

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Dissertação de Mestrado

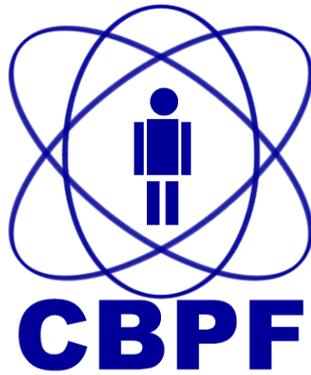
**Estudo do crescimento de filmes finos de
MnO e Mn₃O₄ sobre substrato de Au(111).**

Jade Barreto

Orientador: Prof. Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior

Rio de Janeiro

Julho de 2018



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Dissertação

**Estudo do crescimento de filmes finos de
MnO e Mn₃O₄ sobre substrato de Au(111).**

Dissertação apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física sob a orientação do Prof. Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior.

Jade Barreto

Orientador: Prof. Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior

Rio de Janeiro
Julho de 2018

*Dedico a minha mãe, Nilza Tozi Barreto,
ao meu Pai, Adelmo Barreto, e as minhas
irmãs, Janine e Jessica Barreto.*

Agradecimentos

Gostaria de entregar os meus sinceros agradecimentos:

À todos os meus familiares que me apoiaram em meus estudos e ambições na vida, que sempre estiveram do meu lado. Em especial minhas irmãs de coração "Vivi" e "Dai", por terem me dado toda a força quando me visitaram de tão longe.

À Thaís de Souza Garcia, "Ís", por todo seu amor. Sem seu amor eu não conseguiria ir até o final. Aos meus queridos amigos do Paraná, em especial Niel por me visitar e sempre ser um amor. Aos amigos que aqui fiz no Rio de Janeiro. Especialmente ao Danilo, grande companheiro de sala. Ao Pablo, Miguel e "Otta" grandes companheiros de repúblicas. Ao "Gui" e Astrid, amigos especiais de laboratório. Em especial, a Doutora Emilia Annese por toda a ajuda fornecida.

Ao Prof. Dr. Fernando Stavale pela orientação, dedicação, por acreditar em mim e no meu trabalho, por me fornecer todo apoio e oportunidade. Também à todos do grupo que estiveram comigo. Em especial Caio, Lizbet, Ludiane, Rubem e Calazans que sempre são fofos comigo.

À bolsa de pesquisa que me foi concedida pela CAPES no Programa de Excelência Acadêmica - PROEX. A disponibilização dos laboratórios e equipamentos fornecida pelo professor Dr. Alexandre Mello de Paula Silva no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF. Ao professor Dr. André Luiz Pinto pela disponibilidade em realizar as imagens de MET. Ao professor Dr. Niklas Nilius e ao C. Möller pela imagem de STM fornecida (*Thank you very much, for the STM image.*)

À cientista Lise Meitner que me inspira quando diz que a vida não precisa ser fácil, contanto que não seja vazia.

E por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer ao BTS, por me lembrar que *"A day may come when we lose, but is not today, today we fight!"* - Not Today de BTS.

Resumo

Nos últimos anos intensificou-se muito o estudo da superfície de óxidos de manganês. Não apenas por conta das muitas aplicações desse material, mas também por apresentar propriedades ainda não completamente compreendidas. Por isso, neste trabalho, busca-se investigar o crescimento dos filmes finos e ultrafinos de MnO e Mn₃O₄ sobre monocristal de ouro no plano (111). O crescimento dos filmes foi realizado através da técnica de evaporação por feixe de elétrons (EBE), controlando a espessura desde 5 nm até 0,4 nm. A estequiometria do filme foi determinada utilizando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS). Sua estrutura cristalina, e a relação de epitaxia com o substrato, estabelecida por difração de elétrons de baixa energia (LEED). O crescimento e a caracterização dos filmes foram realizados "*in-situ*", em um sistema de ultra alto vácuo (UHV) operando a uma pressão base $\leq 10^{-9}$ mbar. Foram realizados diversos crescimentos em função da espessura e pressão parcial de oxigênio, o estudo destes filmes nos permitiu determinar a estequiometria e a orientação dos filmes. Quatro filmes diferentes foram obtidos: MnO(001), Mn₃O₄(001), MnO(001)c(2x2) e Mn₃O₄(001)c(2x2), onde c(2x2) é uma reconstrução do plano na superfície com relação ao plano do material *bulk*. O parâmetro de rede dos filmes foram medidos através das imagens de LEED. E a investigação da estrutura eletrônica, pela análise dos espectros de XPS, possibilitou verificarmos como as componentes dos picos de fotoemissão são afetados pela interação dos ânions (O⁻²) e cátions (Mn⁺² e Mn⁺³) da superfície.

Palavras chave: Filmes finos, XPS, LEED, óxidos, MnO, Mn₃O₄.

Abstract

In the last years the study of manganese oxide has increased. Not only because of the many applications but also because they have shown proprieties that are not yet completely understood. For this reason this work is looking to study the growth of thin and ultra-thin films of MnO and Mn₃O₄ on the gold single crystal in the plane (111). The films were grown using the electron beam evaporation technique, controlling the thickness from 5 nm to 0.4 nm. The stoichiometry of the film was determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique, and it's crystal structure and epitaxy ratio with the substrate was established by low energy electron diffraction (LEED). Growth and characterization of films were performed *in-situ* in an ultra-high vacuum system operating at a base $\leq 10^{-9}$ mbar. Different films were obtained by determining the stoichiometry and plane of the surface, which were: MnO (001), Mn₃O₄ (001), MnO (001)c(2x2) e Mn₃O₄ (001)c(2x2), where c (2x2) is a reconstruction of the surface plane with respect to the bulk. The films lattice parameter were obtained by LEED pictures. Investigating the structure by analyzing the XPS spectra allows us to verify how the photo components are distributed by the interaction between the fingers (O⁻²) and cations (Mn⁺² and Mn⁺³)of the surface.

Key words: Thin films, oxide, XPS, LEED, MnO, Mn₃O₄.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
Introdução	16
1 Revisão Bibliográfica	18
1.1 Propriedades de Óxidos de Manganês	18
1.1.1 Manganosita - MnO	20
1.1.2 Hausmanita - Mn ₃ O ₄	23
1.2 Crescimento de Filmes Finos	26
1.2.1 Óxidos de Manganês Sobre Substratos Metálicos	26
2 Métodos Experimentais	32
2.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia - LEED	32
2.1.1 Cristalografia e Difração	32
2.1.2 Difração de Elétrons	33
2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X - XPS	38
2.2.1 Efeito Fotoelétrico	39
2.2.2 Teoria da Fotoemissão	40
2.2.3 Espectro de Fotoemissão	42
2.3 Instrumentação	47
2.3.1 Câmara de Preparação	48
2.3.2 Câmara de Análises	53
3 Resultados	56
3.1 Crescimento de Mn _y O _x sobre Au(111)	56
3.1.1 Substrato	56
3.1.2 Determinação da Espessura	57
3.1.3 Determinação da Estequiometria	59
3.1.4 Determinação da Estrutura de Rede	61
3.1.5 Filmes	62
3.2 Crescimento de MnO (001) sobre Au (111)	63
3.3 Crescimento de Mn ₃ O ₄ (001) sobre Au (111)	71
3.4 Discussões e Proposta de Crescimento	80
Conclusões	82
Referências Bibliográficas	84

Lista de Abreviaturas

- UHV** *Ultra High Vacuum*
- TMO** *Transition Metal Oxides*
- LEED** *Low Energy Electron Diffraction*
- XPS** *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*
- RSF** *Relative Sensitivity Factors*
- CBPF** *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*
- EBE** *Electron Beam Evaporation*
- MBE** *Molecular Beam Epitaxy*
- HSA** *Hemispherical Spherical Analyser*
- DLD** *Delay Line Detector*
- MET** *Microscopia Eletrônica de Transmissão*
- AFM** *Atomic Force Microscope*
- STM** *Scanning Tunneling Microscopy*
- VB** *Valence Band*
- UPS** *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fase para o MnO e Mn ₃ O ₄ . O α -Mn ₃ O ₄ é a hausmanita que após uma elevação de temperatura muda para cúbica β -Mn ₃ O ₄ [27].	19
1.2	Estrutura tipo <i>rock-salt</i> do MnO. Os átomos do manganês e oxigênio são representados por esferas na cor verde escuro e vermelho respectivamente. <i>VESTA</i> [28].	20
1.3	Planos do MnO (a){100} (b) {110} (c) (111). <i>VESTA</i> [28].	20
1.4	Distribuições eletrônicas do cátion (Mn ⁺²) e ânion (O ⁻²). As setas representam o spin 1/2 (seta para cima) e spin -1/2 (seta para baixo) [29].	21
1.5	Ordenamento antiferromagnético do tipo dois (AFII). No plano (111) os spins estão todos na mesma direção e sentido, seta laranja que aponta para baixo e a seta amarela que aponta para cima representam os spins -1/2 e 1/2 respectivamente <i>VESTA</i> [30].	22
1.6	Projeção da densidade de estados (<i>DOS</i>), α e β representam spin para cima e para baixo respectivamente [16].	22
1.7	Mapas da diferença de densidade eletrônica e diferença de densidade de spin para o MnO(001). As linhas tracejadas e contínuas representam valores negativo e positivo respectivamente [16].	23
1.8	Estrutura do Mn ₃ O ₄ , no qual os cátions Mn ⁺² e Mn ⁺³ são representados por esferas verdes e azuis respectivamente. <i>VESTA</i> [28].	24
1.9	Diferentes planos da célula unitária do Mn ₃ O ₄ levam a duas diferentes geometrias para o mesmo plano (001). (a) Célula unitária. (b) Plano com terminação de Mn ⁺² sem oxigênio formando uma rede quadrada. (c) Plano com terminação de Mn ₂ O ₃ . <i>VESTA</i> [28].	24
1.10	Planos do Mn ₃ O ₄ (a)(100) (b) (110) (c) (111) <i>VESTA</i> [28].	24
1.11	Projeção da densidade de estados do Mn ₃ O ₄ . Mn _A e Mn _B representam Mn ⁺² e Mn ⁺³ respectivamente. As subcamadas são representadas pelas linhas tracejadas e contínuas, o último gráfico ilustra a contribuição do ânion (linha tracejada) e a soma de todos, cátions e o ânion (linha contínua) [18].	25
1.12	Diferentes condições de crescimento de óxido de manganês sobre Ag(001) em função da pressão de oxigênio. Espectro azul e verde são referentes ao Mn ₃ O ₄ e o vermelho é referente ao MnO [34].	27
1.13	Modelo de crescimento de MnO(111) com rede distorcida em 6% sobre o substrato de Rh(111) [8].	28
1.14	LEED 72.4 eV de MnO(111)/Rh(100). Dois domínios rodados de MnO(111) resultam em um padrão de difração com doze máximos [9].	28

