ilustração esquemática da hibridização sp^1 , mostrando a combinação dos orbitais $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$, resultando nos orbitais híbridos A) $|sp_+^1\rangle$ e B) $|sp_-^1\rangle$. A fase das funções de onda são marcadas com $+$ e $-$.

Como exemplo da hibridização sp^1 , temos a formação da molécula de acetileno $H-C\equiv C-H$, em que a sobreposição dos orbitais hibridizados sp^1 dos dois carbonos formam uma forte ligação covalente chamada de ligação σ . Da figura 3.3, vemos que os dois orbitais hibridizados são anti-paralelos, isso implica que a molécula de acetileno é uma molécula linear, com os dois átomos de hidrogênio ocupando as extremidades da molécula, como esquematizado na figura 3.4. Nesta molécula, os outros dois orbitais $2p$ não hibridizados também são envolvidos na formação de outras duas ligações adicionais, chamadas de ligação π , porém mais fraca que as ligações σ .

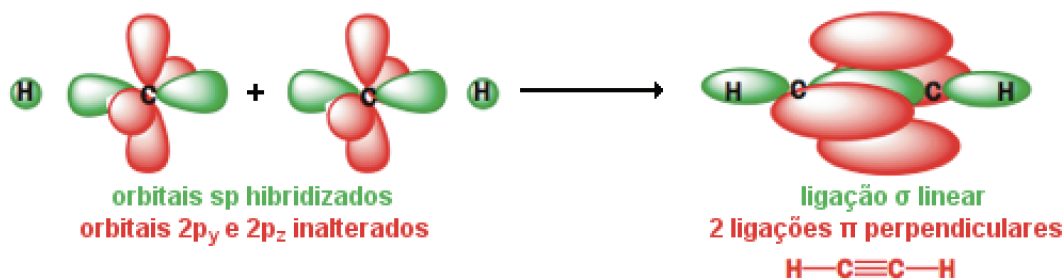


Figura 3.4: Exemplo de hibridização sp^1 e formação da molécula de acetileno.

3.1.2 Hibridização sp^2

Na hibridização sp^2 , o estado $|2s\rangle$ se mistura com dois orbitais $2p$. Vamos escolher os estados quânticos $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$. A combinação destes três estados formam três novos estados:

$$|sp_1^2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_x\rangle \quad (3.3)$$

$$|sp_2^2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|2p_x\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|2p_y\rangle \quad (3.4)$$

$$|sp_3^2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|2p_x\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|2p_y\rangle \quad (3.5)$$

Estes 3 orbitais são responsáveis pelas ligações σ e são comumente chamados de orbitais σ . É fácil observar que estes três orbitais pertencem ao mesmo plano e apontam em direções separadas de 120° . Por exemplo, o estado $|sp_1^2\rangle$ aponta na direção $\left[\sqrt{\frac{2}{3}}, 0, 0\right]$ e o estado $|sp_2^2\rangle$ para a direção $\left[-\sqrt{\frac{1}{6}}, \sqrt{\frac{1}{2}}, 0\right]$ e pelo produto escalar entre ambas as direções é obtido o ângulo de 120° . No caso da hibridização sp^2 , o quarto orbital p original é inalterado, podemos definir que:

$$|sp_4^2\rangle = |2p_z\rangle \quad (3.6)$$

Logo vemos diretamente que o orbital $|sp_4^2\rangle$ é perpendicular ao plano formado pelos orbitais σ e é responsável pelas ligações π . Como será mostrado mais adiante, o estado $|2p_z\rangle$ é ocupado por 1 elétron no grafeno e responsável pelas fascinantes características eletrônicas apresentadas por este material.

Como exemplo da hibridização sp^2 temos a moléculas de benzeno C_6H_6 . A molécula consiste de um hexágono formado por 6 átomos de carbono ligados por ligações covalentes σ , sendo que o terceiro orbital σ conecta um átomo de hidrogênio a cada carbono da estrutura, como mostra a figura 3.5. Em adição às 6 ligações σ entre os carbonos, os remanescentes orbitais $2p_z$ de cada átomo de carbono formam 3 ligações π , formando

ligações duplas que se alternam com as ligações simples σ ao redor do hexágono.

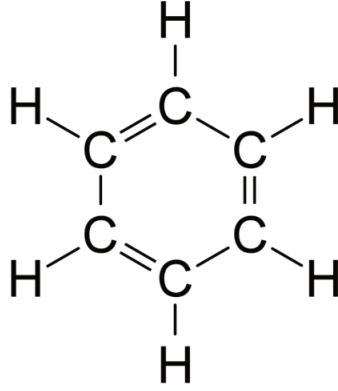


Figura 3.5: Molécula de benzeno C_6H_6 . Os seis átomos de carbono estão localizados nos vértices do hexágono e formam ligações covalentes com os átomos de H. Em adição as 6 ligações σ entre os átomos de C, há três ligações π representadas por linhas duplas.

Além desse exemplo, os dois materiais principais de estudo nesse trabalho, o grafeno e o nitreto de boro hexagonal (h-BN), são formados devido à hibridização sp^2 . O grafeno pode ser visto como a união de vários hexágonos de benzeno, mas com o átomo de hidrogênio substituído por outro átomo de carbono pertencente ao hexágono vizinho. No caso do grafeno, diferentemente da molécula de benzeno, os elétrons π estão delocalizados sobre toda a estrutura e são responsáveis pela condução elétrica deste material [60]. Similarmente, o h-BN também é constituído de vários hexágonos ligados, porém com 3 átomos de Boro e 3 átomos de Nitrogênio ligados via hibridização sp^2 , onde cada átomo de B ou N ocupa um dos vértices do hexágono de maneira alternada. A estrutura cristalina, bem como outras diversas propriedades desses dois materiais serão discutidas em maiores detalhes ainda neste capítulo.

3.1.3 Hibridização sp^3

De maneira similar aos casos anteriores, podemos combinar o estado $|2s\rangle$ com os três estados $|2p_j\rangle$ e formar 4 estados quânticos $|sp^3\rangle$:

$$|sp_1^3\rangle = \frac{1}{2} \left(|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle \right) \quad (3.7)$$

$$|sp_2^3\rangle = \frac{1}{2} \left(|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle \right) \quad (3.8)$$

$$|sp_3^3\rangle = \frac{1}{2} \left(|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle \right) \quad (3.9)$$

$$|sp_4^3\rangle = \frac{1}{2} \left(|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle \right) \quad (3.10)$$

Estes orbitais consistem de 4 lóbulos que formam um tetraedro, com ângulo de 109.5° entre os orbitais. Novamente, podemos obter o valor do ângulo entre os orbitais a partir do produto escalar entre os estados. Por exemplo, o estado $|sp_1^3\rangle$ aponta para direção $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ e o estado $|sp_2^3\rangle$ para a direção $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$ e do produto escalar entre ambos obtemos que $\cos(\theta) = -1/3$ e $\theta = 109.47^\circ$.

O exemplo típico desta hibridização é a molécula de metano CH_4 , em que os 4 orbitais hibridizados são utilizados para realizar ligações covalente com 4 hidrogênios, como mostra a figura 3.6A. Em Física da Matéria Condensada, a hibridização sp^3 é responsável pela formação do diamante. O diamante tem estrutura cristalina *fcc*, com dois átomos de carbono na base e parâmetro de rede de 0.357 nm [61], como mostra a figura 3.6B.

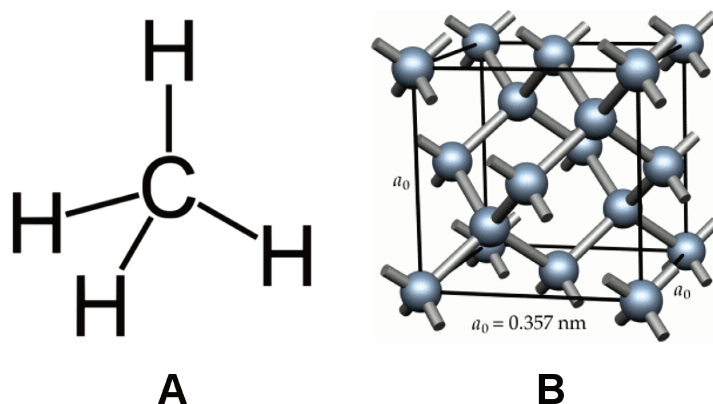


Figura 3.6: A) Molécula de metano CH_4 . Todas as ligações são σ . B) O diamante é totalmente composto por carbonos ligados via orbitais hibridizados sp^3 . Devido a natureza σ de todas as ligações, é um material muito duro e eletricamente isolante.

Embora o diamante e o grafite (empacotamento 3D de camadas de grafeno) sejam constituídos do mesmo elemento químico (carbono), suas propriedades mecânicas e eletrônicas são bem distintas. O grafite é um material “mole”, devido ao tipo de empacotamento e interação entre as camadas de grafeno. Já o diamante é um dos materiais mais duros da natureza, isso porque todas as suas ligações são do tipo σ . O fato dos 4 elétrons de valência no diamante realizarem ligações σ também é a razão pela qual este material é um isolante elétrico, com um *gap* de 5.47 eV. Já o caráter delocalizado dos elétrons π no grafite, faz com que esse material tenha excelente condução elétrica. Os átomos de B e N também podem se ligar via orbitais hibridizados sp^3 , formando uma estrutura cúbica (c-BN).

3.2 A estrutura eletrônica

A hibridização sp^2 determina a estrutura atômica de ambos, grafeno e nitreto de boro hexagonal. A estrutura *honeycomb* destas monocamadas é mostrada na figura 3.7 e é formada por duas sub-redes A e B , ou equivalentemente, uma rede de Bravais hexagonal com dois átomos na base. Para o caso do grafeno, os dois átomos da base são carbonos e para o h-BN, o átomo de B ocupa uma das sub-redes e o de N a outra sub-rede.

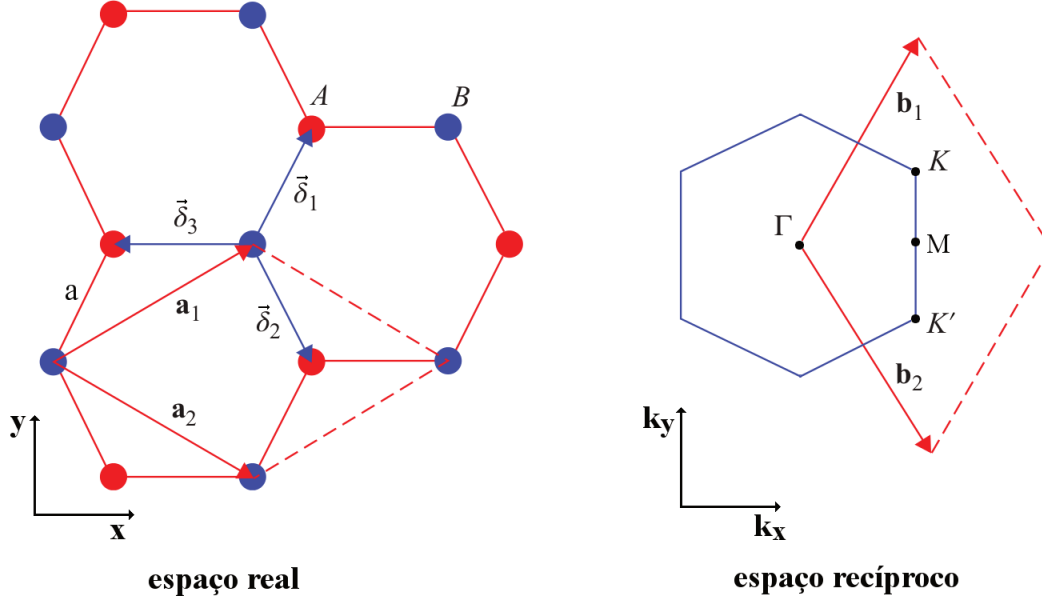


Figura 3.7: Estrutura *honeycomb* que constitui uma monocamada de grafeno ou h-BN. Esquerda: a hibridização sp^2 causa a formação de duas sub-redes A e B acopladas, com vetores de rede $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ e parâmetro de rede $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| \approx 0.25$ nm para o grafeno e o h-BN. A menor distância entre átomos é definida como “ a ” e, portanto, $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a$. Os vetores $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ conectam átomos vizinhos e têm mesmo módulo ($|\vec{\delta}_i| = a$). Direita: Espaço recíproco, onde estão indicados os pontos de mais alta simetria Γ , M e K e os vetores recíprocos $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$.

A interação entre os elétrons das duas sub-redes A e B gera a peculiar estrutura eletrônica da rede *honeycomb*. Os 12 elétrons da célula unitária preenchem 4 estados de caroço $1s$ e 16 estados hibridizados sp^2 , formando 3 bandas σ ligantes, 1 banda π ligante, 1 banda π^* antiligante e 3 bandas σ^* antiligantes. Nas bandas ligantes, os orbitais hibridizados sp^2 adjacentes estão em fase, enquanto que nas bandas antiligantes os orbitais têm fases opostas. Os orbitais sp_1^2, sp_2^2 e sp_3^2 constituem as bandas σ e o orbital $sp_4^2 = 2p_z$ forma as bandas π , logo para o caso de uma monocamada totalmente plana, os elétrons σ e π não se interferem e podem ser tratados independentemente. A figura 3.7 mostra também a 1ª zona de Brillouin no espaço recíproco com os principais pontos de simetria e os vetores recíprocos $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$. Para o caso do grafeno, onde as

duas sub-redes são indistinguíveis, a banda de condução e a banda de valência se tocam no ponto K e K' , formando um semicondutor de *gap* nulo. Este ponto é chamado de ponto de Dirac. Para o h-BN, devido à distinguibilidade das duas redes (B e N), temos um isolante, com um *gap* de ~ 5 eV, onde a banda de valência π é principalmente constituída pela rede do N e a banda de condução pela rede do B. Este trabalho de tese apresentará resultados no capítulo 4 e 5 de uma possível quebra de simetria entre as duas sub-redes que formam uma camada de átomos de carbono com estrutura *honeycomb*, crescida sobre a superfície do SiC(0001) e chamada de *buffer layer*.

É importante e instrutivo apresentar uma dedução da teoria de bandas para a estrutura *honeycomb*, mostrando os principais aspectos eletrônicos desta estrutura. Basearemos esta dedução no trabalho de Wallace [5] que utilizou a abordagem de *tight-binding* para a estrutura do grafite. É fato que o grafeno e seus alótropos constituem hoje o sistema mais estudado do ponto de vista eletrônico e não queremos aqui fazer uma revisão das inúmeras propriedades eletrônicas destes materiais, até porque não faz parte do escopo deste trabalho. Para maiores informações a respeito das fascinantes características eletrônicas dos sistemas sp^2 , sugerimos os trabalhos de Saito *et al.* [60] e Castro Neto *et al.* [62].

3.2.1 A banda π

Da figura 3.7 temos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2} (3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} (3\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}) \end{aligned} \tag{3.11}$$

e os vetores recíprocos:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a} (\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a} (\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}) \end{aligned} \tag{3.12}$$

com os pontos K e K' localizados em:

$$K = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \text{e} \quad K' = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{-1}{\sqrt{3}}\right) \tag{3.13}$$

A idéia geral do modelo de *tight-binding* é propor uma função de onda teste, construída a partir de funções de onda orbitais, $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$, dos átomos que formam uma rede particular

descrita pelos vetores de rede de Bravais $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ e posições dadas por $\mathbf{r}_j = m_j\mathbf{a}_1 + n_j\mathbf{a}_2$, sendo m_j e n_j inteiros. Vamos supor que a função de onda dos elétrons π é composta de duas partes, uma parte referente a sub-rede A e outra parte relacionada com a sub-rede B :

$$\begin{aligned}\psi(x, y) &= \phi_A(x, y) + \lambda\phi_B(x, y) \\ \phi_A(x, y) &= \sum_A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_A} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) \\ \phi_B(x, y) &= \sum_B e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_B} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)\end{aligned}\tag{3.14}$$

onde cada parte da função de onda $\psi(x, y)$ é uma função de onda de Bloch somada sobre todas as funções de onda para cada tipo de átomo. O termo λ é uma função complexa, mas o resultado final não depende de λ . Sem precisar especificar a Hamiltoniana, podemos escrever a equação de Schrödinger como:

$$H(\phi_A + \lambda\phi_B) = E(\phi_A + \lambda\phi_B)\tag{3.15}$$

Multiplicando a equação 3.15 pelo complexo conjugado da função de onda ϕ_A e integrando e depois fazendo o mesmo para a função de onda ϕ_B , obtemos duas equações que podem ser escritas como:

$$(H_{AA} - E) + \lambda H_{AB} = 0\tag{3.16}$$

$$H_{BA} + \lambda(H_{BB} - E) = 0\tag{3.17}$$

onde temos que:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\mathbf{r}\tag{3.18}$$

para i e j sendo A ou B . Os elementos de matriz H_{AA} e H_{BB} descrevem a energia do elétron nas sub-redes A e B e o termo H_{AB} descreve a energia devido à interação ou *hopping* dos elétrons π entre as duas sub-redes. Logo a equação secular a ser resolvida é:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

As soluções para as energias E_- (ligante) e E_+ (antiligante) são:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(H_{AA} + H_{BB} \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4|H_{AB}|^2} \right)\tag{3.19}$$

Como apenas as interações de primeiros vizinhos são relevantes nesta aproximação, isso implica que podemos definir:

$$H_{AA} = \int \chi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) H \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) d\mathbf{r} \equiv E_A \quad (3.20)$$

$$H_{BB} = \int \chi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) H \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \equiv E_B \quad (3.21)$$

onde E_A e E_B são as energias não perturbadas para os elétrons nas sub-redes A e B . Para o caso do grafeno, temos que $E_A = E_B$. Para o termo fora da diagonal temos:

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \phi_A^* H \phi_B d\mathbf{r} = \sum_{A,B} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} \int \chi_A^* H \chi_B d\mathbf{r} \\ &\equiv \gamma_{AB} \sum_{1^\circ \text{viz.}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)} = \gamma_{AB} (e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\delta}_3}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

A soma das três exponenciais em parênteses é conhecida como soma de Bloch. O termo γ_{AB} descreve a hibridização entre as sub-redes e é proporcional à taxa de *hopping* do elétron entre as duas sub-redes A e B . Basicamente determina a largura da banda π , que é aproximadamente $3\gamma_{AB}$. Os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ que conectam os átomos vizinhos são mostrados na figura 3.7. Utilizando esses vetores, obtemos o quadrado do termo de interferência H_{AB} :

$$|H_{AB}|^2 = \gamma_{AB}^2 \left[1 + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \cos \left(\frac{3k_x a}{2} \right) \right] \quad (3.23)$$

Como já observado, para o grafeno temos que $E_A = E_B = E_0$, logo a equação 3.19 fica:

$$E_{\pm} = E_0 \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \cos \left(\frac{3k_x a}{2} \right)} \quad (3.24)$$

onde E_+ descreve a banda π^* e E_- descreve a banda π . É fácil observar da equação anterior que o termo dentro da raiz quadrada é nulo nos pontos K e K' (equação 3.13). Neste ponto $E_+ = E_- = E_0$ e as duas bandas π e π^* se tocam, conhecido como ponto de Dirac. A figura 3.8A mostra os resultados de acordo com a equação 3.24 e também as projeções ao longo da direção $\Gamma K M \Gamma$ para o grafeno e para o h-BN, figuras 3.8A e 3.8B. Interessante observar a abertura do *gap* para o h-BN no ponto K .

Correções no modelo de *tight-binding*, como a inclusão de interações entre os próximos primeiros vizinhos, ou seja, entre sítios adjacentes dentro da mesma sub-rede A ou B , levam a correções com dependência em k para os termos H_{AA} e H_{BB} , que quebram a simetria elétron-buraco das bandas π e π^* . Outras correções, como a consideração

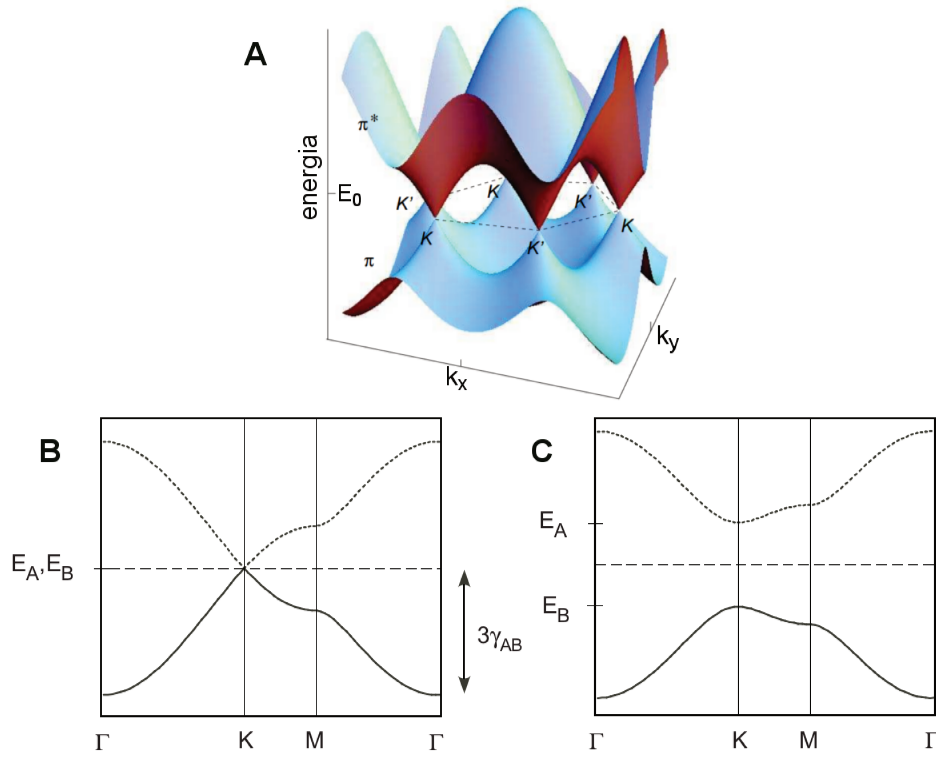


Figura 3.8: A) Estrutura de bandas por *tight-binding* mostrando a banda de valência π e a banda de condução π^* para o grafeno de acordo com a equação 3.24. B) e C) Projeções para a estrutura de bandas ao longo da direção $\Gamma K M \Gamma$, com a energia de *hopping* γ_{AB} mantida fixa para os dois casos. B) Caso do grafeno onde as duas redes são indistinguíveis, ou seja, $E_A = E_B$. Observe que o grafeno é um semiconductor de *gap* nulo. Se cada sub-rede contribui com apenas 1 elétron, o nível de Fermi é igual a $E_A = E_B$ e a superfície de Fermi é constituída pelos pontos de Dirac em K e K' . C) Caso em que as duas redes são distinguíveis, como no h-BN, adotando $E_A > E_B$. Observe a abertura do *gap* em K de magnitude $E_g = E_A - E_B$. Desde que existe um número par de elétrons π , o h-BN é um isolante elétrico. Figuras adaptadas da ref. [59]

da fase das funções de onda no modelo [62], mostram o que é conhecido como *trigonal warping*, que consiste em uma anisotropia da relação de dispersão da energia em torno dos pontos de Dirac, sendo observado experimentalmente [63].

A expressão 3.24 pode ser expandida em torno do ponto K . Para $k_y = 2\pi/3\sqrt{3}a$ e $E_0 = 0$, temos que:

$$E\left(k_x, k_y = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) = \pm\gamma_0 \sqrt{2 \left[1 + \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right)\right]} \quad (3.25)$$

e expandindo em torno de $k_x = 2\pi/3a$, obtemos que:

$$E = \pm\gamma_0 \left(\frac{3k_x a}{2} - \pi \right), \quad \text{próximo a } k_x = \frac{2\pi}{3a} \quad (3.26)$$

Ou seja, a dispersão $E(k)$ em torno do ponto K é linear. Sendo a velocidade de Fermi $v_F = (1/\hbar)(\partial E/\partial k)_K$, obtemos que:

$$v_F = \frac{3a}{2\hbar} |\gamma_0| = \text{constante} \quad (3.27)$$

Utilizando o valor de $|\gamma_0| \sim 3$ eV, obtemos que $v_F \sim 10^6$ m/s $\sim c/300$. Além disso, a segunda derivada de $E(k)$ em K é nula e sendo $(\partial^2 E/\partial k^2) = (\hbar^2/m^*)$, obtemos que a massa efetiva m^* dos elétrons e buracos é infinita, ou seja, os elétrons e buracos não podem ser acelerados, como é o caso dos fótons. Porém, desde que a velocidade de Fermi no ponto K não é nula, os elétrons não precisam ser acelerados para serem transportados. Assim, quando é dito que os elétrons em torno do ponto K no grafeno são “relativísticos”, é devido à sua relação de dispersão ser similar à dos fótons, não devido à sua velocidade.

3.2.2 A banda σ

Como vimos, as bandas σ formam as fortes ligações covalentes entre os átomos no plano x - y . Diferente do caso da banda π , temos três orbitais envolvidos (s , p_x e p_y) e duas sub-redes, resultando em um total de 6 bandas, onde 3 são ligantes e 3 de antiligantes. Em um modelo *tight-binding* similar ao desenvolvido anteriormente, isso implica na resolução de uma matriz Hamiltoniana 6×6 [60], porém com um desenvolvimento bem mais complexo do que no caso das bandas π . Aqui vamos apenas apresentar os resultados obtidos por Teoria do Funcional da Densidade (DFT), apresentados na figura 3.9 e extraídos da referência [59].

Na figura 3.9A temos a estrutura de bandas para o grafeno e na figura 3.9B os resultados para o h-BN. Esses resultados reproduzem os resultados obtidos por *tight-binding* [60]. As 3 bandas σ de ligação são representadas como σ_0 , σ_1 e σ_2 . É interessante notar que as bandas σ também formam uma espécie de “cone de Dirac” no ponto K no caso do grafeno (em torno de -13 eV) e no caso do h-BN há um *gap* entre as bandas σ_0 e σ_1 , assim como foi observado para as bandas π e π^* . É claro que este “cone de Dirac” é bem menos importante, já que ambas as bandas estão ocupadas e a “Física interessante” destes sistemas continua sendo aquela que ocorre em torno do nível de Fermi.

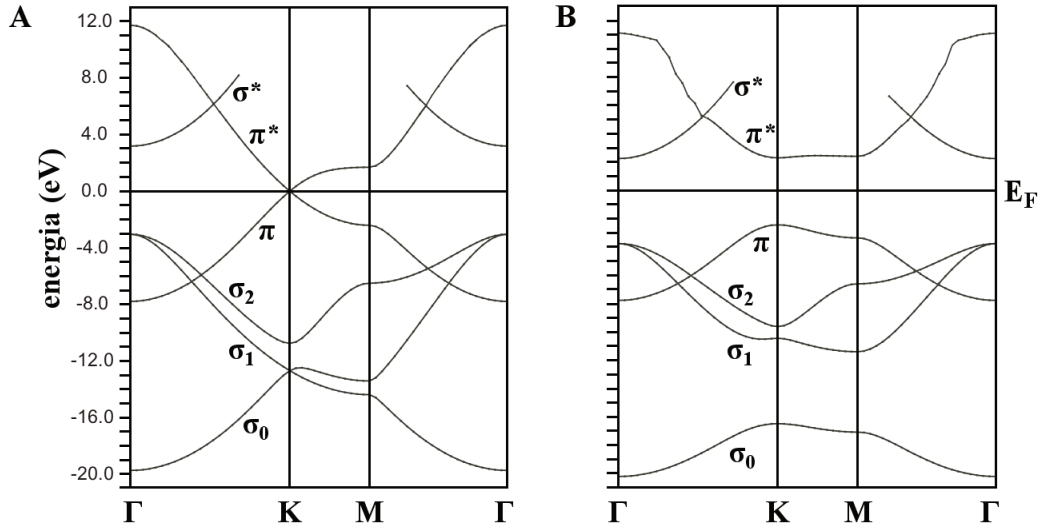


Figura 3.9: Estrutura de bandas para o grafeno em A) e para o h-BN em B) obtidas por DFT. Pode-se observar 3 bandas σ de ligação. As bandas σ^* de anti-ligação são bem mais difíceis de resolver, já que no cálculo DFT a base de funções de onda é maior do que simplesmente os orbitais 2s e 2p e existe contribuição dos orbitais 3s e 3p. Figuras adaptadas da ref. [59]

3.3 Síntese

Existem diversas rotas para a produção de camadas sp^2 suportadas em substratos diversos. As principais rotas são: exfoliação mecânica, crescimento epitaxial no Carbetto de Silício (SiC) pela sublimação de Si, deposição em um substrato metálico a partir de um gás precursor e a segregação. O tipo de rota a ser utilizada depende do tipo de aplicação desejada para a camada sp^2 . Para medidas de propriedades eletrônicas, por exemplo, o método de exfoliação é particularmente interessante já que as camadas de grafeno obtidas são depositadas diretamente sobre um substrato isolante. O método de deposição em um substrato metálico através de um gás precursor produz uma única camada sp^2 que, quando existem diferenças entre parâmetros de rede, forma uma superestrutura com parâmetro de rede no plano da ordem de nanômetros, importante para o auto-ordenamento de moléculas, átomos e *clusters*.

Os trabalhos pioneiros utilizando a exfoliação mecânica foram realizados por Geim e colaboradores [1]. Este método, também chamado de “método da fita adesiva”, consiste em descamar um cristal de HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) utilizando uma fita adesiva e transferir para um substrato, em geral, SiO_2 . Apesar da simplicidade do método, a produção em larga escala do grafeno com controle da espessura e do tamanho dos flocos é comprometida com este procedimento.

A produção do grafeno sobre o SiC será discutida com mais detalhes na seção 3.5. Consiste basicamente no aquecimento de um substrato de SiC hexagonal, que é formado

por planos atômicos de Si e C intercalados. Em temperaturas superiores a 1100 °C, as ligações Si e C são quebradas e ocorre sublimação dos átomos de Si, porém os carbonos se ligam entre si, formando camadas de carbono com estrutura *honeycomb* na superfície do SiC [64].

O método de produção a partir de um gás precursor, comumente chamado de CVD (*chemical vapor deposition*), consiste na reação e adsorção de uma molécula precursora na superfície onde o novo material deseja ser crescido. O processo envolve a quebra ou decomposição da molécula presente no gás, a permanência de determinado tipo de átomo na superfície e a liberação de outro gás, produto da reação. Para a produção de h-BN na superfície de metais de transição se utiliza, em geral, a molécula de borazina ($HBNH$)₃, que é quebrada pela superfície metálica quente, liberando H_2 e depositando Boro e Nitrogênio, ligados entre si na estrutura hexagonal, na superfície. Este processo é esquematizado na figura 3.10 para a superfície do Ni(111). A primeira síntese de h-BN utilizando o método de CVD e a borazina foi obtida sobre as superfícies do Ru(0001) e da Pt(111) [65]. O processo consiste em preparar a superfície metálica com ciclos de bombardeamento de íons de gases nobres (*sputtering*), para remover contaminantes e o subsequente aquecimento para reordenamento dos átomos da superfície metálica (*annealing*). Após esse processo de limpeza, a superfície metálica é mantida em temperaturas¹ da ordem de 1050 K em sistema de ultra-alto vácuo e então exposta à borazina, com pressão da ordem de 5×10^{-7} mbar por cerca de 3 minutos. Após esse processo, o sistema é resfriado lentamente (10 minutos) até a temperatura ambiente. A taxa de crescimento do h-BN cai por ordens de magnitude após a formação da primeira monocamada, isso porque a atividade catalítica do h-BN é muito menor do que a da superfície metálica.

A figura 3.11 mostra a evolução da cobertura de h-BN sobre Ni(111) em função da exposição à borazina e vemos que, após a formação de 1 ML, a taxa de crescimento praticamente cessa. Esse comportamento é bem similar ao que ocorre para o crescimento de grafeno em metais. Alguns gases utilizados para o crescimento do grafeno são o etileno [66], o acetileno [67] e o propileno [68].

Uma alternativa ao uso do método de CVD descrito anteriormente é o caso da segregação. Neste processo, o material que se deseja ser crescido na superfície está diluído no volume do substrato. Quando o substrato é aquecido, estes átomos podem difundir e alcançar a superfície, onde eles têm maior energia de ligação do que no volume do substrato, formando assim uma nova camada na superfície. Os principais exemplos do crescimento por segregação é a produção de grafeno em Ni(111) [69] e em Ru(0001) [70].

¹A temperatura varia para diferentes substratos, o valor de 1050 K corresponde à preparação em Ru e Rh.

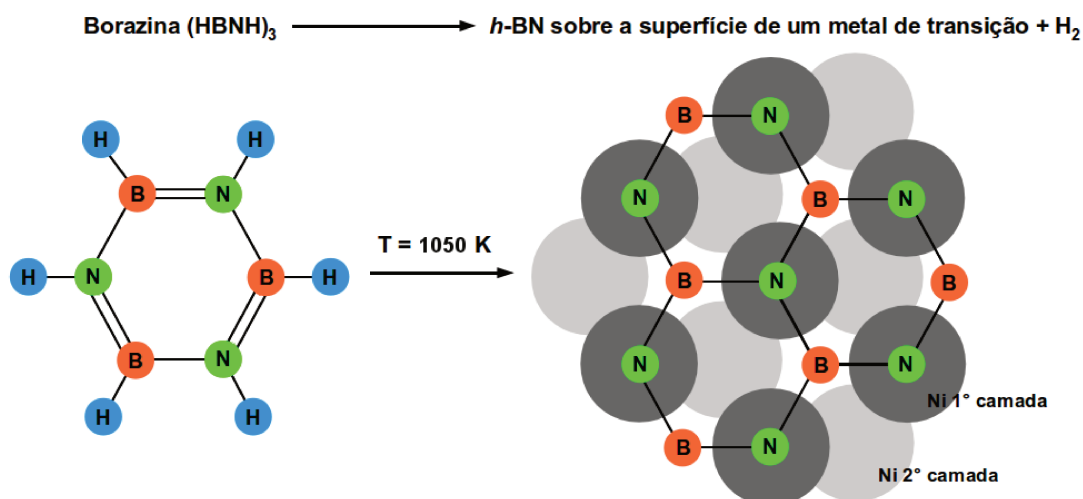


Figura 3.10: Ilustração mostrando o processo de CVD do h-BN, que compreende a retirada dos átomos de H da molécula de borazina, a deposição do h-BN sobre a superfície do metal de transição e a subsequente liberação de gás H₂.

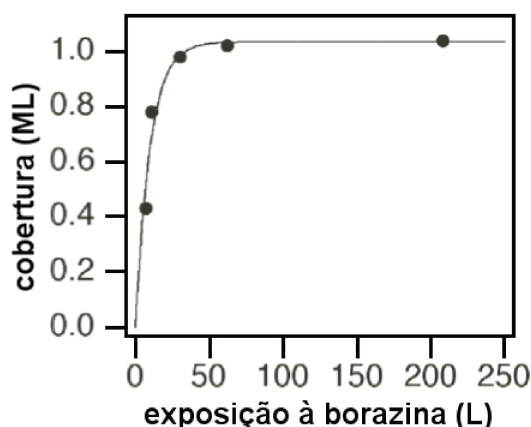


Figura 3.11: Crescimento do h-BN sobre Ni(111). Cobertura em função da exposição da superfície à borazina. 1 ML = 1 monocamada e 1 Langmuir (L) = 10^{-6} Torr · s. Extraído da referência [59].

3.4 Alguns exemplos: monocamadas sp² planas, corrugadas e desordenadas

Quando uma monocamada é crescida sobre a superfície de um outro material, por exemplo uma superfície metálica, esta camada pode alterar profundamente as propriedades da superfície. As propriedades alteradas podem ser a condução elétrica perpendicular ou paralela à superfície, propriedades catalíticas, reatividade da superfície e alterações na energia de ligação de átomos e moléculas em comparação com a superfície descoberta. Existem diversos exemplos de sistemas de monocamadas suportadas em substratos,

como os já citados grafeno [66, 71] e h-BN [65, 72], mas também outros como carbeto de boro [73], bissulfeto de molibdênio [7], nitreto de cobre [74] e vários outros.

Como já visto, tanto o grafeno quanto o h-BN são formados por fortes ligações σ entre os átomos no plano. Quando suportados em um substrato, estas camadas interagem com o substrato via os orbitais π , que realizam ligações mais fracas que os orbitais σ . Dependendo do substrato, a camada sp^2 pode formar uma monocamada plana ou corrugada. Por plana queremos dizer que a distância para o substrato dos átomos de mesmo tipo na camada sp^2 é a mesma. Basicamente, dois fatores vão determinar se a camada sp^2 será plana ou corrugada, que é o tipo de interação desta camada com o substrato, ou seja, o quão forte é a ligação entre a camada sp^2 e o substrato e também a diferença entre os parâmetros de rede dos dois sistemas. Por exemplo, se o substrato tiver simetria C_{3v} , assim como o grafeno e o h-BN, podemos definir o *mismatch* M como:

$$M = \frac{a_{sp^2} - a_{sub}}{a_{sub}} \quad (3.28)$$

onde a_{sp^2} é o parâmetro de rede da camada sp^2 e a_{sub} o parâmetro de rede do substrato (parâmetro de rede no plano). O *mismatch* tem papel fundamental na epitaxia das camadas sp^2 , sendo que para $M > 0$, o *mismatch* induz compressão na camada sp^2 , enquanto que para $M < 0$ temos a camada tensionada.

Para o h-BN sobre Ni(111), temos $M = +0.5\%$, ou seja, o *mismatch* entre o h-BN e a última camada atômica do Ni(111) é bem pequena, o que faz com que a camada sp^2 cresça estritamente plana, formando uma célula unitária (1x1) com a camada de Ni abaixo, apesar de uma leve compressão lateral. Para o caso do grafeno sobre Ni(111), $M = -1.1\%$ e novamente temos uma célula unitária (1x1) apesar de que o grafeno é levemente tensionado neste caso.