1.15	Espectro de fotoemissão e difração de elétrons do filme de MnO(001). a) XPS do filme com ângulos de 0° e 80° após aquecimento até 1000K [37]. b) LEED de 8 ML do filme de MnO(001) (seta amarela para baixo) sobre substrato Ag(001) (seta branca para cima) em 142 eV [38].	29
1.16	a) LEED 90 eV com sobreposição do MnO(111) e o MnO(100). b) Simulação da sobreposição das duas terminações da figura (a). c) LEED de 30 ML de MnO(111) sobre Pd(100) com energia de 70 eV [36].	29
1.17	Simulações das estruturas p(2×1), p(2×2) e c(2×2), onde o ânion é representado por esferas verdes e os cátions Mn ⁺² e Mn ⁺³ são representados por esferas vermelhas e roxas respectivamente [12].	30
2.1	Modelo para medir elétrons difratados. Destaca-se na imagem um elétron acelerado contra átomos da superfície (ampliação atômica), a trajetória do elétron incidente e espalhado (linha tracejada). [46].	34
2.2	a) Evento de espalhamento único; b) Dois exemplos diferentes de eventos de espalhamento duplo [1].	34
2.3	Livre caminho médio em monocamadas para elétrons de diversos materiais. Para as energias de 10 eV até 500 eV a maioria dos elementos fica na curva do mínimo, como uma “Curva Universal” [1].	35
2.4	Esfera de Ewald, cada ponto na circunferência da esfera é um máximo de difração. No eixo horizontal se encontra a uma componente do momento [1].	36
2.5	Padrões de difração esperados para planos específicos de uma rede da estrutura fcc, para os planos (100), (110) e (111). Rede recíproca (lado esquerdo) correspondente a rede real (lado direito). Embaixo se encontra a nomenclatura para cada rede [46].	37
2.6	Fotografia de difração de elétrons de baixa energia do Au (111). Energia de 120 eV.	38
2.7	Exemplo de experimento que mede o efeito fotoelétrico. Placa iluminada por luz emitindo fotoelétrons em um recipiente em vácuo [47].	39
2.8	Ilustração da amostra aterrada com o espectrômetro. E as implicações eletrônicas desse aterramento [49].	40
2.9	Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Férmi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita) [48].	42
2.10	Processo de relaxação do átomo de oxigênio no qual um elétron Auger-Meitner é ejetado [51].	43
2.11	Espectro de XPS do Au(111), <i>AlK_α</i> , <i>survey</i> e no quadro interno a alta resolução do pico principal.	44
2.12	Espectro de XPS do pico Auger-Meitner do manganês. Nela as transições que cada pico se refere encontram-se nomeados na figura.	45
2.13	À direita: espectro do lítio metálico e óxido de lítio e abaixo as ligações dos átomos. À esquerda: espectro da azida de sódio e acetona [48].	46
2.14	Espectro do O 1s no qual o pico correspondente a ligação O ₂ tem um duplo pico e espectro Cu 3s (CuO) mostrando a linha do satélite e o pico principal [48].	47
2.15	Fotografia do equipamento da <i>SPECS</i> no laboratório do CBPF. À esquerda câmara de análise com fonte, monocromador, analisador e detector. À direita câmara de preparação com LEED, evaporadora e manipulador.	48

2.16	Imagem do manipulador <i>SPECS Standard LN2</i> . As conexões do filamento e termopar são nomeadas. A rotação contém uma trava que permite manter fixo o manipulador em um ângulo específico. No canto direito se encontra um exemplo de manipulador e porta amostra interna na câmara [46].	49
2.17	Canhão de desbaste iônico. Fotografia feita no laboratório do CBPF e ilustração do manual <i>SPECS IQE 11/35</i> . A válvula agulha, entrada de gás e fonte para produção de íons são destacadas.	50
2.18	Figura à direita: LEED do substrato Au(111) em 53 eV. Figura à esquerda: LEED de 6 ML de manganês metálico crescido sobre o substrato de ouro em 57 eV. Os máximos de difração pertencentes ao substrato e filme estão identificados na figura [52].	51
2.19	a-) Esquema da evaporadora, b-) esquema do filamento e c-) esquema do processo de EBE imagens do manual <i>SPECS - Four Pocket Electron Beam Evaporator</i>	51
2.20	Evaporadora <i>SPEC EBE-4</i> do laboratório do CBPF. Na imagem se vê as conexão de alta voltagem, filamento, resfriamento de água.	52
2.21	Esquema do experimento de LEED. A amostra se encontra aterrada, no esquema se encontram a tela do LEED o canhão de elétrons e as quatro grades [46].	52
2.22	Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton, depois o caminho do fotoelectron pelo analisador até ser detectado [50].	53
2.23	HSA - Partindo da amostra passando pelas lentes eletroestáticas, até a entrada da casca esférica, onde o elétron será selecionado através da trajetória até alcançar o detector [51].	54
2.24	Esquema do detector DLD retirado do manual <i>SPECS Delay Line Detector</i>	55
3.1	Espectro de XPS observado para o Au(111) limpo utilizando a fonte monocromática Al K_{α} (1486,4eV). Todos os picos se referem aos níveis energéticos do átomo de ouro.	57
3.2	Padrão LEED para 100 eV obtido para o ouro limpo. Na imagem observa-se um padrão com simetria hexagonal, esperado para essa superfície.	58
3.3	Imagem de MET para a amostra 8, Mn/Mn ₃ O ₄ (001)/Au(111). Na imagem a camada inferior é o substrato, contraste escuro, logo após o filme com contraste claro e a camada superior é a proteção. Imagem realiza pelo professor Dr. André Luiz Pinto.	58
3.4	Determinação da taxa de deposição através da medida do degrau do filme por AFM. a) Fotografia do microscópio ótico do AFM onde observa-se um contraste de cores. b) Imagem de AFM e c) gráfico do perfil traçado na imagem de AFM.	59
3.5	Espectro de XPS do filme de Mn ₃ O ₄ crescido sobre Au(111) (linha preta) e espectro do ouro limpo (linha vermelha) ambos com a fonte Al K_{α} (1486,4 eV).	60
3.6	Espectro de alta resolução do Au 4 $p_{1/2}$. O ajuste foi realizado com a forma de linha GL(90)T(1.4).	61
3.7	Determinação da Estrutura de Rede através da medida da distância dos máximos de difração do ouro pelo do filme.	62

3.8	Gráfico dos filmes obtidos a partir de duas pressões parciais de oxigênio utilizada em função da espessura.	64
3.9	Espectros de XPS das amostras de MnO. Todas as amostras apresentam os satélites característicos para o MnO.	65
3.10	LEED com energia de 45 eV. Nas amostras 5, 13 e 14 é visível os máximos de difração do ouro que forma um hexágono externo aos anéis do filme. . .	66
3.11	a) Padrão do LEED com energia de 70 eV para a amostra 13. Simulações do LEED para b) MnO(111) e c) MnO(001). O filme é representado por esferas preenchidas e o substrato por esferas vazias.	67
3.12	a) Padrão de LEED com energia de 67 eV. Simulações do LEED para b) MnO(111)c(2×2) e c) MnO(001)c(2×2).	67
3.13	Imagem de STM para uma amostra semelhante a amostra 5. O contraste de amarelo mais claro é dos átomos de manganês e o contraste mais escuro seriam os átomos de oxigênio. A distância medida entre um átomo e outro foi de 5,8Å. Imagens realizadas por C. Möller pelo grupo do professor Dr. Niklas Nilius em Oldemburgo, na Alemanha.	68
3.14	Espectros de XPS do O 1s. a) Após deposição, observa-se ombro característico de grupos O-H. b) Após aquecimento, observa-se que esses grupos foram removidos.	69
3.15	Espectros de XPS do a) O 1s para todas as amostras de MnO. b) VB da amostra 11, espectro preto pontilhado pertence ao MnO(001)/Au(111) e o vermelho contínuo do Au(111).	69
3.16	Espectros do pico Auger-Meitner do manganês para as amostras a) MnO(001)c(2×2), amostra 5 e b) MnO(001), amostra 11.	70
3.17	Espectros do manganês orbital 2p para as amostras a) MnO(001)c(2×2), amostra 5 e b) MnO(001), amostra 11. Duas contribuições são ajustadas dentro do pico para poder reproduzir a assimetria.	70
3.18	Espectros de XPS do filme de Mn ₃ O ₄ para as amostras de 1 à 4, 6 e 7. As medidas nas amostras 3, 6 e 7 foram realizadas com a fonte não monocromáticas.	72
3.19	LEED do filme de Mn ₃ O ₄ para as amostras de 1 à 4, 6 e 7. O padrão de difração é o mesmo para todos esses filmes.	73
3.20	a) LEED do filme de Mn ₃ O ₄ com energia de 40eV, espessura do filme 1,5nm amostra 4. Simulação do padrão de difração para o plano b) (001) e c) (110).	74
3.21	Comparação entre a) padrão de LEED com energia de 40 eV, mesma que a anterior com ampliação e contraste diferente, e b) simulação do padrão de difração esperado para o filme de Mn ₃ O ₄ (001).	74
3.22	Espectros de fotoemissão do filme de Mn ₃ O ₄ para as amostras de 8 à 10 e 12. As medidas nas amostras 9 (2 nm) e 12 (4 nm) foram realizadas com a fonte não monocromáticas.	75
3.23	LEED do filme de Mn ₃ O ₄ . LEED em 40 eV para as a) amostras 8 (5,0 nm) e b) 9 (4,0 nm). LEED em 45 eV para as c) amostras 10 (3,5 nm) e d) 12 (2,0 nm).	76
3.24	Sequência dos padrões de LEED do filme de 5 nm, amostra 8.	77
3.25	Simulações dos padrões de difração do plano (001) reconstruído (2×2).	77
3.26	Espectro de alta resolução do Mn 2p dos filmes de a) Mn ₃ O ₄ (001), amostra 4 e b) Mn ₃ O ₄ (001)c(2×2), amostra 8.	78