A estrutura de uma monocamada de h-BN sobre o Ni(111) é bem entendida e previsões teóricas concordam bem com resultados observados experimentalmente [72, 75, 76]. Para formar uma célula unitária (1x1), existem 6 possíveis configurações dos átomos de B e N em relação aos átomos de Ni no substrato. A nomenclatura utilizada é a seguinte: se o átomo de N é dito *top*, isso significa que este tem um átomo de Ni posicionado justamente abaixo no último plano atômico da estrutura do Ni. Se um átomo de B, por exemplo, é dito *hcp*, isso significa que o átomo de Ni localizado abaixo do átomo de B se encontra na segunda camada atômica da estrutura do Ni. Por fim, se um átomo é dito *fcc*, isso significa que o átomo de Ni que se encontra abaixo deste átomo está na terceira camada da estrutura do Ni. Resultados teóricos [75] mostram que as duas configurações mais estáveis são: (B,N) = (fcc,top) e (B,N) = (hcp,top), como mostra a figura 3.12A e 3.12B, sendo que a estrutura (B,N) = (fcc,top) tem

energia de 9 meV menor que a $(B,N) = (hcp, top)$. De fato, é possível e observado experimentalmente o crescimento de ambas as estruturas [76], porém existe a preferência de crescimento da estrutura de mais baixa energia, ou seja, com o átomo de B no sítio *fcc*.

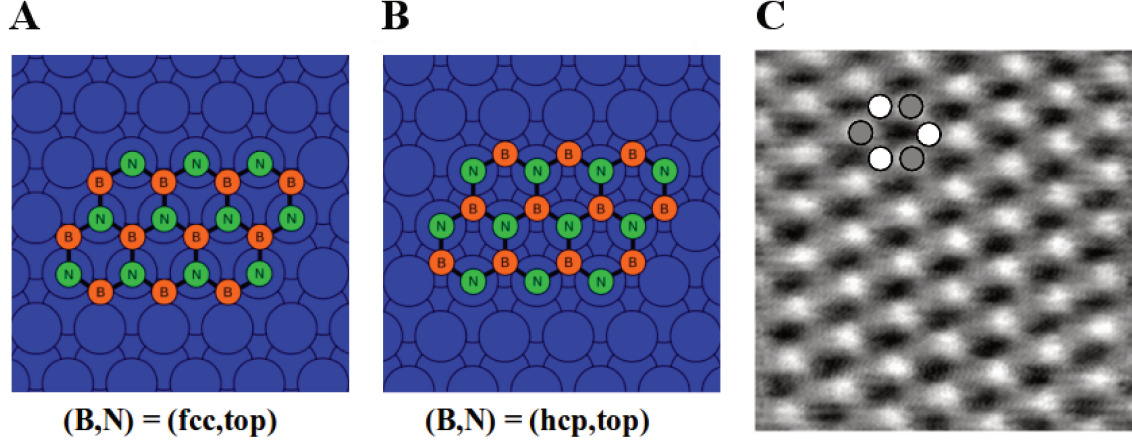


Figura 3.12: As duas mais estáveis configurações entre seis possíveis para uma monocamada de h-BN sobre a superfície (111) do Ni (por simplicidade é mostrada uma “ilha” de h-BN): A) $(B,N) = (fcc, top)$ e B) $(B,N) = (hcp, top)$, sendo a nomenclatura explicada no texto. C) Imagem de STM (1.6×1.6) nm² com resolução atômica para o sistema, onde as regiões mais claras da imagem correspondem aos átomos de N na estrutura do h-BN, $V_t = 4.8$ mV e $I_t = 0.35$ nA. Figura C) adaptada da referência [75].

A figura 3.12C mostra uma imagem de microscopia de tunelamento STM onde é possível observar a estrutura atômica de uma monocamada de h-BN sobre o Ni(111). Utilizando cálculos na aproximação de Tersoff-Hamann [44], é possível identificar que as regiões mais claras da imagem correspondem aos átomos de N [75] que, como já citado, se localizam nos sítios *top*, ou seja, exatamente sobre os átomos de Ni na última camada de Ni. Uma outra característica interessante do sistema h-BN/Ni(111) é que os átomos de B e N não estão a uma mesma distância em relação ao último plano atômico de Ni, ou seja, existe uma corrugação local ou *buckling* entre as duas sub-redes hexagonais que formam a estrutura *honeycomb*, sendo que os átomos de B se localizam mais próximos do substrato do que os átomos de N. Este *buckling* é tomado como uma indicação da compressão que existe na camada sp^2 devido ao *mismatch* de $M = +0.5\%$ em relação a rede do Ni.

Para o caso do grafeno sobre o Ni(111) temos um comportamento muito similar ao observado no caso do h-BN, com a configuração $(C_A, C_B) = (fcc, top)$ sendo a mais estável, tendo sido observada experimentalmente por LEED [71, 77] e teoricamente calculada por DFT [78] e mostrada na figura 3.13A. Também é observado um *buckling* para o grafeno sobre Ni(111), sendo o átomo posicionado no sítio *top* o mais distante

do substrato de Ni, assim como ocorre para o h-BN. As distâncias entre o grafeno e o Ni, observadas por LEED [71], foram de 2.11 e 2.16 Å para as duas sub-redes A e B do grafeno, respectivamente.

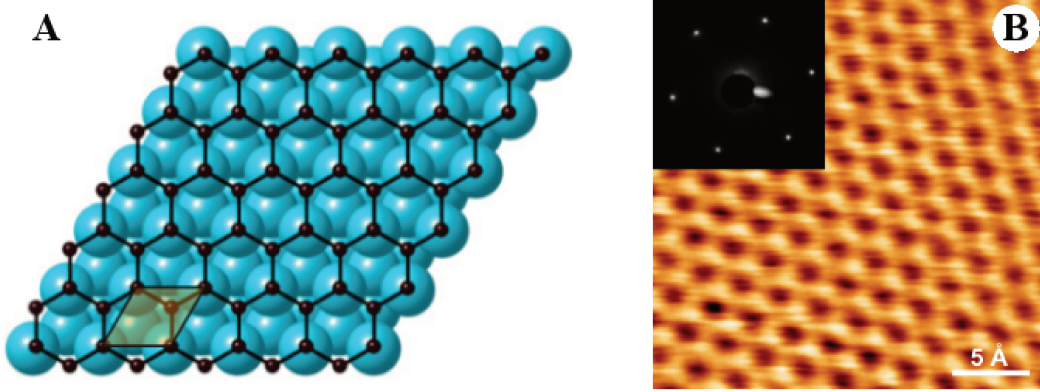


Figura 3.13: A) Modelo de uma monocamada de grafeno sobre o Ni(111), com estrutura $(C_A, C_B) = (fcc, top)$. B) Imagem de STM para o sistema, onde as regiões mais claras correspondem ao átomo de C posicionado no sítio *fcc*, $V_t = 2.0$ mV e $I_t = 48$ nA. No detalhe é mostrado um padrão LEED (1 x 1) obtido com energia de 63 eV. Figura adaptada da referência [79].

A figura 3.13B mostra uma imagem de STM para uma monocamada de grafeno sobre Ni(111), onde é observado um contraste diferente entre as duas sub-redes A e B que formam a estrutura *honeycomb*. Simulações por DFT mostram que, contrariamente ao que ocorre no h-BN/Ni(111), os átomos de C posicionados nos sítios *fcc* são as regiões mais claras na imagem de STM. Resultados de DFT também mostram que a configuração $(C_A, C_B) = (hcp, top)$ é apenas levemente desfavorável em comparação à normalmente observada $(C_A, C_B) = (fcc, top)$. Resultados experimentais mostrando o crescimento de ambos os domínios também já foram publicados [80].

Um aspecto interessante do sistema grafeno/Ni(111) é que, devido à forte interação da monocamada de grafeno e o substrato, evidenciado pela pequena distância interplana de ~ 2.13 Å, a posição em energia da banda π é alterada em ~ 2 eV [81] para mais alto valor de energia de ligação, ou seja, existe uma transferência de carga do substrato para a camada de grafeno, além do aparecimento de um *gap* da banda π no ponto *K* da zona de Brillouin.

Em geral, o valor do *mismatch* M entre as redes da camada sp^2 e do substrato é pequeno apenas para o sistema Ni(111) e Co(0001). Para outros sistemas, o valor de $|M|$ é maior e temos a formação de superestruturas com parâmetro de rede da ordem de nanômetros. Neste caso, dois cenários distintos aparecem: sistemas onde a interação entre a camada sp^2 e o substrato é fraca e temos a formação de diversos domínios, onde o grafeno e o h-BN crescem sem uma direção preferencial e, em geral, pouco

corrugados, ou sistemas onde a interação da camada sp^2 e o substrato é mais forte e temos a formação de uma monocamada sp^2 constituída de um único domínio e, em geral, com uma grande corrugação.

O grafeno e o h-BN crescidos sobre o Pd(111) exemplificam o 1° caso. Para o caso do h-BN/Pd(111), temos que $M = -8.9\%$ e resultados experimentais obtidos por LEED e STM [82] mostram que o h-BN cresce em diferentes domínios com diferentes orientações, porém com duas orientações preferenciais: uma superestrutura formada por 11×11 células unitárias de BN sobre 10×10 células unitárias de Pd, seguindo a orientação do substrato e uma outra região, incomensurável, rodada de 30° com respeito a rede do Pd. O crescimento de diferentes regiões com orientações distintas mostra que o h-BN interage fracamente com o substrato, com a camada de h-BN basicamente plana, resultado suportado por medidas de fotoemissão [82]. Para o grafeno sobre Pd(111), um comportamento bastante similar foi observado [83], com diversos domínios de grafeno rodados de -2° , -5° , -10° , 17° , 22° e 26° em relação à estrutura do Pd, resultados observados experimentalmente por LEED. Cálculos de DFT [83] mostram que a função trabalho local para cada domínio é diferente, com variação máxima de 0.15 eV, devido à diferente transferência de carga do substrato para o grafeno em cada domínio. É importante notar que, devido à formação de diferentes domínios, uma interação fraca entre o grafeno e o Pd é a situação mais aceita, mas resultados obtidos por STS [84] mostram a existência de um *gap* de 0.3 eV no grafeno, possivelmente devido a uma forte interação entre o grafeno e o Pd. Porém, estes resultados ainda não são totalmente conclusivos e outros experimentos são necessários para provar ou negar esta suposição.

Particularmente interessantes são os casos onde a interação entre a camada sp^2 e o substrato é mais forte e ocorre o crescimento de um único domínio com orientação bem definida. Devido ao estresse causado na camada sp^2 pela diferença de parâmetro de rede entre a camada sobreposta e o substrato, e também devido aos diferentes níveis de adsorção dos átomos de carbono ao substrato, onde a energia de ligação varia para diferentes sítios, a camada sp^2 pode apresentar uma corrugação de longo alcance com altura de até 1.5 Å, como é o caso do grafeno sobre Ru(0001).

A figura 3.14A mostra o padrão LEED para uma monocamada de grafeno sobre Ru(0001). É interessante comparar este padrão de difração com o de uma monocamada de grafeno sobre o Ni(111) da figura 3.13B. O padrão para o caso do Ru(0001) apresenta, além dos pontos referentes à rede 1×1 do substrato de Ru, diversos outros pontos referentes à superestrutura formada pelo grafeno e o Ru. Como mostrado por SXRD (*surface x-ray diffraction*) [85], a superestrutura é formada por 25×25 células unitárias de grafeno sobre 23×23 células unitárias de Ru. A figura 3.14B mostra uma imagem de STM com a reconstrução, destacando o paralelogramo referente à re-

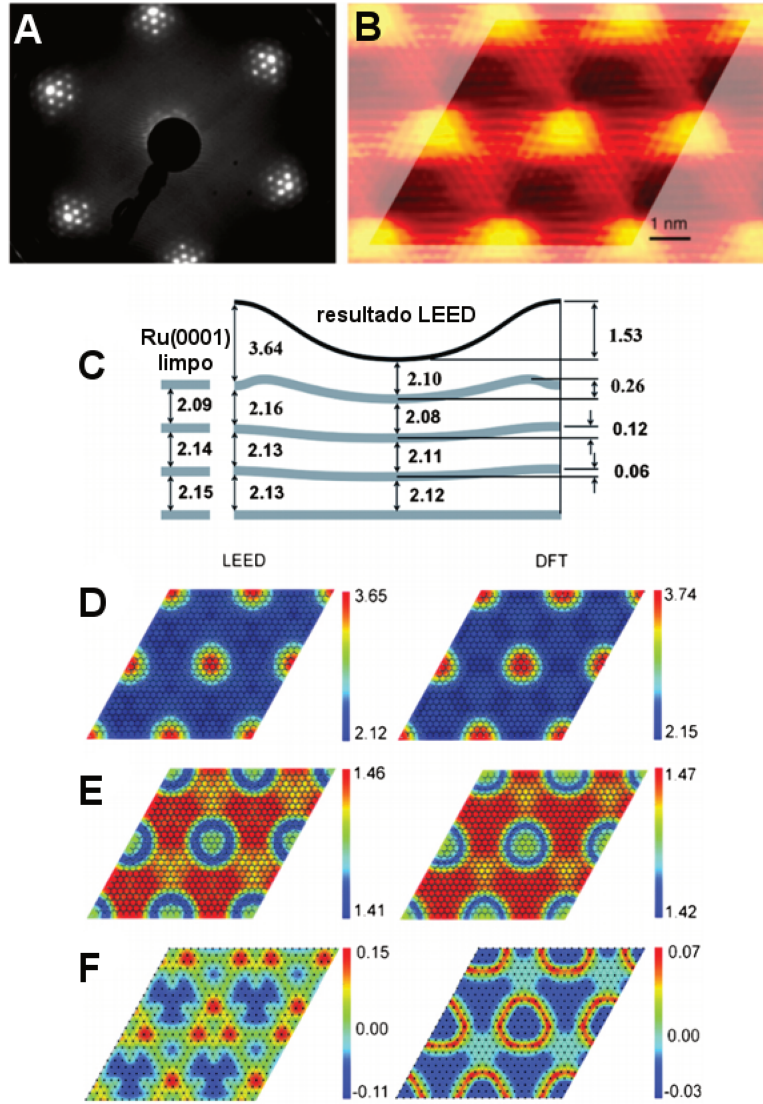


Figura 3.14: A) Padrão LEED de uma monocamada de grafeno sobre Ru(0001) obtido com energia de 74 eV para os elétrons. B) Imagem de STM mostrando a supercélula da reconstrução composta de 25×25 células unitárias do grafeno. C) Resultados obtidos por LEED para as distâncias verticais da corrugação do grafeno e também das camadas de Ru, em Å. O caso do Ru limpo também é mostrado. Resultados obtidos por LEED e DFT para a corrugação do grafeno em D), para as distâncias C-C no grafeno em E) e para a corrugação da camada de Ru mais externa em F). Imagens adaptadas da referência [85] A)-B) e da referência [86] C)-F).

construção citada, ou seja, 25×25 células unitárias de grafeno com periodicidade de aproximadamente 6.2 nm. Interessante notar que a supercélula contém 4 sub-células, formando uma estrutura quase-periódica de 12.5×12.5 células unitárias de grafeno sobre 11.5×11.5 células unitárias de Ru. De fato, trabalhos anteriores ao de SXRD propunham que a reconstrução fosse formada por 12×12 células de grafeno sobre 11×11 de Ru [70] e também foi proposto que a reconstrução se dava por 11×11 células de

grafeno sobre 10×10 células unitárias de Ru [87], mas, conclusivamente, o trabalho de SXRD mostra que a reconstrução é, de fato, 25 por 23, já que as regiões mais claras da figura de STM 3.14B são pontos inequivalentes do ponto de vista estrutural, apesar da similaridade para a densidade de estados eletrônicos sondada pelo STM. A figura 3.14C mostra os resultados para as distâncias interplanares obtidas de um trabalho que utilizou, de maneira conjunta, LEED e DFT [86]. Podemos observar que a corrugação do grafeno tem uma altura entre o ponto mais baixo e mais alto de 1.53 Å, possivelmente o maior valor de corrugação para este sistema em comparação a outros substratos. A distância grafeno-Ru varia de 2.10 Å até 3.64 Å. O primeiro valor é muito próximo ao da distância no grafeno sobre o Ni(111) e o último valor próximo ao obtido para a distância interplanar no grafite (3.35 Å), mostrando que a ligação do grafeno no Ru varia desde uma forte interação covalente (caso do Ni) até uma interação fraca do tipo van der Waals (caso do grafite). A altura entre átomos de carbono vizinhos, nas duas redes que formam a estrutura *honeycomb*, foi observada ser a mesma, mostrando que o caráter sp^2 das ligações é mantido. Os resultados de LEED e DFT mostraram que o ponto máximo em altura da corrugação é formado pela configuração $(C_A, C_B) = (\text{hcp}, \text{fcc})$ e os pontos de mínima altura são compostos de ambas as configurações $(C_A, C_B) = (\text{fcc}, \text{top})$ e $(C_A, C_B) = (\text{top}, \text{hcp})$, que se alternam entre um mínimo e outro. Outro aspecto interessante é a corrugação que também existe nas camadas de Ru que, de um modo geral, segue o perfil da corrugação do grafeno, com uma variação máxima entre o ponto mais baixo e mais alto de 0.26 Å (LEED). Os resultados de LEED e DFT também mostraram que as ligações C-C no grafeno são alteradas. Em comparação à distância entre carbonos no grafite, que é de aproximadamente 1.42 Å, as distâncias são encurtadas nas regiões do grafeno distantes do substrato e são alongadas nas regiões próximas ao substrato. Nas regiões próximas ao substrato, a interação entre grafeno e Ru é mais forte e ocorre transferência de carga do substrato para a camada sp^2 [85], o que dilata as ligações C-C. Nas regiões do grafeno mais afastadas do substrato, a interação é mais fraca e a distância C-C é levemente alterada, no caso encurtada. Esses resultados são apresentados nas figuras 3.14D, 3.14E e 3.14F.

Temos um comportamento similar para o caso do h-BN crescido sobre o Ru(0001). O h-BN forma uma superestrutura constituída de uma monocamada corrugada com altura de 0.7 ± 0.2 Å [88]. A superestrutura é similar ao caso do h-BN sobre o Rh(111) e será apresentada com mais detalhes na seção 3.6, sendo formada por regiões do h-BN mais próximas do substrato chamadas de poros e regiões mais distantes do substrato chamadas de fios. Os poros têm um diâmetro aparente de 2 nm, enquanto que os fios têm largura de aproximadamente 1 nm. Devido à similaridade com o sistema h-BN/Rh(111) que já tinha sido previamente estudado, a periodicidade proposta pelos

primeiros trabalhos [65, 88] propunham que o empacotamento era de 13×13 células unitárias de h-BN, orientada na mesma direção do substrato, sobre 12×12 células unitárias de Ru. Porém, novamente utilizando SXRD [89], foi mostrado de forma inequívoca que a verdadeira reconstrução se dá por 14×14 células unitárias de h-BN sobre 13×13 células unitárias de Ru. O padrão LEED (não mostrado) é visualmente muito similar ao do grafeno sobre Ru(0001), como apresentado na figura 3.14A. Os resultados de SXRD [89] também mostram certas características que sugerem uma reconstrução para a camada de Ru, assim como ocorre no caso do grafeno, indicada pela corrugação do Ru da figura 3.14C.

O fato do h-BN sobre o Ru ser composto de regiões que interagem mais fortemente com o substrato e regiões praticamente desacopladas é refletido nos picos de fotoemissão, tanto para os níveis de caroço, como para a banda de valência. Em comparação ao h-BN/Ni(111), os picos 1s do Nitrogênio e do Boro são mais largos no caso do h-BN/Ru(0001) [88] e especialmente interessante são os espectros de banda de valência, como mostra a figura 3.15.

A figura 3.15 apresenta os espectros de fotoemissão obtidos na direção normal à superfície, ou seja, correspondente ao ponto Γ da 1ª zona de Brillouin, excitados com He I α ($h\nu = 21.2$ eV). Na figura 3.15A temos os espectros para os sistemas h-BN/Ni(111) e h-BN/Pd(111), em que é observado apenas uma única componente para os picos π e σ , devido ao caráter planar da monocamada de h-BN nesses sistemas. Já para o h-BN/Ru(0001), cada pico π e σ é separado em duas componentes, com separação da ordem de 1 eV e originados da característica corrugada do h-BN. As componentes π_α e σ_α correspondem às regiões do h-BN distantes do substrato (fios) e as componentes π_β e σ_β às regiões dos poros, que são mais fortemente ligadas ao substrato.

3.5 O grafeno sobre o SiC(0001)

Mesmo antes do advento do grafeno, o Carbetto de Silício (SiC) tem sido amplamente estudado por se tratar de um semicondutor com um largo *bandgap* e adequado para aplicações em dispositivos eletrônicos de alta frequência [90]. Existem aproximadamente 250 diferentes formas cristalinas para o SiC, porém as mais adequadas para uso em eletrônica e, conseqüentemente as mais disponíveis, são os tipos 4H e 6H, com energia de *bandgap* de 3.3 eV e 3.0 eV, respectivamente [91]. Ambas as estruturas são formadas pelo empacotamento de bicamadas de Si e C, com cada plano atômico constituído de uma estrutura hexagonal com parâmetro de rede de 3.08 Å. A distância perpendicular entre os planos atômicos do mesmo tipo de átomo (Si ou C) é de 2.5 Å.

Para o tipo 4H, a célula unitária na direção do eixo “c” é de 1.00 nm (4 bicamadas),

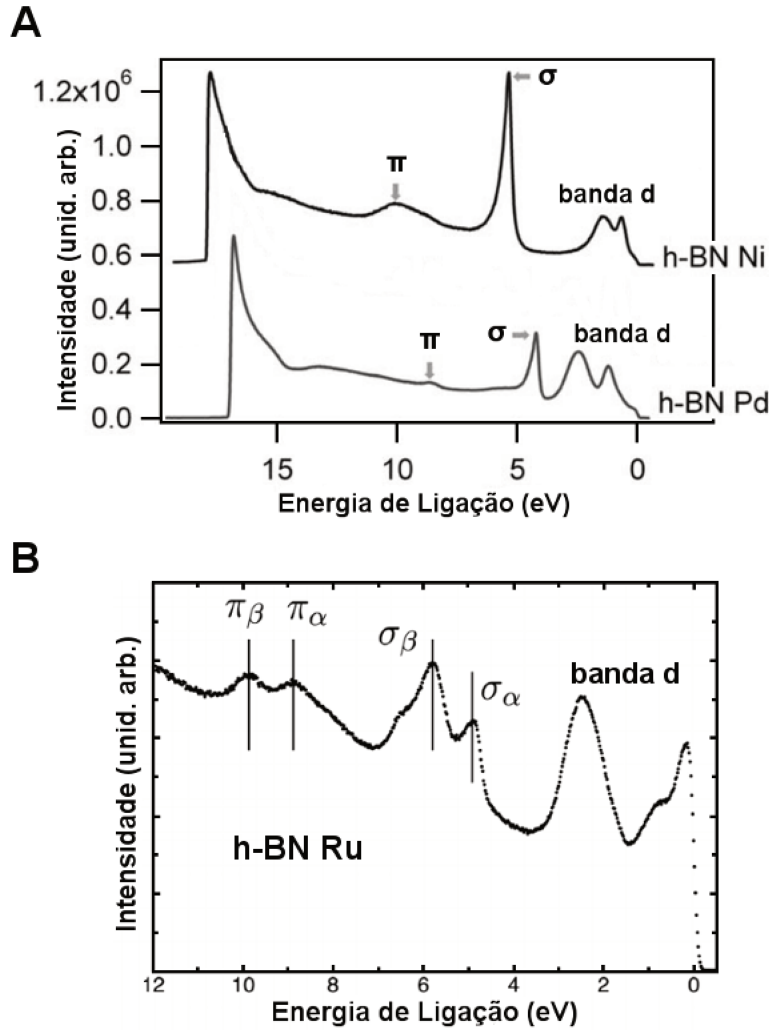


Figura 3.15: Espectros de fotoemissão obtidos na direção normal à superfície, com He I α ($h\nu = 21.2$ eV). A) Os picos π e σ são formados por uma única componente, refletindo o caráter planar do h-BN nesses dois sistemas. B) Para o h-BN sobre o Ru(0001), os picos π e σ são separados em duas componentes, uma componente correspondente as regiões do h-BN próximas ao substrato (poros) e a outra componente referente a regiões distantes do substrato (fios). Figuras extraídas e adaptadas da referência [82] A) e da referência [89] B).

enquanto que para o tipo 6H, esta distância é de 1.51 nm (6 bicamadas). A figura 3.16A mostra um esquema da estrutura atômica do SiC-6H (visão lateral).

O método de crescimento do grafeno no SiC é simplesmente o aquecimento do substrato, em vácuo ou em atmosfera inerte, em temperaturas na faixa de 1150 °C até 1800 °C. Nestas temperaturas, os átomos de Si evaporam da superfície (setas na figura 3.16A) e os remanescentes átomos de C se rearranjam para formar as camadas de grafeno. Porém, o crescimento dos filmes de grafeno ocorre de maneira diferente na face terminada em Si, superfície (0001), em relação à face terminada em C, superfície

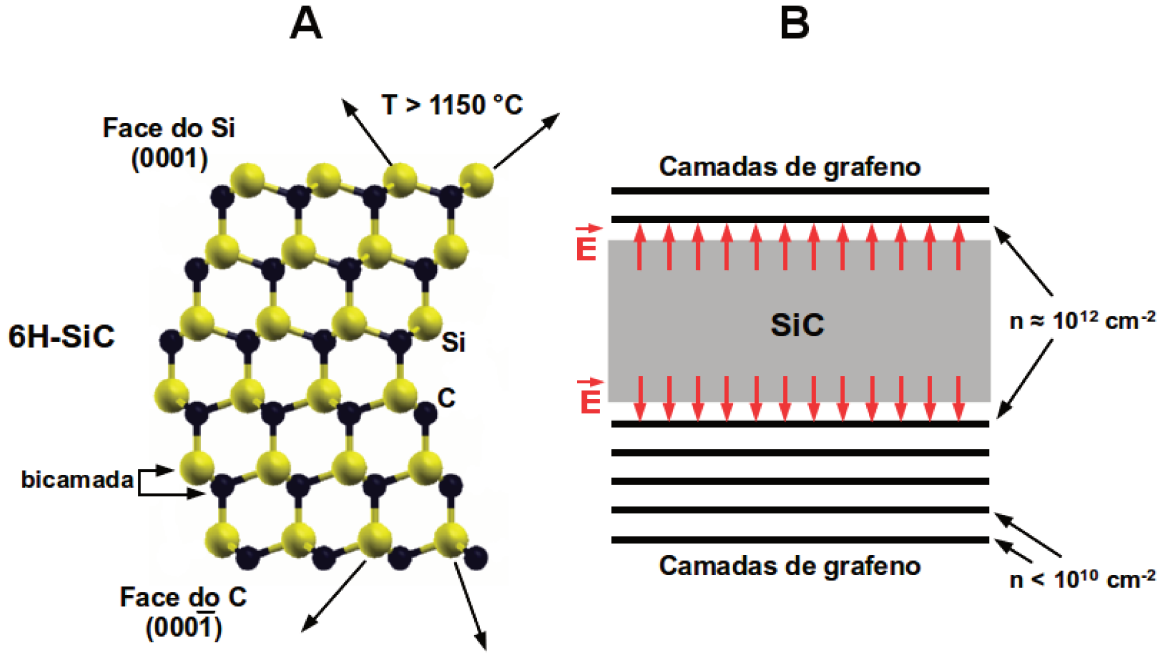


Figura 3.16: Esquema da estrutura atômica do SiC e o crescimento do grafeno. A) 6H-SiC. As esferas amarelas e pretas representam os átomos de Si e C, respectivamente. Em temperaturas elevadas, os átomos de Si evaporam (setas), deixando a superfície rica em carbono e formando as camadas de grafeno. B) Nas temperaturas típicas de crescimento, poucas camadas de grafeno se formam na superfície terminada em Si, enquanto que substancialmente mais camadas de grafeno se formam na superfície terminada em C. As camadas de grafeno próximas ao substrato são negativamente dopadas devido ao campo elétrico $\vec{E}$ da interface, enquanto que as camadas de grafeno mais distante são essencialmente não dopadas.

(000 $\bar{1}$). Para uma certa temperatura e em uma geometria aberta, como geralmente é realizada no aquecimento em ultra-alto vácuo, o crescimento dos filmes de grafeno ocorre de maneira muito mais rápida na face do C. A figura 3.16B descreve a situação usual observada em cada face e mostra uma característica comum para ambas as faces: as camadas de grafeno próximas à interface são negativamente dopadas ($n \approx 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), consequência da diferença na função trabalho entre o grafeno e o SiC. Com o comprimento de decaimento da densidade de carga sendo aproximadamente uma monocamada de grafeno [91], as camadas mais distantes da interface, especialmente na face do C, aproximam rapidamente da neutralidade.

Para a face do Si, o crescimento procede a partir das bordas dos degraus, com a decomposição das primeiras camadas de SiC e a formação de uma camada de interface, rica em carbono, formando uma reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ também conhecida como *buffer layer* (BL). A estrutura atômica exata desta camada é um tópico de grande discussão na literatura [92, 93, 94] e será discutida com detalhes nos capítulos 4 e 5 desta

tese. Os resultados experimentais, utilizando medidas de ARPES [93, 95] e também cálculos teóricos baseados em DFT [96, 97, 98], sugerem que esta camada consiste de carbonos ligados via hibridização sp^2 em uma estrutura *honeycomb*, mas com os orbitais π interagindo fortemente com o substrato e gerando um *bandgap*, com energia maior que 0.3 eV [99], ou seja, apesar da similiaridade estrutural da BL com o grafeno, esta não apresenta as mesmas características eletrônicas. A BL permanece na interface mesmo com o subsequente crescimento das outras camadas de carbono, essas outras caracterizadas como grafeno, já que as ligações pendentes do substrato são saturadas pela *buffer layer*. A BL existe apenas na face rica em Si e tem papel fundamental na orientação azimutal das subseqüentes camadas de grafeno. Na face em C, onde não existe a BL, a interação entre as camadas de grafeno e o SiC é mais fraca, em comparação à face rica em Si e, portanto, o grafeno cresce em diferentes domínios e sem uma orientação azimutal preferencial.

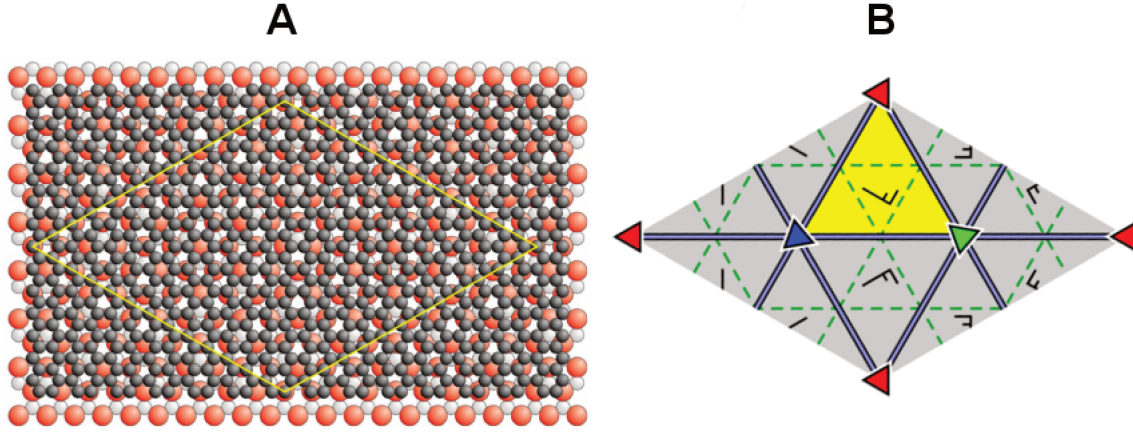


Figura 3.17: A) Monocamada de grafeno sobre a superfície do SiC(0001). Esferas pretas representam os átomos de C no grafeno, esferas vermelhas são os átomos de Si e as esferas cinzas os átomos de C na estrutura do SiC. A grande célula unitária em amarelo representa a reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ que surge da coincidência das redes do grafeno e do SiC após 13 parâmetros de rede do grafeno ou 3.2 nm. Esta célula contém 338 átomos de carbono no grafeno e 108 átomos de Si (ou C) no SiC. B) Representação do grupo de simetria $p3m1$ ao qual pertence a célula unitária em duas dimensões da superestrutura.

A figura 3.17A mostra um modelo para uma camada de grafeno colocada sobre a superfície do SiC(0001), destacando a grande célula unitária (em amarelo) da reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. Os vetores da célula unitária (não mostrados) para o SiC e para o grafeno estão rodados de 30° e a coincidência entre as duas redes ocorre após 13 parâmetros de rede do grafeno, ou seja, os vetores da célula unitária da superestrutura têm aproximadamente 3.2 nm. O grupo de simetria em duas dimensões para este sistema é o $p3m1$, como mostra a figura 3.17B. Isso significa que existem três centros

de rotação diferentes de ordem 3 (120°). Toda a estrutura pode ser obtida a partir de reflexões nos três lados do triângulo equilátero indicado em amarelo na figura 3.17B.

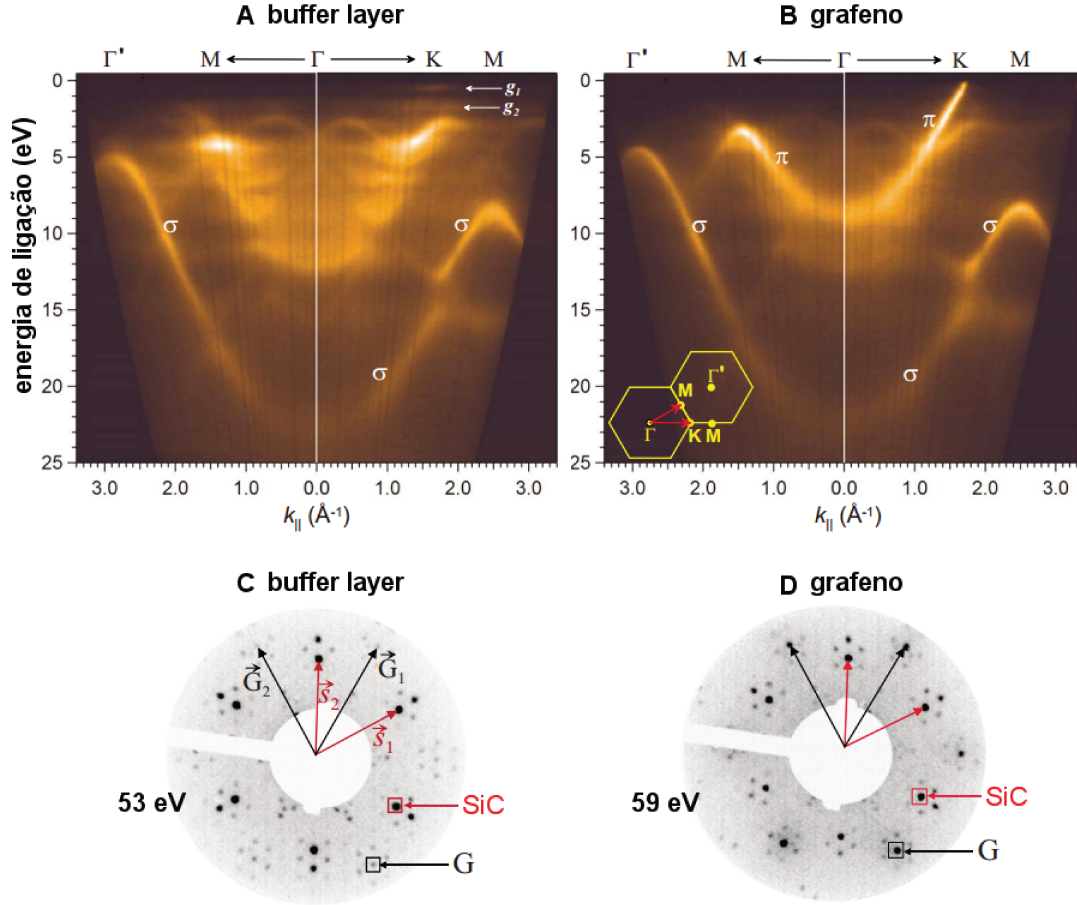


Figura 3.18: Mapa da intensidade de fotoelétrons detectada em função da energia de ligação e do momento do elétron paralelo a superfície ($k_{||}$), para a *buffer layer* em A) e para o grafeno em B), obtidas com fótons de 50 eV. O detalhe em B) indica as direções do $k_{||}$ em relação a zona de Brillouin hexagonal do grafeno. Padrões de difração LEED para a *buffer layer* em C) e para o grafeno em D), obtidos com energia dos elétrons de 53 e 59 eV, respectivamente. Consulte o texto para explicação dos vetores recíprocos indicados. Figura extraída e adaptada da referência [93].

A figura 3.18 mostra os espectros de ARPES e os padrões LEED para duas situações distintas, onde se tem apenas uma camada de carbono na superfície do SiC, ou seja, somente a *buffer layer* e quando se tem duas camadas de carbono na superfície, ou seja, uma camada de grafeno e mais a BL na interface [93]. Para os padrões LEED (figura 3.18C e 3.18D), vemos que a única diferença é a intensidade do ponto indicado como “G”, que é referente às camadas *honeycomb* crescidas na superfície (BL e grafeno). Os vetores recíprocos para a rede do SiC ($\vec{s}_1, \vec{s}_2$) e do grafeno ($\vec{G}_1, \vec{G}_2$) são indicados e observa-se a rotação de 30° entre eles. Combinações lineares de $\vec{s}_1$ e $\vec{s}_2$ ou $\vec{G}_1$ e $\vec{G}_2$

apenas, produzem os pontos indicados como “SiC” e “G”, que são referentes às redes do carbeto de silício e do grafeno, respectivamente. Os outros pontos são construídos a partir de combinações lineares de $\vec{s}_1$, $\vec{s}_2$, $\vec{G}_1$ e $\vec{G}_2$ e são referentes à reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$.

As dispersões da banda de valência são apresentadas nas figuras 3.18A e 3.18B. Para o caso onde se tem apenas a BL, observa-se a presença das bandas σ na faixa de energia de ligação entre 5.1 e 22.7 eV, de maneira muito similar à estrutura de bandas apresentada na figura 3.9A e também para os resultados experimentais para o grafeno da figura 3.18B. Isso implica que o arranjo atômico da BL e do grafeno é o mesmo, ou seja, ambos são organizados em uma estrutura *honeycomb* formada via hibridização sp^2 . Porém, a estrutura eletrônica da BL e do grafeno diferem consideravelmente próximo ao nível de Fermi. Para o grafeno é observada uma dispersão linear da banda π em torno do ponto K da zona de Brillouin hexagonal, como observado na figura 3.18B. Já para a BL, observa-se um comportamento isolante, pois não são observados estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, apenas dois estados localizados (g_1 e g_2 na figura 3.18A). A natureza destes dois estados não é bem entendida ainda [93], já que esses estados não aparecem nas previsões teóricas para o sistema. Possivelmente, estes estados surgem da não saturação de algumas ligações pendentes do Si, devido a defeitos e desordens na BL. Como já dito, cálculos teóricos [96, 97, 98] sugerem que a BL interage covalentemente com o substrato via acoplamento dos orbitais p_z .

A estrutura de bandas do grafeno é sensível à simetria da rede. Se a estrutura da rede *honeycomb* for composta por dois átomos inequivalentes, como é o caso do nitreto de boro hexagonal, a simetria no plano é quebrada, resultando na formação de um *gap* entre as bandas π e π^* . Porém, a quebra de simetria também pode ocorrer em relação ao eixo c , por exemplo, pelo empilhamento de duas camadas de grafeno em um empacotamento do tipo Bernal, assim como ocorre para o grafite. Neste caso, a célula unitária da bicamada de grafeno contém quatro átomos e o surgimento de duas bandas π e π^* extras aparecem. As figuras 3.19A e 3.19B mostram os espectros ARPES para a situação onde se tem uma monocamada e duas monocamadas de grafeno, respectivamente, sobre a *buffer layer*/SiC(0001).

Observa-se da figura 3.19A, que devido à dopagem negativa da monocamada de grafeno, o ponto de encontro entre as duas bandas π e π^* , ou seja, o ponto de Dirac (E_D), não coincide com o nível de Fermi (E_F), já que estados na banda π^* são populados. Na figura 3.19B observa-se o surgimento da banda π extra, com a banda π^* extra localizada acima do nível de Fermi e, portanto, não sondada pelo ARPES. Os dados experimentais são comparados a cálculos baseados em um modelo de *tight-binding* (curvas vermelhas) [100]. Além da dupla banda π , outra característica é diretamente

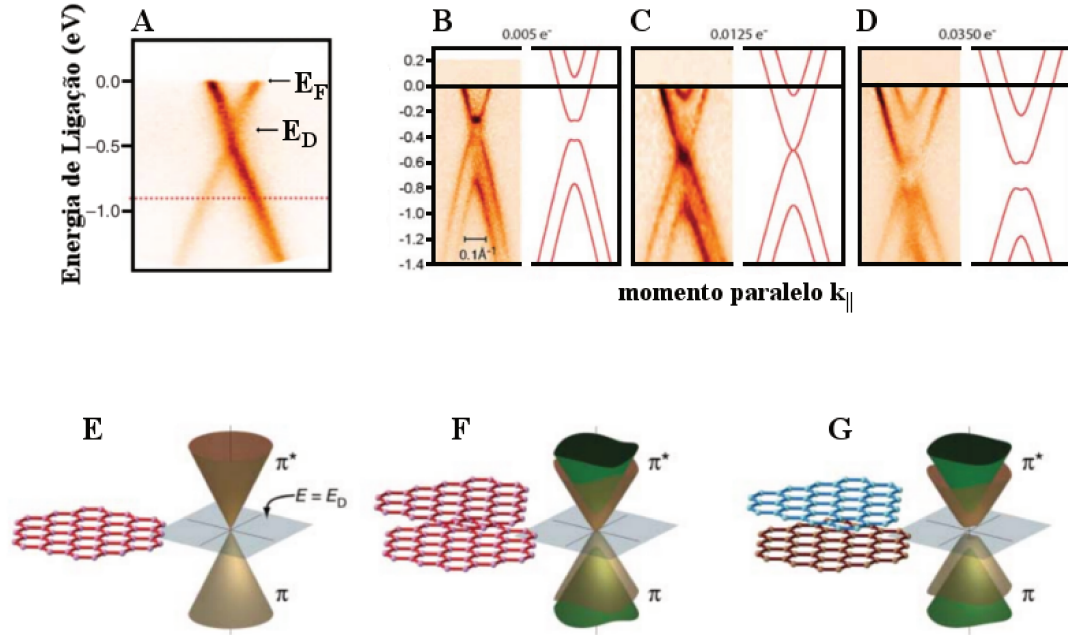


Figura 3.19: A) Espectro de ARPES para uma camada de grafeno sobre o SiC(0001). Evolução do fechamento do *gap* e reabertura através do nível de dopagem com potássio: B) bicamada de grafeno sem potássio, C) e D) com potássio em diferentes níveis. O número de elétrons transferidos para o grafeno por célula unitária é mostrado acima dos espectros e estimado através do tamanho relativo da superfície de Fermi. As curvas vermelhas são cálculos obtidos por um modelo de *tight-binding*. Esquema ilustrativo da estrutura eletrônica para uma camada de grafeno em E), para duas camadas simétricas em F) e para duas camadas de grafeno anti-simétricas em G). Imagens extraídas e adaptadas da referência [100].

notada: a abertura do *gap* entra a banda π mais alta e a banda π^* mais baixa. A explicação para a abertura do *gap* dada pelos autores do trabalho [100] é que, devido ao diferente nível de dopagem entre as camadas de grafeno, ocorre uma quebra de simetria na direção do eixo c (perpendicular aos planos de grafeno). Como já citado, a camada de grafeno mais próxima ao substrato é negativamente dopada, com o decaimento do nível de dopagem seguindo um comportamento exponencial para as próximas camadas e, portanto, surgindo um campo elétrico perpendicular ao plano das monocamadas de grafeno. Para sustentar esta hipótese, os pesquisadores deste trabalho [100] doparam a segunda camada de carbono com potássio, como mostra as figuras 3.19C e 3.19D. Após uma certa quantidade de potássio, foi observado o fechamento do *gap*, como mostra a figura 3.19C, além de uma diminuição vertical na posição do ponto de Dirac e subsequente ocupação de estados mais altos da banda de valência, inclusive com a visualização da banda π^* extra. Após a deposição de mais potássio, como mostra a figura 3.19D, o balanceamento entre os níveis de dopagem é novamente quebrado e o *gap*

volta a abrir. As figuras 3.19E, 3.19F e 3.19G ilustram a dispersão eletrônica em torno do ponto K , para o caso $E_F = E_D$, para a situação de uma camada, duas camadas simétricas e duas camadas anti-simétricas de grafeno, respectivamente.

A figura 3.19A mostra que não há abertura do *gap* para uma monocamada de grafeno sobre a BL/SiC(0001). Porém, partindo de uma análise mais cuidadosa é possível notar que a dispersão não é exatamente linear, com um suave *kink* logo abaixo de E_D , além de mudanças na largura da distribuição. A diferença em intensidade para os dois lados da distribuição em torno do ponto K é geralmente atribuída a efeitos de espalhamento dos elétrons entre as duas sub-redes que formam a estrutura *honeycomb*. O *kink* e as mudanças na largura da distribuição são atribuídos a efeitos de espalhamento por fônons, plasmons e formação de pares elétron-buraco [63]. Porém, não é uma unanimidade que a monocamada de grafeno sobre a BL/SiC(0001) não apresente *bandgap* e resultados de um pequeno *gap* de aproximadamente 0.26 eV foram reportados [95], inclusive sustentado por cálculos teóricos [98]. A presença ou não de um *bandgap* para a primeira camada de grafeno é um ponto de intenso debate na literatura [101], sem um consenso final. O *gap* em geral é atribuído à interação entre o grafeno e o substrato, com quebra da simetria entre as duas sub-redes que formam a estrutura *honeycomb*. Os que defendem a não existência de *gap* [101], relacionam o surgimento do *gap* à qualidade do grafeno obtido nessas amostras, com a possível formação de pequenas ilhas de grafeno e a abertura do *gap* devido ao confinamento dos elétrons dentro destas ilhas [101]. A figura 3.19B mostra que para a bicamada de grafeno, surgem duas bandas π . Isto também ocorre para 3 e 4 camadas de grafeno [102], sendo o ARPES uma técnica ideal para a determinação da espessura dos filmes de grafeno no limite abaixo de 4 monocamadas, simplesmente pela contagem do número de bandas π em torno de K . Resultados experimentais [95, 102] sugerem que acima de 5 camadas de grafeno, o sistema evolui para um comportamento similar ao esperado para o grafite. De modo geral, ao se aumentar o número de camadas de grafeno, observa-se um deslocamento do ponto de Dirac E_D em direção ao nível de Fermi [95, 102] e para o *bandgap*, observa-se uma diminuição no *gap* para 3 camadas em comparação a duas camadas de grafeno e a ausência de *gap* em 4 camadas de grafeno sobre a BL/SiC(0001) [102].

3.6 O h-BN sobre o Rh(111)

O *nanomesh* de h-BN/Rh(111) foi descoberto por Corso *et al.* em 2003 [6]. A monocamada de h-BN é obtida pela exposição do cristal de Rh(111) à borazina ($(HBNH)_3$), em temperaturas da ordem de 1050 K, por alguns minutos. Como no caso do h-

BN/Ru(0001) (ver figura 3.15B), o espectro da banda de valência do h-BN/Rh(111) apresenta duas componentes (α e β) para as bandas σ e π , como mostra a figura 3.20B. Cada componente está relacionada com duas regiões distintas do h-BN, uma região mais próxima ao substrato de Rh ($d_{Rh-BN} \approx 2.2$ Å) chamada de “poro” e outra região mais distante do substrato ($d_{Rh-BN} \approx 2.7$ Å) chamada de “fio”, como mostra a imagem de STM da figura 3.20A, com os poros tendo diâmetro de aproximadamente 2 nm.

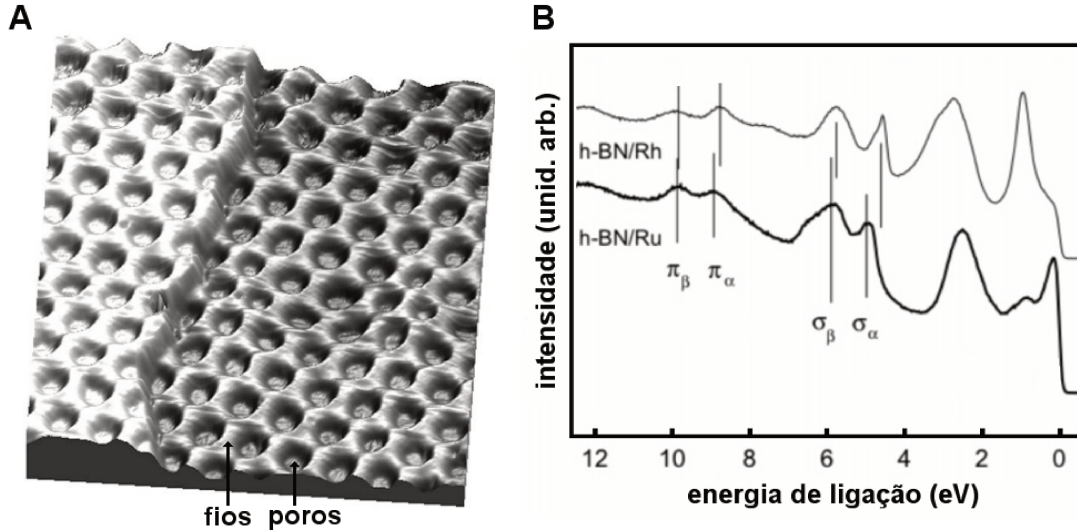


Figura 3.20: A) Imagem de STM para o *nanomesh* de h-BN/Rh(111), 30×30 nm², $I_t = 2.5$ nA, $V_t = -1$ V. A nanoestrutura com periodicidade de 3.2 ± 0.1 nm consiste de duas regiões distintas: os “fios” com largura de 1.2 ± 0.2 nm e os “poros” com diâmetro de 2.0 ± 0.2 nm. A corrugação tem altura de 0.6 ± 0.2 Å. É possível observar a passagem do h-BN pelo degrau monoatômico do substrato de Rh(111). B) Espectros da banda de valência excitados com He I $_{\alpha}$ (21.2 eV) e obtidos na direção normal à superfície, para o h-BN sobre Rh(111) e Ru(0001). As componentes α e β correspondem as regiões dos fios e poros, respectivamente. Imagem em A) extraída da referência [103] e em B) adaptada da referência [88].

No trabalho pioneiro [6] foi proposto que o *nanomesh* consistia de duas camadas de h-BN sobre a superfície do Rh(111), com a segunda camada incompleta, sendo que os “poros” consistiam realmente de buracos, ou seja, de vacâncias de átomos de B e N. Outra característica que induziu a suposição de dupla camada foi a presença de duas componentes para as bandas σ e π no espectro de fotoemissão da banda de valência. Utilizando cálculos de primeiros princípios baseados em teoria do funcional da densidade (DFT) [104], foi mostrado que o modelo de dupla camada não é realístico, visto que o grande número de ligações pendentes criadas pela falta de átomos na estrutura faz deste modelo energeticamente não favorável. Neste mesmo trabalho [104], foi mostrado que o *nanomesh* consiste de uma única camada de h-BN corrugada, com 13×13 células unitárias de BN sobre 12×12 células unitárias de Rh, resultado confirmado

experimentalmente por *surface x-ray diffraction* [105]. A figura 3.21A mostra um mapa da altura relativa dos átomos de N em relação ao substrato de Rh, sendo apresentada 9 células unitárias da superestrutura. Os cálculos teóricos [104] estimam uma altura de 0.55 Å para a corrugação, em total acordo com os resultados experimentais obtidos das imagens de STM [6] e refutando o modelo de dupla camada, em que a altura do poro deveria ser próxima das distâncias interplanares para o volume de h-BN, que é aproximadamente 3 Å. A figura 3.21B mostra um esquema da estrutura atômica da camada de h-BN corrugada. É apresentado apenas a última camada de Rh. Observa-se que o centro dos poros são compostos da configuração (N,B)=(*top*,*fcc*).

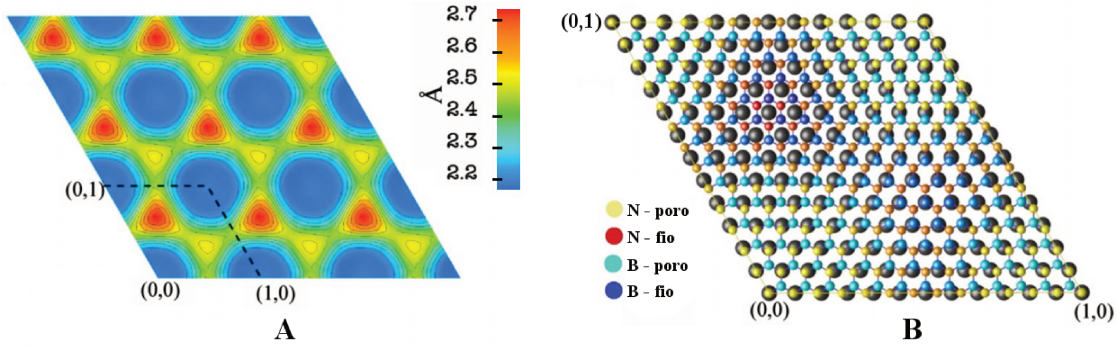


Figura 3.21: Estrutura atômica do *nanomesh* de h-BN/Rh(111). A) Mapa de contorno da coordenada z dos átomos de N. São mostrados 9 células unitária da superestrutura do *nanomesh*. B) Modelo estrutural dos átomos de N e B na monocamada de h-BN. Por simplicidade é mostrado apenas a última camada atômica do Rh. Figura extraída e adaptada da referência [104].

Para a região dos fios, temos duas configurações distintas situadas nos pontos de cruzamento dos fios e que chamamos de WXA e WXB. Para WXA, (N,B)=(*hcp*,*top*) e $d_{Rh-N} \approx 2.5$ Å e para WXB, (N,B)=(*fcc*,*hcp*) e $d_{Rh-N} \approx 2.7$ Å, como indicado pelas regiões amarela e vermelha da figura 3.21A, respectivamente. Um aspecto interessante sugerido pelos resultados de DFT [104], é que as forças agindo nos átomos de N e B são contrárias. De modo geral, os átomos de N são repelidos pelo substrato, enquanto que os átomos de B são atraídos, mas a repulsão no átomo de N é mais fraca no sítio *top* em comparação ao sítio *fcc*, enquanto que para o átomo de B, o contrário acontece, ou seja, uma atração maior para o átomo de B no sítio *fcc* em comparação ao sítio *top*. Os diferentes níveis de interação dos átomos de B e N em relação aos diferentes sítios atômicos na superfície do Rh, somado à rigidez das ligações σ entre os átomos de B e N, produz a interessante estrutura corrugada do *nanomesh*. Outro aspecto interessante é que a corrugação do *nanomesh* ocorre de maneira abrupta, ou seja, a transição da região do poro para a do fio é “rápida”. Basicamente podemos estimar a razão entre as áreas dos poros e dos fios como sendo 70 e 30%, respectivamente, que concorda bem com as

áreas das duas componentes no pico referente a banda σ no espectro da figura 3.20B. Devido ao caráter abrupto da transição, não é observado uma componente referente a região de transição entre poros e fios. Diferentemente ao que ocorre para o grafeno e h-BN sobre o Ru(0001), os resultados de SXRD [105] sugerem que a corrugação das últimas camadas de Rh são desprezíveis.

Um dos principais desafios em nanociência e nanotecnologia é a imobilização de pequenas entidades sobre uma superfície, de maneira regular e em duas dimensões. As aplicações para um sistema como esse são as mais diversas, tais como, armazenagem de dados por nanopartículas magnéticas, eletrônica molecular, catalisadores, entre outras. Apesar de moléculas poderem ser organizadas em superfícies via ligações químicas de caráter forte, para muitas aplicações é interessante que a interação entre a molécula e a superfície seja a mais fraca possível, para que as propriedades da molécula sejam minimamente perturbadas. Por exemplo, superfícies que apresentam dipolos elétricos devido a degraus atômicos ou até mesmo defeitos, podem aprisionar moléculas que também exibem dipolos elétricos no plano [106]. Nesse sentido, o *nanomesh* de h-BN/Rh(111) é uma excelente superfície para o aprisionamento periódico de moléculas.

A figura 3.22A mostra uma imagem de STM do *nanomesh*, onde moléculas de naftalocianinas (Nc) foram depositadas sobre a superfície em temperatura ambiente [107]. É possível observar que as moléculas ocupam o interior dos poros, com quase todos os poros ocupados por uma única molécula. A molécula Nc ($C_{48}H_{26}N_8$) tem uma estrutura atômica plana, com diâmetro de aproximadamente 2 nm, que se ajusta com o tamanho dos poros do *nanomesh*. Foi observado que elevando a temperatura até 650 K não leva a dessorção das moléculas, mostrando a eficiência do *nanotemplate* [107].

A figura 3.22B e 3.22C mostra o aprisionamento de outro tipo de molécula, neste caso moléculas de Cu-ftalocianina (CuPc), para um regime de baixa cobertura. A molécula CuPc ($C_{32}H_{16}CuN_8$) tem aproximadamente 1.5 nm de diâmetro, menor que a molécula Nc. A figura 3.22B mostra uma imagem de STM para o *nanomesh* onde é possível observar ~ 300 poros, sendo 11 deles ocupados com a molécula de CuPc. Como mostrado no detalhe, as moléculas não ocupam exatamente o centro dos poros, mas estão deslocadas em direção a borda do poro.

O mecanismo físico que leva ao aprisionamento das moléculas no interior dos poros é a existência de anéis de dipolo elétrico que seguem a morfologia da superfície. Como mostrado, os dados de fotoemissão apresentam duas componentes para a banda σ do h-BN, relacionadas à diferença na estrutura eletrônica das regiões “próximas” e “distantes” do substrato. Porém, parte desta diferença na energia de ligação das duas componentes está relacionada com a diferença no valor da função trabalho *local* para as distintas regiões do *nanomesh* [108]. Utilizando *Photoemission of Adsorbed Xenon*

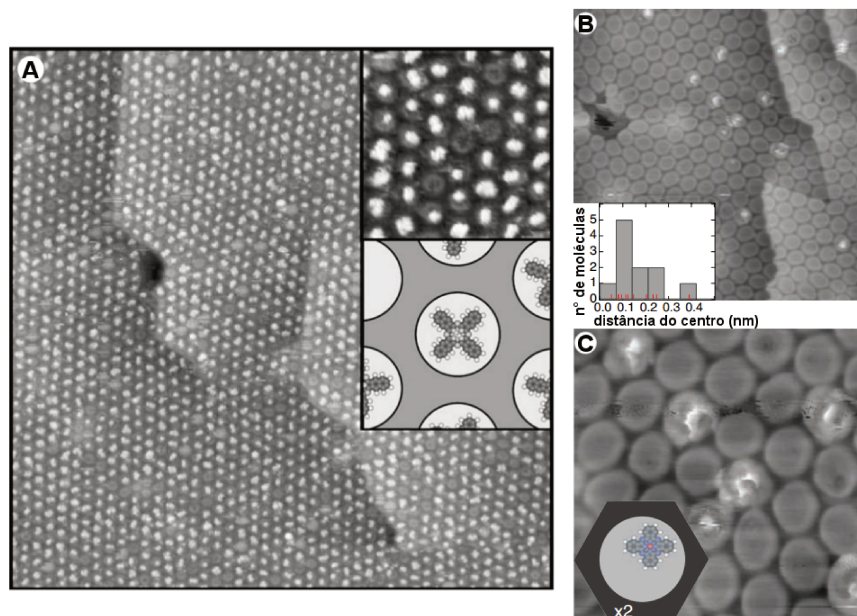


Figura 3.22: A) Imagem de STM mostrando o aprisionamento de 1 molécula de Nc por poro do *nanomesh*, $120 \times 120 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$ e $U_t = 1.3 \text{ V}$. No detalhe superior temos a imagem de uma região menor de $19 \times 19 \text{ nm}^2$ e no detalhe inferior uma representação esquemática da molécula de Nc dentro do poro do *nanomesh*. B) Aprisionamento de 11 moléculas de CuPc no *nanomesh*, $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.03 \text{ nA}$ e $U_t = 1.2 \text{ V}$. No detalhe, a distribuição de distâncias do centro das moléculas em relação ao centro dos poros. C) Imagem de uma região menor de $18 \times 18 \text{ nm}^2$, com uma representação esquemática da molécula de CuPc dentro do poro do *nanomesh*. Imagens obtidas em temperatura ambiente. Figura em A) extraída da referência [107] e figuras B)-C) extraídas da referência [108].

(PAX) [109] e cálculos de DFT, Dil *et al.* [108] mostraram como que a função trabalho *local* varia nas regiões dos poros e dos fios, ou equivalentemente, como é o panorama do potencial eletrostático próximo à superfície do h-BN.

A figura 3.23A mostra os espectros de fotoemissão na região que compreende as componentes σ_α e σ_β do h-BN e as componentes $5p_{3/2}$ e $5p_{1/2}$ do Xe, em função da temperatura. São observadas 4 regimes distintos: 1º abaixo de 63 K consiste em um regime de multicamadas de Xe adsorvidas, 2º entre 63 e 72 K, que consiste em uma regime de coexistência (fase C), em que é observado duas componentes para cada dubleto do Xe, 3º entre 72 e 81 K, onde existe apenas uma componente para o dubleto (fase B) e 4º acima de 81 K, em que todo o Xe é adsorvido.

A figura 3.23B mostra três espectros de fotoemissão para diferentes temperaturas ($T = 66, 75$ e 82 K), indicados pelas linhas pontilhadas da figura 3.23A. O espectro obtido em $T = 66 \text{ K}$ corresponde à fase C e é possível observar duas componentes para cada dubleto $5p$ do Xe, sendo cada componente relacionada aos átomos de Xe adsorvidos nos poros (P) e nos fios (F). A diferença em posição de energia de ligação

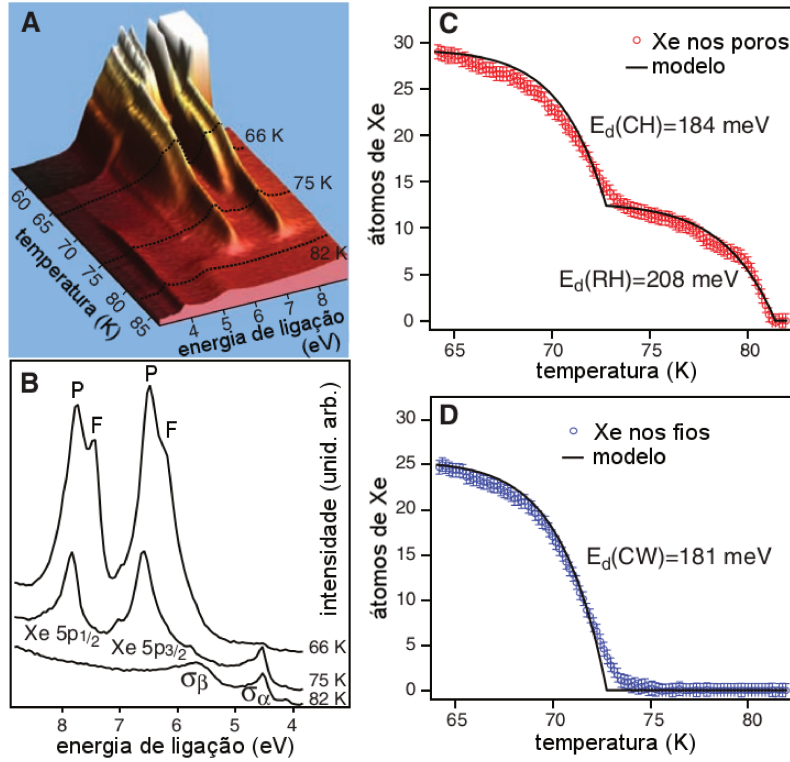


Figura 3.23: A) Espectros de fotoemissão, obtidos com emissão normal à superfície, em função da temperatura. São observadas as componentes referentes à banda σ do h-BN e aos níveis de caroço 5p do Xe. B) Espectros para três diferentes temperaturas como indicado pelas linhas pontilhadas em A). C) Número dos átomos de Xe nos poros, por célula unitária do *nanomesh*, em função da temperatura. $E_d(CH)$ e $E_d(RH)$ são duas energias de dessorção distintas para os poros. D) Número dos átomos de Xe nos fios, por célula unitária do *nanomesh*, em função da temperatura. $E_d(CW)$ é a energia de dessorção dos átomos de Xe nos fios. As linhas sólidas em C) e D) são ajustes obtidos a partir de um modelo de dessorção de ordem zero. A energia dos fótons é $h\nu = 21.2$ eV. Figura extraída da referência [108].

é de 310 ± 5 meV e corresponde à diferença no potencial eletrostático nas regiões dos poros e fios. Este valor do potencial é medido em referência à distância do núcleo dos átomos de Xe até o h-BN, que corresponde à 0.38 nm (o raio de van der Waals para o Xe é de 0.216 nm) [110]. Após 72 K observa-se a dessorção dos átomos de Xe na região dos fios, com apenas a permanência dos átomos de Xe na região dos poros e acima de 82 K, todos os átomos de Xe são dessorvidos. As figuras 3.23C e 3.23D mostram o número de átomos de Xe por célula unitária do *nanomesh* (obtidos da intensidade dos picos de fotoemissão da figura 3.23A) em função da temperatura. Interessante notar que, tanto para os átomos de Xe nos fios, quanto para os átomos de Xe nos poros, existe uma dessorção em torno de 72 K, mas os átomos dentro dos poros só serão totalmente dessorvidos em aproximadamente 81 K, indicando que existem dois sítios diferentes de

adsorção dentro dos poros.

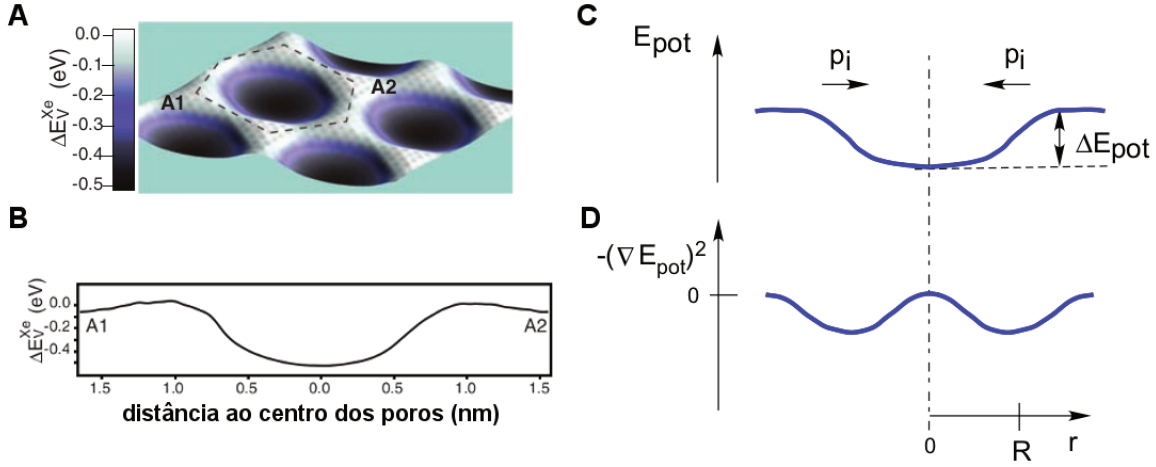


Figura 3.24: A) Potencial eletrostático calculado 0.38 nm acima dos átomos de nitrogênio. O potencial acima dos fios é tomado como referência. B) Potencial eletrostático ao longo da linha que conecta A1 e A2 em A), também 0.38 nm acima dos átomos de N. Ilustração esquemática de um anel de dipolo elétrico onde dipolos no plano $\mathbf{p}_i$ estão localizados em um anel de raio R , temos em C) o potencial eletrostático E_{pot} e em D) a energia de polarização, que é proporcional a $(\nabla E_{pot})^2$ nos anéis de dipolo. Figuras A)-B) extraídas da referência [108] e C)-D) extraídas da referência [103].

A figura 3.24A mostra o potencial eletrostático calculado por DFT, nas posições dos núcleos dos átomos de Xe. O potencial de referência nulo é definido nas posições dos átomos nos fios. Observa-se que o potencial eletrostático é 0.5 eV menor nas regiões dos poros e este valor é refletido nas posições dos picos de fotoemissão 5p do Xe. A figura 3.24B mostra o potencial eletrostático ao longo da linha que conecta os pontos A1 e A2 na figura 3.24A. A figura 3.24C mostra uma ilustração esquemática do potencial eletrostático E_{pot} de um anel de dipolo elétrico, assim como o potencial da figura 3.24B, em função do raio r do anel. A variação do potencial eletrostático implica em fortes campos elétricos laterais que podem ser explorados para o aprisionamento de átomos, moléculas ou partículas carregadas. A energia de ligação devido à polarização é esperada depender do tamanho e da polarizabilidade α da molécula e ser proporcional ao quadrado do campo elétrico, ou seja, $-\alpha \cdot (\nabla E_{pot})^2$. A figura 3.24D mostra a variação do gradiente ao quadrado do potencial eletrostático, onde o mínimo de energia ocorre justamente nas regiões das bordas dos poros. Isso explica o fato das moléculas de CuPc serem encontradas dentro, mas deslocadas do centro dos poros. Comportamento similar para o grafeno também ocorre, em especial para o grafeno sobre Ru(0001) [111], com a variação do potencial eletrostático próximo da superfície sendo eficaz para o aprisionamento de moléculas e outros adsorbatos.

Difração de fotoelétrons: resolvendo a BL, o grafeno e o SiC

4.1 Resumo

Este capítulo apresenta os resultados para um estudo realizado sobre a estrutura atômica do grafeno crescido epitaxialmente sobre a superfície do SiC(0001) utilizando difração de fotoelétrons (XPD) quimicamente resolvida. Os resultados de XPD mostraram que a *buffer layer* sobre a superfície do SiC(0001) é formada por duas regiões, denominadas de domínios, rodadas de 60° uma em relação à outra. Os dados experimentais foram comparados e analisados por cálculos de espalhamento múltiplo e mostraram a existência de uma corrugação de longo alcance (*ripple*) devido à reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ e também à existência de um deslocamento na direção [0001] entre as duas sub-redes que formam a estrutura *honeycomb* da *buffer layer*. Este deslocamento suporta a existência de uma re-hibridização de sp^2 para sp^3 desta camada. Para a subsequente camada de grafeno crescida sobre a *buffer layer*, os resultados de XPD não mostraram a existência deste deslocamento, o que explicaria as diferenças na estrutura eletrônica entre essas duas camadas. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na referência [112].

4.2 Introdução

O grafeno, uma única camada de átomos de carbono ligados via uma hibridização sp^2 formando uma estrutura do tipo *honeycomb*, tem atraído enorme atenção devido às suas propriedades físicas e eletrônicas distintas, por exemplo, sua relação de dispersão linear dos elétrons em torno do ponto K da zona de Brillouin próximo ao nível de Fermi, o que garante um comportamento relativístico para esse elétrons sendo governados pela equação de Dirac, efeito Hall quântico a temperatura ambiente, alta mobilidade dos

portadores de carga, possibilidade de variação do *band gap*, entre outros [3, 62, 113]. Portanto, não é surpresa que o grafeno seja hoje em dia um material excelente para a exploração de pesquisa básica, seja de um ponto de vista teórico ou experimental. Existe também uma enorme especulação sobre as possibilidades de aplicações tecnológicas deste material [91]. Muitas das fascinantes propriedades do grafeno foram exploradas usando o grafeno exfoliado [1], que consiste na exfoliação de um cristal de grafite (HOPG) e transferência para um substrato, em geral, SiO_2 . Porém é conhecido, desde 1975, que ocorre a grafitização da superfície do SiC quando este é aquecido em temperaturas acima de 1100°C [114, 115, 116]. Ajustando os parâmetros de crescimento, principalmente temperatura e tempo de aquecimento, é possível obter desde uma até poucas monocamadas de carbono na superfície [4, 117, 118, 119, 120, 121, 122], o que pode levar, no futuro, à produção de grafeno em escala industrial (*wafer-scale*) diretamente em um substrato isolante como o SiC.

O estágio inicial da grafitização do SiC é caracterizado por uma reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, também conhecida como *buffer layer* (BL) [93]. A BL é uma camada de átomos de carbono em uma estrutura *honeycomb*, na qual uma parte dos átomos de carbono está ligada covalentemente aos átomos de Si no SiC [93]. Apesar da similiaridade estrutural com o grafeno, a BL não apresenta as mesmas características eletrônicas, por exemplo, ausência da banda π em torno do ponto K [93, 123] e abertura do *gap* [98]. A BL também tem uma importante influência no crescimento da subsequente camada de carbono, essa sim caracterizada como grafeno, sendo observado a presença da banda π [93]. Esses aspectos já foram discutidos no capítulo 3.

A estrutura atômica da BL é um assunto controverso na literatura. O trabalho pioneiro de van Bommel [114] sugere que os filmes ultrafinos de carbono são fracamente ligados à superfície do SiC. Outras suposições, como a de uma interface rica em Silício também foram propostas [116]. O principal ponto de discussão envolve o fato de que, em imagens de STM, geralmente é observado uma reconstrução 6×6 hexagonal [4, 115, 118, 124, 125], que não concorda com a reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ usualmente observada nos padrões de difração LEED [4, 115, 116, 118]. A maior parte destes trabalhos citados envolve a determinação estrutural pela análise de imagens de STM combinadas com resultados teóricos, por exemplo, cálculos de DFT. É um consenso atualmente que a BL tem uma estrutura *honeycomb* de átomos de carbono, evidenciado pela presença da banda σ no espectro de ARPES [93] e que é ligada covalentemente aos átomos de Si na superfície do SiC(0001), visto o trabalho de Riedl *et al.* [123] que converteram uma camada descoberta de *buffer layer* em uma camada quase livre de grafeno após intercalação de hidrogênio. Recentes resultados com microscopia de tunelamento atômica resolvida revelaram a estrutura *honeycomb* da BL [126],

porém detalhes estruturais ainda não parecem totalmente esclarecidos.

Serão apresentados no restante deste capítulo os resultados de difração de fotoelétrons para os sistemas grafeno/BL/SiC(0001) e BL/SiC(0001). O uso da sensibilidade química da técnica de XPD, associada à possibilidade de escolha da energia cinética dos fotoelétrons, devido ao uso de radiação síncrotron, permitiu que fosse sondado o arranjo atômico em cada um dos ambientes químicos diferentes, ou seja, C ou Si no substrato de SiC, C na BL sobre o SiC(0001) e C no grafeno sobre a BL/SiC(0001). Baseado na análise dos dados experimentais, que é comparada com simulações de espalhamento múltiplo, a existência de uma corrugação de longo alcance associada à reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ foi confirmada. Adicionalmente, há um forte indício que as duas sub-redes hexagonais que formam a estrutura *honeycomb* estão desacopladas na BL, mas o grafeno possui uma estrutura essencialmente plana. A quebra da simetria de ordem 6 na BL poderia explicar as diferenças observadas nas propriedades eletrônicas da BL quando comparadas ao grafeno.

4.3 Procedimento experimental

Os experimentos de XPD foram realizados nas linhas de luz SGM (para o caso da BL/SiC) e PGM (para o caso do G/BL/SiC) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, usando fótons de 450 eV. A pressão base na câmara de UHV era de 1×10^{-10} mbar durante os experimentos. As amostras foram cortadas de um cristal de SiC com 0.26 mm de espessura. Este cristal é negativamente dopado com N com concentração de $2 - 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, o que diminui a resistividade elétrica do naturalmente isolante SiC para 0.061 Ωm , permitindo que as amostras sejam aquecidas por passagem de corrente elétrica através do cristal. As amostras também passaram por um tratamento térmico prévio em atmosfera de H_2 para remover defeitos de polimento e quimicamente passivar a superfície. A figura 4.1 mostra a curva de temperatura em função do tempo de aquecimento para este tratamento térmico prévio. Como será discutido mais adiante, este tratamento térmico tem influência no tamanho dos terraços na superfície do SiC(0001) e na altura desses degraus [117].