3.27	Espectros de XPS dos picos Mn 2 <i>p</i> . a) Mn ₃ O ₄ (001), filme crescido e aquecido em 5 × 10 ⁻⁷ mbar (espectro preto), posteriormente aquecido em 5 × 10 ⁻⁸ mbar (espectro vermelho) e novamente aquecido em 5 × 10 ⁻⁷ mbar, amostra 3. b) Mn ₃ O ₄ (001), filme crescido em 5 × 10 ⁻⁷ mbar aquecido em 5 × 10 ⁻⁸ mbar (espectro preto), posteriormente aquecido em 5 × 10 ⁻⁷ mbar (espectro vermelho), amostra 12.	79
3.28	Comparação entre os espectros de XPS dos picos Mn 2 <i>p</i> para os quatro filmes, o MnO(001), MnO(001)c(2x2), Mn ₃ O ₄ (001) e Mn ₃ O ₄ (001)c(2x2). .	81

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades dos principais óxidos de manganês à temperatura e pressão ambiente. *Spinel tetragonal distorcida.**Cúbica de um tipo que somente ela se cristaliza dessa forma [23], também pode se cristalizar na forma spinel [17].***Piralusita é uma entre outras formas de cristalização do MnO ₂ [22].	18
1.2	Valores encontrados na literatura para a posição dos picos 2p do Mn, a distância do satélite em relação ao pico principal e a separação spin-órbita, para MnO e Mn ₃ O ₄ [8, 12, 34].	26
1.3	Diferentes filmes de MnO e Mn ₃ O ₄ crescidos em diferentes substratos metálicos [8–11, 34–36].	31
2.1	Nomenclaturas para cada nível energético no espectro como o 1s, 2p _{1/2} , 2p _{3/2} e assim por diante. Abaixo de cada linha tem a nomenclatura para os picos Auger-Meitner como K, L ₁ , L ₂ e assim por diante.	43
2.2	Valores do momento angular total (J), Razão entre as áreas dos dubletos ($J = l + s $), quantidade de elétrons em cada orbital.	44
2.3	Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura [51].	54
3.1	Parâmetros utilizados nos procedimentos de <i>sputtering</i> e <i>annealing</i> realizadas no substrato.	56
3.2	Filmes crescidos em função da espessura. Com a pressão de oxigênio durante crescimento e aquecimento de $5.10^{-7}mbar$. A tabela é ordenada por número da amostra e em seguida a espessura, já calculada, em ordem decrescente. Na tabela também se encontram as razões $\frac{Mn}{Au}$ e $\frac{Mn}{O}$. Por ultimo o filme obtido para cada condição.	63
3.3	Filmes crescidos em função da espessura. Pressão de oxigênio durante crescimento foi de $5.10^{-7}mbar$ e durante aquecimento de $5.10^{-8}mbar$. A numeração da amostra, dessa tabela, foi continuada com os da amostra da tabela anterior.	63
3.4	Todos os filmes que resultaram em MnO (001). * A nomenclatura de MnO (001)est. significa que o filme de MnO (001) teve seus parâmetros de rede estendida em relação aos valores esperados.	64
3.5	Análises da deconvolução dos picos do filme de MnO(001)c(2×2) e MnO(001). Em que, $A\frac{p1}{p2}$ é a razão dos picos 1 e 2, $\delta_{i,j}$ é a distância entre os picos <i>i</i> e <i>j</i> , $i, j = p1, p2, p3$ e $p4$. E as distâncias das posições dos dois satélites em relação as contribuições p1 (δ_{sat1}) e p3 (δ_{sat2}).	71
3.6	Filmes de Mn ₃ O ₄ crescidos em função da espessura. Pressão de oxigênio durante crescimento e aquecimento de $5.10^{-7}mbar$.	71

3.7	Filmes de Mn_3O_4 crescidos em função da espessura. Pressão de oxigênio durante crescimento de $5.10^{-7}mbar$ e durante aquecimento de $5.10^{-8}mbar$.	72
3.8	Análises da deconvolução dos picos do filme de $Mn_3O_4(001)$ e $Mn_3O_4(001)c(2 \times 2)$. Em que, $A \frac{p_i}{p_j}$ é a razão dos picos i e j , $i, j = 1, 2, 3$ e 4 . $\delta_{i,j}$ é a distância entre os picos i e j , $i, j = p1$ até $p8$, e distância da posição do satélite em relação a contribuição do $p5$ (δ_{sat1}).	78
3.9	Obtenção de quatro diferentes filmes de óxido de manganês, crescidos sobre $Au(111)$, dependentes dos parâmetros utilizados para o crescimento. Espessura ultra-fino ($\leq 3nm$) ou fino ($\geq 3nm$) e pressão de oxigênio, $O_2 = 5 \times 10^{-7}mbar$ ou $O_2 = 5 \times 10^{-8}mbar$.	80

Introdução

O volume de um material é o *bulk* e o plano que o separa de um outro meio é a superfície. Os átomos de uma superfície se encontram com menos vizinhos do que os átomos do *bulk*, por conta disso, estes podem se arranjar de forma diferente sofrendo reconstruções, relaxações e até conter defeitos. Por isso, as propriedades físicas da interface são diferentes das apresentadas pelo volume do material. A compreensão de uma superfície é importante para aplicações onde fenômenos e reações ocorrem na interface, exemplo é a nanotribologia que estuda atritos entre dois materiais. Outro exemplo é a catálise, que estuda reações que ocorrem na superfície de um material [1]. Um dos materiais interessantes para estudar a superfície são os óxidos de metais de transição (*TMO - Transition Metal Oxides*). Os *TMO* tem muitas aplicações como dispositivo de bateria, sensores magnéticos, lasers e etc. Essas aplicações decorrem das propriedades físicas e químicas desses óxidos, que são motivos de investigações científicas. *TMO* cujos elétrons de valência preenchem parcialmente o orbital $3d$ como o MnO_x , NiO_x e CoO_x , são investigados devido a grande influência que este orbital tem nos fenômenos físicos [2].

Tratando particularmente do óxido de manganês, cuja exploração se iniciou em 1986 por Langell [3] e outros autores, estudos com os principais óxidos deste metal já foram amplamente realizados no âmbito do material *bulk*. Entretanto, os estudos da superfície são bem recentes e foram impulsionadas pelas diferentes aplicações, como a catálise [4, 5]. Essa dissertação se foca em dois óxidos de manganês, o MnO e o Mn_3O_4 , ambos possuem diversas aplicações como nos dispositivos de baterias baseada em lítio-enxofre. Tais baterias possuem baixo custo e alta densidade de energia teórica, no entanto, apresentam problemas como o decaimento da capacidade e deterioração irreversível [6, 7]. A introdução de nanopartículas de MnO , nas baterias, demonstrou uma melhora significativa na retenção da capacidade ao longo dos ciclos [7]. E nanoparedes de Mn_3O_4 também minimizam o decaimento da capacidade [6]. Para entender melhor como os dois materiais atuam nesses dispositivos, os fenômenos que ocorrem, é necessário o estudo da superfície de ambos os materiais.

Os dois óxidos apresentam caráter isolante com lacuna de energia de 3,6 eV para o MnO e 2,5 eV para o Mn_3O_4 . O que dificulta o estudo da superfície, uma vez que as técnicas empregadas no estudo da superfície, geralmente, necessitam que o material não sofra com carregamento. Portanto, uma das maneiras de estudar estes materiais é através do crescimento de filmes finos sobre superfícies metálicas, pois desta forma o carregamento é compensado pelo mar de elétrons do substrato. Investigações em diferentes substratos metálicos já foram relatadas, como o crescimento da superfície polar de $MnO(111)$ sobre substratos de ródio e platina [8–10]. O plano do substrato pode determinar a direção do crescimento do filme com a mesma estrutura como é o caso do crescimento de $Mn_3O_4(001)$

sobre Ag(001) ou com estruturas diferentes, como no caso do crescimento de MnO(001) sobre Pt(111) [11,12]. Fatores como o descasamento de rede entre o substrato e o filme são determinantes na formação do filme, por isso a utilização de diferentes substratos pode ajudar a compreender o crescimento das estruturas cristalinas, e as relações de epitaxias.

Não foram encontrados estudos anteriores que abordam o crescimento tanto do MnO quanto do Mn₃O₄ sobre substrato de Au(111), tal substrato possui uma superfície que sofre reconstrução conhecida como "padrão de espinha de peixe" (*herringbone pattern*) [13]. Portanto, este trabalho propõe o estudo dos mecanismos de crescimento e estabilização de óxidos de manganês sobre este substrato. O crescimento dos filmes foram realizados através da evaporação por feixe de elétrons de manganês metálico sobre substrato de Au(111), em diferentes pressões parciais de oxigênio. Como a simetria do substrato é um hexágono, espera-se encontrar filmes crescidos com a mesma direção cristalográfica [111]. Na literatura já foi observado o crescimento de óxido de manganês nessa direção, entretanto não é o que acontece com o substrato de ouro. Por isso, essa dissertação busca investigar os mecanismos de crescimento desses dois óxidos sobre o substrato de ouro plano (111). Para isso essa dissertação é dividida em três capítulos, onde o capítulo 1 se dedica a revisão bibliográfica para os óxidos de manganês e crescimento dos mesmo sobre diferentes substratos metálicos.

Para estudar a formação cristalina desses materiais é necessário o emprego de uma técnica que seja sensível à superfície, como a difração de elétrons de baixa energia (*LEED - Low Energy Electron Diffraction*). Através do LEED o padrão de difração da superfície é obtido e com isso pode-se obter a estrutura real, embora a interpretação não seja unívoca. A profundidade de penetração dos elétrons no material é governada pelo livre caminho médio, que para a faixa de energia utilizada é por volta de cinco monocamadas, portanto o LEED é sensível à superfície. Com o objetivo de obter informações sobre estequiometria, do material crescido, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (*XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foi utilizada. O XPS fornece um espectro de contagem de elétrons pela energia dos mesmos, onde cada pico no espectro se refere a um orbital de um elemento específico, possibilitando diferenciarmos a composição química do material e mais que isso, possibilitando o entendimento da estrutura eletrônica dos mesmos. Um desenvolvimento sobre essas duas técnicas é realizada no capítulo 2.

No capítulo 3 será mostrado os resultados desse crescimento no substrato de Au(111), diferentes parâmetros foram modificados e neste capítulo são apresentados as interpretações destes resultados. E busca-se compreender a relação de epitaxia entre a interface óxido e metal, além de compreender os parâmetros que afetam diretamente a estrutura eletrônica e cristalina do material.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 Propriedades de Óxidos de Manganês

Óxidos de metais de transição (TMO) cujos orbitais $3d$ são parcialmente preenchidos possuem propriedades físicas e químicas ainda não completamente compreendidas [2, 14, 15]. O óxido de manganês pertence a esse grupo de materiais, cujo orbital $3d$ é preenchido com no máximo cinco elétrons. A distribuição eletrônica do manganês metálico é dada por $[\text{Ar}]3d^54s^2$, quando ligado ao oxigênio resulta na transferência de dois elétrons do orbital $4s$. Deste modo o oxigênio passa a ser um ânion, com estado de valência -2, e o manganês um cátion, com estado de valência +2. Os óxidos de manganês são caracterizados por suas respectivas propriedades da tabela 1.1. As propriedades óticas, elétricas e magnéticas são diferentes dependendo do estado de oxidação do cátion metálico [2, 14–22].

Óxido	Estequiometria	Estado de Oxidação	Estrutura Cristalina	Lacuna de Energia	Referências
Manganosita	MnO	+2	Cúbica	3,6 eV	[14–16]
Hausmanita	Mn ₃ O ₄	+2 e +3	*Spinel	2,5 eV	[14, 15, 18]
Bixbita	Mn ₂ O ₃	+3	**Cúbica	3,27 eV	[14, 17, 19, 20]
***Pirrolusita	MnO ₂	+4	Rutilo	2,23 eV	[14, 21, 22]

Tabela 1.1: Propriedades dos principais óxidos de manganês à temperatura e pressão ambiente. *Spinel tetragonal distorcida. **Cúbica de um tipo que somente ela se cristaliza dessa forma [23], também pode se cristalizar na forma spinel [17]. ***Piralusita é uma entre outras formas de cristalização do MnO₂ [22].

Entre os diversos tipos de óxido de manganês essa dissertação tem um maior interesse na manganosita (MnO) e na hausmanita (Mn₃O₄). Ambos, MnO e Mn₃O₄, são semicondutores com lacuna de energia considerável (tabela 1.1). Estes apresentam propriedades magnéticas interessantes, por exemplo, o Mn₃O₄ é ferromagnético com temperatura de Curie $T_C \sim 43\text{K}$, e possui comportamento ferrimagnético com momento paramagnético acima de T_C [24]. O MnO é antiferromagnético até a temperatura de Néel ($T_N = 116\text{K}$) e acima dessa temperatura é paramagnético. Um fenômeno interessante que ocorre com o MnO é que a propriedade antiferromagnético do material *bulk* pode mudar para aglomerados de tamanho nanométrico ($\sim 7\text{nm}$), passando a se comportar como um ferromagné-

tico [25,26]. A busca para melhor compreender a estrutura dos filmes finos de MnO pode auxiliar na compreensão desses fenômenos. Além disso, tanto o MnO quanto o Mn_3O_4 são estudados para melhorar o desempenho de baterias do tipo lítio-enxofre, baterias da nova geração de dispositivos de baixo custo. Estas baterias encontram problemas como o decaimento de sua capacidade, e estudos recentes buscam contornar esse problema usando óxidos de manganês [6,7]. Outras aplicações interessantes para esse material envolvem processos para catalisar compostos poluentes provenientes de processos de combustão. Por exemplo, em processos catalíticos, compostos a base de Mn_3O_4 decompõem óxidos de nitrogênio (NO_x), e entre os óxidos de manganês Mn_3O_4 é aquele que melhor catalisa hidrocarbonetos (C_2) [4,5].

O diagrama de fase para o MnO e Mn_3O_4 é mostrado na figura 1.1. Nesta figura podemos observar que em aproximadamente $1200^\circ C$ o Mn_3O_4 muda a estrutura de spinel tetragonal (α - Mn_3O_4) para cúbica (β - Mn_3O_4) [27]. Observa-se também, que em baixas pressões de oxigênio e temperatura a formação de MnO é favorecida. Isto é particularmente interessante, pois nessa dissertação serão estudados filmes crescidos em condições de baixas pressões de oxigênio e temperaturas.

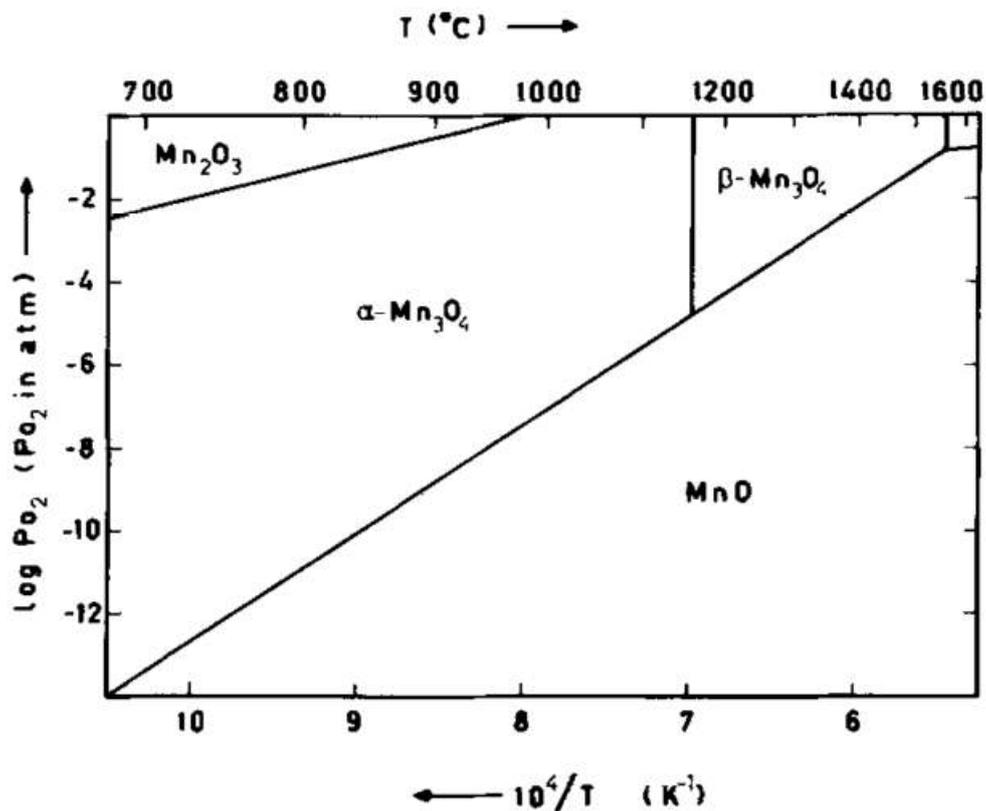


Figura 1.1: Diagrama de fase para o MnO e Mn_3O_4 . O α - Mn_3O_4 é a hausmanita que após uma elevação de temperatura muda para cúbica β - Mn_3O_4 [27].

1.1.1 Manganosita - MnO

Estrutura Cristalina

A estrutura cúbica de face centrada do MnO contém os átomos do manganês ocupando os vértices do cubo, e também o centro de cada face. Os átomos do oxigênio se localizam entre dois átomos de manganês, ocupando o centro das arestas e o centro do cubo (figura 1.2). Essa estrutura é conhecida como estrutura tipo-sal (*rock-salt*) pois o NaCl se cristaliza desta mesma maneira. A aresta do cubo, isto é, o parâmetro de rede do MnO é de 4,44 Å, com a menor distância entre dois átomos de manganês (Mn-Mn) sendo de 3,14 Å. Por conta dessa estrutura a superfície (111) é formada por planos alternados de Mn (positivos) e O (negativos), ou seja, é uma superfície polar. O conjunto de planos (100), (010) e (001) são equivalentes $\{100\}$. O conjunto de planos (110), (011) e (101) são equivalentes $\{110\}$. Os três planos são esquematizados na figura 1.3.