Em UHV, as amostras foram submetidas a diversas sessões de aquecimento, com a temperatura sendo precisamente monitorada por um pirômetro ótico de infravermelho com emissividade ajustada em 95%. Primeiramente, a amostra foi aquecida para degasar por aproximadamente 1 h em temperaturas abaixo de 900 °C e, para produzir a BL, foi finalmente aquecida a $T = 1100$ °C durante 9 minutos e $T = 1150$ °C durante 6 minutos. A figura 4.2 mostra espectros de XPS para o C 1s e padrões LEED obtidas após as seções de aquecimento. É observado desta figura que, para temperaturas abaixo

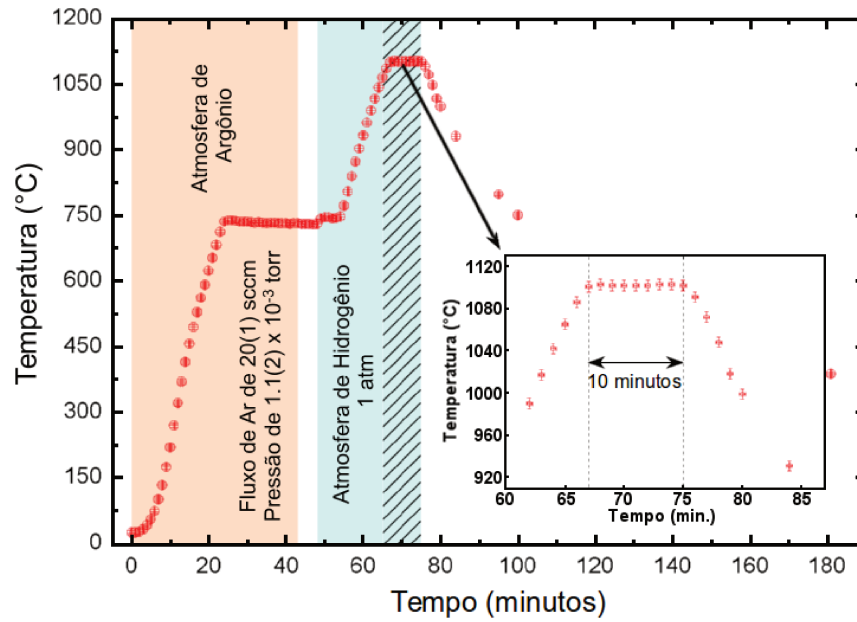


Figura 4.1: Tratamento térmico prévio do cristal de SiC em atmosfera de Ar e H₂. Figura cortesia de G. A. Viana.

de 1100 °C, a superfície apresenta uma reconstrução intermediária $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. A pressão durante o aquecimento esteve sempre abaixo de 1.0×10^{-9} mbar. Para produzir a monocamada de grafeno o mesmo procedimento foi adotado com apenas a adição de mais um ciclo de aquecimento a 1160 °C durante 6 minutos.

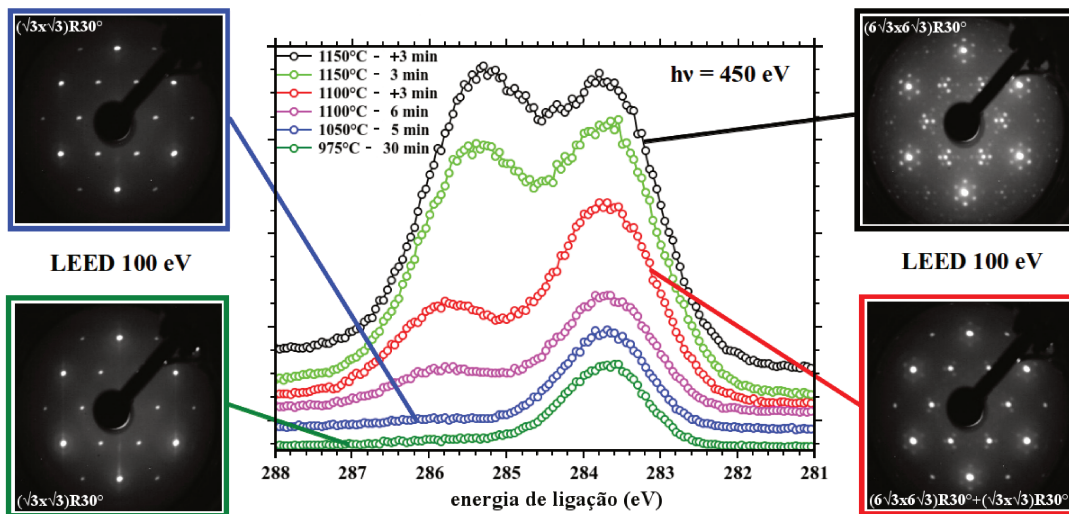


Figura 4.2: Espectros de XPS obtidos para o nível de caroço 1s do C, excitados com fótons de 450 eV e emissão normal, obtidos após as sessões de aquecimento, começando em 975 °C e terminando em 1150 °C e os padrões LEED obtidos com 100 eV após as sessões indicadas.

4.4 Resultados e discussão

Para o experimento da BL é possível resolver duas componentes no espectro de fotoemissão para o C 1s, como mostra a figura 4.3A, com a componente de maior valor de energia de ligação correspondendo aos átomos de C na BL (ligação C-C) e a componente de menor energia de ligação aos átomos de C no SiC (ligação C-Si). Neste experimento, a BL não cobre toda a superfície e coexiste com outras regiões apresentando a reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, como observado no padrão de difração LEED da figura 4.3A. Entretanto, a contribuição destas regiões para o padrão de XPD é desprezível, desde que a intensidade da componente de XPS referente à reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ é muito menor que a intensidade relacionada à BL, como observado na figura 4.2 e previamente reportado por Johansson *et al* [127]. É importante mencionar que nos trabalhos reportados na literatura, em geral, a BL é descrita como duas componentes comumente chamadas de S1 e S2 [93]. No experimento reportado neste capítulo, para a situação com apenas BL na superfície e medido na linha SGM do LNLS, não havia resolução suficiente para incluir duas componentes (referentes à BL) no processo de ajuste do espectro de XPS e o sistema foi tratado como possuindo uma única componente. Entretanto, resultados separando as duas componentes da BL serão apresentados no capítulo 5.

Para o experimento do grafeno, realizado na linha de luz PGM-LNLS com melhor resolução que o caso da BL descoberta, é possível resolver uma componente a mais relacionada ao C no grafeno (ligações C-C), como visto pela figura 4.3B. As relações de intensidade e energia de ligação são consistentes com resultados reportados previamente para 1 monocamada de BL e 1 monocamada de grafeno [93], sendo esses valores condizentes com os resultados de XPD mostrados a seguir. Os experimentos de XPD no modo de varredura angular foram realizados utilizando fótons com energia de 450 eV, sendo os estados de caroço 1s do C e 2p do Si monitorados. Como já citado, a energia de 450 eV para os fótons foi escolhida pois resulta em uma energia cinética para os fotoelétrons provenientes do nível 1s do C de aproximadamente 165 eV, que é um valor baixo e, portanto, efeitos de espalhamento múltiplo e *backscattering* são consideráveis. Logo, cada componente no espectro do C 1s é fortemente sensível às mudanças estruturais nos diferentes ambientes químicos, sendo esta informação refletida nos diferentes padrões de XPD. Por outro lado, para os fotoelétrons do Si 2p, a energia cinética é de 348.5 eV, em que o efeito de espalhamento direto passa a ser dominante e, com isso, esse sinal é importante para sondar a estrutura de empacotamento das camadas de grafite, assim como o número de camadas.

Os padrões de difração de XPD foram comparados a simulações utilizando o pacote MSCD desenvolvido por Chen and Van Hove [128], incluindo um processo de otimização

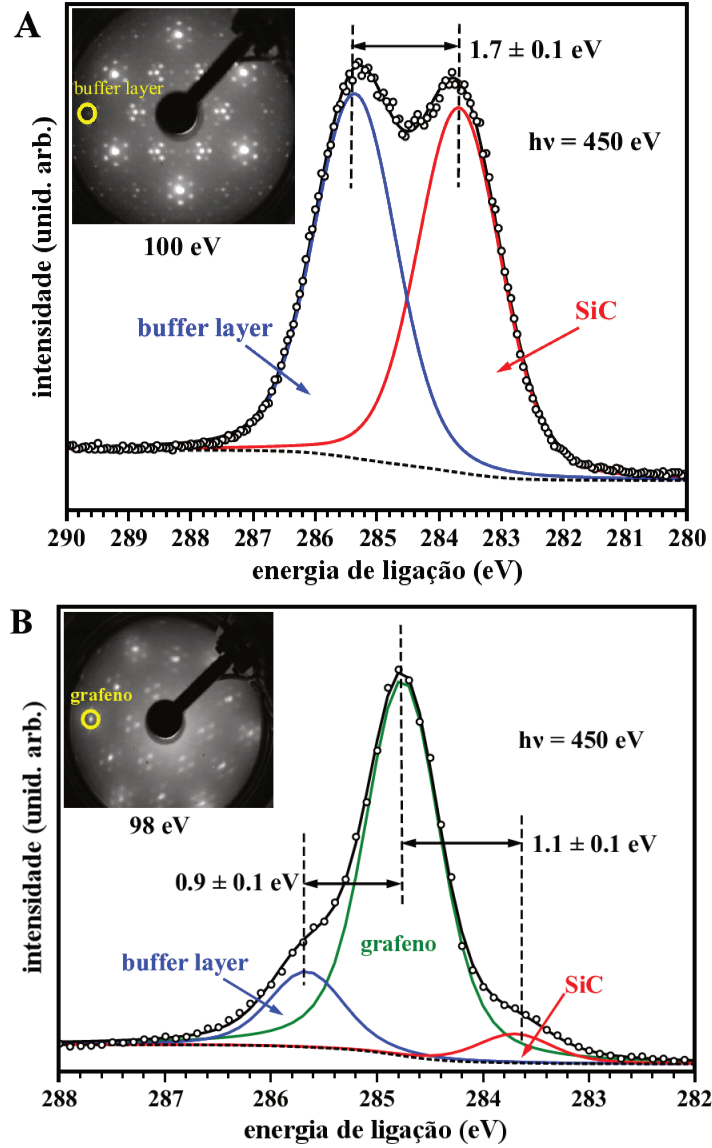


Figura 4.3: Espectros de XPS obtidos para o nível de caroço 1s do C, excitados com fótons de 450 eV e emissão normal. A) Amostra com apenas a *buffer layer* e o substrato. B) Amostra com a *buffer layer* e o grafeno. Em cada caso, os dados experimentais são representados como círculos abertos e as linhas sólidas são os ajustes: envelope (preto), componente do SiC (vermelho), componente da BL (azul) e componente do grafeno (verde). Os padrões LEED são mostrados nos detalhes.

da estrutura baseado em algoritmo genético [32]. O MSCD realiza cálculos de espalhamento múltiplo baseado no formalismo de Rehr-Albers para representar o propagador de partícula livre [128]. A estrutura é determinada em um procedimento de ajuste (tentativa e erro) que busca o conjunto de parâmetros que otimizam a concordância entre as curvas de difração experimentais e simuladas, através da minimização do fator de confiabilidade R_a (ou fator-R) [129]. Os detalhes das simulações e da comparação teoria-experimento estão apresentados em maiores detalhes no capítulo 2.

A figura 4.4 mostra os padrões de difração experimentais (coluna da esquerda em azul) e os padrões simulados (coluna da direita em vermelho), para os melhores modelos e após a relaxação das estruturas. Os padrões mostrados nas figuras 4.4A-4.4C foram obtidos para o experimento da BL (ver figura 4.3A) e são para o C 1s da BL, C 1s do SiC e Si 2p do SiC, respectivamente. Os padrões mostrados na figura 4.4D são para o caso do C 1s do grafeno (ver figura 4.3B). A excelente concordância entre os padrões simulados e experimentais é refletida nos valores baixos para o fator-R: $R_a = 0.178$ para o C 1s da BL, $R_a = 0.136$ para o C 1s do SiC, $R_a = 0.157$ para o Si 2p e especialmente o valor de $R_a = 0.064$ para o C 1s do grafeno.

Para a BL (sem grafeno), o primeiro modelo incluía uma camada estritamente plana de átomos de carbono ligados em uma estrutura do tipo *honeycomb* sobre a superfície do SiC(0001). Os primeiros resultados das simulações apenas resolviam parte das estruturas observadas nos padrões de difração. De acordo com estudos prévios reportados [117], o tratamento térmico do SiC em fluxo de H_2 leva a superfície a ter, predominantemente, degraus contendo três e seis bicamadas de Si-C. Desde que a densidade de átomos de Si no SiC é três vezes menor que a densidade de átomos de C na BL, é esperado a sublimação de três camadas de Si para formar uma camada de grafeno (ou BL). Portanto, a grosso modo, os degraus com três bicamadas de SiC são mantidos após a grafitização e a BL crescida em diferentes terraços deve estar rodada azimutalmente de 60° uma em relação à outra. Para incluir o que foi denominado de um segundo domínio, após a realização de um determinado cálculo é gerado um segundo conjunto de dados exatamente idêntico ao anterior mas rodado azimutalmente de 60° e o padrão de difração final é obtido da média aritmética de ambos os conjuntos de dados. A inclusão de um segundo domínio diminuiu o fator-R de 60%, em comparação ao modelo de único domínio, para o sinal do C 1s da BL. A figura 4.5 mostra os padrões de difração simulados para o sinal do C 1s da BL e do Si 2p, com e sem a inclusão do segundo domínio. É possível observar que a inclusão do segundo domínio é fundamental para descrever o sinal da superfície (BL), mas também é importante na descrição dos sinais emitidos mais profundamente, como é o caso do Si 2p.

Os melhores parâmetros de rede no plano que ajustaram os dados experimentais foram $3.081 \text{ \AA}$ para o SiC e $2.463 \text{ \AA}$ para a BL e o grafeno. Para formar a estrutura *honeycomb* são necessárias duas sub-redes hexagonais como indicado na figura 4.6. No processo de otimização da estrutura foi permitido que essas duas sub-redes, A (verde) e B (vermelho), se movessem na direção $[0001]$. Para o sistema em que se tem apenas a BL, este processo de relaxação produziu uma diminuição no fator-R de $\sim 40\%$ em comparação ao modelo coplanar das duas sub-redes hexagonais. Para o caso com a cobertura de grafeno, este deslocamento entre as duas sub-redes (ou *buckling*) na BL

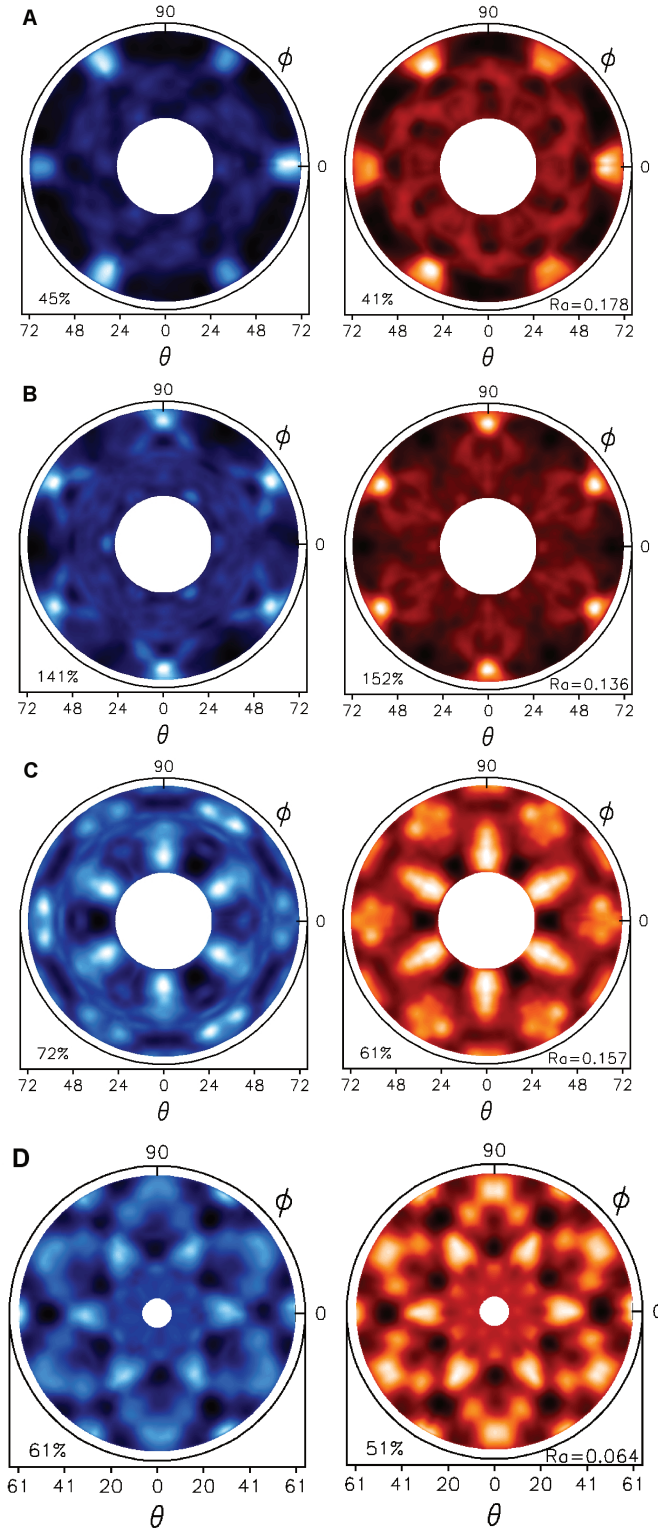


Figura 4.4: Padrões de difração experimentais (esquerda, azul) e teóricos (direita, vermelho). A) C 1s - BL, B) C 1s - SiC, C) Si 2p - SiC e D) C 1s - grafeno.

foi 4 vezes menor em comparação ao caso descoberto. Não foi encontrada nenhuma evidência de *buckling* para a camada de grafeno.

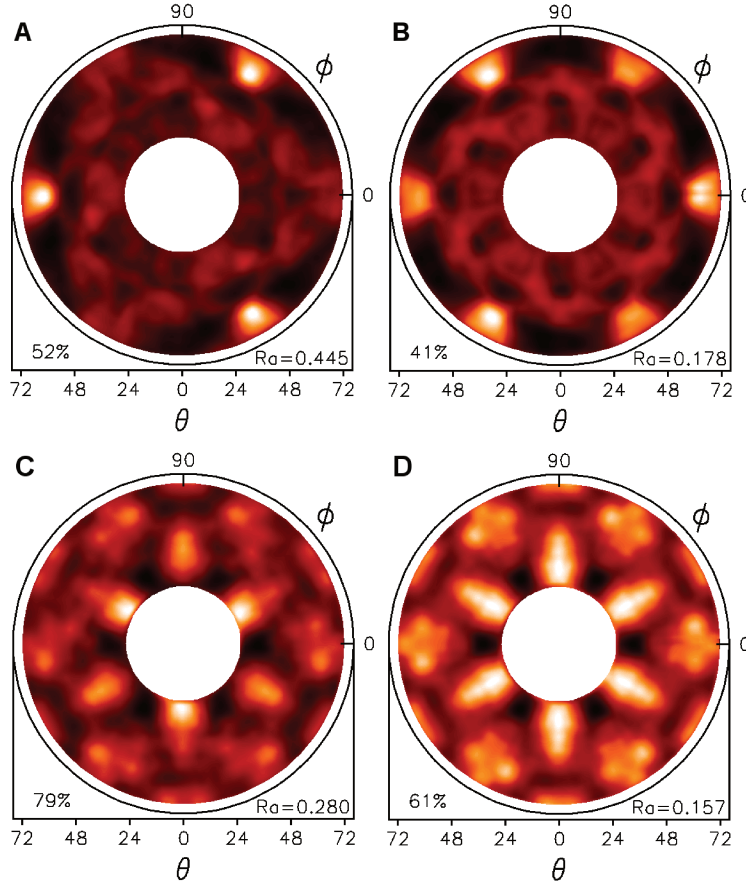


Figura 4.5: Padrões de difração simulados para o melhor modelo: C 1s da BL sem A) e com B) segundo domínio e para o Si 2p sem C) e com D) segundo domínio.

Para o caso da BL descoberta, o valor obtido para o *buckling* entre as duas sub-redes foi de 0.36 ± 0.12 Å. Não existem resultados experimentais reportando tal tipo de deslocamento. Entretanto, um modelo estrutural mais complexo, incluindo uma variação na posição vertical dos átomos somado à corrugação de longo alcance é sugerido em resultados teóricos [97, 130, 131]. Para a superestrutura de longo alcance pode-se afirmar que a técnica de XPD só é sensível a estruturas de curto alcance e não poderia distinguir tal superestrutura de longo alcance. Entretanto, é razoável afirmar que os carbonos emissores, situados em diferentes posições e com diferentes alturas relativas aos átomos de Si na camada abaixo da BL, podem introduzir características distintas no padrão de XPD. Na tentativa de incluir tal corrugação de longo alcance nas simulações de XPD, os modelos planos anteriores foram alterados introduzindo uma simples corrugação, em que as posições dos átomos de carbono na camada *honeycomb* são dadas por uma distribuição Gaussiana da forma $z = A * \exp[-(x^2 + y^2)/B^2]$ (ver figura 4.6), permitindo que se pudesse variar os parâmetros A (altura) e B (largura) da distribuição, sendo este modelo chamado de *ripple*.

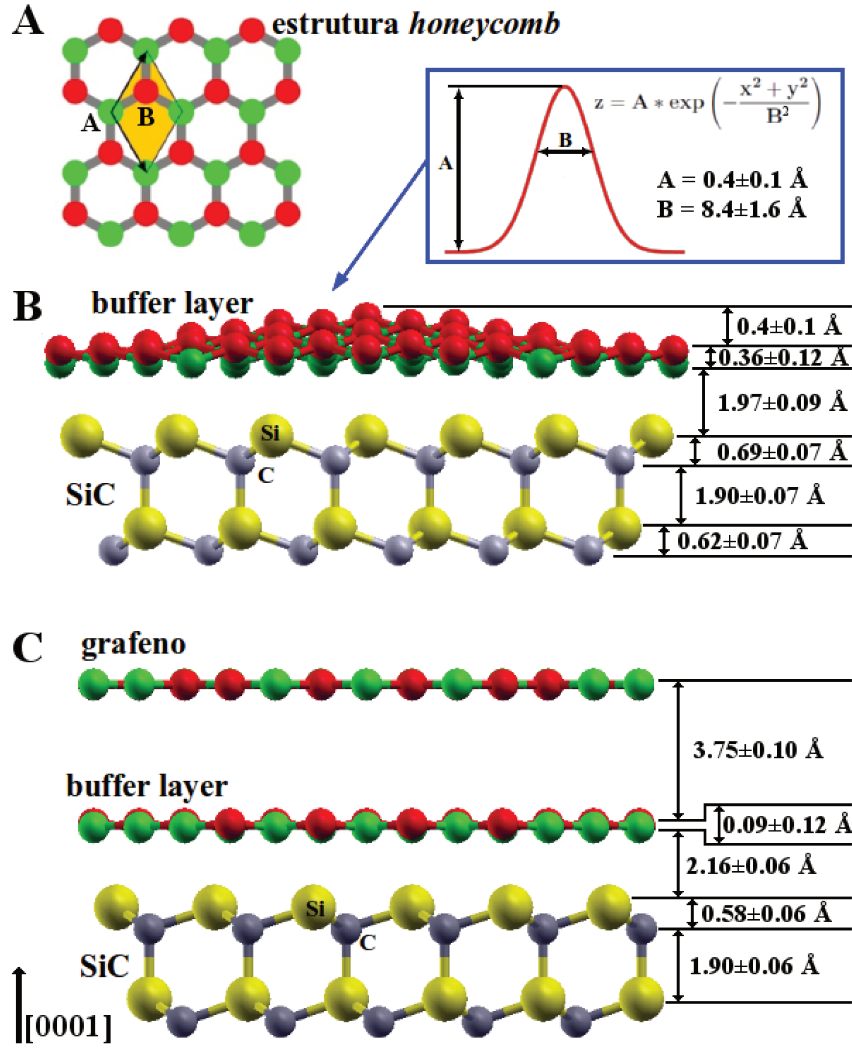


Figura 4.6: A) A estrutura *honeycomb* é formada por duas sub-redes hexagonais indicadas como A (verde) e B (vermelha). No processo de relaxação, permite-se que essas duas sub-redes se movam na direção [0001], formando o *buckling* de curto alcance. O *ripple* de longo alcance é determinado pelos parâmetros de uma distribuição gaussiana. As distâncias entre as camadas atômicas quando a superfície contém apenas a BL são apresentadas em B) e quando contém a BL e o grafeno em C).

Modelo	único domínio	duplo domínio
plano	0.434	0.428
<i>ripple</i>	0.427	0.383
<i>buckling</i>	0.402	0.201
<i>buckling+ripple</i>	0.445	0.178

Tabela 4.1: Valores para o fator-R obtidos para os diferentes modelos, para os casos de único domínio e também incluindo o segundo domínio rodado azimutalmente de 60°.

Os melhores resultados obtidos estão resumidos na tabela 4.1 e na figura 4.6, inclusive com os melhores valores para A e B da distribuição gaussiana. Foi observado que a inclusão apenas da corrugação de longo alcance (*ripple*) não melhorou o valor de R_a significativamente, como esperado pelo caráter local do XPD. Porém, incluindo o modelo de *ripple* somado ao modelo de *buckling* melhorou-se o valor de R_a consideravelmente. Em primeira aproximação, tal modelo simples descreveu melhor alguns ângulos polares menores (normais à superfície) que são mais sensíveis à interface através do *backscattering* e, principalmente, melhorou os ângulos polares maiores (rasantes à superfície), demonstrando a existência de uma piramidização através de uma re-hibridização sp^2 para sp^3 das ligações C-C, em concordância com o modelo teórico mais sofisticado proposto por Sclauzero *et al.* [130]. Outro tipo de arranjo atômico, como defeitos do tipo hexágono-pentágono-hexágono [132] não puderam ser identificados com este estudo. Os padrões de difração para o modelo totalmente plano, com *buckling*, com *ripple* e com a soma *buckling+ripple* estão mostrados na figura 4.7.

Os resultados para a segunda bicamada do SiC, usando os sinais do C 1s e do Si 2p do SiC, mostraram que as distâncias interplanares são as mesmas esperadas para o volume, $1.90 \pm 0.07 \text{ \AA}$ e $0.62 \pm 0.07 \text{ \AA}$ (ver figura 4.6). No entanto, para o experimento com apenas BL, foi observada uma expansão de aproximadamente 10% para a primeira camada do SiC ($0.69 \pm 0.07 \text{ \AA}$) e uma distância de $1.97 \pm 0.09 \text{ \AA}$ para a distância entre a BL e o SiC. Tal distância está em perfeito acordo com resultados prévios obtidos por cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) e é atribuído a forte ligação covalente entre os átomos de carbono na *buffer layer* com os átomos de Si na superfície do SiC(0001) [133]. Para o experimento em que a BL está coberta pela monocamada de grafeno, os resultados mostraram que o grafeno é estritamente plano, sem *buckling* ou *ripple* e distante $3.75 \pm 0.10 \text{ \AA}$ da interface. Não foram encontradas evidências da existência de *buckling* no grafeno, enquanto que o *buckling* foi reduzido na BL coberta em relação à descoberta para $0.09 \pm 0.12 \text{ \AA}$, valor 4 vezes menor que o *buckling* da BL descoberta.

4.5 Conclusões

Em resumo, a abordagem com XPD quimicamente resolvido mostrou que enquanto o grafeno tem uma estrutura atômica estritamente plana, a BL apresenta uma estrutura bem mais complexa, contendo uma corrugação de longo alcance (*ripple*) e um deslocamento local (*buckling*) que separa as duas sub-redes hexagonais que formam a estrutura *honeycomb*. O *buckling* da BL é maior quando a camada está descoberta do que quando coberta pelo grafeno. O modelo de *buckling+ripple* concorda bem com a

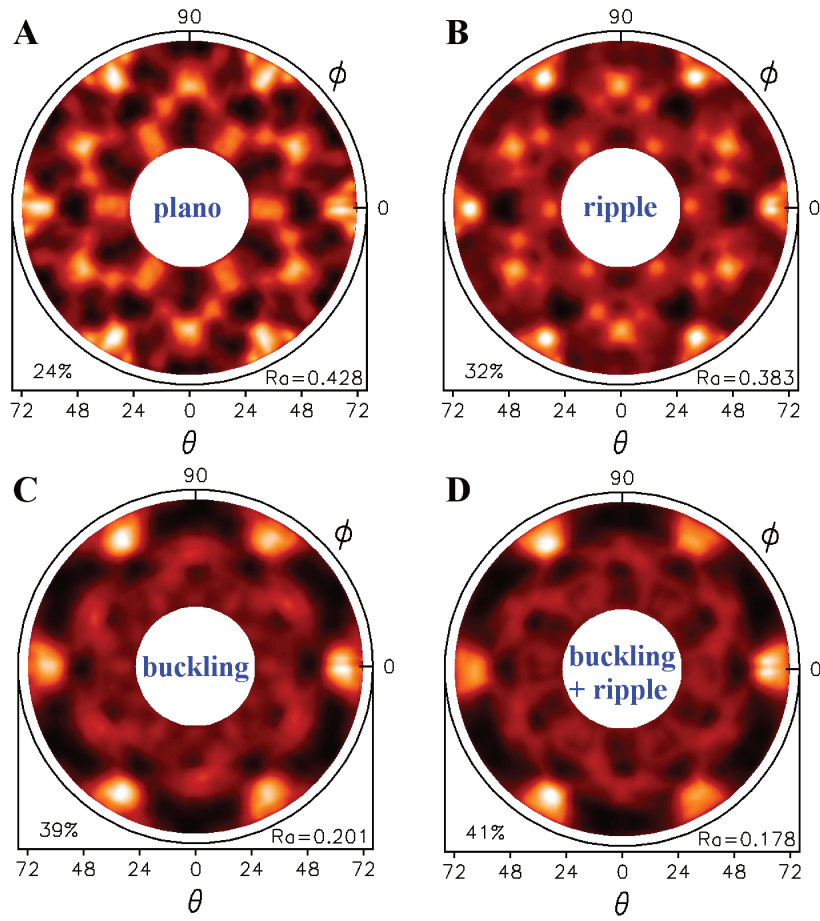


Figura 4.7: Modelos para a BL descoberta, já incluindo o segundo domínio de 60° . A) Modelo plano: os átomos pertencentes as duas sub-redes hexagonais são coplanares. B) Modelo *ripple*: corrugação de longo alcance definida pela expressão gaussiana da figura 4.6. C) Modelo *buckling*: deslocamento na direção $[0001]$ entre as duas sub-redes hexagonais. D) Modelo *buckling+ripple*: soma dos dois modelos, como ilustrado na estrutura atômica apresentada na figura 4.6.

idéia de piramidização desta camada, ou seja, uma re-hibridização sp^2 para sp^3 que tem efeitos na estabilidade da BL [130] e pode explicar as diferenças nas características eletrônicas entre o grafeno e a BL. Também foi mostrado que a distância da BL para o SiC depende se a BL está coberta ou não pelo grafeno, mas em ambos os casos foi obtida uma distância próxima de $2 \text{ \AA}$, suportando a hipótese de uma forte interação entre a BL e o SiC na face rica em Si. A primeira camada de grafeno, por sua vez, tem uma distância para a interface muito maior ($3.75 \text{ \AA}$), o que indica uma fraca interação desta camada com o substrato.

Difração de fotoelétrons: resolvendo as componentes S1 e S2 da BL

5.1 Resumo

Como antecipado no capítulo 4, neste capítulo o foco principal é o estudo da estrutura atômica da *buffer layer* descoberta, ou seja, sem cobertura de grafeno, porém quimicamente resolvida. Os resultados para a difração de fotoelétrons usando as duas componentes de superfície no espectro de fotoemissão do C 1s, rotuladas como S1 e S2 e pertencentes à *buffer layer*, e cálculos de espalhamento múltiplo, mostraram que além de um *ripple* de longo alcance responsável pela reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, existe um *buckling* local na direção [0001] entre as duas sub-redes hexagonais que formam a estrutura *honeycomb*, concordando com os resultados já apresentados no capítulo anterior. Porém, foi observado com esses novos dados que o *buckling* é maior na região da BL mais próxima ao substrato (componente S2) e praticamente nulo na região mais afastada do substrato (componente S1). Este deslocamento suporta a existência de uma re-hibridização sp^2 para sp^3 nas regiões onde a BL se liga mais fortemente ao substrato e explicaria a diferença na estrutura eletrônica entre essas duas regiões. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na referência [134].

5.2 Procedimento experimental

Os experimentos de XPD foram realizados na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) da linha de luz PGM U-55 do Síncrotron DELTA em Dortmund, Alemanha. A pressão base durante os experimentos foi de 1×10^{-10} mbar e foi utilizado 400 eV para a energia dos fótons. A amostra de SiC(0001) foi cortada de um *wafer* de SiC e previamente tratada em atmosfera de hidrogênio, de maneira similar ao tratamento apresentado no capítulo anterior. Em UHV, a amostra foi aquecida a 1100 °C durante 10 s e 1150 °C durante

20 s, produzindo o padrão LEED característico da reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ [135]. É importante observar que em 1150 °C não deve ocorrer a formação de grafeno na superfície, fato importante neste trabalho, já que o objetivo é a obtenção da BL descoberta. Os padrões de difração de fotoelétrons foram obtidos para os ângulos polares $12^\circ \leq \Theta \leq 75^\circ$ e sobre todo os ângulos azimutais Φ , com passo de 3° para ambos os ângulos. A figura 5.1 mostra um dos 2640 espectros obtidos para construção dos padrões de difração. Cada espectro foi processado para remover os elétrons espalhados inelasticamente [136] e o sinal foi decomposto em três componentes (do tipo Voigt) associadas a cada espécie química da amostra. Neste processo, a posição em energia e todas as larguras de linhas foram mantidas fixas, permitindo apenas a variação da intensidade de cada componente.

5.3 Resultados e discussão

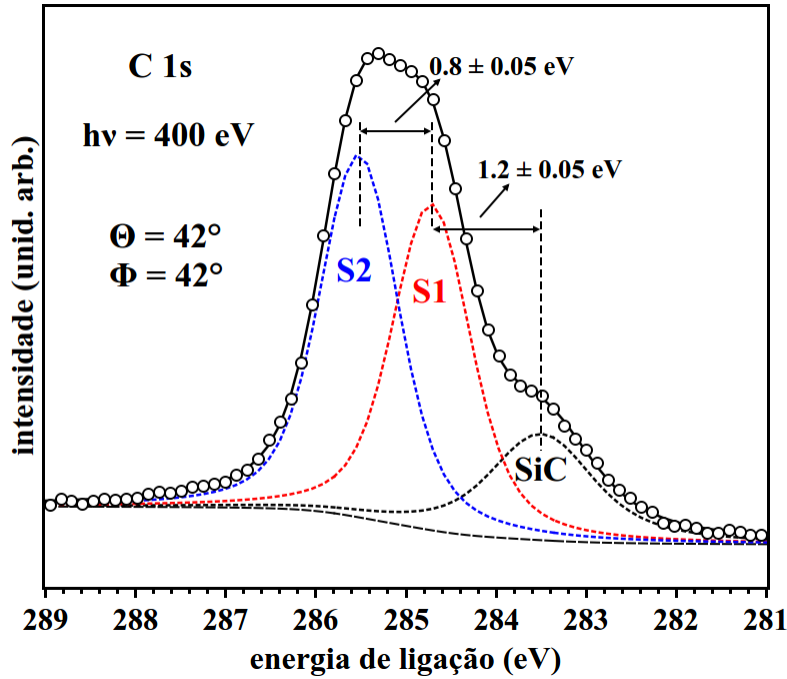


Figura 5.1: Espectro de XPS para o C 1s excitado com fótons de 400 eV para o ângulo polar e azimutal: $\Theta = 42^\circ$ e $\Phi = 42^\circ$, respectivamente. A linha contínua preta representa o envelope do ajuste consistindo das componentes de superfície S1 e S2 e também do SiC. Para construir o padrão de difração de fotoelétrons, 2640 espectros foram coletados e ajustados.

A diferença em posição de energia entre as componentes S2 e S1 de 0.80 ± 0.05 eV concorda bem com outros resultados [93, 137]. Em geral, o pico referente ao grafeno aparece com maior energia de ligação, em torno de 1 a 1.1 eV em relação ao pico do SiC

[93, 138], como apresentado para os resultados do capítulo anterior. A figura 5.1 mostra a componente S1 com 1.20 ± 0.05 eV de energia de ligação maior que a componente referente ao SiC, concordando bem com outros resultados [137] e indicando, *a priori*, que não há presença de uma quantidade substancial de grafeno na amostra.

As figuras 5.2A e 5.2C apresentam os padrões experimentais de difração de fotoelétrons obtidos. Neste capítulo foram utilizadas apenas as componentes S1 e S2 pois, para a componente do SiC, os fotoelétrons percorrem diferentes regiões, com e sem BL, no caminho desde o átomo emissor até o detetor e isso dificulta o uso desse sinal, já que o padrão de difração se torna a soma dessas contribuições.

Os padrões de difração da figura 5.2B e 5.2D foram obtidos a partir de cálculos de espalhamento múltiplo utilizando o código MSCD [128], para um *cluster* de átomos contendo 453 átomos. As estruturas foram relaxadas usando um processo de otimização baseado em algoritmo genético [32], como de costume.

A figura 5.3A mostra um esquema ilustrativo do modelo da BL utilizado. Com a possibilidade de separar as componentes S1 e S2, cada região foi simulada como uma camada plana de átomos de C com estrutura *honeycomb* sobre a camada de Si da estrutura do SiC. É importante notar que nos resultados do capítulo anterior, devido à impossibilidade de separação das componentes, a BL foi simulada como uma corrugação com perfil gaussiano para levar em conta as diferenças em altura das duas regiões. Nos resultados apresentados neste capítulo não será aplicado o modelo de *ripple*, justamente pelo fato da possibilidade de separação de cada região. Neste caso, é assumido que cada fotoelétron ejetado de diferentes regiões só é capaz de sondar a estrutura atômica de sua própria região (local). Esta suposição é razoável desde que o livre caminho médio inelástico para fotoelétrons com 115 eV de energia cinética é aproximadamente 4 Å no grafite [139] e a distância entre o centro das regiões S1 e S2 da ordem de 9 Å [126]. O detalhe da figura 5.3A mostra uma “visão por cima” da estrutura *honeycomb*, que consiste em duas sub-redes hexagonais identificadas como A e B. No processo de otimização da estrutura, foi permitido que as duas sub-redes se movessem na direção [0001], o que resulta em um *buckling* da camada. A distância vertical do *buckling* é definida como $d1$ na figura 5.3. Os parâmetros de rede foram fixados em 2.463 Å para a BL e 3.081 Å para o SiC.