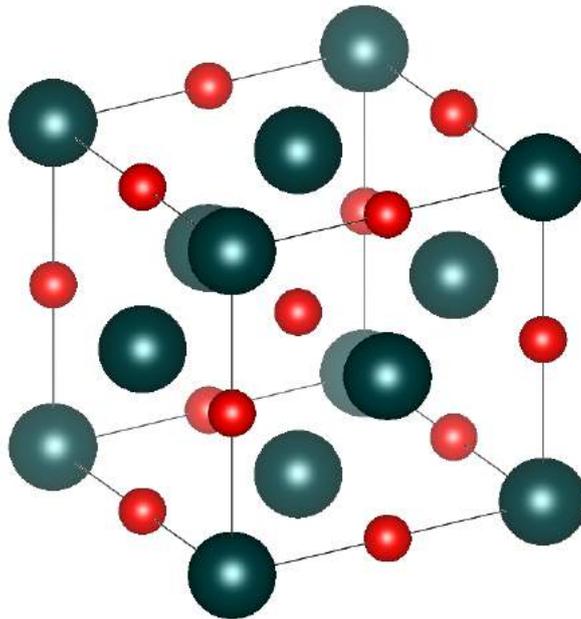


Figura 1.2: Estrutura tipo *rock-salt* do MnO. Os átomos do manganês e oxigênio são representados por esferas na cor verde escuro e vermelho respectivamente. *VESTA* [28].

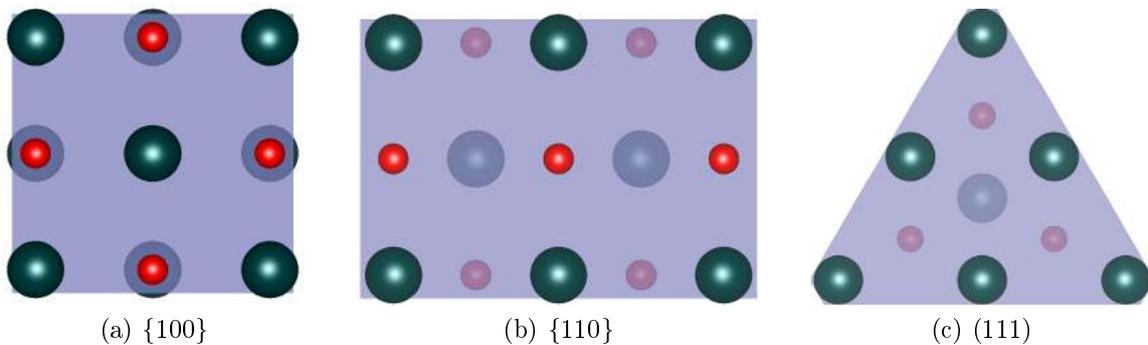


Figura 1.3: Planos do MnO (a) $\{100\}$ (b) $\{110\}$ (c) (111). *VESTA* [28].

Estrutura Eletrônica

As distribuições eletrônicas do cátion (Mn^{+2}) e ânion (O^{-2}) são mostradas na figura 1.4 [29]. Os elétrons de valência do cátion, elétrons do orbital $3d$, podem ser distribuídos nas subcamadas t_{2g} e e_g com diferentes combinações. Essa distribuição é realizada seguindo a configuração de menor energia, a configuração antiferromagnético do tipo dois (AFII) é a mais estável (figura 1.4a). No AFII os spins estão ordenados todos na mesma direção e sentido no plano (111) e alternam o sentido nos planos adjacentes, como mostra a figura 1.5 [16, 30, 31]. Para conhecer os diferentes tipos de ordenamento de spin recomenda-se a leitura do estudo realizado por Bayer [31] e outros autores.

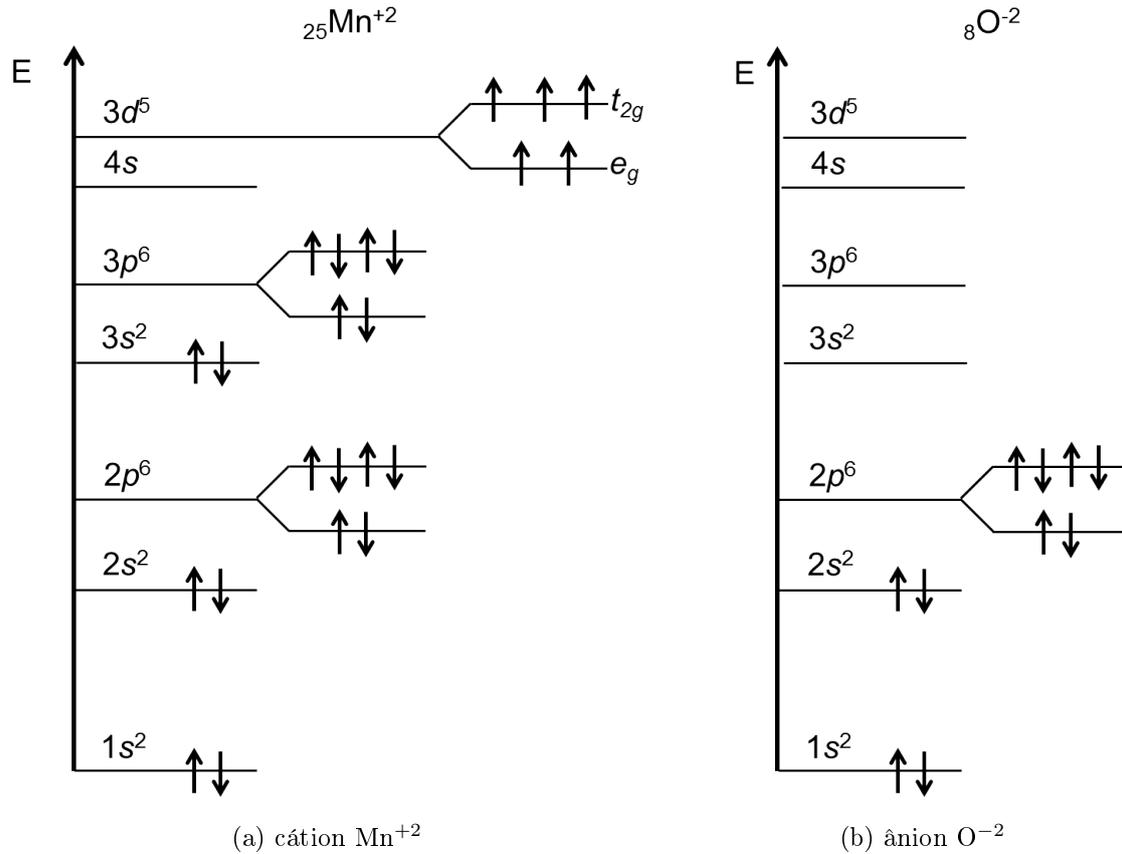


Figura 1.4: Distribuições eletrônicas do cátion (Mn^{+2}) e ânion (O^{-2}). As setas representam o spin $1/2$ (seta para cima) e spin $-1/2$ (seta para baixo) [29].

Towler [16] e outros autores usaram a combinação linear dos orbitais atômicos (*LCAO* - *Linear Combination of Atomic Orbitals*) da aproximação de Hartree-Fock periódica para calcular a densidade de estados (*DOS* - *Density of States*) apresentada na figura 1.6. O oxigênio é representado pela linha tracejada e as subcamadas do manganês são representadas por linha preenchida (t_{2g}) e vazia (e_g). O *DOS* é dividido por uma linha horizontal, onde a parte positiva é representada por spin para cima (α spin) e a parte negativa representada por spin para baixo (β spin). No caso do orbital d , que não contém spin para baixo, a representação β spin se refere as bandas desocupadas. Observamos na figura que a banda de valência e condução tem contribuição do Mn $3d$ e do O $2p$. Também é visível uma forte hibridização desses orbitais no centro.

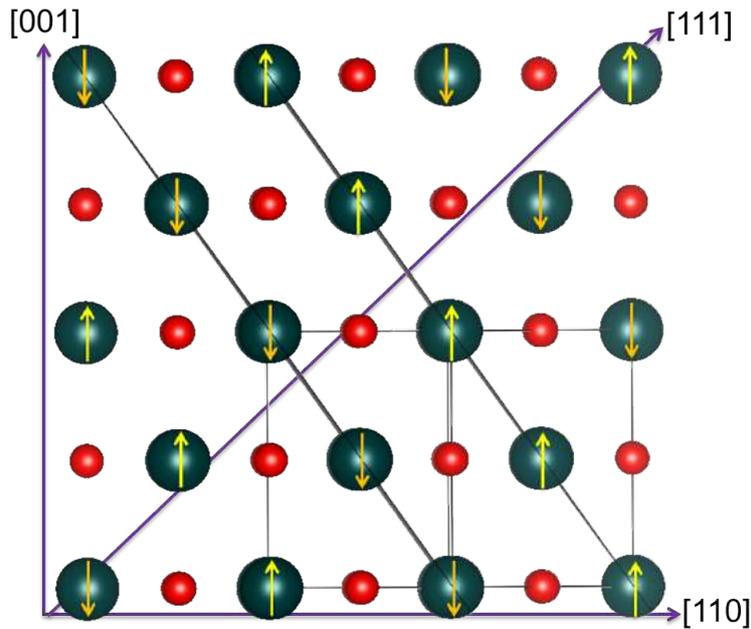


Figura 1.5: Ordenamento antiferromagnético do tipo dois (AFII). No plano (111) os spins estão todos na mesma direção e sentido, seta laranja que aponta para baixo e a seta amarela que aponta para cima representam os spins $-1/2$ e $1/2$ respectivamente *VESTA* [30].