A figura 5.3B mostra a variação do fator-R em função de $d1$, para ambas as componentes. Para S1, o menor valor do fator-R corresponde a $d1 = 0.01 \pm 0.02$ Å que, considerando a incerteza, pode ser concluído como nulo. Para S2, o menor valor do fator-R corresponde a $d1 = 0.22 \pm 0.05$ Å. A figura 5.3C mostra a variação do fator-R em função de $d2$, que é a distância entre a buffer layer e o SiC (em referência à rede hexagonal mais próxima do substrato). Para S1, o menor valor do fator-R corresponde

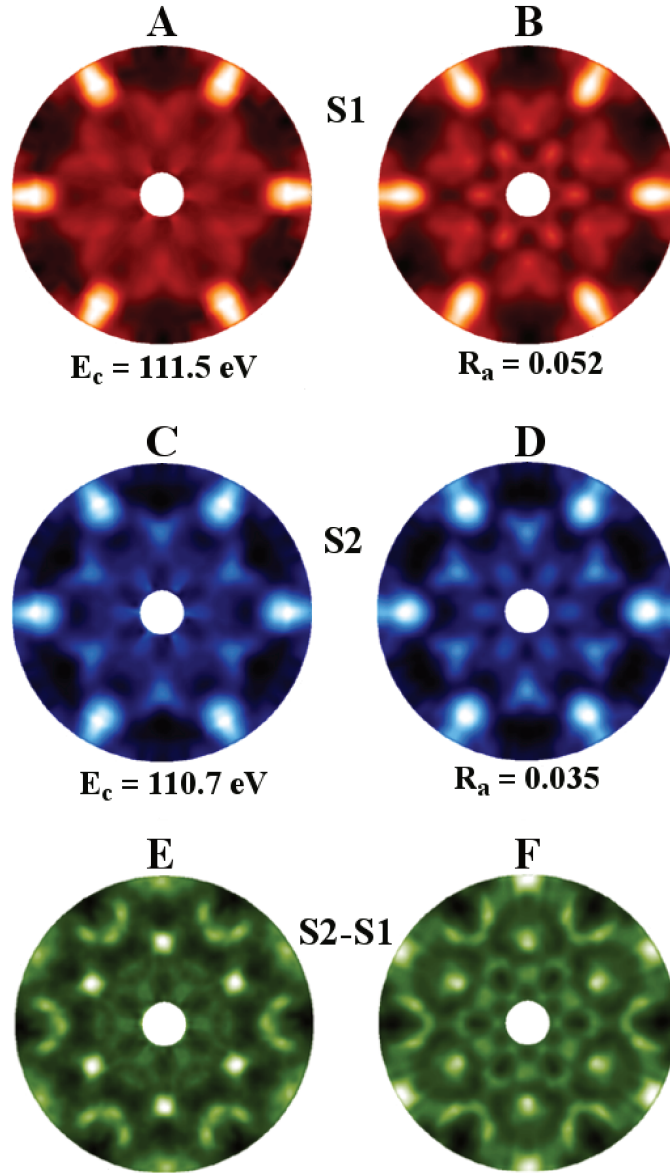


Figura 5.2: Padrões de difração de fotoelétrons: A) - B) experimental e simulado, respectivamente, componente S1; C) - D) experimental e simulado, respectivamente, componente S2; E) Diferença entre os padrões experimentais S2-S1; F) Diferença entre os padrões simulados S2-S1.

a $d2 = 2.30 \pm 0.05 \text{ \AA}$ e para S2 corresponde a $d2 = 1.70 \pm 0.06 \text{ \AA}$. A diferença entre alturas da rede hexagonal mais distante do substrato na região S2 ($1.70 \text{ \AA} + 0.22 \text{ \AA} = 1.92 \text{ \AA}$) está abaixo $0.38 \text{ \AA}$ da região S1. Este valor concorda muito bem com o resultado reportado no capítulo anterior [112] de $0.4 \text{ \AA}$, que correspondia à altura do perfil gaussiano incluído naquele modelo de BL. Dentro da BL, a maior distância vertical entre átomos é de $0.6 \text{ \AA}$, que concorda bem com resultados obtidos por teoria do funcional da densidade (DFT) [131]. Isso significa que a região S1 é mais afastada do substrato,

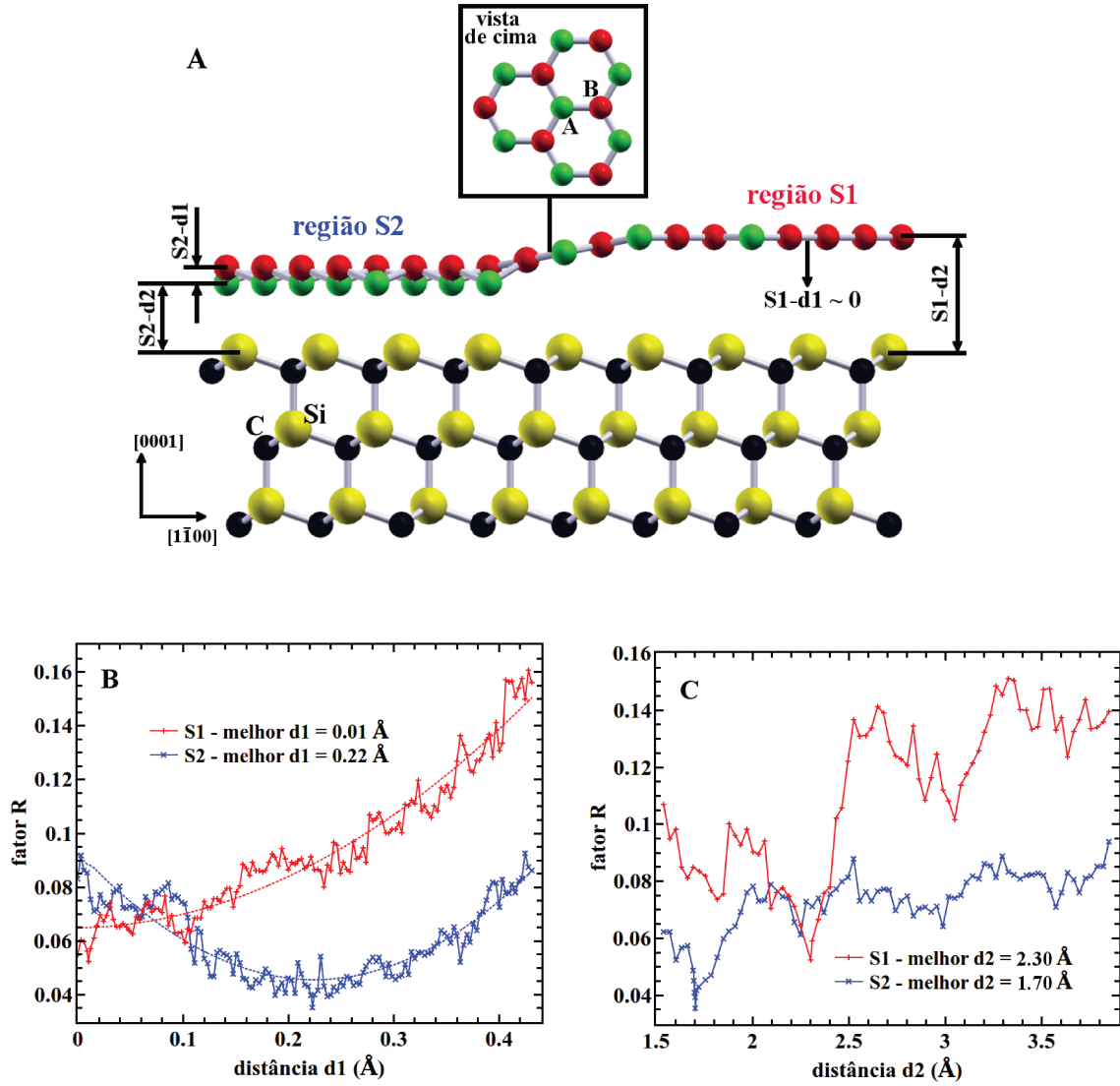


Figura 5.3: A) Esquema ilustrando o modelo da BL (visão lateral e de cima). A distância $d1$ é a distância vertical entre as duas sub-redes hexagonais A e B que formam a estrutura *honeycomb* e $d2$ a distância entre a BL e a camada de Si no SiC, em referência a sub-rede mais próxima do substrato. B) Fator-R em função da distância $d1$ para S1 e S2, onde as linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos. C) Fator-R em função da distância $d2$ para S1 e S2.

ou seja, menos ligada do que a região S2 e que não apresenta *buckling*. De fato, em termos da energia de ligação para fotoemissão, S1 se assemelha mais (estruturalmente e eletronicamente) ao grafeno do que a região S2, embora fique claro que não se trata de grafeno.

Para garantir que a componente definida como S1 é relacionada à BL e que não há influência de uma possível região com grafeno, foram realizadas simulações incluindo uma cobertura de grafeno. Nestas simulações, os parâmetros estruturais da BL são os mesmos já apresentados, mas os fotoelétrons precisam ultrapassar por uma possível

cobertura de grafeno distante $3.75 \text{ \AA}$ da BL. Como mostra a figura 5.4, a cobertura de grafeno inclui estruturas nos padrões de difração que não são observadas experimentalmente e pelos valores obtidos para o R_a conclui-se que não há grafeno na superfície, pelo menos em quantidade suficiente para influenciar os padrões de difração. Além disso, a figura 5.5 apresenta o espectro de XPS obtido para o ângulo polar $\Theta = 72^\circ$, em que se pode observar uma mudança nas intensidades das componentes S1 e S2, em comparação à figura 5.1, devido aos efeitos de espalhamento. Porém, observa-se que as componentes S1 e S2 ajustam os dados de maneira satisfatória, sem o aparecimento de um “ombro” extra que poderia se esperar caso houvesse uma quantidade substancial de grafeno, já que as medidas realizadas em ângulos maiores tendem a aumentar a sensibilidade às componentes relacionadas à superfície. Outro ponto importante é a energia de excitação, já que os resultados deste capítulo foram obtidos com fótons de 400 eV , ou seja, 50 eV a menos do que nos resultados do capítulo anterior, o que tenderia a diminuir a componente referente ao SiC caso houvesse uma cobertura de duas monocamadas de carbono na superfície. Todos esses argumentos mostram que a superfície é majoritariamente composta por regiões de BL descobertas.

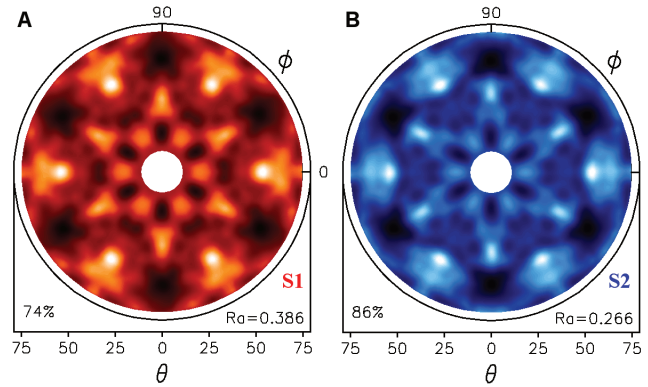


Figura 5.4: Simulações para o sinal da BL, mas em um modelo que inclui uma cobertura de 1 monocamada de grafeno. O grafeno foi tomado como totalmente plano e distante $3.7 \text{ \AA}$ da BL. Simulações para a componente S1 em A) e para a componente S2 em B).

A qualidade dos resultados apresentados pode ser confirmada pela semelhança entre os padrões experimentais e teóricos da figura 5.2 e os baixos valores do fator de confiabilidade, $R_a = 0.052$ e $R_a = 0.035$ para as componentes S1 e S2, respectivamente. No capítulo anterior, o valor de R_a para o experimento que contém uma camada de grafeno foi 0.064 , que é um valor de confiabilidade comparável aos resultados apresentados neste capítulo. Já o melhor valor para o experimento da BL descoberta no capítulo anterior resultou em um valor de R_a de 0.178 , que ainda é um valor confiável, mas que mostrava que mais informações deviam ser incluídas para uma melhor descrição do experimento. Basicamente, os resultados mostraram que o *buckling* é fundamental para

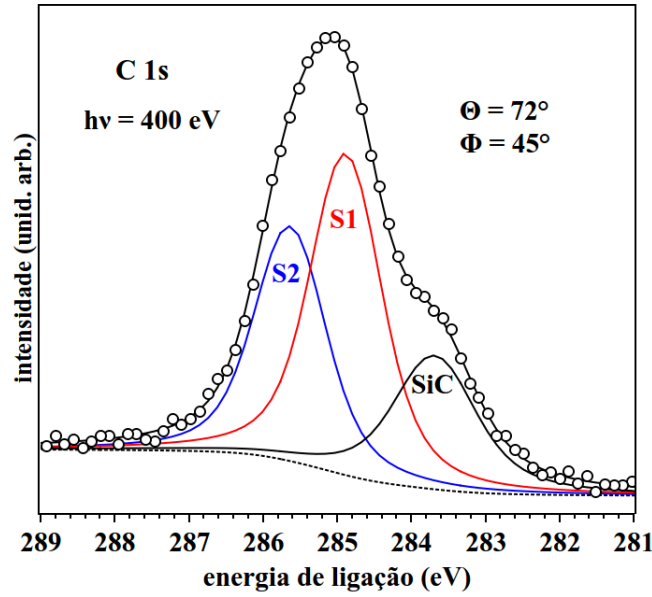


Figura 5.5: Espectro de XPS para o C 1s excitado com fótons de 400 eV para o ângulo polar e azimutal: $\Theta = 72^\circ$ e $\Phi = 45^\circ$, respectivamente. A linha contínua preta representa o envelope do ajuste consistindo das componentes de superfície S1 e S2 e também do SiC. A maior sensibilidade às componentes de superfície em ângulos polares maiores não indicou presença de grafeno na amostra.

descrever a estrutura, mas que ele não se estende por toda a camada. Como os padrões de difração para S1 e S2 são visualmente muito parecidos, é apresentado a diferença entre os padrões na figura 5.2E e 5.2F. O padrão da figura 5.2E é a diferença entre os padrões experimentais da figura 5.2C e 5.2A e, similarmente, o padrão da figura 5.2F é a diferença entre os padrões simulados da figura 5.2D e 5.2B. Comparando os dois padrões é possível observar que as simulações foram capazes de levar em conta as pequenas diferenças contidas nos padrões referentes a cada região, mostrando mais uma vez a qualidade dos resultados.

O *buckling* da BL é previsto teoricamente [97, 130, 131], apesar de que em uma maneira diferente da proposta neste trabalho. Em geral, devido às diferentes distâncias entre os átomos de C na BL e os átomos de Si no SiC, a estrutura relaxada tem uma distribuição de alturas para os átomos de C a nível local, ou seja, à parte da longa corrugação com periodicidade $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. Para o modelo apresentado aqui, como o *buckling* é o deslocamento vertical das duas sub-redes que formam a estrutura, existe uma periodicidade local. Para a região S2, a rede hexagonal distante 1.92 Å do SiC é a que tem um átomo de C posicionado exatamente acima de um átomo de Si. Supondo que os átomos de C que pertencem à região S2 estão dentro de um círculo de raio 5 Å ao redor deste átomo de C, estimativa a partir do usualmente observado em imagens de STM [126], a média de distâncias entre os átomos de Si e o mais próximo

átomo de C na BL é de 1.95 Å (para 13 átomos de Si, desvio padrão de 0.15 Å). Esta distância é muito próxima de 1.90 Å que é a distância C-Si na estrutura do SiC. Isso reflete o caráter sp^3 das ligações realizadas pelos átomos de C na região S2, já observado experimentalmente por espectroscopia Raman [140]. É importante salientar que a inclusão do *buckling* no modelo é fundamental, visto da figura 5.3B que ocorre uma melhora de aproximadamente 60% no fator-R para a componente S2 comparado ao caso totalmente plano.

Na literatura existem poucos trabalhos que retratam estruturalmente as características da BL via a decomposição em fotoemissão das componentes S1 e S2. Emery *et al.* [141] utilizaram uma combinação dos experimentos de *x-ray standing wave-excited photoelectron spectroscopy* (XSW) e *x-ray reflectivity* (XRR) para determinar a distância entre as regiões S1 e S2 até o substrato de SiC. Eles obtiveram 2.3 ± 0.2 Å para a distância $S1 - d2$, em perfeita concordância com o resultado de 2.30 ± 0.05 Å reportado aqui. Para a distância $S2 - d2$ eles obtiveram o valor de 2.0 ± 0.1 Å, resultado que concorda bem com o valor de 1.92 ± 0.08 Å para a máxima altura dentro da região S2. Importante salientar que estes resultados reportados por Emery *et al.* incluíam uma cobertura de 0.5 monocamada de grafeno. De fato, o valor médio encontrado por eles para a distância da BL até o substrato de 2.15 Å concorda muito bem com o valor de 2.16 Å descrito no capítulo anterior para a distância BL até o SiC quando coberta por 1 monocamada de grafeno, como mostra a figura 4.6. Neste trabalho de XSW+XRR, os autores não incluem diretamente um *buckling* das duas sub-redes, mas determinam um parâmetro σ que é relacionado com a distribuição global de alturas para cada componente. Eles reportam os valores de $\sigma = 0.6$ Å para a componente S1 e $\sigma = 0.18$ Å para a componente S2, novamente para uma cobertura de 0.5 monocamada de grafeno. Estes valores, porém, estão opostos aos valores propostos aqui, que indicam um *buckling* para a região S2 e átomos coplanares para a região S1, como intuitivamente se espera para os átomos da BL que estão mais próximos do SiC e, portanto, realizando ligações covalentes.

5.4 Conclusões

Em resumo, foram apresentados resultados para difração de fotoelétrons resolvida quimicamente para as componentes S1 e S2 da *buffer layer* obtida por aquecimento na superfície do SiC(0001). Os resultados mostraram que a região S1 tem a estrutura *honeycomb* do grafeno, basicamente plana e distante 2.3 Å da camada de Si no SiC, com um caráter aparentemente sp^2 . A região S2 também é formada por uma estrutura *honeycomb*, porém com um forte *buckling* de 0.22 Å entre as sub-redes hexagonais

que compõem a estrutura, suportando a idéia de uma piramidização desta estrutura, ou seja, uma re-hibridização de sp^2 para sp^3 [130], concordando com os resultados do capítulo anterior. Com os novos resultados separando as duas contribuições para o sinal da BL foi possível, além de confirmar os resultados já obtidos, esclarecer mais detalhes a respeito da estrutura atômica desta importante camada de interface entre o grafeno e o semicondutor SiC.

Intercalação de cobalto em grafeno/SiC e proteção contra oxidação

6.1 Resumo

Este capítulo reporta o comportamento, após exposição a oxigênio e aquecimento em UHV, de nanopartículas (NPs) de Co sobre grafeno/SiC(0001). Os resultados de XPS mostraram que, após o crescimento, o metal está na superfície do SiC e sofre oxidação formando uma fase única de CoO quando exposto a oxigênio, mesmo em baixas doses de O₂. Após aquecimento em UHV, há uma desoxidação do Co e intercalação entre o grafeno e a *buffer layer*, como indicado por STM e XPS. O cobalto forma uma quase regular rede de *clusters* 2D entre o grafeno e a BL. Além disso, o grafeno forma uma barreira de proteção contra oxidação, preservando o caráter metálico deste material, mesmo quando exposto a O₂. É apresentado aqui um método para produção de NPs de Co em grafeno/SiC que são quimicamente protegidas e podem ser usadas em dispositivos baseados em nanomagnetismo. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na referência [142].

6.2 Introdução

Apesar das fascinantes características, o grafeno tem um limitante para seu potencial de aplicação tecnológica: é um semicondutor de *gap* zero. Portanto, é necessário modificar sua estrutura eletrônica de acordo com a aplicação desejada e isso pode ser feito com a funcionalização do grafeno com partículas ou moléculas. Há diversos exemplos de dopagem do grafeno, a maioria deles por metais alcalinos. Para o sódio [143], os átomos alcalinos difundem para a região entre o grafeno e a BL logo após a deposição e, quando aquecidos, migram para interface BL-SiC, desacoplando a BL do SiC. No caso do lítio [144], o desacoplamento da BL começa em temperatura ambiente. Para rubídio e cério

[145], nenhum tipo de intercalação é observada, mesmo após aquecimento. Para os metais de transição, há exemplos de desacoplamento da BL por átomos de Au [146], Cu [147] e Mn [148], e também por moléculas, por exemplo, H₂ [123], F₂ [149] e O₂ [150].

Este capítulo apresenta um estudo sobre o comportamento de nanopartículas de Co crescidas sobre grafeno/SiC(0001) com subsequente formação de CoO por exposição a O₂. Após aquecimento em ultra-alto vácuo, há uma completa desoxidação¹ das nanopartículas, com o estado metálico sendo recuperado e intercalação do metal entre a camada de grafeno e a *buffer layer*. Os átomos intercalados de cobalto formam uma rede quase-periódica de *clusters* 2D. A partir das imagens de STM, existem evidências que tal periodicidade é induzida pela reconstrução da BL que age como um *nanotemplate* acomodando os *clusters*. Os aglomerados de Co não sofrem nova oxidação quando expostos a O₂, sendo protegidos pela cobertura de grafeno. Além disso, resultados de XMCD mostraram que os átomos de Co intercalados apresentam um comportamento ferromagnético. Assim, é demonstrado um método para preparar nanopartículas imobilizadas de Co (e provavelmente outros metais) usando o substrato de grafeno/SiC(0001) como *template* para produzir redes de nanopartículas magnéticas, como Co, protegidas pela camada de grafeno. Visto que é muito difícil preservar as características magnéticas de nanopartículas muito pequenas de Co e até mesmo filmes, tal intercalação poderia ser usada para definir uma interface fina entre *nanoclusters* ferromagnéticos de Co e uma camada antiferromagnética de CoO, com possíveis aplicações em dispositivos baseados em nanomagnetismo.

6.3 Procedimento experimental

O SiC usado neste estudo é do tipo 6H. Como nos resultados dos capítulos anteriores, a superfície foi previamente tratada em 1 atm de H₂ em temperatura de 1100 °C durante 10 minutos. Após este tratamento, o cristal foi aquecido em UHV por 1 hora em 600 °C e, finalmente, aquecido entre 1200-1300 °C durante 10 minutos para produzir o grafeno. A temperatura foi medida com um pirômetro ótico ajustado em 95% de emissividade e o Co foi evaporado diretamente na superfície em UHV, usando uma evaporadora do tipo *e-beam*. As pressões estiveram na ordem de 3×10^{-9} mbar durante a evaporação e a amostra foi mantida em temperatura ambiente. Calibrações prévias, usando uma microbalança de quartzo, garantem que a quantidade de material depositado está na faixa de sub-monocamada, o que é suportado pelos resultados de XPS e STM.

¹O termo “desoxidação” é utilizado aqui para descrever a situação onde o óxido de cobalto (CoO) retorna à situação de um estado metálico após aquecimento, ou seja, após o aquecimento não há a observação de ligação do cobalto com carbono, silício ou oxigênio.

6.4 Resultados e discussão

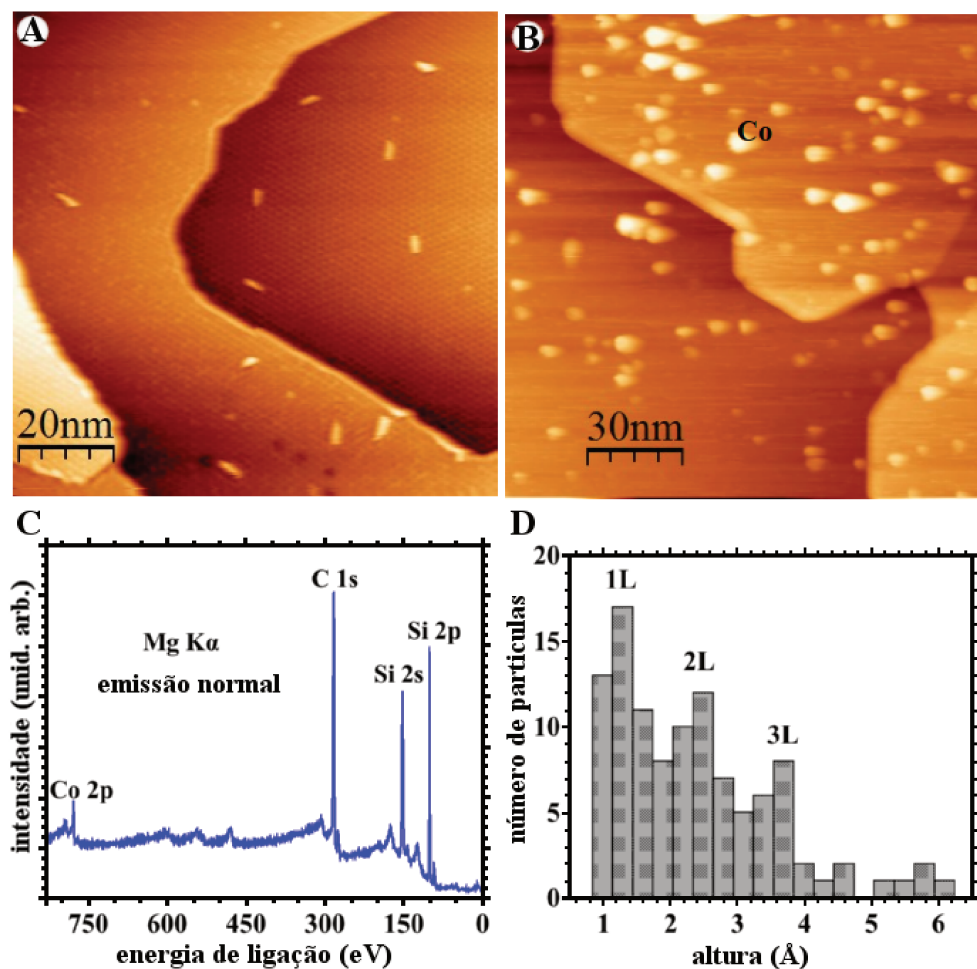


Figura 6.1: A) Imagem de STM (100×100) nm^2 obtida antes da deposição de Co sobre o grafeno/SiC(0001), $V_t = 0.65$ V e $I_t = 0.46$ nA. B) Imagem de STM (150×150) nm^2 obtida após a deposição de Co, $V_t = 0.51$ V e $I_t = 0.18$ nA. C) Espectro de XPS excitado com Mg-K α (1253.6 eV) obtido logo após a deposição de Co. D) Distribuição das alturas para as nanopartículas de Co em B).

A figura 6.1 mostra imagens de STM obtidas antes (A) e depois (B) da deposição de Co. As pequenas regiões mais claras em (B) são as nanopartículas de Co. Na figura 6.1A observa-se algumas estruturas mais claras e alongadas que são contaminantes, provavelmente carbono, que não interferem nos resultados apresentados. Na figura 6.1B é possível observar a formação das nanopartículas de Co. A altura das nanopartículas (fig. 6.1D) variam de 1 até 3 monocamadas (L) para a maioria delas. A figura 6.1C mostra o espectro de XPS excitado com Mg-K α (1253.6 eV) obtido para a superfície mostrada em (B). É importante notar a pequena quantidade de Co depositada. Estima-se em 1/50 a relação Co/C para os átomos na superfície, que pode ser inferido da

relação entre as áreas dos picos 2p do Co e 1s do C, levando em consideração os fatores de sensibilidade atômica para cada elemento.

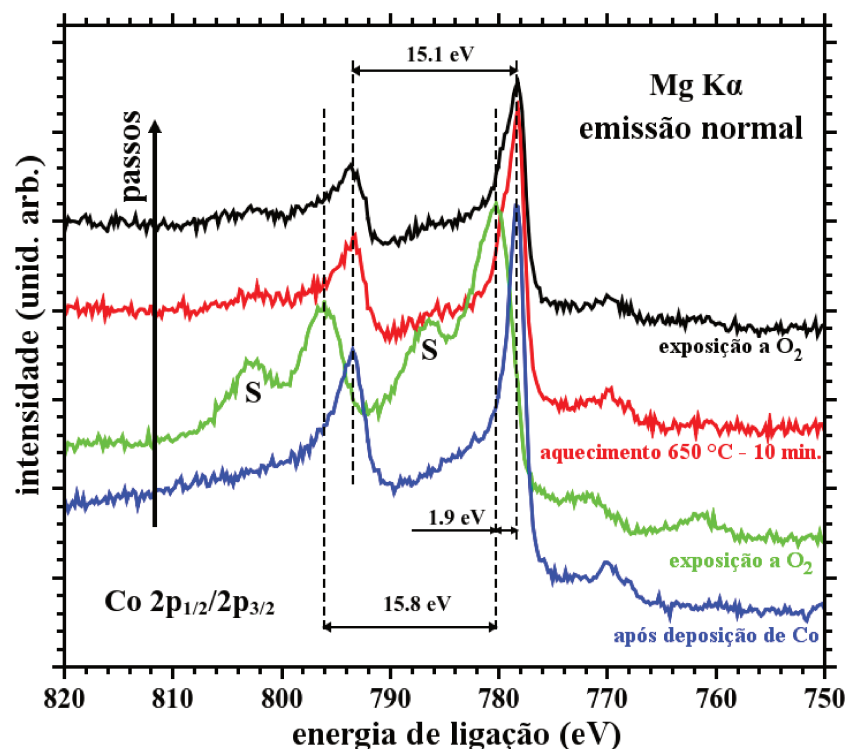


Figura 6.2: Espectros de XPS para o nível de caroço 2p do Co, obtidos na sequência: logo após a deposição de Co (azul), após a 1^o exposição a O₂ (verde), após aquecimento a 650 °C (vermelho) e após a 2^o exposição a O₂ (preto).

A figura 6.2 mostra os espectros de alta resolução para os níveis de caroço 2p do Co obtidos imediatamente após a deposição (curva azul), com o pico principal 2p_{3/2} em 778.3 eV e a diferença entre as componentes 2p_{3/2} e 2p_{1/2} de 15.1 eV que são valores característicos de um estado metálico [151]. Por estado metálico refere-se ao fato de que os átomos de Co não estão realizando ligações com oxigênio, carbono ou silício. É importante enfatizar que estes valores são reportados não apenas para o cobalto metálico no volume, mas também para filmes ultrafinos e nanopartículas de Co [152]. Após exposição a O₂ (curva verde), o espectro mostra exclusivamente um estado de CoO, sem a coexistência de nenhum outro estado, especialmente o estado metálico anterior. Tais resultados mostram que, além da total oxidação do Co, não ocorre intercalação em temperatura ambiente. O cobalto oxidado apresenta a posição do pico 2p_{3/2} em 780.2 eV e separação de 15.8 eV entre as componentes 2p_{1/2} e 2p_{3/2}. Adicionalmente, observa-se a presença de intensos picos satélites de *shake-up* (S), que concordam com a afirmação da existência de um estado estável de óxido de cobalto (II)

[153], pois o segundo mais comum estado de oxidação do Co, Co_3O_4 , não apresenta estes satélites tão pronunciados. Foi utilizado neste processo uma pressão parcial de O_2 de 8×10^{-7} mbar durante 30 minutos e temperatura ambiente. É importante mencionar que este experimento foi repetido utilizando a mesma pressão de O_2 , mas com um menor tempo de exposição de 5 minutos e foi obtido o mesmo estado final de oxidação. Devido à baixa pressão de O_2 utilizada e temperatura ambiente, nenhuma mudança foi observada nos espectros de XPS para o C e Si, antes e depois da exposição a O_2 , como esperado. A intercalação de oxigênio através das camadas de grafeno é esperada acontecer apenas com valores mais altos de pressão e temperatura do que as utilizadas, como previamente reportado [150, 154]. Novamente é interessante frisar que, caso parte do Co tivesse intercalado em temperatura ambiente, seria esperado observar a coexistência de um estado de óxido com um estado metálico, devido à propriedade de preservação do estado metálico que será apresentada a seguir.

No intuito de desoxidar o cobalto, a amostra foi aquecida em diferentes temperaturas: 400, 500 e 650 °C, sendo acompanhada por XPS. Após o aquecimento em 650 °C durante 10 minutos (curva vermelha, figura 6.2), é possível observar uma transição para o estado metálico, com o pico principal $2p_{3/2}$ em 778.3 eV, diminuição da diferença entre as componentes $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ para 15.1 eV e consequente supressão dos picos satélites. Nas temperaturas intermediárias um estado misto de óxido/metal é observado (não mostrado), porém com predominância da componente de óxido. O próximo passo foi então expor a amostra novamente a O_2 , nas mesmas condições utilizadas anteriormente, mas nenhuma oxidação do Co foi observada (curva preta, figura 6.2). Também foi tentado oxidar o Co com pressões maiores de 10^{-5} mbar mas, novamente, nenhuma mudança foi observada. A explicação é que, após a deposição, o Co está na superfície e sofre fácil oxidação quando exposto a O_2 , como observado nas imagens de STM da figura 6.1. Após o aquecimento a 650 °C, além da desoxidação, o Co intercala entre o grafeno e a BL, com o grafeno agindo como uma barreira contra a oxidação.

A figura 6.3A mostra a superfície ainda sem Co, onde é possível observar a reconstrução (6×6). O grafeno apresenta esta estrutura nas imagens de STM devido à influência da BL, onde esta apresenta uma corrugação de longo alcance e um deslocamento de curto alcance entre os átomos devido à forte interação com o substrato, como já apresentado nos capítulos anteriores [112]. No detalhe superior é mostrada a transformada de Fourier (FFT) da imagem, onde é possível observar a simetria de ordem 6 e, no detalhe inferior, é mostrado um esquema das células unitárias (6×6) com linha cheia e a $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ com linha tracejada [142, 155]. A figura 6.3B mostra o grafeno com o cobalto intercalado embaixo. Apesar do aspecto distinto entre as duas imagens, a imagem FFT no detalhe superior da figura 6.3B apresenta a mesma

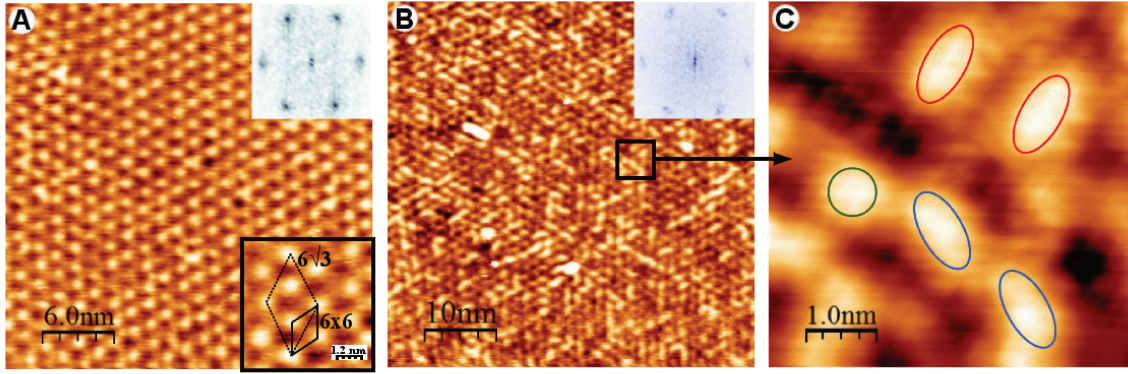


Figura 6.3: A) Imagem de STM (30×30) nm² obtida antes da deposição de Co sobre grafeno/SiC(0001), $V_t = 0.44$ V e $I_t = 0.15$ nA. Detalhes: FFT da imagem e representação das células unitárias da reconstrução. B) Imagem de STM (50×50) nm² obtida após a intercalação de Co, $V_t = 0.15$ V e $I_t = 0.17$ nA. Detalhe: FFT da imagem. C) Imagem de STM (5×5) nm² da região indicada em B). São observadas estruturas alongadas rodadas de 60° uma em relação a outra e estruturas aparentemente circulares. É também possível observar a estrutura *honeycomb* do grafeno.

simetria de ordem 6 e a mesma periodicidade da FFT da figura 6.3A. A figura 6.3C mostra um *zoom* da figura 6.3B, como indicado. É observado que as estruturas mais claras têm uma forma alongada, em azul e vermelho e que são rodadas em 60° uma em relação à outra. Estruturas com uma aparente forma circular, em verde, também são observadas. É importante dizer que regiões similares às observadas na figura 6.3B são encontradas sobre toda a superfície e coexistem com regiões similares às da figura 6.3A, como esperado, devido à baixa quantidade de Co.

O fato do grafeno na figura 6.3B ter a mesma periodicidade esperada para o caso limpo, figura 6.3A, é bastante interessante. Pode-se imaginar uma situação em que os átomos de Co intercalam entre a BL e o SiC, desacoplando a BL e formando uma interface com mesmo parâmetro de rede do SiC, já que a reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ é devido às diferenças de parâmetro de rede do SiC (3.08 Å) e da BL (2.46 Å). Isto implicaria em uma expansão lateral de 19%, desde que o Co hcp tem parâmetro de rede no plano de 2.51 Å, sem levar em conta que a interação entre a BL e o Co teria que ser similar ao caso BL e SiC. Tal situação parece bastante improvável.

A figura 6.4 mostra os espectros dos níveis de caroço 1s do C (A) e 2p do Si (B), obtidos antes da deposição de Co, após a deposição e após o aquecimento a 650 °C, ou seja, com o Co intercalado. Caso o Co tivesse difundido para a região de interface entre a BL e o SiC, esperaria-se uma pequena mudança nas componentes associadas à BL (S1 e S2), pois parte da BL seria desacoplada do substrato se tornando uma camada de grafeno, como já reportado em estudos anteriores [123, 148, 149, 150], mas nenhuma mudança foi observada. De fato, a partir da análise dos espectros da figura

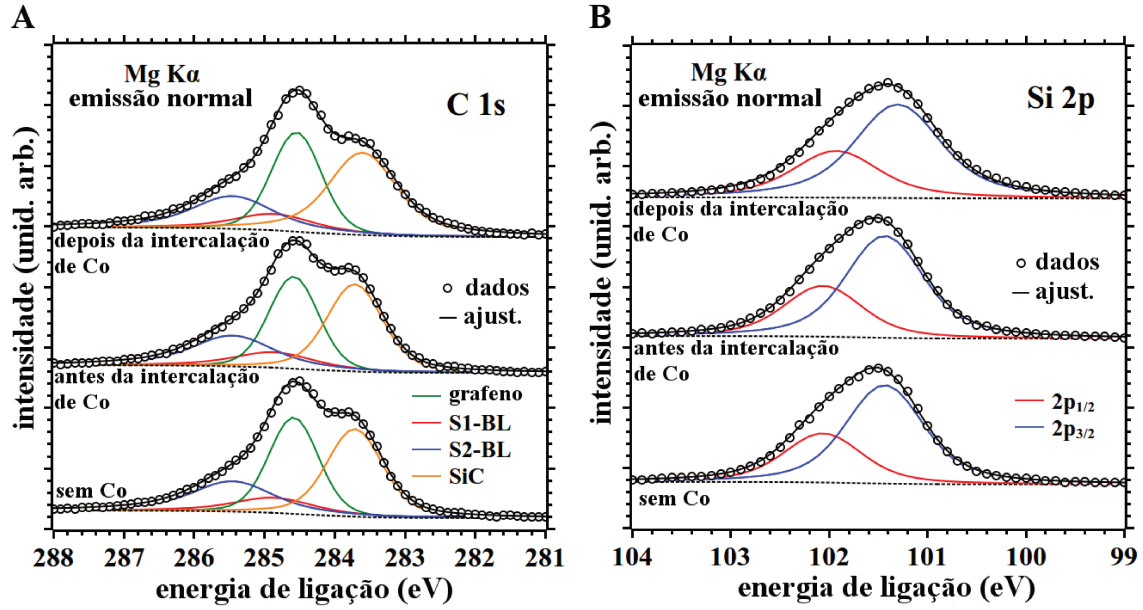


Figura 6.4: Espectros de XPS para os níveis de caroço 1s do C em A) e 2p do Si em B), obtidos para a amostra sem Co, logo após a deposição de Co e após a intercalação do Co.

6.2, observa-se que, após a intercalação, o Co tem um caráter puramente metálico e, para isso, deveria ocupar a região entre a BL e o grafeno, senão a formação de Siliceto de Cobalto seria esperada. A formação de CoSi_2 é esperada acontecer na temperatura em que a amostra foi aquecida [156], sendo a mudança na posição em energia (0.5 eV) dentro do limite de detecção, mas nenhuma mudança foi observada. Além disso, uma possível formação de Carbetto/Siliceto de Cobalto afetaria as propriedades magnéticas do Co, como será discutido mais adiante.

Para o grafeno manter a mesma reconstrução observada para o caso limpo, o cobalto além de ocupar a região entre o grafeno e a BL, não deve formar uma monocamada homogênea, mas sim formar pequenos *clusters* 2D. De fato, a corrugação da BL, que existe mesmo quando esta ocupa a interface entre o grafeno e o SiC, age como um *template* para a acomodação de átomos, moléculas ou pequenos aglomerados de átomos [157]. A figura 6.5 mostra imagens de STM para os aglomerados de Co intercalados entre o grafeno e o SiC, para outra amostra com menos Co depositado em comparação aos resultados apresentados anteriormente. As imagens mostram uma estrutura muito similar ao caso de intercalação de ouro em grafeno/SiC [158]. A intercalação de átomos de ouro também forma uma rede quasi-periódica de *clusters* 2D que agem como ressonadores, evidenciado pelos padrões de ondas estacionárias que é gerado na transformada de Fourier das imagens [159]. Foi mostrado também que estes *clusters* de Au modificam a estrutura de banda do grafeno em torno do ponto M da Zona de Brioullin, onde a

estrutura de bandas apresenta uma singularidade de Van Hove, com possíveis aplicações do grafeno como um supercondutor de alta-temperatura [160].

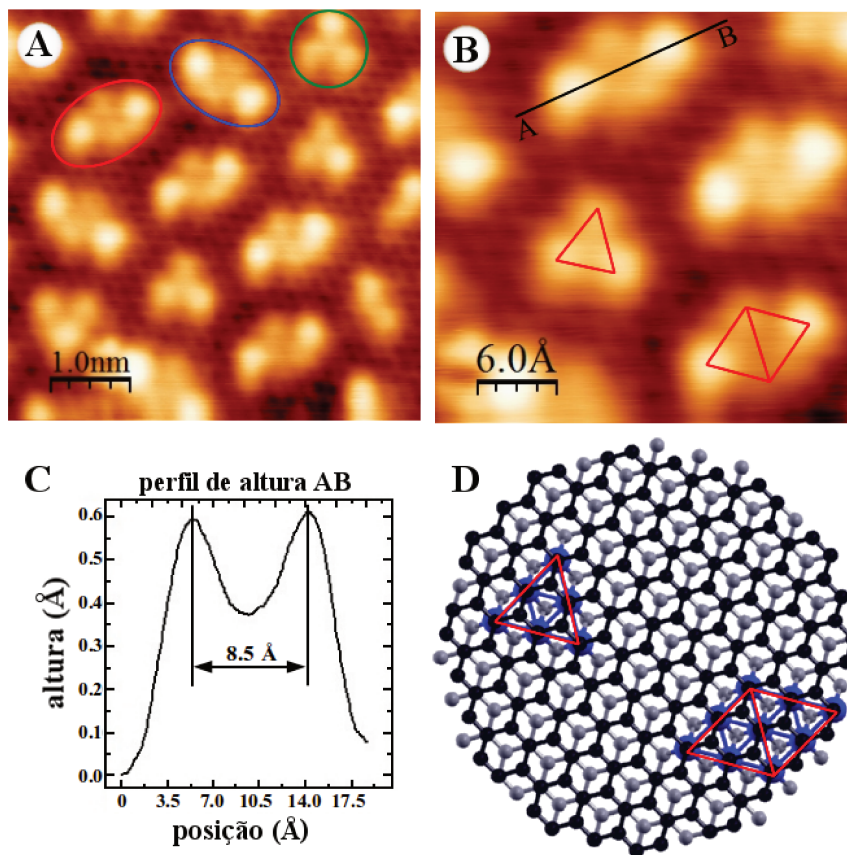


Figura 6.5: Imagens de STM para os *clusters* de Co intercalados entre o grafeno e a *buffer layer*. A) $(5 \times 5) \text{ nm}^2$, $V_t = 0.42 \text{ V}$ e $I_t = 0.25 \text{ nA}$. B) $(3 \times 3) \text{ nm}^2$, $V_t = 0.42 \text{ V}$ e $I_t = 0.26 \text{ nA}$. C) Perfil de altura ao longo da linha AB. D) Esquema ilustrativo mostrando o tamanho dos *clusters* observados em relação as distâncias atômicas no grafeno. As esferas azuis simbolizam um modelo qualitativo para o *cluster*.

O mecanismo principal para o processo de intercalação deve ser a migração dos átomos de Co através de defeitos e das bordas de domínios do grafeno. Entretanto, desde que a intercalação é seguida pela dessorção de oxigênio, não se deve excluir a possibilidade de formação de novas vacâncias pela formação de CO ou CO₂, mas uma possível perda de C durante a intercalação de Co está abaixo do limite de detecção do XPS e não foi possível observar tais vacâncias nas imagens de STM. Em um trabalho recente envolvendo a intercalação/deintercalação de oxigênio em grafeno/Ir(111) [161], os autores observaram a formação de poros após a deintercalação de oxigênio, que foram atribuídas a reação do oxigênio com o carbono do grafeno. Tal mecanismo pode também estar presente neste experimento.

As figuras 6.5A e 6.5B mostram imagens de STM para os *clusters* de Co intercalados, onde é possível observar a rede *honeycomb* do grafeno. Para os *clusters*, observa-se

predominantemente as formas de triângulo e losango, em que os losangos são rodados de 60° um em relação ao outro, em concordância com as imagens da figura 6.3C. A figura 6.5C mostra um perfil de altura ao longo da linha AB da figura 6.5B, indicando uma altura de aproximadamente $0.6 \text{ \AA}$ para os *clusters* de Co, que concorda com a suposição dos átomos de Co estarem abaixo da camada de grafeno e também com os resultados para os *clusters* de Au [159]. Na figura 6.5D é apresentado uma possível configuração para as posições relativas dos átomos de Co (em azul) em relação a rede do grafeno. Para o crescimento de “nanoilhas” de grafeno sobre o Co(0001) [162], foi mostrado que um dos átomos de carbono na célula unitária do grafeno é posicionado diretamente acima do átomo de Co, assim como no modelo qualitativo apresentado. Apesar da similaridade, o grafeno crescido epitaxialmente sobre o Co(0001) [163] apresenta uma forte interação entre os átomos de C e de Co. Nos resultados apresentados aqui, devido à densidade de átomos de Co ser muito pequena, nenhuma mudança foi observada no nível de caroço 1s do C, além disso, os estados 2p do Co apresentaram um caráter puramente metálico.

As propriedades magnéticas do cobalto intercalado em grafeno foram investigadas utilizando XMCD. Como já descrito no capítulo 2, XMCD é uma técnica com seletividade ao elemento e estado químico, baseada nas medidas de absorção de raios-X para níveis de caroço, utilizando luz circularmente polarizada [55]. As medidas foram realizadas na linha de luz PGM do LNLS [16], utilizando a câmara de UHV-XMCD do GFS [57] no modo de detecção *Total Electron Yield* (TEY). Uma amostra equivalente às apresentadas nas figuras 6.2 e 6.3 foi preparada, com o Co exibindo um comportamento similar aos resultados previamente apresentados, como detectado pelos espectros de XPS. A amostra foi então retirada do ultra-alto vácuo e transferida, em atmosfera, para a câmara de UHV-XMCD do LNLS. Este processo de transferência em ar levou cerca de 3 horas.

A figura 6.6A mostra as medidas de XAS e XMCD para a amostra (temperatura ambiente e campo magnético aplicado de 0.7 T), logo após a introdução no ambiente de ultra-alto vácuo, ou seja, sem nenhum tratamento térmico em vácuo. As estruturas finas na região da borda L_3 do Co, rotuladas como A, B e C, estão localizadas em 777.0 , 778.3 e 778.7 eV , respectivamente, e são características de um estado CoO [164]. O pico D em 779.5 eV é muito menor que o esperado para um filme grosso de CoO [164], indicando que os átomos de Co intercalados não coalesceram em grandes ilhas, confirmando os resultados de STM. Devido ao longo tempo de exposição à atmosfera, a maior parte do cobalto intercalado foi reoxidado e, portanto, o sinal de XMCD (linha azul) é praticamente zero, desde que o CoO tem um ordenamento antiferromagnético. Este resultado é bastante interessante e concorda com os resultados de XPS e STM, que

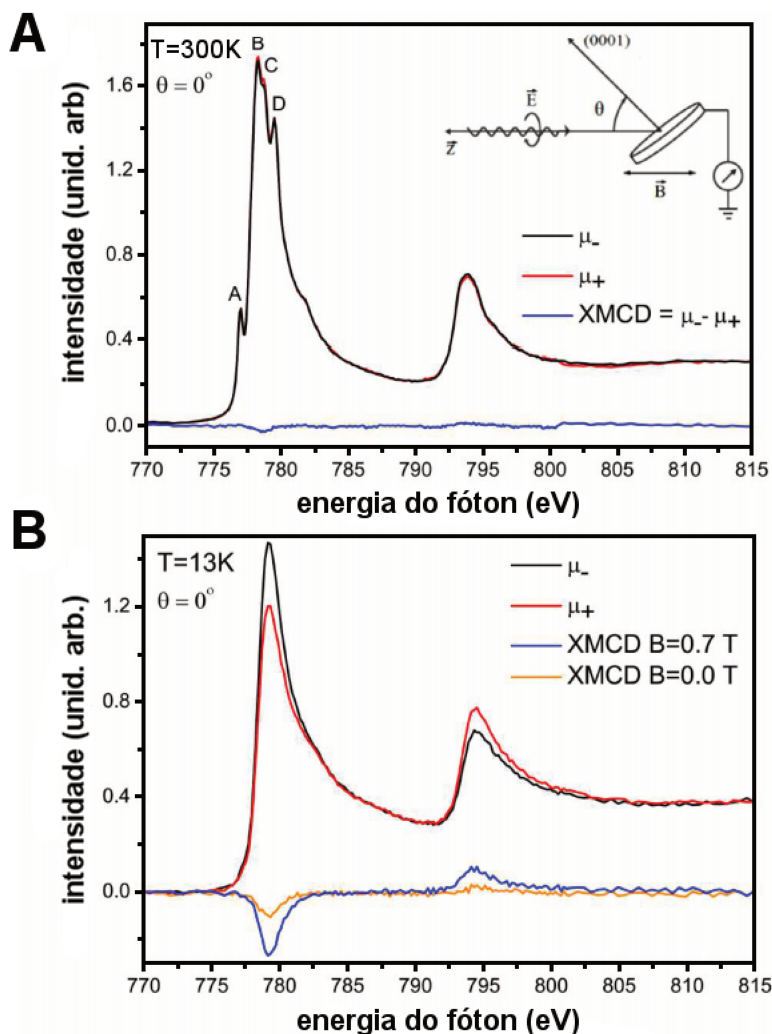


Figura 6.6: A) Espectros XAS e XMCD para a amostra transferida do ar para o vácuo, coletados em temperatura ambiente e campo magnético de 0.7 T. B) Espectros XAS e XMCD para a mesma amostra após tratamento térmico em UHV (detalhes no texto).

indicam que os átomos de Co estão localizados entre o grafeno e a BL. O grafeno pode agir como uma camada de proteção contra a oxidação apenas em condições moderadas de pressão de oxigênio e temperatura. Para valores maiores de pressão de oxigênio, como 1 atm, o processo de intercalação por entre o grafeno para o oxigênio é esperado, como previamente reportado [150, 154]. Por outro lado, se o Co tivesse formado carbetos ou silicetos após a intercalação, não seria esperado uma reoxidação, já que a oxidação do siliceto ou carbetos de cobalto é energeticamente desfavorável em temperatura ambiente. Mais uma vez, a desoxidação do CoO foi promovida aquecendo a amostra até aproximadamente 450 °C em ambiente de ultra-alto vácuo, como mostra os espectros de absorção da figura 6.6B. Os espectros da figura 6.6B foram obtidos com $T = 13$ K. Os resultados de XAS claramente mostram o espectro característico da absorção na

borda $L_{2,3}$ do Co metálico, sem nenhuma componente extra que poderia ser atribuída à formação de óxido, siliceto [165] ou carbeto. Mais do que isso, o sinal para o caso de siliceto de cobalto não apresenta nenhum dicróismo, como previamente reportado [165]. Os espectros de XMCD da figura 6.6B foram coletados com campo magnético aplicado de 0.7 T e também na situação de remanência, ou seja, o campo é aplicado em uma direção, depois desligado e então é feita a coleta do espectro de absorção. Apesar da relação sinal-ruído produzida pela pequena quantidade de cobalto e pelas vibrações do sistema de refrigeração (criostato), o sinal de XMCD apresenta claramente um ordenamento ferromagnético para o metal intercalado. É claro que mais estudos são necessários para estabelecer, por exemplo, qual o limite para a temperatura de bloqueio, anisotropia e transição de um estado superparamagnético para ferromagnético em função do tamanho e densidade das partículas. Entretanto, este estudo demonstra a possibilidade de criação de um sistema periódico de pequenas partículas magnéticas intercaladas entre o grafeno e a BL/SiC(0001), que usa o grafeno como uma camada protetora, com possibilidades de aplicação em dispositivos baseados em nanomagnetismo.

6.5 Conclusões

Para resumir, após a deposição, os átomos de Co estão sujeitos à oxidação por estarem na superfície e desprotegidos. Aquecendo uma quantidade adequada de nanopartículas de CoO, um processo de desoxidação com subsequente intercalação de átomos de Co entre o grafeno e a BL é induzido, formando *clusters* 2D imobilizados e mantendo o caráter metálico e ferromagnético das partículas, sendo protegidas contra oxidação (em pressões moderadas) pela camada de grafeno. Tal método permitiria, por exemplo, a produção de uma bem definida e protegida interface entre um material antiferromagnético e outro ferromagnético. A possibilidade de produção em larga escala de *clusters* (ou filmes) ferromagnéticos cobertos por grafeno e suportados em um material semiconductor têm enorme potencial para aplicações tecnológicas, por exemplo, na armazenagem de dados e outros dispositivos baseados em nanomagnetismo.

Propriedades magnéticas de Co sobre grafeno

7.1 Resumo

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre as propriedades magnéticas de *clusters* de Co utilizando dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) das bordas de absorção $L_{2,3}$ do Co. Os *clusters* foram preparados por um conjunto de sessões de deposição em UHV e temperatura ambiente. A cada nova deposição, observou-se que o tamanho médio das partículas permaneceu constante e da ordem de 260 átomos e, portanto, a distância média entre *clusters* diminuiu a cada nova deposição. As medidas de XMCD foram realizadas após cada deposição, em função da temperatura (T), com $20 \leq T \leq 300$ K e em função do ângulo θ de aquisição, com $0^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$. Os resultados de XMCD mostraram que os *clusters* tem comportamento superparamagnético e não apresentam anisotropia para o momento magnético de *spin*. Já para o momento magnético orbital existe uma aparente anisotropia planar em concordância com a estrutura plana dos *clusters*. Os resultados sugerem também a existência de uma interação *cluster-cluster* que é influenciada pela diminuição da distância entre as partículas após cada deposição de Co. O possível tipo de mecanismo que envolve a interação é discutido.

7.2 Introdução

A interação do grafeno com metais de transição magnéticos como Fe, Co e Ni apresenta propriedades magnéticas interessantes. Por exemplo, para o grafeno crescido sobre Ni(111), a proximidade com o substrato magnético induz um momento magnético nos átomos de carbono [166] e o mesmo ocorre para o caso onde se tem Fe intercalado entre o grafeno e o Ni(111) [167]. Para filmes ultrafinos de Co crescidos sobre grafeno/Ir(111) e cobertos por Au [168], o filme de Co apresenta anisotropia magnética perpendicular (PMA) e o PMA também ocorre para o caso em que o filme está intercalado entre o

grafeno e a superfície do Ir(111) [169]. Para o caso de nanoilhas de Co intercaladas entre grafeno e Ir(111) [170], além do eixo fácil de magnetização ser fora do plano, é mostrado que os átomos de carbono no grafeno acoplam ferromagneticamente com o átomo de cobalto posicionado exatamente abaixo do carbono (sítio *top*), mas estão acoplados antiferromagneticamente com os átomos de Co dos sítios *fcc* e *hcp*. Para o caso de átomos individuais de Co sobre grafeno/Pt(111) [171] o eixo fora do plano é de difícil magnetização. Além das propriedades interessantes que surgem da interação do grafeno com materiais magnéticos, o crescimento dessas monocamadas em substratos com parâmetro de rede diferente da monocamada sp^2 produz superestruturas com parâmetro de rede lateral da ordem de poucos nanômetros, possibilitando o auto-ordenamento de *clusters* contendo um número limitado de átomos, tipicamente na faixa de 10 - 10^3 , por exemplo, nanopartículas de Ni sobre grafeno/Rh(111) [172] e de Co sobre grafeno/Ru(0001) [173] e sobre a *buffer layer*/SiC(0001) [142, 157]. A possibilidade de obter aglomerados de metais magnéticos com dimensões reduzidas e controladas pode ter aplicações práticas diversas. Em geral as propriedades magnéticas de partículas diferem das apresentadas para o volume do material devido ao aumento do número de átomos que pertencem à superfície [174] e da interação dos átomos da partícula com os átomos pertencentes ao substrato onde estão dispersas [175].

Utilizando XMCD, as propriedades magnéticas de aglomerados de átomos de Co crescidos sobre grafeno obtido sobre a superfície do SiC(0001) foram exploradas. XMCD é uma técnica com especificidade por elemento químico que permite separar e quantificar as componentes angular e de *spin* que contribuem para o momento magnético total, como já discutido no capítulo 3. A figura 7.1 esquematiza a geometria utilizada no experimento e o modo de detecção TEY. As medidas de XMCD foram obtidas na linha de luz U11-PGM [16] no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, SP. As medidas foram realizadas com luz circularmente polarizada à direita, com grau de polarização circular de $P = 75 \pm 5 \%$, através das bordas $L_{2,3}$ do Cobalto e alterando a direção do campo magnético aplicado de 0.7 ± 0.1 T [57].

7.3 Procedimento experimental

A preparação da superfície do SiC(0001) e obtenção do grafeno/*buffer layer* é similar à descrita no capítulo 6. O Co foi evaporado diretamente sobre a superfície em UHV, com a pressão durante o processo de deposição sempre abaixo de 1×10^{-9} mbar e temperatura ambiente, utilizando o mesmo método de deposição dos resultados do capítulo 6, ou seja, deposição por uma evaporadora do tipo *e-beam*. Importante salientar que para os resultados apresentados neste capítulo, não haverá aquecimento da amostra

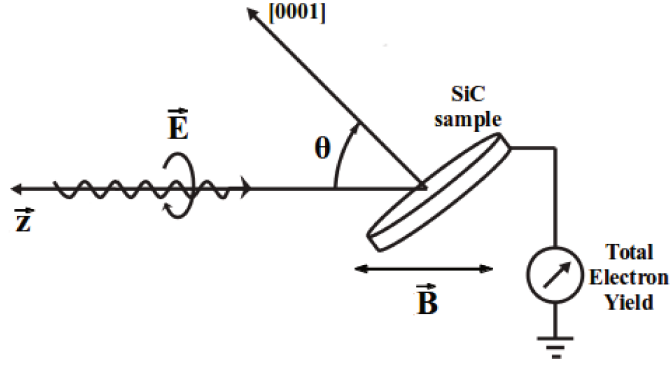


Figura 7.1: Esquemático do modo de detecção TEY e da geometria utilizada nas medidas de XMCD.

com Co, portanto, o mecanismo de intercalação de Co não deve estar presente, com os *clusters* permanecendo na superfície. Para as medidas de XMCD, foram realizadas 4 sessões de deposição de Co. Nas primeiras 3 sessões, a quantidade de Co evaporado por sessão foi a mesma e na 4ª deposição, a quantidade de material evaporado foi duplicada. A quantidade total de material depositado é difícil de ser definida, mas por calibrações prévias e pelas imagens de STM, a quantidade total está abaixo de 1 monocamada de Co (caso fosse obtido um filme de Co). Os resultados apresentados a seguir serão rotulados como 1ª, 2ª, 3ª e 4ª evaporação.

7.4 Resultados e discussão

A figura 7.2A mostra uma imagem de STM de $(40 \times 40) \text{ nm}^2$ obtida para uma amostra equivalente à utilizada para as medidas de XMCD, ou seja, produzida nas mesmas condições mas em outra câmara de UHV, com pressão base de $5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. A quantidade de Co estimada para esta amostra é similar à quantidade da 3ª evaporação para os resultados de XMCD que serão apresentados. A figura 7.2B mostra um perfil ao longo da linha AB através de um dos *clusters* de Co. Observa-se que a partícula tem um diâmetro de aproximadamente 6 nm e altura de 2.5 Å. A figura 7.2C mostra um espectro de fotoemissão para o nível de caroço 2p do Co, obtido com Mg-K α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) e emissão normal. A posição da componente principal 2p_{3/2} aparece em 778.3 eV e a diferença entre as componentes 2p_{3/2} e 2p_{1/2} é de 15.1 eV, valores que concordam bem com a suposição de um estado metálico [151] para as partículas, não sendo observado a formação de carбето/siliceto de Co [142], da mesma maneira que os resultados do capítulo anterior.

A figura 7.3A mostra os espectros de absorção de raios-X (XAS) obtidos em $T = 20 \text{ K}$

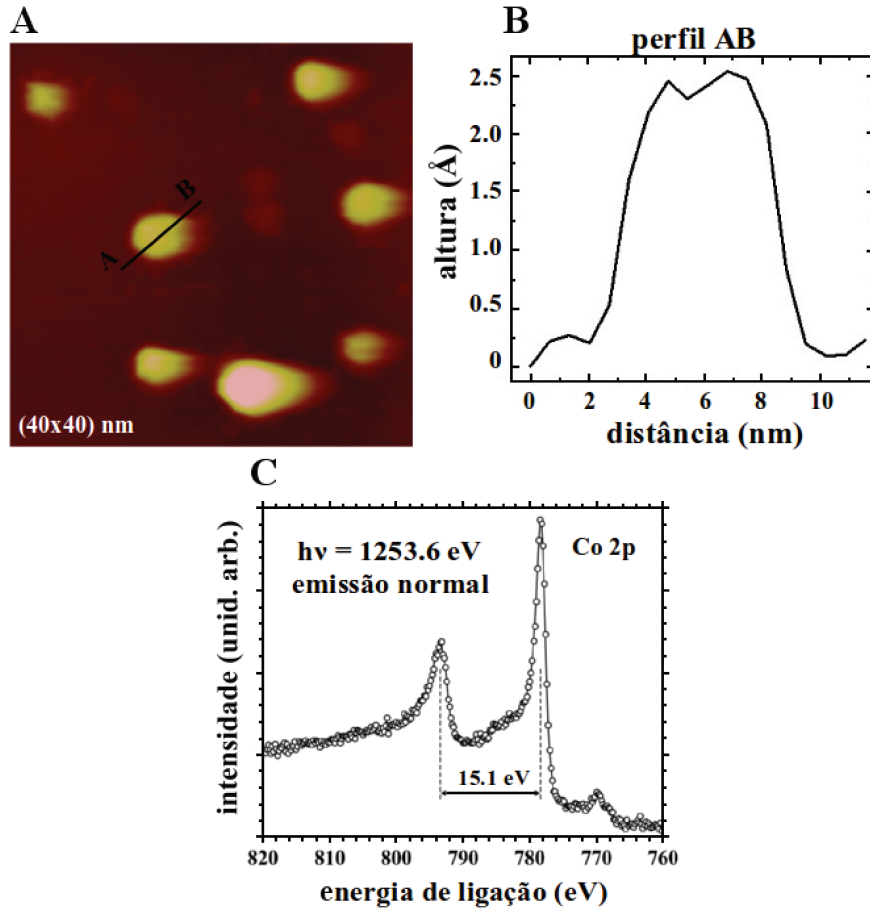


Figura 7.2: A) Imagem de STM (40×40) nm², $V_t = 0.51$ eV e $I_t = 0.18$ nA. B) Perfil de altura ao longo da linha AB através de um *cluster* de Co. C) Espectro de fotoemissão para o nível de carço 2p do Co, obtido com Mg-K α ($h\nu = 1253.6$ eV) e emissão normal.

e $\theta = 0^\circ$ após cada uma das 4 deposições de Co. Os espectros XAS foram obtidos da média dos espectros feitos com campo magnético paralelo (μ_-) e antiparalelo (μ_+) à direção dos fótons incidentes (esses espectros são apresentados na figura 7.4 para a 4^a evaporação). Os espectros não apresentam estruturas de multipletos [176], tipicamente observadas em óxidos, concordando com os resultados de XPS. No detalhe da figura 7.3A são mostrados as integrais dos espectros XAS utilizadas na aplicação das regras de soma, que serão apresentadas adiante. A figura 7.3B mostra os espectros de XMCD para cada uma das deposições de Co, obtidos da diferença dos espectros de absorção ($\mu_+ - \mu_-$) e, no detalhe, as integrais dos espectros. Os espectros obtidos para cada direção do campo magnético aplicado e o subsequente espectro de XMCD é apresentado na figura 7.4 para a 4^a evaporação.

Aplicando as regras de soma, que foram apresentadas no capítulo 2 (eq. 2.42 e 2.43), os valores do momento de *spin* e orbital para cada uma das deposições foram

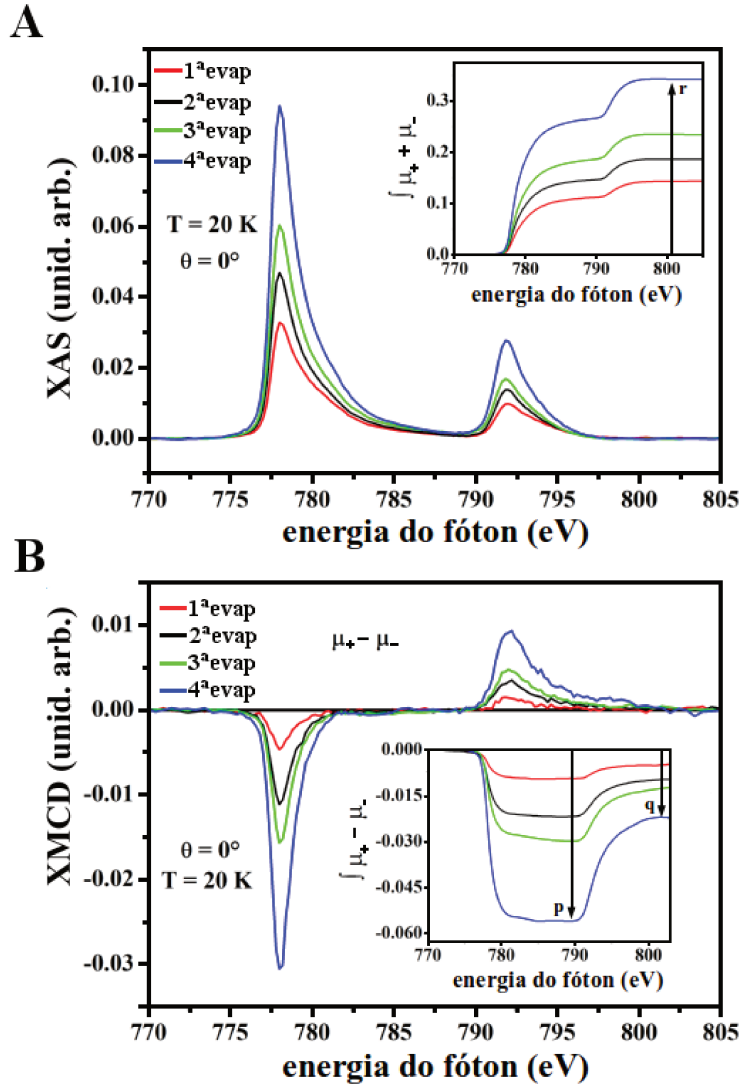


Figura 7.3: Espectros de absorção XAS em A) e de XMCD em B) para as bordas $L_{2,3}$ do Co após cada uma das 4 deposições. Medidas feitas em $T = 20$ K e $\theta = 0^\circ$. Nos detalhes as integrais dos respectivos espectros.

determinados. A figura 7.5 mostra os resultados obtidos em função da temperatura para a 2^a, 3^a e 4^a evaporação já que, para a 1^a evaporação, a relação sinal-ruído é ruim, sendo confiáveis apenas as medidas realizadas nas temperaturas mais baixas. Não é apresentado, mas foram realizadas medidas para a condição de remanência, ou seja, o campo magnético é aplicado e retirado antes da coleta do espectro, não sendo observado dicroísmo nesta condição. Isso implica que as partículas de cobalto, quando sobre o grafeno/SiC, tem comportamento superparamagnético, em concordância com outros estudos [174]. Para *clusters* de Co embebidos em uma matriz de Al_2O_3 [174], a temperatura de bloqueio, ou seja, a temperatura de transição entre um estado ferromagnético e um estado superparamagnético, foi obtida como sendo menor que 10 K. Isso implica

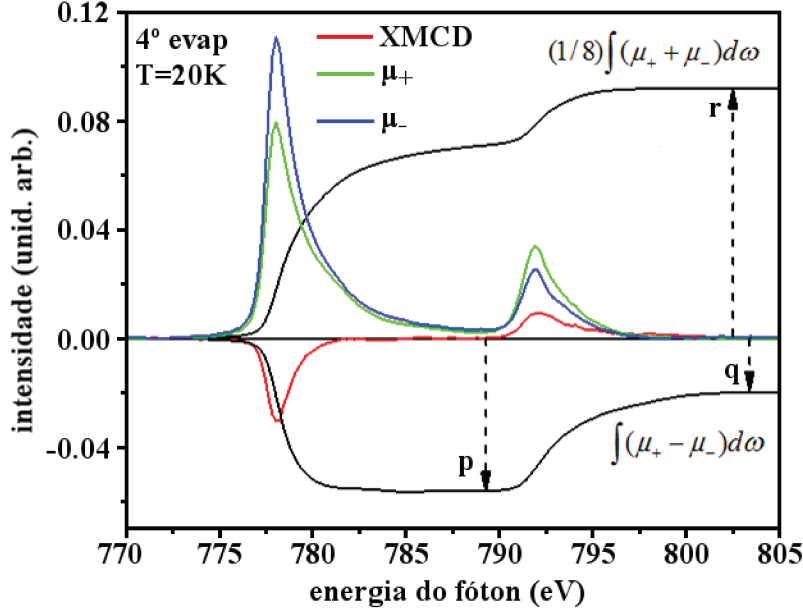


Figura 7.4: Espectros de absorção obtidos em $T = 20$ K e $\theta = 0^\circ$ para 4ª evaporação de Co, feitos com campo magnético paralelo (μ_-) e antiparalelo (μ_+) à direção dos fótons incidentes. A diferença entre os espectros definem o espectro de XMCD. As integrais utilizadas nas regras de soma são mostradas e por uma questão de escala é mostrado apenas 1/8 da integral do espectro XAS.

que as medidas de XMCD realizadas neste presente estudo foram realizadas, possivelmente, acima da temperatura de bloqueio e isso é refletido no decaimento dos valores de m_s (figura 7.5A) e m_o (figura 7.5B) com o aumento da temperatura.

As figuras 7.5A e 7.5B mostram que os valores obtidos para o m_s e m_o aumentam com a quantidade de Co, principalmente para o valor de m_s . Desde que as regras de soma fornecem os valores para os momentos em unidades de μ_B por átomo, este aumento no valor medido é inesperado. Para abordar este ponto, a figura 7.5C mostra os resultados para o momento total m ($m = m_s + m_o$) em função de H/T , para $H = 0.7$ T. As linhas sólidas nesta figura representam ajustes obtidos para uma função Langevin pura [177]:

$$m = m_{max} \left[\coth \left(\frac{m_{max} N H}{k_B T} \right) - \left(\frac{m_{max} N H}{k_B T} \right)^{-1} \right] \quad (7.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzman, N é o número de átomos dentro do *cluster* e m_{max} é o momento magnético total máximo obtido com o campo $H = 0.7$ T. Apesar da simplicidade do modelo, já que um modelo mais realista deveria levar em conta uma distribuição dos tamanhos das partículas [174], os dados foram ajustados razoavelmente bem, mostrando que a distribuição do tamanho das partículas é estreita. Os valores de N obtidos foram: $N = (254 \pm 39)$ átomos para a 2ª evaporação, $N = (245 \pm 51)$

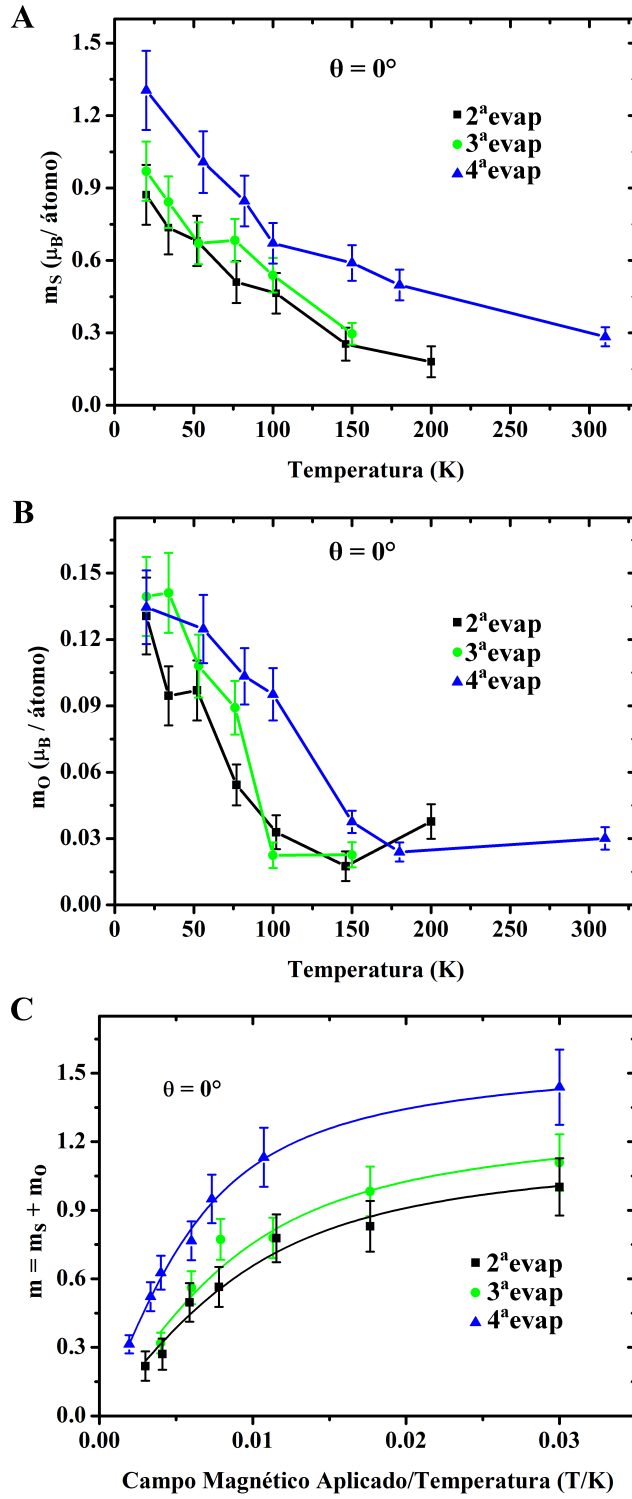


Figura 7.5: A) m_s e B) m_o em função da temperatura para a 2^a, 3^a e 4^a evaporação. C) momento magnético total ($m = m_s + m_o$) em função de H/T . As curvas em C) são ajustes usando uma função do tipo Langevin (ver texto). Resultados obtidos para $\theta = 0^\circ$

átomos para a 3ª evaporação e $N = (288 \pm 19)$ átomos para a 4ª evaporação. Portanto, dentro do erro experimental, os resultados mostram que, após cada deposição de Co, o tamanho médio das partículas é pouco alterado e, conseqüentemente, há um aumento no número de *clusters* na superfície e diminuição na distância média entre partículas. Os resultados sugerem um tamanho médio de 260 átomos por partícula.