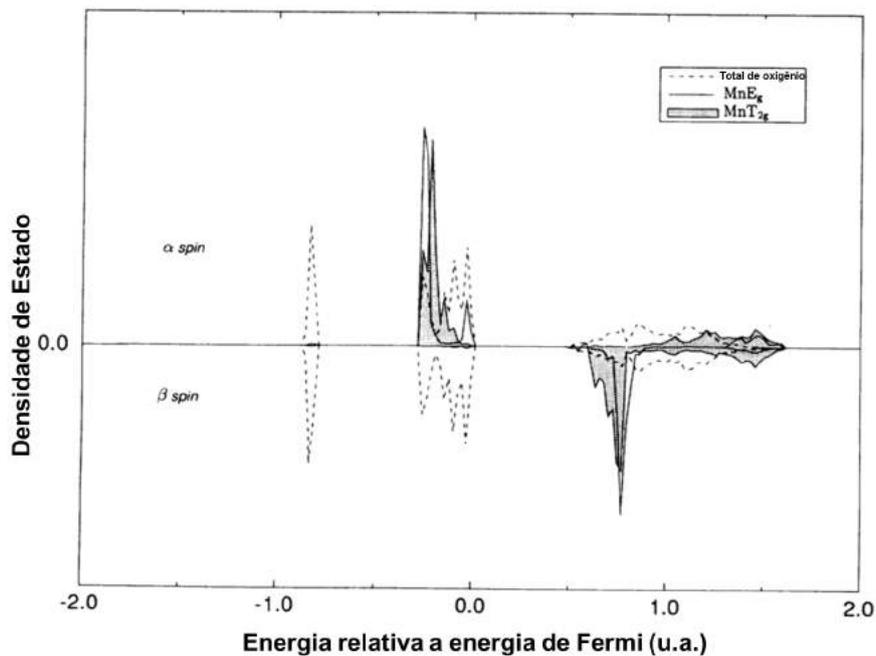


Figura 1.6: Projeção da densidade de estados (*DOS*), α e β representam spin para cima e para baixo respectivamente [16].

Outra forma de ver a distribuição eletrônica é através do mapa da diferença de densidade eletrônica. A figura 1.7 apresenta os mapas da diferença de densidade eletrônica

(figura 1.7a) e diferença de densidade de spin (figura 1.7b) para o MnO(001) [16]. Observa-se nos dois mapas a configuração esférica $t_{2g}^3 e_g^2$ do orbital $3d^5$. Pela análise populacional de Mulliken a transferência de carga é de aproximadamente $1,9e$, indicando que as ligações covalentes tem caráter próximo à iônico [2, 16, 32].

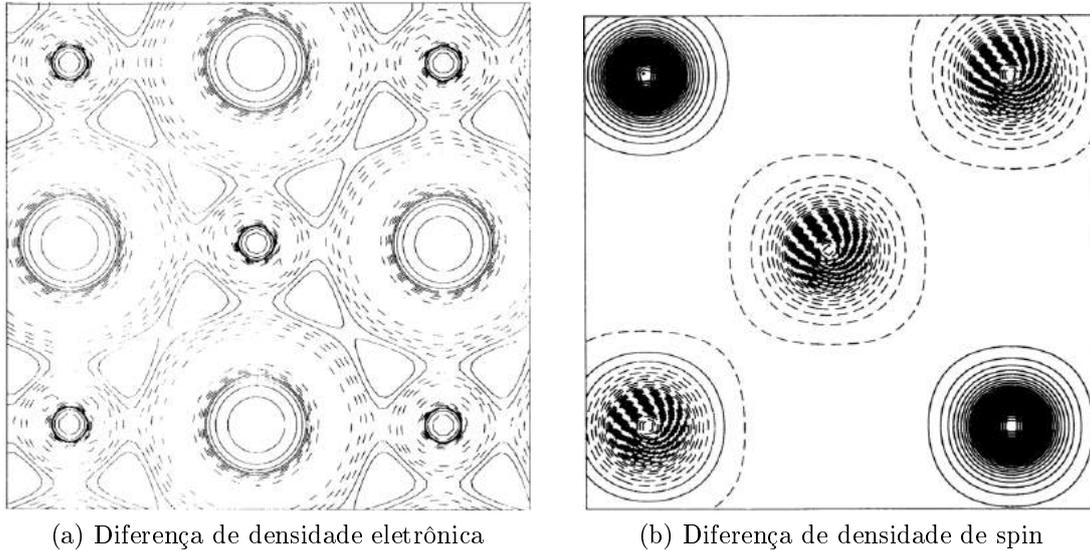


Figura 1.7: Mapas da diferença de densidade eletrônica e diferença de densidade de spin para o MnO(001). As linhas tracejadas e contínuas representam valores negativo e positivo respectivamente [16].

1.1.2 Hausmanita - Mn_3O_4

Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina do Mn_3O_4 é uma mistura entre a estrutura *rock-salt* e a estrutura *zinc-blende*, com os cátions Mn^{+2} nas posições tetragonais e os Mn^{+3} nas posições octaédricas (figura 1.8). Os átomos do oxigênio tem três vizinhos próximos com Mn^{+3} e um vizinho Mn^{+2} . A Hausmanita tem sua estrutura spinel tetragonal um pouco distorcida à temperatura e pressão ambiente. Em altas temperaturas ($T \sim 1160^\circ C$) a estrutura se torna cúbica [17, 18].

A estrutura cristalina do Mn_3O_4 permite que em uma mesma direção seja possível obter dois planos distintos. Para provar isso vamos considerar uma célula unitária inteira na direção [001] (figura 1.9a), o plano perpendicular a esta direção será quadrada com cátions de Mn^{+2} (figura 1.9b). Agora se a terminação não contiver uma célula inteira é possível obter então um plano retangular terminada em Mn_2O_3 (figura 1.9c). Isto é importante, pois ao analisar uma superfície todas as terminações devem ser levadas em conta, no caso do MnO uma célula inteira ou metade dela é indiferente já que geometria do plano se repete, o mesmo não se pode dizer do Mn_3O_4 como ilustra a figura 1.9.

Três planos do Mn_3O_4 são apresentados na figura 1.10 para ilustrar os diferentes planos possíveis para este óxido.

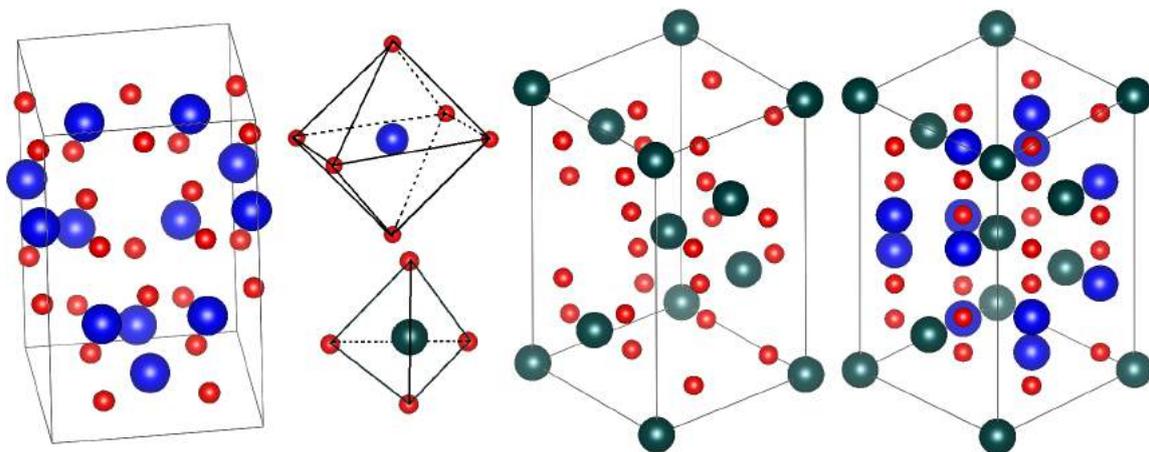


Figura 1.8: Estrutura do Mn_3O_4 , no qual os cátions Mn^{+2} e Mn^{+3} são representados por esferas verdes e azuis respectivamente. *VESTA* [28].

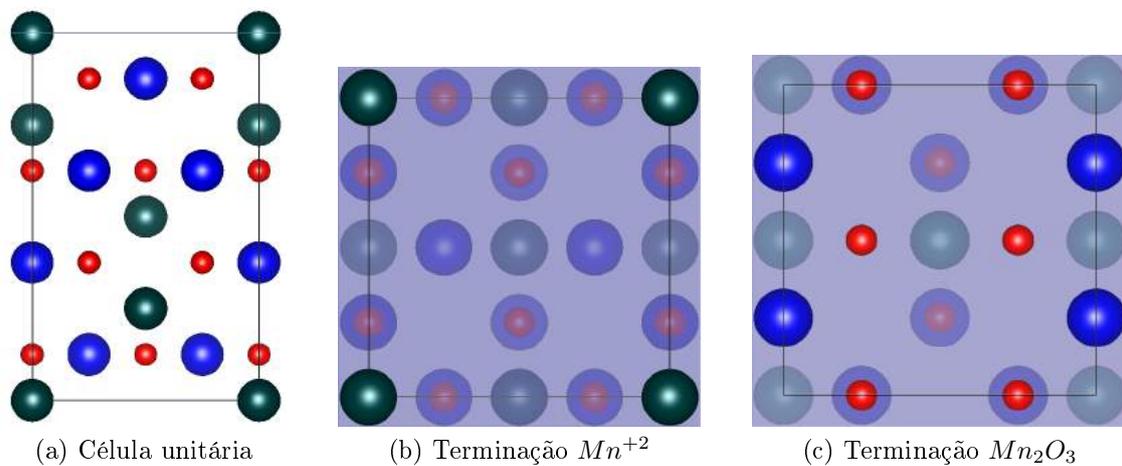


Figura 1.9: Diferentes planos da célula unitária do Mn_3O_4 levam a duas diferentes geometrias para o mesmo plano (001). (a) Célula unitária. (b) Plano com terminação de Mn^{+2} sem oxigênio formando uma rede quadrada. (c) Plano com terminação de Mn_2O_3 . *VESTA* [28].