A discussão dos resultados apresentados anteriormente permite formular um cenário, no qual, após cada deposição de Co, a distância média entre *clusters* é diminuída, favorecendo a interação *cluster-cluster* e refletindo no aumento dos valores medidos para os momentos magnéticos. Infelizmente, o tipo de interação entre os *clusters* não é ainda totalmente entendido. Porém, da imagem de STM da figura 7.2A, observa-se que a distância média entre partículas para aquela situação é de aproximadamente 10 nm, o que diminui os tipos de interação possíveis. Recentemente, H. Chen *et al.* [178] reportaram um estudo envolvendo a interação entre *clusters* de Co sobre grafeno utilizando cálculos de DFT. Neste estudo é proposto uma interação de troca indireta (*indirect exchange*) entre os *clusters* mediada pelos portadores de carga do grafeno (interação do tipo RKKY¹ [179]). É discutido que, para certos valores de densidade de portadores no grafeno, é plausível que a interação se estenda por distâncias da ordem de nanômetros. Este tipo de mecanismo de interação pode explicar os resultados apresentados aqui pelas medidas de XMCD, mas é importante salientar que esta afirmação é ainda especulativa.

A figura 7.6A mostra a dependência de m_s e m_o com o ângulo θ entre o campo magnético aplicado e/ou incidência dos fótons e a normal à superfície (ver figura 7.1) para a 3ª evaporação, medido em $\theta = 0, 20$ e 50° ; e para a 4ª evaporação, medido em $\theta = 0$ e 50° . Todos os resultados foram obtidos com temperatura de 20 K. Como observado, m_s (e conseqüentemente o momento magnético total) não apresenta sinal de anisotropia magnética, concordando com resultados de nanopartículas de Co sobre grafeno/Ir(111) [180]. Para m_o existe uma tendência, apesar do erro experimental, de uma anisotropia planar do momento orbital, visto o ligeiro aumento no valor de m_o para $\theta = 50^\circ$ em relação a $\theta = 0^\circ$, para ambas as coberturas. Pela figura 7.2A vemos que os *clusters* tem o comprimento bem maior que a altura, como esperado, devido à preferência de ligações no plano para os átomos de Co [51]. Como a anisotropia do momento orbital está relacionada diretamente com a anisotropia da rede, esse resultado é de certa forma esperado.

A figura 7.6B mostra a razão m_o/m_s em função da cobertura, medido em $T = 20$ K e

¹RKKY é o acrônimo para Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida e refere-se ao mecanismo de acoplamento entre momentos magnéticos em um metal via interação entre os elétrons de condução.

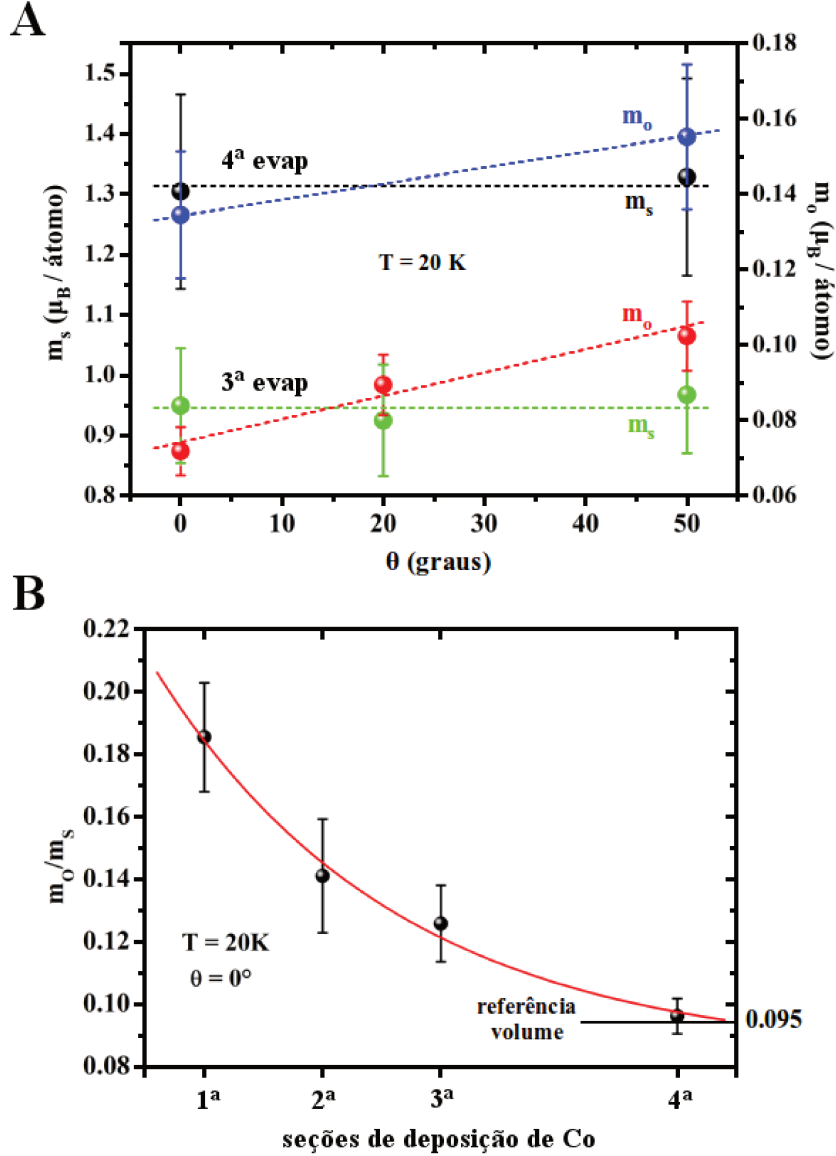


Figura 7.6: A) Anisotropia do momento magnético orbital e de *spin*: m_o para a 4ª evaporação (azul) e para a 3ª evaporação (vermelho), m_s para 4ª evaporação (preto) e 3ª evaporação (verde), todos obtidos em $T = 20$ K. B) Razão m_o/m_s obtida para as deposições, também medido em $T = 20$ K e no ângulo $\theta = 0^\circ$. As linhas retas tracejadas em A) são apenas um guia para os olhos e não refletem um ajuste linear dos dados.

$\theta = 0^\circ$. O interessante dessa razão é a simplicidade da expressão²: $m_o/m_s = 2q/(9p - 6q)$, com a incerteza no grau de polarização circular dos fótons, no valor das integrais de XAS e no número de ocupação dos elétrons 3d sendo descartadas. O aumento da razão m_o/m_s é, em geral, atribuída às reduzidas dimensões das partículas, devido ao aumento na quantidade de átomos pertencentes à superfície e um aumento no momento orbital

²A expressão é obtida da divisão da equação 2.42 pela equação 2.43, com o termo $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ sendo desprezado.

destes átomos devido à localização dos elétrons 3d. Porém, como já discutido, o valor de m_o é praticamente o mesmo em $T = 20$ K e $\theta = 0^\circ$ para as diferentes coberturas. De fato, a diminuição na razão m_o/m_s para o aumento da cobertura se dá pelo aumento do m_s devido ao aumento na interação entre *clusters*, mas o que é interessante notar é a evolução do sistema para o valor de referência para o volume *hcp* de Co, $m_o/m_s = 0.095$, indicando uma evolução do comportamento magnético para um sistema ferromagnético. Para os resultados apresentados no capítulo anterior, de *clusters* 2D de Co intercalados entre o grafeno e a BL, foi mostrado que o comportamento daquelas partículas era ferromagnético. Pela figura 6.5, observa-se que a distância entre os *clusters* neste sistema é ainda menor, da ordem de 1.8 nm. O modelo de interação entre os *clusters* proposto anteriormente pode, portanto, estar também relacionado com as propriedades magnéticas obtidas para os *clusters* intercalados.

7.5 Conclusões

Em resumo, foram apresentados resultados para as propriedades magnéticas de *clusters* de Co crescidos por evaporação térmica na superfície do (grafeno+BL)/SiC(0001). Os resultados sugerem que as deposições de Co afetam apenas o número de *clusters* de Co na superfície, com o tamanho médio das partículas aproximadamente constante. Com a distância média entre *clusters* diminuindo após cada nova deposição, os resultados apontam para um aumento na interação entre as partículas, que influenciam os valores obtidos para o momento magnético de *spin* e orbital. A investigação da anisotropia magnética, em $T = 20$ K, revelou que a contribuição de *spin* é essencialmente isotrópica, enquanto que existe uma aparente anisotropia planar para o momento orbital. A possibilidade da interação entre *clusters* ser do tipo RKKY é particularmente interessante. Ela permite que a correlação *cluster-cluster* seja do tipo ferromagnética ou antiferromagnética ajustando a distância entre *clusters*, que pode ser obtida pela quantidade de material depositado. A possibilidade de controlar o tipo de interação entre as partículas pode ser de grande interesse em aplicações e estudos fundamentais que envolvem a interação magnética de sistemas com dimensionalidade reduzidas.

Implantação de Rb no h-BN

8.1 Resumo

Este capítulo apresenta os resultados para a outra monocamada sp^2 estudada, o nitreto de boro hexagonal. O capítulo é dividido basicamente em duas partes: Projeto e construção de uma evaporadora para íons de Rb e estudo da implantação de átomos de Rb sob uma monocamada de nitreto de boro hexagonal crescida sobre a superfície do Rh(111). A evaporadora de íons de Rb permite acelerar íons numa faixa de energia possível para penetrar monocamadas de grafeno e nitreto de boro hexagonal. Os átomos de Rb (ou qualquer outro metal alcalino) são obtidos através de um reservatório de metais alcalinos e a ionização é obtida através do processo de *surface ionization* por uma superfície quente de Mo, com temperaturas superiores a 400 °C. A corrente de íons mostrou ser facilmente controlada pela temperatura da superfície ionizadora e imagens de STM confirmam a eficiência da evaporadora. O h-BN/Rh(111) *nanomesh* é uma superestrutura formada por 12x12 células unitárias de Rh coincidindo com 13x13 células unitárias de BN. Trata-se de uma monocamada corrugada de nitreto de boro hexagonal (sp^2) com parâmetro de super-rede de 3.2 nm formada por regiões fortemente ligadas ao substrato de Rh (poros) e regiões fracamente ligadas (fios). As imagens de STM mostraram que os átomos¹ de Rb termalizam entre a monocamada de h-BN e a superfície do Rh(111) nas regiões dos fios, mais precisamente nos pontos onde ocorre o cruzamento dos fios, deformando o h-BN e formando uma saliência na qual denominou-se de *nanotent*. Existem dois tipos distintos destes pontos de cruzamento dos fios (WXA e WXB) e os resultados mostraram que a ocupação dos sítios WXA é favorecida em relação aos sítios WXB. Os resultados para o desenvolvimento da fonte de íons acelerados foram publicados na referência [181] e foram realizados na Universidade de Zurique, Suíça.

¹Apesar da evaporadora implantar íons acelerados de Rb, a amostra é mantida aterrada, o que neutraliza os íons após a deposição.

8.2 Construção de uma evaporadora de Rb para intercalação em grafeno e nitreto de boro hexagonal

Recentemente, monocamadas de nitreto de boro hexagonal e grafeno vem tendo bastante atenção devido à sua capacidade para o auto-ordenamento de átomos e moléculas [108, 182]. O crescimento dessas monocamadas em substratos com parâmetro de rede diferente da monocamada sp^2 produz estruturas com parâmetro de rede lateral da ordem de poucos nanômetros. Estas superestruturas podem ser modificadas pela auto-organização de moléculas [108, 183] ou pela intercalação de hidrogênio [123, 184], por exemplo. Recentemente foi mostrado que íons de gás nobre com energia apropriada podem ser imobilizados em temperatura ambiente entre a camada sp^2 e o substrato [185] ou até mesmo cortar o grafeno [186]. Para esta finalidade, os átomos devem ser acelerados contra a superfície com energia suficiente para quebrar as fortes ligações σ , que são da ordem de 10 eV [187].

A imobilização de um único átomo abaixo da camada sp^2 é uma forma interessante de funcionalizar a superfície e deveria, a princípio, não ser limitada a átomos de gases nobres. Este capítulo apresenta a formação dos *nanotents* expondo o *nanomesh* de h-BN/Rh(111) a um feixe de íons de Rb^+ com energia apropriada.

Para átomos, a energia cinética necessária para ultrapassar uma monocamada de grafeno ou nitreto de boro hexagonal pode ser estimada a partir da energia limite de deslocamento T_d^α , onde α é o índice para os átomos de B, N ou C. Esta energia é o mínimo de energia cinética necessária que um átomo deve absorver para que resulte em sua injeção do sistema. Se essa energia é fornecida através de uma colisão elástica frontal [188] com outro átomo, a energia cinética do átomo incidente, por exemplo Rb, é dada por $E_{kin}^{Rb} = (1 + \beta)^2 T_d^\alpha / 4\beta$, onde $\beta = (m_\alpha / m_{Rb})$ é a razão entre as massas atômicas.

Utilizando os valores de T_d^α obtidos por primeiros princípios [189], $E_{kin}^{Rb} \sim 50$ eV, tanto para o nitreto de boro hexagonal, quanto para o grafeno.

Para poder acelerar os átomos de Rb, se faz necessário primeiramente ionizá-los e para isso foi utilizado o conceito de *surface ionization* [190]. Basicamente consiste em ionizar um elemento com baixo potencial de ionização I_P , por uma superfície com alto valor de função trabalho ϕ [191]. Além disso, é necessário que a superfície esteja quente o suficiente para dessorver os íons termicamente. Quando um átomo ou molécula se aproxima de uma superfície metálica, seu nível eletrônico de valência se alarga e se uma sobreposição entre o nível de valência do átomo e o nível de Fermi do metal ocorre, um elétron do átomo pode passar para o metal e então um íon positivo é

gerado. A razão entre o número de íons e o número de átomos neutros na superfície é descrita pela equação de Saha-Langmuir [192], sendo o grau de ionização proporcional a $\exp[(\Phi - I_P)/k_B T]$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura de equilíbrio do sistema. Isso justifica o fato do átomo escolhido para a ionização ter sido um metal alcalino, já que o valor do potencial de ionização destes átomos é menor e, portanto, o rendimento do processo de ionização maior. Para ionizar átomos de Rb ($I_P = 4.2$ eV) foi utilizada uma superfície de Mo ($\Phi = 4.6$ eV). Apesar do Mo funcionar bem, foi obtido um aumento na corrente de íons quando utilizado uma superfície de Mo coberta por um filme de 10 nm de Pt, basicamente pelo aumento da função trabalho da superfície. Em geral, a corrente de íons gerada com a superfície de Pt/Mo é 10 vezes maior que para o caso do Mo limpo, porém, o comportamento observado é o mesmo e serão mostrados a seguir apenas os resultados para o caso da superfície de Mo.

É interessante citar que o processo inverso também pode ocorrer, se a superfície tem função trabalho menor que o potencial de ionização do átomo, um elétron pode passar da superfície para o átomo e então um íon negativo é criado.

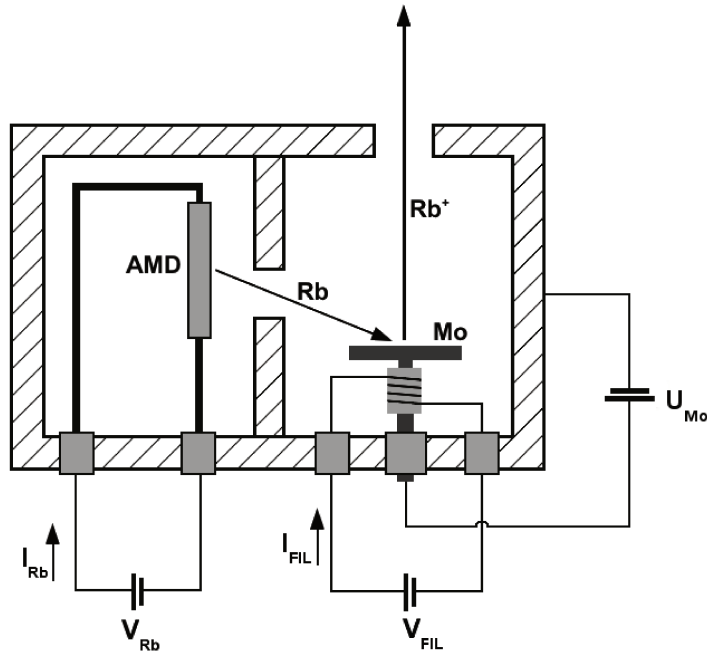


Figura 8.1: Esquema da “cabeça” da evaporadora. Os átomos de Rb são criados por um reservatório de metais alcalinos AMD, ionizados pela superfície quente de Mo e então acelerados pelo potencial U_{Mo} .

A figura 8.1 mostra um esquema da “cabeça” da evaporadora, que é montada em uma flange CF40. Os átomos neutros são produzidos por um reservatório de metais alcalinos AMD (*alkali metal dispenser*) [193]. A ativação do Rb é obtida através de uma corrente elétrica I_{Rb} . A vantagem deste tipo de fonte é que ela gera um vapor de

Rb bastante puro, com uma taxa de evaporação precisamente controlada pela corrente I_{Rb} (ver figura 8.3). A superfície de Mo é aquecida por um filamento de Ta percorrido por uma corrente I_{FIL} e então os íons Rb^+ são acelerados por um potencial elétrico U_{Mo} , que determina a energia do feixe. Fotos da evaporadora são mostradas na figura 8.2.

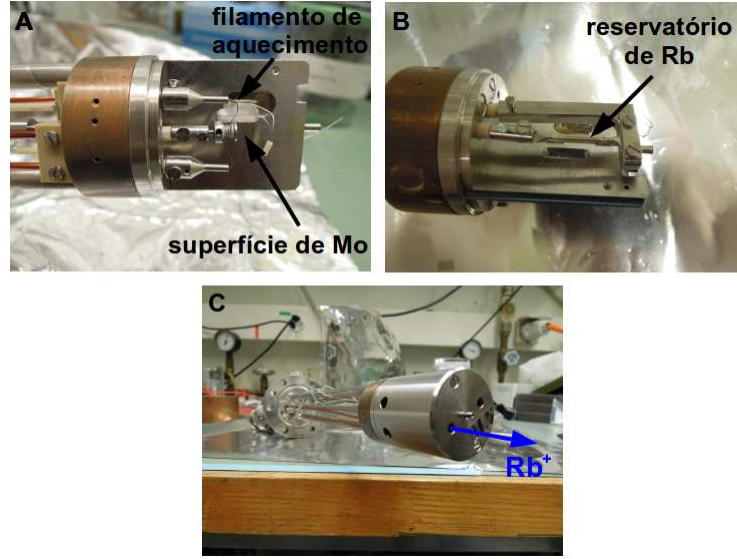


Figura 8.2: Fotos da evaporadora de íons de Rb. A) Foto de um dos lados da “cabeça” (lado direito da figura 8.1), onde é possível observar a superfície ionizadora de Mo e o filamento responsável pelo aquecimento. B) Foto do outro lado da “cabeça” (lado esquerdo da figura 8.1), mostrando o reservatório de metais alcalinos (AMD). C) Foto da “cabeça”, já com a parede externa montada, mostrando a abertura para a saída dos íons.

A figura 8.3A mostra a curva da corrente de íons em função de I_{Rb} . Esta corrente é detectada em uma superfície metálica (detetor), que simula uma amostra, distante aproximadamente 100 mm da saída de íons da “cabeça”. A temperatura da superfície de Mo da evaporadora foi mantida em 409 °C e o potencial acelerador em 100 V.

Da figura 8.3A observa-se que a evaporação começa em aproximadamente $I_{Rb} = 5.0$ A, o que concorda bem com o valor fornecido pelo fabricante de 5.3 ± 0.2 A [193] para a corrente de ativação do reservatório de Rb. A figura 8.3B mostra a dependência da corrente de íons no detetor em função da temperatura da superfície de Mo. A temperatura é medida por um termopar isolado eletricamente e inserido em uma pequena cavidade na base da superfície ionizadora, não mostrado na figura 8.1. Como esperado para dessorção térmica, a corrente de íons aumenta com o aumento da temperatura. Pelo comportamento da corrente da figura 8.3B observa-se que a temperatura ideal para o funcionamento da evaporadora deve ser acima de 450 °C.

Para determinar o tamanho do feixe e sua divergência, a posição do detetor foi

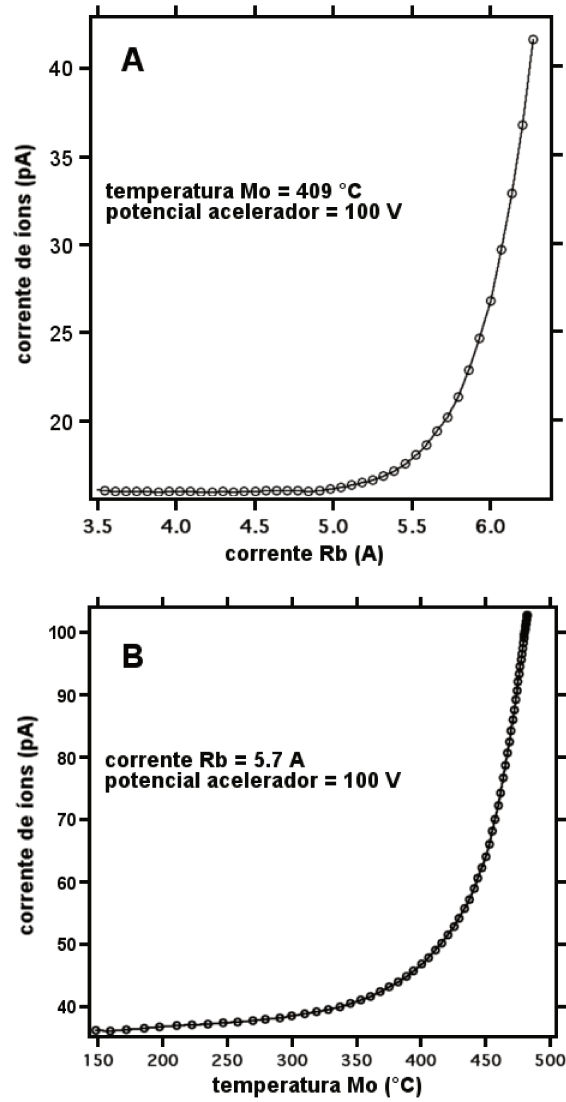


Figura 8.3: Performance da fonte de íons de Rb. A) A evaporação começa em aproximadamente $I_{Rb} = 5.0$ A. B) Dependência da corrente de íons com a temperatura da superfície de Mo.

variada transversalmente em relação ao feixe incidente de íons. A figura 8.4A mostra a corrente de íons em função da posição relativa do detector, para 4 diferentes valores de U_{Mo} (25, 50, 75 e 100 V). As linhas tracejadas na figura 8.4A são ajustes por uma função Sigmóide. A partir dos valores na figura 8.4A, podemos estimar a largura efetiva do feixe na posição do detector em 5 mm, com divergência de aproximadamente 2 msr. Observa-se também que não há grandes variações na divergência do feixe em função do potencial acelerador aplicado.

A figura 8.4B mostra a dependência da corrente de íons no detector em função do potencial acelerador. Para potenciais abaixo de 50 V vemos oscilações na corrente (dois máximos). Provavelmente para estes potenciais mais baixos, ocorre um efeito de lente,

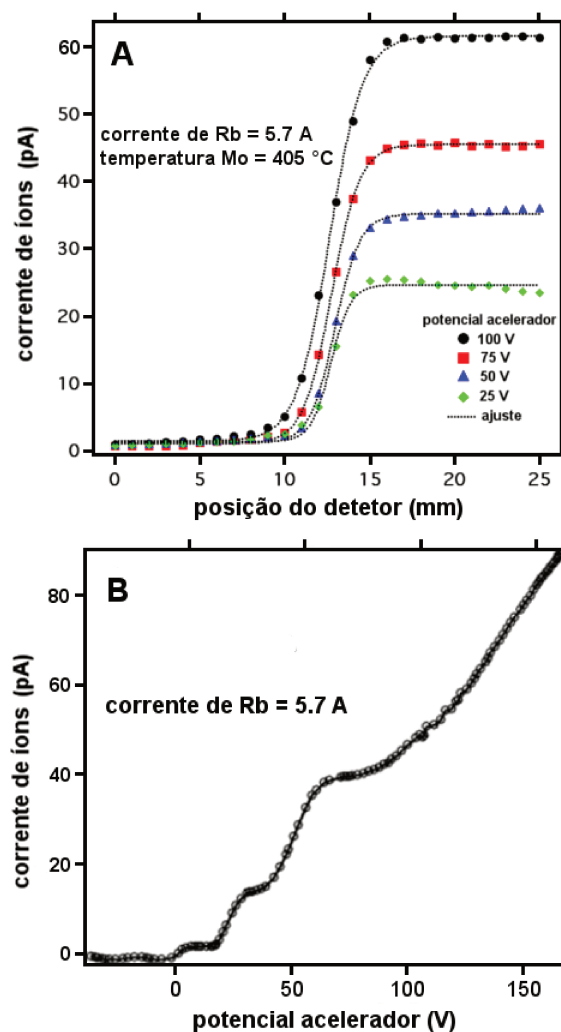


Figura 8.4: A) Corrente de íons em função da posição relativa do detetor. A divergência do feixe não sofre grandes variações com o potencial acelerador. B) Corrente de íons em função do potencial acelerador aplicado.

alterando a posição do foco do feixe de íons e, conseqüentemente, a corrente de íons no detetor. Para a região entre 100 e 150 eV, vemos um comportamento basicamente linear da corrente de íons.

A figura 8.5 mostra a primeira aplicação da fonte de íons para a intercalação de átomos de Rb no *nanomesh* de h-BN/Rh(111) [6]. O *nanomesh* é uma superestrutura formada por 12x12 células unitárias de Rh coincidindo com 13x13 células unitárias de BN [104, 107]. Trata-se de uma monocamada corrugada de nitreto de boro hexagonal (sp^2) com parâmetro de super-rede de 3.2 nm formada por regiões fortemente ligada ao substrato de Rh (poros) e regiões fracamente ligadas (fios). Os poros tem diâmetro de aproximadamente 2 nm (ver figura 8.5) que podem ser usados, por exemplo, para acomodar moléculas [108, 194]. Maiores detalhes sobre o sistema h-BN/Rh(111) foram

apresentados no capítulo 3.

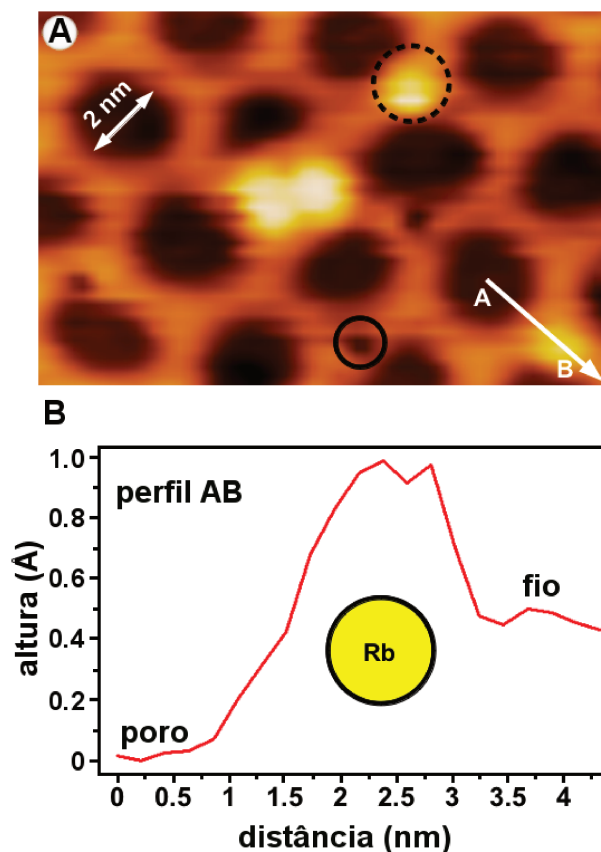


Figura 8.5: A) Imagem de Microscopia de tunelamento STM para os átomos de Rb implantados no *nanomesh*, $V_t = 2.0$ V, $I_t = 0.1$ nA e $T = 34$ K. O *nanomesh* é uma superestrutura constituída por uma monocamada de nitreto de boro hexagonal sobre o Rh(111) que formam regiões distintas chamadas de poros e fios. Os átomos de Rb preferem estabilizar nas regiões de cruzamento dos fios e é possível ver os defeitos gerados pelos íons quando implantados. B) Perfil da altura ao longo da seta AB na imagem em A).

Os íons de Rb foram acelerados contra a superfície com energia cinética de 100 eV. Da figura 8.5 é possível observar 4 átomos de Rb nos pontos de intersecção dos fios, de maneira similar ao que ocorre para átomos de Ar [185]. Em um dos casos observa-se dois átomos de Rb estabilizados próximos em um único sítio. Também é possível observar da figura 8.5 os defeitos gerados pelo choque dos íons contra a superfície. A figura 8.5B mostra um perfil da altura ao longo da seta AB na figura 8.5A. Na tensão de tunelamento de 2 V, a altura da saliência é de ~ 1 Å. Na seção seguinte serão apresentados mais resultados sobre a implantação de Rb no *nanomesh* de h-BN/Rh(111).

8.3 Implantação de átomos de Rb entre uma monocamada de h-BN e Rh(111) - Rb *nanotent*

A figura 8.6A mostra uma imagem de STM para a superfície do h-BN/Rh(111) antes da exposição à fonte de íons de Rb e a figura 8.6B mostra após a dosagem de Rb, utilizando 150 eV para a energia cinética dos íons, durante 10 minutos e corrente de íons na amostra de aproximadamente 1 nA. Os pequenos pontos amarelos (saliências) na figura 8.6B são os átomos de Rb implantados. A altura das saliências observadas na figura 8.6B, em relação à base do poro (ver figura 8.5B), é da ordem de 1.4 Å, onde é possível afirmar que os átomos de Rb estão localizados na interface entre o h-BN e a superfície do Rh(111). Além disso, os átomos termalizam nas regiões definidas como fios, mais precisamente nos pontos onde há o cruzamento dos fios (sítios WX). Interessante notar da figura 8.6B a não existência de *nanotents* nas regiões dos poros.

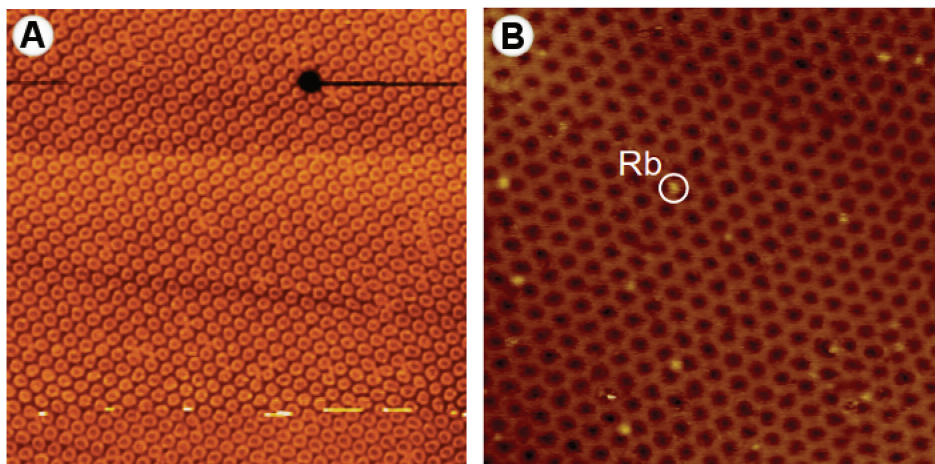


Figura 8.6: A) Imagem de STM para o *nanomesh* de h-BN antes da exposição aos íons de Rb, $(100 \times 100) \text{ nm}^2$, $V_t = -1.1 \text{ V}$ e $I_t = 0.5 \text{ nA}$. B) Imagem de STM para a mesma superfície após a dosagem de Rb durante 10 minutos e com 150 eV de energia cinética, $(60 \times 60) \text{ nm}^2$, $V_t = -1.2 \text{ V}$ e $I_t = 0.05 \text{ nA}$. Imagens obtidas em temperatura ambiente.

A figura 8.7A mostra uma imagem de STM, novamente em temperatura ambiente, onde os diferentes sítios WXA e WXB ocupados pelos átomos de Rb estão identificados. A figura 8.7B mostra a diferença nas posições dos átomos de B e N em relação aos átomos de Rh para cada sítio WX distinto. A configuração do sítio WXA é $(N,B) = (hcp, top)$, ou seja, o átomo de B é posicionado justamente acima de um átomo de Rh, enquanto que o átomo de N é posicionado acima de um átomo de Rh que pertence à segunda camada atômica do substrato. O sítio WXB tem configuração $(N,B) = (fcc, hcp)$, ou seja, o centro do anel hexagonal de BN é posicionado sobre um átomo de Rh do primeiro plano atômico do substrato e os átomos de N e B ocupam os sítios *fcc*

e *hcp*, respectivamente. A identificação de cada sítio WXA e WXB é possível devido às calibrações prévias da orientação do cristal, por exemplo, por imagens de STM em baixas temperaturas e alta resolução. Como o cristal de Rh(111) é montado no porta-amostra do STM sempre na mesma posição, uma vez determinada a sua orientação, é suficiente analisar as posições dos poros em relação ao sítio WX, o que na figura 8.7A é mostrado como triângulos pretos (WXA) e vermelhos (WXB).

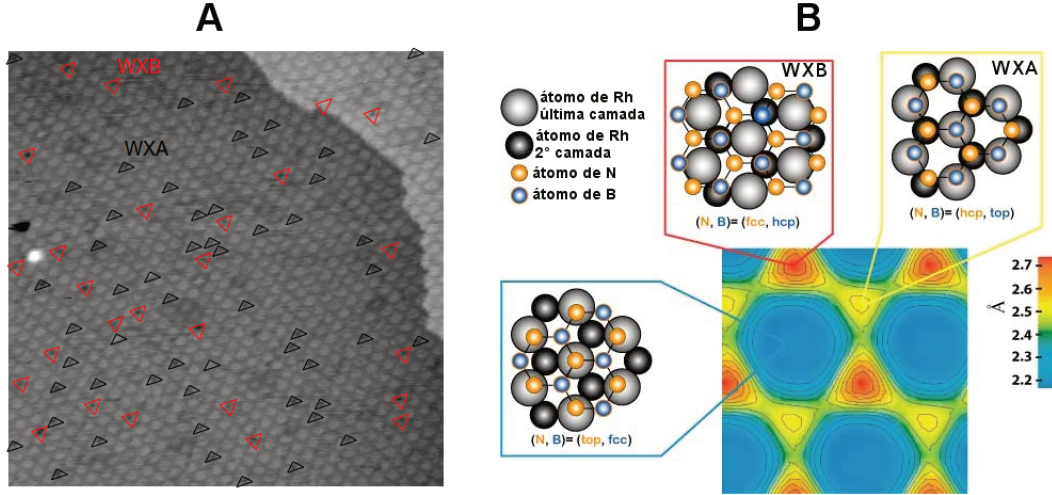


Figura 8.7: A) Imagem de STM em temperatura ambiente com identificação dos átomos de Rb nos sítios distintos WXA e WXB, $(100 \times 100) \text{ nm}^2$, $V_t = -2.1 \text{ V}$ e $I_t = 0.05 \text{ nA}$. B) Esquema ilustrando a diferença nas posições dos átomos de B e N, em relação aos átomos de Rh, para os sítios WXA e WXB.

Da figura 8.7A é possível contar 82 *nanotents*. A razão entre o número de átomos termalizados nos sítios WXB e WXA, definida como $\rho_{BA} = N_{WXB}/N_{WXA}$, é $\rho_{BA} = 0.5$. A altura dos *nanotents* é $h = (0.14 \pm 0.03) \text{ nm}$. A cobertura de *nanotents* é $\Theta = 0.07 \text{ nanotents}/(\text{célula unitária do nanomesh})$. Estes resultados concordam com o obtido para implantação de átomos de Ar no h-BN/Rh(111) [185]. Neste trabalho [185], utilizando cálculos de DFT, foram testados diferentes sítios possíveis para implantação dos átomos de Ar no *nanomesh*, simplesmente posicionando um átomo de Ar entre uma camada intacta de h-BN e o substrato de Rh e relaxando a estrutura. Os resultados de DFT mostraram que os átomos de Ar posicionados inicialmente nas regiões dos poros tendem a se mover para as regiões dos fios, concordando com os resultados experimentais para o Ar e para os resultados do Rb apresentados aqui. Basicamente a formação da *saliência* (*nanotent*) envolve a deformação da camada de h-BN e, portanto, tensionamento das ligações σ entre N e B. Para as regiões dos poros, devido à forte interação do h-BN com o substrato de Rh, o custo de tais deformações é maior e a formação dos *nanotents* nestas regiões é desfavorável, como observado. Para as regiões dos fios, os cálculos de

DFT [185] mostraram que a energia de implantação, ou seja, a diferença em energia entre uma situação com o h-BN intacto mais um átomo de Ar no vácuo e para o Ar implantado no *nanomesh* é 2.7 eV para o sítio WXA e 3.5 eV para o sítio WXB. Estes resultados, para o caso do Ar, estão em pleno acordo com os resultados para o Rb, desde o valor de $\rho_{BA} = 0.5$ obtido, mostrando a preferência de ocupação dos sítios WXA em relação aos WXB. Porém, como mostrado na referência [195], novamente para o caso do Ar, o valor de ρ_{BA} depende de fatores, tais como: a energia de implantação, do ângulo de impacto, da dosagem e da temperatura da amostra (durante e após a implantação). A figura 8.8 mostra a dependência de ρ_{BA} com a cobertura Θ de *nanotents* extraída da referência [195] para os *nanotents* de Ar. A preferência pelos sítios WXA em baixas coberturas é evidente pela figura 8.8. Com o aumento da cobertura de *nanotents*, a razão $\rho_{BA} = N_{WXB}/N_{WXA}$ cresce e se aproxima do valor limite de 0.9, já que com um número grande de sítios WXA ocupados, a tendência é os sítios WXB serem ocupados com maiores doses de Ar implantados. O ponto em vermelho incluído na figura 8.8 é o resultado obtido da figura 8.7A e mostra a similaridade no comportamento dos *nanotents* de Ar e Rb.

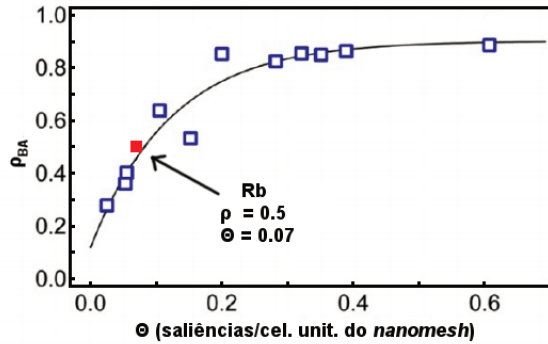


Figura 8.8: Relação entre a razão do número de *nanotents* nos sítios WXB e WXA: ρ_{BA} e a cobertura de *nanotents*: Θ . Com a cobertura dada em número de saliências por célula unitária do *nanomesh*. A curva é extraída da referência [195] e incluído o ponto (em vermelho) referente à imagem da figura 8.7.

As imagens de STM e os resultados discutidos anteriormente foram obtidos em temperatura ambiente, já que se trata de um desafio aprisionar átomos (principalmente o gás nobre Ar) em posições específicas e em 300 K. Com o intuito de sondar os estados eletrônicos dos *nanotents* de Rb, foram realizadas imagens de STM em baixas temperaturas ($T = 4$ K) e com diferentes potenciais de tunelamento, como mostra a figura 8.9.

A figura 8.9 mostra imagens onde o potencial de tunelamento foi variado de $V_t = 0.1$ V até $V_t = 4.0$ V. Para potenciais entre -2 V e +1 V não são observadas grandes mudanças nas imagens (não mostrado). A figura 8.9A mostra a presença de três *nanotents*,

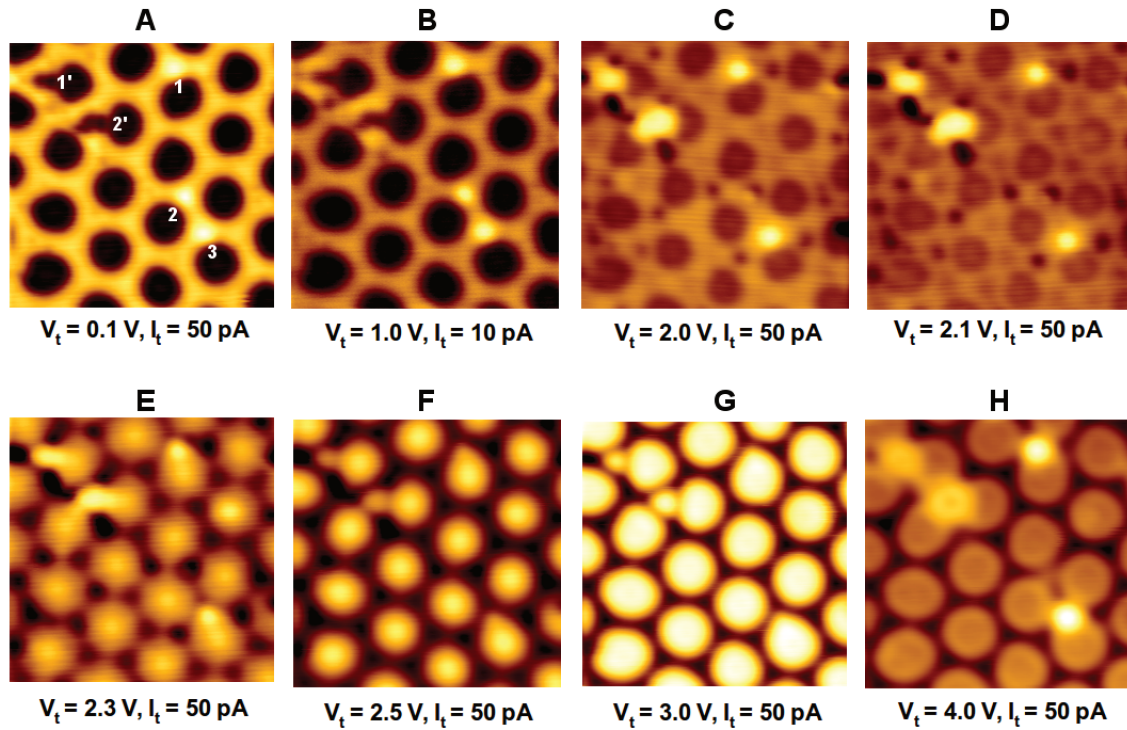


Figura 8.9: Imagens de STM obtidas a $T = 4$ K para a mesma região, mas com diferentes potenciais de tunelamento. Todas as imagens têm dimensão de (13×13) nm².

rotulados como 1, 2 e 3 e também dois grandes defeitos, rotulados como 1' e 2'. Para os experimentos reportados com Ar, os defeitos apresentam um comportamento bastante peculiar, como reportado nas referências [185, 196] e, especialmente, na referência [195]. O bombardeamento com íons causa não só o aprisionamento dos átomos nos *nanotents*, mas também leva à formação de defeitos de vacâncias devido ao choque do íon inicial com os átomos de B e N. Acima da temperatura ambiente, esses defeitos “passeiam” pela camada de h-BN e tendem a se concentrar na região de borda entre o poro e o fio. A figura 8.5A e figura 8.9 mostram os defeitos de vacância localizados justamente nesta região de borda. Aquecendo a amostra em temperaturas de 700 até 950 K resulta em um acúmulo de defeitos na região de borda que leva a um “corte” de um floco de h-BN com diâmetro de aproximadamente 2 nm da região dos poros. Esse efeito foi chamado de “efeito abridor de latas” [185, 195, 196]. Este efeito não foi explorado com os *nanotents* de Rb mas, pela formação similar de defeitos, deve estar também presente. Interessante notar que aquecendo uma amostra de h-BN/Rh(111) que não sofreu exposição ao feixe de íons, ou seja, que não contém *nanotents* ou defeitos de vacância, não é observado o efeito de “abridor de latas”, mostrando que os defeitos criados pelo choque dos íons têm papel fundamental neste fenômeno. Resultados de cálculos por DFT [196] mostram a tendência dos defeitos de migrarem para as regiões das bordas

ente poros e fios.

Voltando para as imagens de STM da figura 8.9, observa-se que variando o potencial de tunelamento entre 2 e 2.5 V leva a uma inversão nas intensidades (densidade de estados eletrônicos) entre as regiões de poros e fios. Além disso, observa-se que a densidade de estados eletrônicos do *nanotent* é totalmente distinta dos sítios WXA e WXB “vazios”, como mostra, principalmente, a figura 8.9H. Isso comprova a funcionalização do h-BN, um material inerte e robusto, com os átomos implantados e a possibilidade de uso dos *nanotents* como pontos de ancoragem de moléculas ou outros átomos. Esta análise é similar para os defeitos, como mostra a alta densidade de estados eletrônicos para os defeitos visualizada para o potencial de 2 V (figura 8.9C), já que a quebra das ligações B-N e a criação dos defeitos também é uma forma de funcionalização do h-BN. Outro aspecto interessante das imagens da figura 8.9 é o “desaparecimento” do *nanotent* 2 na figura 8.9H. Como mostra as imagens 8.9A e 8.9B, os *nanotents* 1 e 3 são do mesmo tipo e opostos ao *nanotent* 2, com relação as distinções de sítios WXA e WXB. Para estas imagens, devido à transferência entre diferentes microscópios, a orientação e a definição de cada sítio foi perdida. Estes resultados sugerem que a estrutura eletrônica dos distintos sítios são diferentes. Porém, mais experimentos que sondem a estrutura eletrônica são necessários para elucidar e confirmar tais aspectos envolvendo os *nanotents* de Rb, por exemplo, realizando experimentos de fotoemissão e STS.²

8.4 Conclusões

Para resumir, foi apresentada a construção e performance de uma fonte de íons de Rb. A fonte permite acelerar íons com energia cinética suficiente para penetrar monocamadas de grafeno e nitreto de boro hexagonal. A corrente de íons foi demonstrada ser precisamente controlada pela temperatura da superfície ionizadora. Experimentos de microscopia de tunelamento confirmaram a implantação. Os átomos de Rb termalizam em posições específicas do *nanomesh* de h-BN/Rh(111), mais especificamente nas regiões de cruzamento dos fios. Essas regiões são caracterizadas por dois sítios distintos e foi observado que um dos sítios é favorecido em relação ao outro. O método permite a imobilização e o uso de átomos individuais em temperatura ambiente, sendo que os resultados para os *nanotents* de Rb mostraram total conformidade com os resultados prévios utilizando átomos de Ar. Analisando diferentes imagens de STM obtidas com diferentes potenciais de tunelamento, foi possível observar que os *nanotents* e os defeitos de vacância gerados pelos choque dos íons com os átomos de B e N possuem densidade

²STS é a sigla para *Scanning Tunneling Spectroscopy* e consiste em fazer espectroscopia local com a ponta de STM, variando o potencial de tunelamento em torno do nível de Fermi e medindo a corrente de tunelamento que, *a priori*, é proporcional à densidade de estados eletrônicos local.

eletrônica local distintas, quando comparadas às regiões intactas do h-BN. Esta é uma forma de funcionalizar a camada sp^2 , ou seja, produzir sítios em posições específicas que são adequados para a ancoragem de moléculas e outros átomos.

Conclusões e perspectivas

Monocamadas sp^2 corrugadas, como o *nanomesh* de h-BN/Rh(111) e o sistema grafeno e sua *buffer layer* sobre o SiC(0001) demonstram ser importantes *templates* para acomodação de moléculas, átomos e *clusters* de átomos. Este trabalho de tese demonstrou a aplicação do *nanotemplate* de grafeno/BL/SiC para a preparação de nanopartículas de Co intercaladas entre o grafeno e a BL que formam uma rede quase periódica de *clusters* 2D e que são protegidas pela camada de grafeno. Este sistema demonstrou ser robusto em temperatura ambiente e em pressões moderadas de oxigênio, com possíveis aplicações em dispositivos baseados em nanomagnetismo. A própria influência do grafeno nas propriedades magnéticas dos *clusters* não deve ser ignorada. Como observado pelos resultados de XMCD para o Co formando pequenas ilhas sobre o grafeno/BL/SiC, a diminuição da distância entre *clusters* tem impacto no comportamento magnético, com tal interação possivelmente mediada pelo grafeno.

Além disso, de um ponto de vista mais fundamental, o estudo da estrutura atômica do grafeno e, principalmente, da *buffer layer* sobre o SiC, resultou em um desafio nada trivial. Foi possível observar que, enquanto o grafeno tem uma estrutura *honeycomb* estritamente plana, a BL por sua vez apresenta uma estrutura bem mais complexa. Além do *ripple* de longo alcance, observado como uma reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, a BL também apresenta um *buckling* local entre as duas sub-redes que formam a estrutura *honeycomb*. Este *buckling* não se estende por toda a BL, mas é limitado à região da BL ligada mais fortemente ao substrato, ou seja, mais próxima do SiC. A presença do *buckling* explicaria as distintas características entre grafeno e BL e, inclusive, a presença de regiões quimicamente distintas dentro da BL.

Por fim, a aplicação do *nanomesh* de h-BN/Rh(111) para o aprisionamento de átomos de Rb em posições distintas foi também demonstrada. A intercalação dos íons de Rb entre o h-BN e a superfície do Rh(111) é obtida pelo impacto dos íons contra a superfície do *nanomesh*. Para isso, foi construída uma evaporadora que permite acelerar

íons alcalinos com energia suficiente para quebrar as fortes ligações σ do h-BN, ou até mesmo do grafeno. Verificou-se que os íons são aprisionados nos pontos de encontro dos “fios” e que um sítio é favorecido em relação ao outro. Esta é uma forma de funcionalizar a camada sp^2 , ou seja, produzir sítios em posições específicas que são adequados para a ancoragem de moléculas e outros átomos. O método permite a imobilização e o uso de átomos individuais em temperatura ambiente.

As perspectivas que envolvem a continuação deste projeto são muitas. Vários aspectos envolvendo a intercalação do Co entre a camada de grafeno ainda devem ser explorados, sendo o mecanismo de intercalação ainda assunto de debate. A respeito das propriedades magnéticas destes *clusters* de Co, questões sobre a anisotropia e a temperatura de transição de um estado superparamagnético para ferromagnético em função do tamanho e da densidade das partículas podem ser investigadas. A própria estrutura atômica dos *clusters* ainda não é estabelecida. Como mostra a figura 6.5, existe uma variação na intensidade da corrente de tunelamento dentro dos *clusters*, que está ligada a variações da estrutura atômica e/ou eletrônica das partículas. Utilizando difração de fotoelétrons, foi realizada uma tentativa de elucidar as propriedades estruturais dos *clusters*, mas sem sucesso. Devido à baixa densidade de átomos de Co, o sinal de fotoemissão é muito pequeno e o experimento se torna um desafio. Uma possibilidade é o uso da técnica de difração de fotoelétrons no modo ressonante, o que pode levar a um aumento na sensibilidade de detecção, em contrapartida, com um aumento na dificuldade de simulação dos padrões de difração de fotoelétrons.

A intercalação de átomos individuais no *nanomesh* de h-BN/Rh(111) envolve também vários aspectos a serem explorados. A utilização de reservatórios de outros tipos de metais alcalinos para a intercalação pode ser investigada. O processo de implantação também pode ser estendido a sistemas similares, como o grafeno sobre Ru(0001). Como mencionado, a implantação é um processo de funcionalização do h-BN, e o seu uso para ancoragem de moléculas, de outros átomos ou de *clusters* de átomos tem enorme potencial de aplicação. Outro aspecto interessante envolvendo os *nanotents* de Rb envolve sua estrutura eletrônica, por exemplo, sobre mudanças na função trabalho local com a implantação. Experimentos de fotoemissão ou espectroscopia local STS podem elucidar as propriedades eletrônicas.

Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. *Science*, 306:666, 2004.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. *Nature*, 438:197, 2005.
- [3] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. *Nature*, 438:201, 2005.
- [4] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. *Science*, 312:1191, 2006.
- [5] P. R. Wallace. *Phys. Rev.*, 71:622, 1947.
- [6] M. Corso, W. Auwarter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, and J. Osterwalder. *Science*, 303:217, 2004.
- [7] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, 84:951, 2000.
- [8] H. Hertz. *Annalen der Physik*, 31:983, 1887.
- [9] A. Einstein. *Annalen der Physik*, 17:132, 1905.
- [10] J. Osterwalder. *Surface and Interface Science, Volume 1: Concepts and Methods*. Editora Wiley-VCH, 2012. Editor Klaus Wandelt.
- [11] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. *Surf. and Inter. Analysis*, 43:689, 2011.
- [12] M. P. Seah and W. A. Dench. *Surf. and Inter. Analysis*, 1:2, 1979.

- [13] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992. Editor Jill Chastain.
- [14] W. Umrath. *Fundamentals of Vacuum Technology*. disponível em https://www3.nd.edu/~nsl/Lectures/urls/LEYBOLD_FUNDAMENTALS.pdf.
- [15] C. S. Fadley. *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, volume 2. Academic Press, 1978. Editor C. R. Brundle e A. D. Baker.
- [16] J. C. Cezar, P. T. Fonseca, G. L. M. P. Rodrigues, A. R. B. de Castro, R. T. Neuenschwander, F. Rodrigues, B. C. Meyer, L. F. S. Ribeiro, A. F. A. G. Moreira, J. R. Piton, M. A. Raulik, M. P. Donadio, R. M. Seraphim, M. A. Barbosa, A. de Siervo, R. Landers, and A. Naves de Brito. *J. of Phys.: Confer. Series*, 425:072015, 2013.
- [17] H. Petersen. *Optics Communications*, 40:402, 1982.
- [18] M. C. Hettrick and S. Bowyer. *Applied Optics*, 22:3921, 1983.
- [19] User manual for the Hemispherical Energy Analyser Series PHOIBOS 100/150. Specs GmbH - Surface Analysis, versão 3.1.
- [20] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hanrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg. *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy*. Editora Almquist and Wiksells - Uppsala, 1967.
- [21] A. Beer. *Annalen der Physik und Chemie*, 86:78, 1852.
- [22] S. Hufner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 3 edition, 2003.
- [23] C. S. Fadley. *Surf. Sci. Reports*, 19:231, 1993.
- [24] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley and Sons, 3 edition, 1998.
- [25] www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/mscd_pack.html.
- [26] J. J. Rehr and R. C. Albers. *Phys. Rev. B*, 41:8139, 1990.
- [27] www.itap.uni-kiel.de/theo-physik/schattke/ksap/index.html.
- [28] A. P. Kaduwela, D. J. Friedman, and C. S. Fadley. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 57:223, 1991.

- [29] P. A. Lee and J. B. Pendry. *Phys. Rev. B*, 11:2795, 1975.
- [30] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland - New York, 1966. apêndices B e C.
- [31] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. *Surf. Interf. Anal.*, 20:77, 1993.
- [32] M. L. Viana, R. Diez Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, and V. E. de Carvalho. *J. Phys. Condens. Matter*, 19:446002, 2007.
- [33] J. B. Pendry. *J. Phys. C*, 13:937, 1980.
- [34] N. A. Booth, R. Davis, R. Toomes, D. P. Woodruff, C. Hirschmugl, K. M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, P. Hofmann, R. Lindsay, T. Giessel, P. Baumgaertel, and A. M. Bradshaw. *Surface Science*, 387:152, 1997.
- [35] F. Pesty and P. Garoche. *Surface Science*, 580:153, 2005.
- [36] C. M. C de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidiao, F. B. Mota, and V. E. de Carvalho. *Rev. Bras. de Ens. de Fís.*, 27:527, 2005.
- [37] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C. M. Chan. *Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. Springer Berlin, 1 edition, 1986.
- [38] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57, 1982.
- [39] en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope. Acessado em 26/07/2014.
- [40] Aarhus SPM product brochure, disponível em www.specs.de. Acessado em 29/07/2014.
- [41] E. Laegsgaard, L. Osterlund, P. Thostrup, P. B. Rasmussen, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. *Rev. Sci. Inst.*, 72:3537, 2001.
- [42] F. Besenbacher, E. Laegsgaard, and I. Stensgaard. *Materials Today*, 8:26, 2005.
- [43] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1961.
- [44] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998, 1983.
- [45] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.
- [46] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen. *Phys. Rev. B*, 31:2602, 1985.

- [47] J. A. Stroscio. *Scanning Tunneling Microscopy*, volume 27. Editora Academic Press, 1993. em *Methods of Experimental Physics*.
- [48] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 2 edition, 2008.
- [49] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti. *Phys. Rev. Lett.*, 42:7262, 1990.
- [50] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks. *Phys. Rev. B*, 42:2707, 1990.
- [51] J. Stohr. *J. of Magn. and Magn. Mat.*, 200:470, 1999.
- [52] J. Stohr and Y. Wu. *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*. Kluwer Academic - Holanda, 1994.
- [53] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1943, 1992.
- [54] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, 70:694, 1993.
- [55] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. *Phys. Rev. Lett.*, 75:152, 1995.
- [56] W. Kuch. *Physica Scripta*, T109:89, 2004.
- [57] J. J. S. Figueiredo, R. Basilio, R. Landers, F. Garcia, and A. de Siervo. *J. of Synch. Rad.*, 16:346, 2009.
- [58] José Jadsom Sampaio de Figueiredo. Estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de ouro-paládio. Master's thesis, IFGW-UNICAMP, 2008.
- [59] T. Greber. *Graphene and Boron Nitride Single Layers*. Editora Taylor and Francis Books, 2009. Capítulo em *Handbook of Nanophysics*, Editor Klaus Sattler.
- [60] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Editora Imperial College Press, Covent Garden, London, 1998.
- [61] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Editora Saunders College Publishing, 1976.
- [62] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109, 2009.

- [63] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. *Nature Physics*, 3: 36, 2007.
- [64] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, and U. Starke. *J. Phys. Condens. Matter*, 16: S1705, 2004.
- [65] M.T. Paffett, R.J. Simonson, P. Papin, and R.T. Paine. *Surface Science*, 232:286, 1990.
- [66] A. T N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely. *New J. Phys.*, 10:043033, 2008.
- [67] A. Nagashima, Y. Gamou, M. Terai, M. Wakabayashi, and C. Oshima. *Phys. Rev. B*, 54:13491, 1996.
- [68] A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, F. Moresco, and K. H. Rieder. *Phys. Rev. B*, 62:13202, 2000.
- [69] J. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely. *Surface Science*, 43:493, 1974.
- [70] S. Marchini, S. Gunther, and J. Wintterlin. *Phys. Rev. B*, 76:075429, 2007.
- [71] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, and C. Oshima. *Surface Science*, 374:61, 1997.
- [72] T. Greber J. Osterwalder W. Auwarter, T. J. Kreutz. *Surface Science*, 429:229, 1999.
- [73] H. Yanagisawa, T. Tanaka, Y. Ishida, M. Matsue, E. Rokuta, S. Otani, and C. Oshima. *Phys. Rev. Lett.*, 93:177003, 2004.
- [74] C. D. Ruggiero, T. Choi, and J. A. Gupta. *Appl. Phys. Lett.*, 91:253106, 2007.
- [75] G. B. Grad, P. Blaha, K. Schwarz, W. Auwarter, and T. Greber. *Phys. Rev. B*, 68:085404, 2003.
- [76] W. Auwarter, M. Muntwiler, J. Osterwalder, and T. Greber. *Surface Science*, 545:L735, 2003.
- [77] E. A. Soares, G. J. P. Abreu, S. S. Carara, R. Paniago, V. E. de Carvalho, and H. Chacham. *Phys. Rev. B*, 88:165410, 2013.
- [78] J. Lahiri, T. S. Miller, A. J. Ross, L. Adamska, I. I. Oleynik, and M. Batzill. *New J. Phys.*, 13:025001, 2011.

- [79] Y. S. Dedkov and M. Fonin. *New J. Phys.*, 12:125004, 2010.
- [80] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, and M. Batzill. *Nat. Nanotechnol.*, 5: 326, 2010.
- [81] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, and O. Rader. *Phys. Rev. Lett.*, 101:157601, 2008.
- [82] M. Morscher, M. Corso, T. Greber, and J. Osterwalder. *Surface Science*, 600: 3280, 2006.
- [83] Y. Murata, E. Starodub, B. B. Kappes, C. V. Ciobanu, N. C. Bartelt, K. F. McCarty, and S. Kodambaka. *Appl. Phys. Lett.*, 97:143114, 2010.
- [84] S. Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Barenó, V. Gambin, I. Petrov, and S. Kodambaka. *Nano Lett.*, 9:3985, 2009.
- [85] D. Martoccia, P. R. Willmott, T. Brugger, M. Bjorck, S. Gunther, C. M. Schleputz, A. Cervellino, S. A. Pauli, B. D. Patterson, S. Marchini, J. Wintterlin, W. Moritz, and T. Greber. *Phys. Rev. Lett.*, 101:126102, 2008.
- [86] W. Moritz, B. Wang, M. L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and S. Gunther. *Phys. Rev. Lett.*, 104:136102, 2010.
- [87] A. L. Vazquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda. *Phys. Rev. Lett.*, 100:056807, 2008.
- [88] A. Goriachko, Y. He, M. Knapp, H. Over, M. Corso, T. Brugger, S. Berner, J. Osterwalder, and T. Greber. *Langmuir*, 23:2928, 2007.
- [89] D. Martoccia, T. Brugger, M. Bjorck, C. M. Schleputz, S. A. Pauli, T. Greber, B. D. Patterson, and P. R. Willmott. *Surface Science*, 604:L16, 2010.
- [90] C. R. Brandt, R. C. Clarke, R. R. Siergiej, J. B. Casady, S. Sriram, A. K. Agarwal, and A. W. Morse. *Silicon Carbide Materials and Devices*, volume 52. Academic Press - New York, 1998.
- [91] P. N. First, W. A. de Heer, T. Seyller, C. Berger, J. A. Stroscio, and J. S. Moon. *MRS Bulletin*, 35:296, 2010.
- [92] J. B. Hannon and R. M. Tromp. *Phys. Rev. B*, 77:241404, 2008.
- [93] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. *Phys. Rev. B*, 77: 155303, 2008.

- [94] J. Hass, J. E. Millan-Otoya, P. N. First, and E. H. Conrad. *Phys. Rev. B*, 78:205424, 2008.
- [95] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara. *Nature Materials*, 6:770, 2007.
- [96] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J. Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. *Phys. Rev. Lett*, 99:126805, 2007.
- [97] F. Varchon, P. Mallet, J. Y. Veuillen, and L. Magaud. *Phys. Rev. B*, 77:235412, 2008.
- [98] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y. W. Son. *Phys. Rev. Lett.*, 100:176802, 2008.
- [99] G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, E. A. A. Jarvis, M. D. Stiles, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio. *Phys. Rev. B*, 76:235416, 2007.
- [100] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. *Science*, 313:951, 2006.
- [101] E. Rotenberg, A. Bostwick, T. Ohta, J. L. McChesney, T. Seyller, and K. Horn. *Nature Materials*, 7:258, 2008.
- [102] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. *Phys. Rev. Lett.*, 98:206802, 2007.
- [103] T. Greber, M. Corso, and J. Osterwalder. *Surface Science*, 603:1373, 2009.
- [104] R. Laskowski, P. Blaha, T. Gallauner, and K. Schwarz. *Phys. Rev. Lett.*, 98:106802, 2007.
- [105] O. Bunk, M. Corso, D. Martoccia, R. Herger, P. R. Willmott, B. D. Patterson, J. Osterwalder, J. F. van der Veen, and T. Greber. *Surface Science*, 601:L7, 2007.
- [106] M. Morgenstern, T. Michely, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, 77:703, 1996.
- [107] S. Berner, M. Corso, R. Widmer, O. Groening, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, A. Goriachko, H. Over, S. Gsell, M. Schreck, H. Sachdev, T. Greber, and J. Osterwalder. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:5115, 2007.
- [108] H. Dil, J. Lobo-Checa, R. Laskowski, P. Blaha, S. Berner, J. Osterwalder, and T. Greber. *Science*, 319:1824, 2008.
- [109] K. Wandelt. *J. of Vac. Science and Technol. A*, 2:802, 1984.

- [110] T. Greber. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 8:62, 2010.
- [111] T. Brugger, S. Gunther, B. Wang, J. H. Dil, M. Bocquet, J. Osterwalder, J. Winterlin, and T. Greber. *Phys. Rev. B*, 79:045407, 2009.
- [112] L. H. de Lima, A. de Siervo, R. Landers, G. A. Viana, A. M. B. Goncalves, R. G. Lacerda, and P. Haberle. *Phys. Rev. B*, 87:081403(R), 2013.
- [113] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *Nature Materials*, 6:183, 2007.
- [114] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren. *Surface Science*, 48:463, 1975.
- [115] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S. C. Tan, Y. Feng, K. P. Loh, and A. T. S. Wee. *Surface Science*, 596:176, 2005.
- [116] I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever. *Phys. Rev. B*, 58:16396, 1998.
- [117] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad. *J. of Phys.: Cond. Matt.*, 20:323202, 2008.
- [118] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez. *Solid State Comm.*, 143:92, 2007.
- [119] J. L. Tedesco, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, J. K. Hite, Y. Yang, K. M. Daniels, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy Jr., J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M. T. Wetherington, P. M. Campbell, and D. K. Gaskill. *Appl. Phys. Lett.*, 96:222103, 2010.
- [120] C. Virojanadara, M. Syvajarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian. *Phys. Rev. B*, 78:245403, 2008.
- [121] C. Virojanadara, R. Yakimova, J. R. Osiecki, M. Syvajarvi, R. I. G. Uhrberg, L. I. Johansson, and A. A. Zakharov. *Surface Science*, 603:L87, 2009.
- [122] C. Virojanadara, R. Yakimova, A. A. Zakharov, and L. I. Johansson. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 43:374010, 2010.
- [123] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke. *Phys. Rev. Lett.*, 103:246804, 2009.
- [124] V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayan, T. Ohta, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, and M. F. Crommie. *Appl. Phys. Lett.*, 91:122102, 2007.

- [125] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J. Y. Veuillen. *Phys. Rev. B*, 76:041403, 2007.
- [126] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K. V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram, and S. Heun. *Carbon*, 51:249, 2013.
- [127] L. I. Johansson, F. Owman, and P. Martensson. *Phys. Rev. B*, 53:13793, 1996.
- [128] Y. Chen, F. J. Garcia de Abajo, A. Chasse, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley. *Phys. Rev. B*, 58:13121, 1998.
- [129] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, and G.G. Kleiman. *Surface Science*, 504:215, 2002.
- [130] G. Schlauzero and A. Pasquarello. *Phys. Rev. B.*, 85:161405(R), 2012.
- [131] L. Nemec, V. Blum, P. Rinke, and M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, 111:065502, 2013.
- [132] Y. Qi, S. H. Rhim, G. F. Sun, M. Weinert, and L. Li. *Phys. Rev. Lett.*, 105:085502, 2010.
- [133] A. Mattausch and O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.*, 99:076802, 2007.
- [134] L. H. de Lima, D. Handschak, F. Schoenbohm, R. Landers, C. Westphal, and A. de Siervo. *Chem. Commun.*, 50:13571, 2014.
- [135] C. Riedl, A. A. Zakharov, and U. Starke. *Appl. Phys. Lett.*, 93:033106, 2008.
- [136] D. A. Shirley. *Phys. Rev. B*, 5:4709, 1972.
- [137] J. Choi, K. Kim, B. Kim, H. Lee, and S. Kim. *J. Phys. Chem. C*, 113:9433, 2009.
- [138] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43:374009, 2010.
- [139] www.lasurface.com/xps/imfpgrapher.php.
- [140] N. Ferralis, R. Maboudian, and C. Carraro. *Phys. Rev. Lett.*, 101:156801, 2008.
- [141] J. D. Emery, B. Detlefs, H. J. Karmel, L. O. Nyakiti, D. K. Gaskill, M. C. Hersam, J. Zegenhagen, and M. J. Bedzyk. *Phys. Rev. Lett.*, 111:215501, 2013.
- [142] L. H. de Lima, R. Landers, and A. de Siervo. *Chemistry of Materials*, 26:4172, 2014.

- [143] A. Sandin, T. Jayasekera, J. E. Rowe, K. W. Kim, M. B. Nardelli, and D. B. Dougherty. *Phys. Rev. B*, 85:125410, 2012.
- [144] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, and L. I. Johansson. *Phys. Rev. B*, 82:205402, 2010.
- [145] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, and L. I. Johansson. *Surface Science*, 605:1918, 2011.
- [146] I. Gierz, T. Suzuki, R. T. Weitz, D. S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Hochst, J. H. Smet, C. R. Ast, and K. Kern. *Phys. Rev. B*, 81:235408, 2010.
- [147] K. Yagyu, T. Tajiri, A. Kohno, K. Takahashi, H. Tochihara, H. Tomokage, and T. Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, 104:053115, 2014.
- [148] T. Gao, Y. Gao, C. Chang, Y. Chen, M. Liu, S. Xie, K. He, X. Ma, Y. Zhang, and Z. Liu. *ACS Nano*, 6:6562, 2012.
- [149] S. L. Wong, H. Huang, Y. Wang, L. Cao, D. Qi, I. Santoso, W. Chen, and A. S. Wee. *ACS Nano*, 5:7662, 2011.
- [150] M. H. Oliveira, T. Schumann, F. Fromm, R. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, T. Seyller, J. M. J. Lopes, and H. Riechert. *Carbon*, 52:83, 2013.
- [151] A. Lebugle, U. Axelsson, R. Nyholm, and N. Martensson. *Physica Scripta*, 23:825, 1981.
- [152] H. T. Yang, Y. Su, C. M. Shen, T. Z. Yang, and H. J. Gao. *Surf. Interface Anal.*, 36:155, 2004.
- [153] D. Gallant, M. Pezolet, and S. Simard. *J. Phys. Chem. B*, 110:6871, 2006.
- [154] S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer, and J. Yurkas. *Phys. Rev. B*, 82:041411(R), 2010.
- [155] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber. *Phys. Rev. B*, 77:155426, 2008.
- [156] I. Y. Hwang, J. H. Kim, S. K. Oh, H. J. Yang, and Y. S. Lee. *Surf. Interface Anal.*, 35:184, 2003.
- [157] W. Chen, K. P. Loh, H. Xu, and A. T. S. Wee. *Appl. Phys. Lett.*, 84:281, 2004.
- [158] B. Premlal, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, D. Casterman, M. M. de Souza, and L. Simon. *Appl. Phys. Lett.*, 94:263115, 2009.

- [159] M. Cranney, F. Vonau, P. B. Pillai, E. Denys, D. Aubel, M. M. de Souza, C. Bena, and L. Simon. *Euro. Phys. Lett.*, 91:66004, 2010.
- [160] M. N. Nair, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, P. Le Fevre, A. Tejada, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, and L. Simon. *Phys. Rev. B*, 85:245421, 2012.
- [161] S. Ulstrup, M. Andersen, M. Bianchi, L. Barreto, B. Hammer, L. Hornekaer, and P. Hofmann. *2D Materials*, 1:025002, 2014.
- [162] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz, and G. W. Flynn. *NanoLetters*, 9:2844, 2009.
- [163] A. Varykhalov and O. Rader. *Phys. Rev. B*, 80:035437, 2009.
- [164] A. D. Lamirand, M. M. Soares, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, M. de Santis, J. C. Cezar, A. de Siervo, and M. Jamet. *Phys. Rev. B*, 88:140401(R), 2013.
- [165] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Melinon, A. Perez, S. Stanescu, T. Epicier, J. P. Simon, D. Babonneau, J. M. Tonnerre, and J. L. Hodeau. *Phys. Rev. B*, 74:014439, 2006.
- [166] M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Fonin, A. B. Preobrajenski, E. N. Voloshina, E. Goerning, and Y. S. Dedkov. *Appl. Phys. Lett.*, 96:012504, 2010.
- [167] M. Weser, E. N. Voloshina, K. Horn, and Y. S. Dedkov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:7534, 2011.
- [168] C. Vo-Van, Z. Kassir-Bodon, H. Yang, J. Coraux, J. Vogel, S. Pizzini, P. Bayle-Guillemaud, M. Chshiev, L. Ranno, V. Guisset, P. David, V. Salvador, and O. Fruchart. *New J. of Phys.*, 12:103040, 2010.
- [169] N. Rougemaille, A. T. N'Diaye, J. Coraux, C. Vo-Van, O. Fruchart, and A. K. Schmid. *Appl. Phys. Lett.*, 101:142403, 2012.
- [170] R. Decker, J. Brede, N. Atodiressei, V. Caciuc, S. Blugel, and R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B*, 87:041403(R), 2013.
- [171] F. Donati, Q. Dubout, G. Autes, F. Patthey, F. Calleja, P. Gambardella, O. V. Yazyev, and H. Brune. *Phys. Rev. Lett.*, 111:236801, 2013.
- [172] M. Sicot, S. Bouvron, O. Zander, U. Rudiger, Y. S. Dedkov, and M. Fonin. *Appl. Phys. Lett.*, 96:093115, 2010.

- [173] Q. Liao, H. J. Zhang, K. Wu, H. Y. Li, S. N. Bao, and P. He. *Nanotechnology*, 22:125303, 2011.
- [174] F. Luis, J. M. Torres, L. M. Garcia, J. Bartolome, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J. L. Maurice, and A. Vaures. *Phys. Rev. B*, 65:094409, 2002.
- [175] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune. *Science*, 300:1130, 2003.
- [176] M. Gruyters and D. Schmitz. *Phys. Rev. Lett.*, 100:077205, 2008.
- [177] H. A. Durr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, and F. U. Hillebrecht. *Phys. Rev. B*, 59:R701, 1999.
- [178] H. Chen, Q. Niu, Z. Zhang, and A. H. MacDonald. *Phys. Rev. B*, 87:144410, 2013.
- [179] M. A. Ruderman and C. Kittel. *Phys. Rev.*, 96:99, 1954.
- [180] C. Vo-Van, S. Schumacher, J. Coraux, V. Sessi, O. Fruchart, N. B. Brookes, P. Ohresser, and Thomas Michely. *App. Phys. Lett.*, 99:142504, 2011.
- [181] L. H. de Lima, H. Y. Cun, A. Hemmi, T. Kalin, and T. Greber. *Rev. Sci. Instrum.*, 84:126104, 2013.
- [182] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely. *Phys. Rev. Lett.*, 97:215501, 2006.
- [183] H. G. Zhang, J. T. Sun, T. Low, L. Z. Zhang, Y. Pan, Q. Liu, J. H. Mao, H. T. Zhou, H. M. Guo, S. X. Du, F. Guinea, and H. J. Gao. *Phys. Rev. B*, 84:245436, 2011.
- [184] T. Brugger, H. Ma, M. Iannuzzi, S. Berner, A. Winkler, J. Hutter, J. Osterwalder, and T. Greber. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49:6120, 2010.
- [185] H. Cun, M. Iannuzzi, A. Hemmi, S. Roth, J. Osterwalder, and T. Greber. *Nano Lett.*, 13:2098, 2013.
- [186] S. Standop, O. Lehtinen, C. Herbig, G. Lewes-Malandrakis, F. Craes, J. Kotakoski, T. Michely, A. V. Krashenninnikov, and C. Busse. *Nano Lett.*, 13:1948, 2013.

- [187] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen. *Nano Lett.*, 8:2458, 2008.
- [188] F. Banhart. *Rep. Prog. Phys.*, 62:1181, 1999.
- [189] J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga, and A. V. Krashenninnikov. *Phys. Rev. B*, 82:113404, 2010.
- [190] T. Greber, K. Freihube, R. Grobecker, A. Bottcher, K. Hermann, G. Ertl, and D. Fick. *Phys. Rev. B*, 50:8755, 1994.
- [191] G. D. Alton, M. T. Johnson, and G. D. Mills. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 328:154, 1993.
- [192] M. J. Dresser. *J. Appl. Phys.*, 39:338, 1968.
- [193] www.saesgetters.com/products/alkali-metals-dispensers.
- [194] H. Ma, T. Brugger, S. Berner, Y. Ding, M. Iannuzzi, J. Hutter, J. Osterwalder, and T. Greber. *ChemPhysChem*, 11:399, 2010.
- [195] H. Cun, M. Iannuzzi, A. Hemmi, J. Osterwalder, and T. Greber. *ACS Nano*, 8:1014, 2014.
- [196] H. Cun, M. Iannuzzi, A. Hemmi, J. Osterwalder, and T. Greber. *ACS Nano*, 8:7423, 2014.