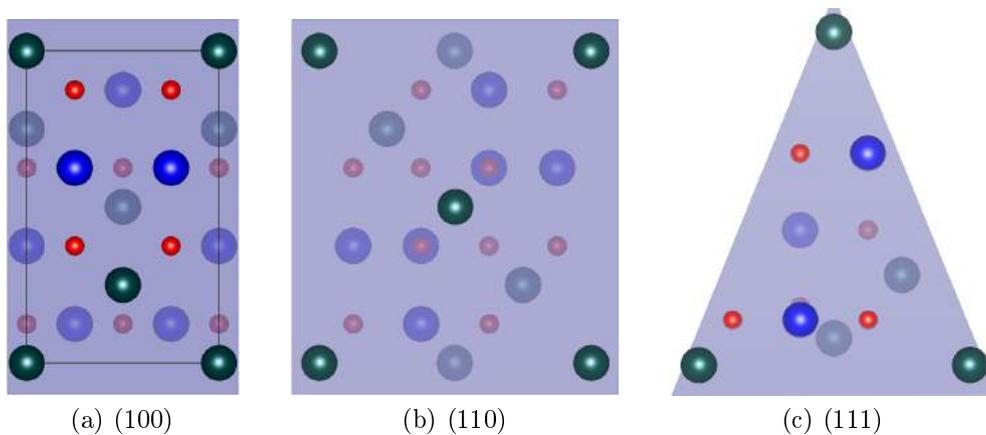


Figura 1.10: Planos do Mn_3O_4 (a)(100) (b) (110) (c) (111) *VESTA* [28].

Estrutura Eletrônica

O Mn_3O_4 pode ser escrito como $\text{Mn}^{+2}\text{Mn}_2^{+3}\text{O}_4^{-2}$ [33]. O cátion Mn^{+2} , que no MnO se encontra em um sítio octaédrico, aqui ocupa um sítio tetraédrico. Este óxido também possui ligações covalentes com caráter próximo do iônico, mas é bem menos do que o MnO . O ordenamento é ferrimagnético, Chartier [18] e outros autores fizeram um estudo com diferentes configurações magnéticas para o Mn_3O_4 usando a aproximação Hartree-Fock irrestrita (*Unrestricted Hartree-Fock - UHF*). Um dos resultados deste estudo se encontra na figura 1.11, na qual é apresentada a projeção da densidade de estados para o Mn_3O_4 .

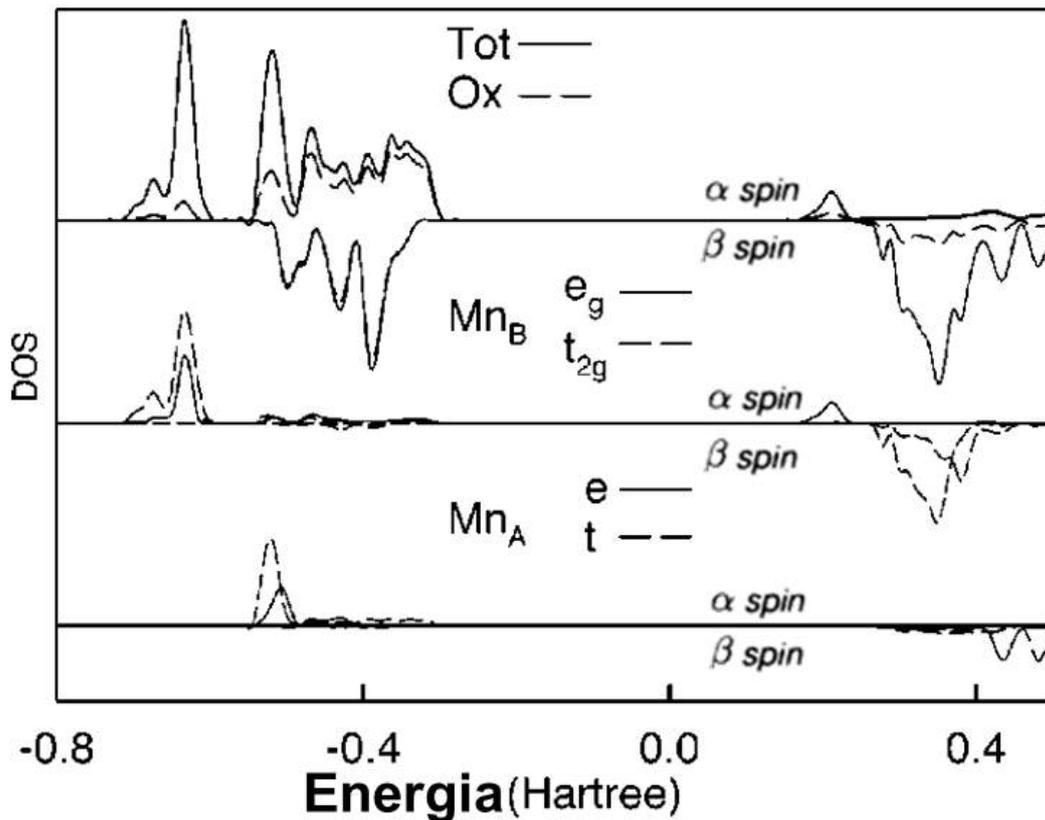


Figura 1.11: Projecção da densidade de estados do Mn_3O_4 . Mn_A e Mn_B representam Mn^{+2} e Mn^{+3} respectivamente. As subcamadas são representadas pelas linhas tracejadas e contínuas, o último gráfico ilustra a contribuição do ânion (linha tracejada) e a soma de todos, cátions e o ânion (linha contínua) [18].

Na figura 1.11 Mn_A e Mn_B representam Mn^{+2} e Mn^{+3} respectivamente. As subcamadas são representadas pelas linhas tracejadas e contínuas, o último gráfico ilustra a contribuição do ânion (linha tracejada) e a soma de todos, cátions e ânion (linha contínua). A banda de valência mais acima tem a contribuição predominantemente dos estados p do oxigênio. Os estados d do Mn^{+3} estão com uma energia mais baixa em relação aos estados Mn^{+2} , e as subcamadas dele tem aproximadamente a mesma energia, considerando que o preenchimento das subcamadas tem o mesmo número de elétrons [18].

1.2 Crescimento de Filmes Finos

Os TMO apresentam em geral caráter isolante, um exemplo disso é o monóxido de manganês que possui lacuna de energia de 3,6 eV (tabela 1.1). Um material que possui caráter isolante poderá carregar durante o estudo com as técnicas de XPS e LEED, entretanto ambas as técnicas necessitam que o material não sofra com carregamento. Uma das formas de contornar este problema, e assim poder analisar e caracterizar a superfície de tais materiais, é através de crescimento de filmes finos do óxido sobre substratos metálicos. Os filmes finos de certo material podem apresentar novas propriedades físicas e químicas em relação ao material *bulk* correspondente [8, 12].

1.2.1 Óxidos de Manganês Sobre Substratos Metálicos

O crescimento de óxidos de manganês depende de variáveis como a temperatura do substrato, a espessura do filme, a pressão de oxigênio na câmara entre outros fatores. Um exemplo é a dependência com oxigênio nos substratos de prata e ouro. Foi observado que em baixas pressões de oxigênio na câmara (entre $9 \times 10^{-9} \text{mbar}$ e $1.5 \times 10^{-8} \text{mbar}$) durante a formação do filme é possível obter MnO, com altas pressões (entre $1.5 \times 10^{-8} \text{mbar}$ e $1 \times 10^{-6} \text{mbar}$) cresce Mn_3O_4 [8, 34, 35].

É possível identificar o estado de oxidação do manganês através da forma e posição dos picos de fotoemissão do Mn $2p$, pela distância dos satélites e separação dos níveis eletrônicos regidas pela interação spin-orbita. A técnica de espectroscopia por raio-X será discutida no capítulo a seguir. A tabela 1.2 reúne os valores para as posições dos picos Mn $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, a distância do satélite esperado e a separação spin-órbita, para MnO e Mn_3O_4 [12, 34].

Óxido	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	Satélite	Separação Spin-Órbita
MnO	653,1 eV	641,2 eV	5,9 - 6,12 eV	11,7 eV
Mn_3O_4	653,3 eV	641,7 eV	10,1 eV	11,9 eV

Tabela 1.2: Valores encontrados na literatura para a posição dos picos $2p$ do Mn, a distância do satélite em relação ao pico principal e a separação spin-órbita, para MnO e Mn_3O_4 [8, 12, 34].

A forma do pico Mn $2p$ no espectro de fotoemissão para Mn_3O_4 e MnO possui diferenças significativas, que podem ser observadas na figura 1.12. Os espectros da figura 1.12 são resultados do crescimento de óxidos de manganês, em função da pressão de oxigênio, sobre substrato de Ag(001). A linha tracejada vermelha indica o crescimento do filme de MnO, enquanto que a linha azul contínua e verde pontilhada indicam o crescimento de Mn_3O_4 . No espectro o pico do MnO contém dois satélites próximos dos picos principais e é um pouco deslocado para uma menor energia de ligação. O espectro do Mn_3O_4 apresenta apenas um satélite mais distante do pico principal [34].

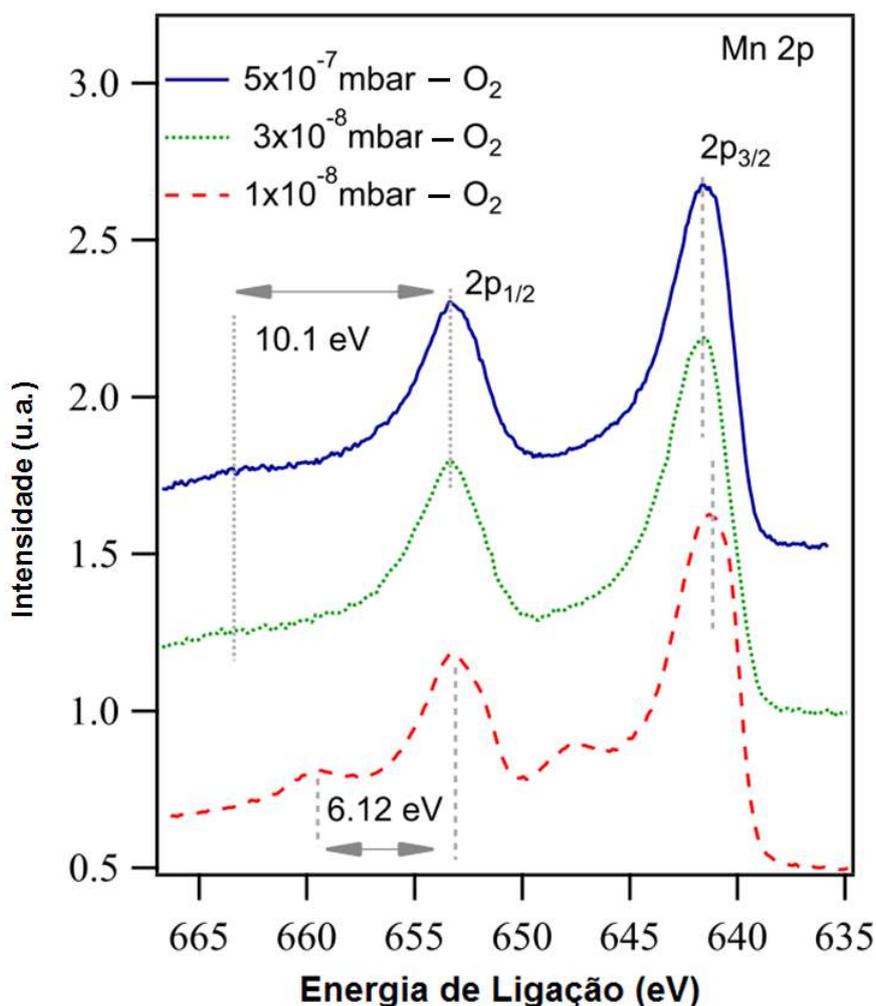


Figura 1.12: Diferentes condições de crescimento de óxido de manganês sobre Ag(001) em função da pressão de oxigênio. Espectro azul e verde são referentes ao Mn_3O_4 e o vermelho é referente ao MnO [34].

Crescimento de MnO

Nos últimos 20 anos, foram publicadas pesquisas envolvendo o crescimento de MnO sobre substratos metálicos utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons. Nestes estudos foram verificadas as condições e os mecanismos de estabilização dos óxidos em função da orientação e terminação de superfície. Os estudos são recentes, mas é possível fazer uma comparação com cada substrato já utilizado [8–11,34–36].

A superfície do filme de $\text{MnO}(111)$ crescido sobre substrato de $\text{Rh}(111)$ sofre reconstrução no arranjo (2×2) para 2 ML do filme, com uma menor cobertura (1 ML) foi observado que a rede do filme sofre distorção de 6%. A figura 1.13 ilustra o modelo de crescimento de $\text{MnO}(111)$ sobre $\text{Rh}(111)$ com a rede distorcida [8]. Já no substrato de $\text{Rh}(100)$ o filme de $\text{MnO}(111)$ não teve sua rede distorcida, mas apresenta dois domínios rodados de 90° um em relação ao outro. Os doze máximos de difração formam um círculo, como mostra a figura 1.14, os índices (10) e (01) indicam as coordenadas da rede do filme em relação ao substrato e a ordem de difração apresentada, que é a primeira ordem no caso da imagem [9].

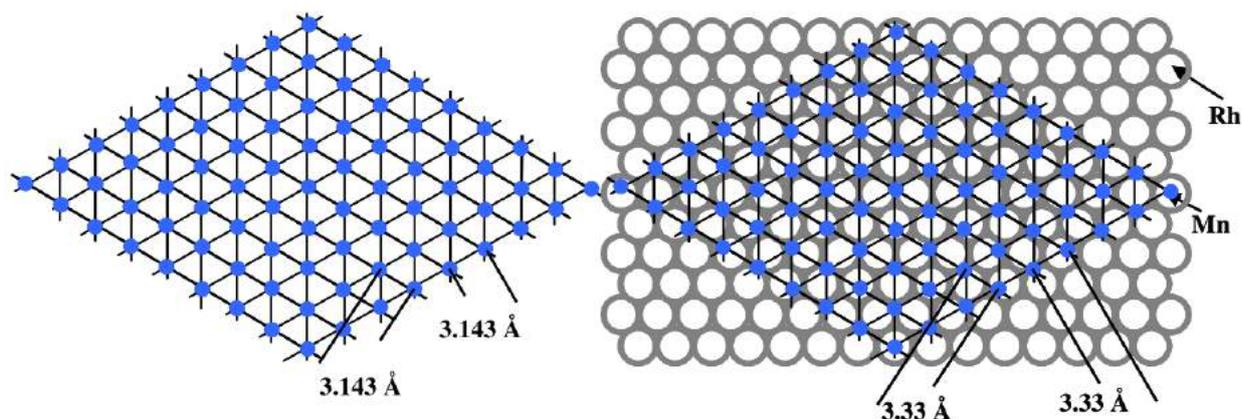


Figura 1.13: Modelo de crescimento de MnO(111) com rede distorcida em 6% sobre o substrato de Rh(111) [8].

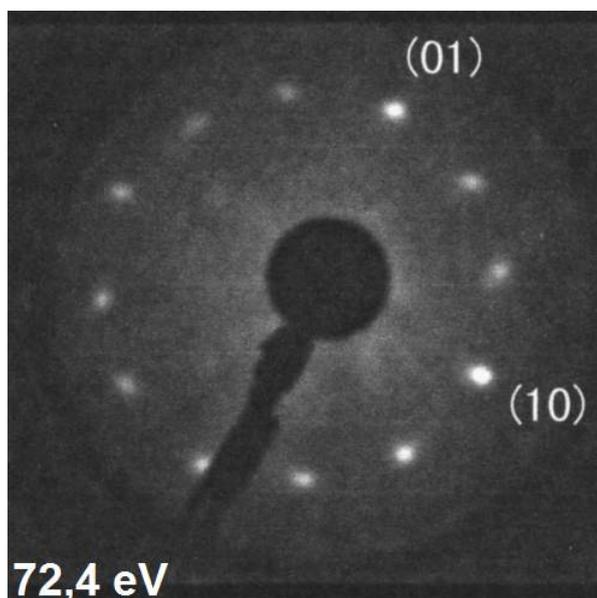
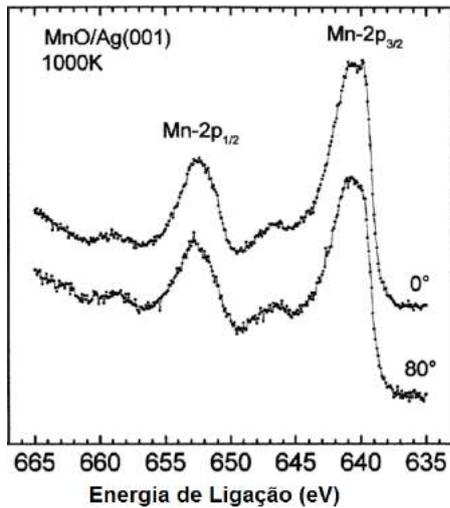
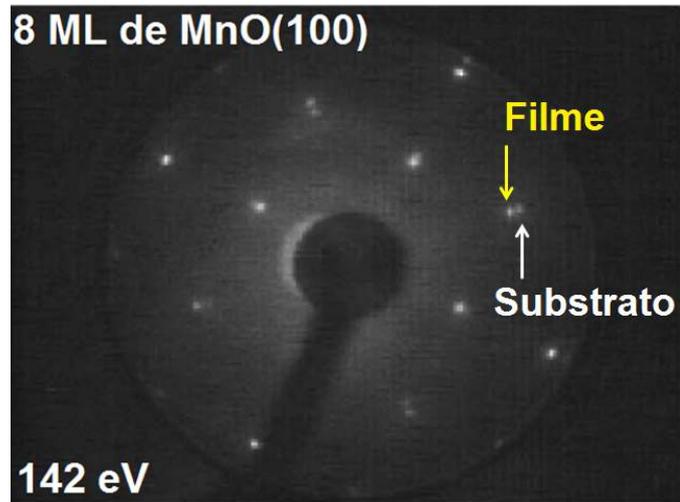


Figura 1.14: LEED 72.4 eV de MnO(111)/Rh(100). Dois domínios rodados de MnO(111) resultam em um padrão de difração com doze máximos [9].

Foram estudados crescimentos de filmes de MnO(001) sobre substrato de Ag(001), sendo o descasamento das duas redes de aproximadamente 9% [34, 37–40]. Müller [37] e outros autores descreveram como obter um filme bem ordenado sobre o substrato, e investigaram a estrutura eletrônica e cristalina através de diversas técnicas. A figura 1.15a ilustra dois espectros de fotoemissão por raio X de MnO(001) após aquecimento de 1000K, o espectro medido com ângulo de 80° é mais sensível à superfície do que o medido em 0° [37]. Soares [38] e outros autores também investigaram a estrutura cristalina desses filmes através de LEED, a figura 1.15b ilustra o LEED de 8 ML do filme com energia de 142 eV. Observa-se na figura que o filme tem a mesma orientação do substrato, isto é, substrato Ag(001)(1×1) e filme MnO(001)(1×1).



(a) XPS do MnO(001)



(b) LEED do MnO(001)

Figura 1.15: Espectro de fotoemissão e difração de elétrons do filme de MnO(001). a) XPS do filme com ângulos de 0° e 80° após aquecimento até 1000K [37]. b) LEED de 8 ML do filme de MnO(001) (seta amarela para baixo) sobre substrato Ag(001) (seta branca para cima) em 142 eV [38].

Embora o crescimento de MnO(001) sobre Pd(100) não seja favorável devido ao descasamento de rede, que é de aproximadamente 14%, segundo o estudo de Allegretti [36] é possível tal crescimento nas condições de elevadas pressões de oxigênio ($\geq 2 \times 10^{-7}$ mbar) e baixas temperaturas ($\leq 350^\circ\text{C}$). Para pressões e temperaturas maiores que estas o filme tem a terminação convertida para a terminação polar (111). Também obteve-se um LEED contendo uma sobreposição dos padrões esperados para o MnO(111) e o MnO(100) como mostra a figura 1.16. No entanto foi possível obter outra imagem de LEED com apenas o padrão do MnO(111), nesta imagem observa-se doze máximos de difração e um triângulo no centro [36].

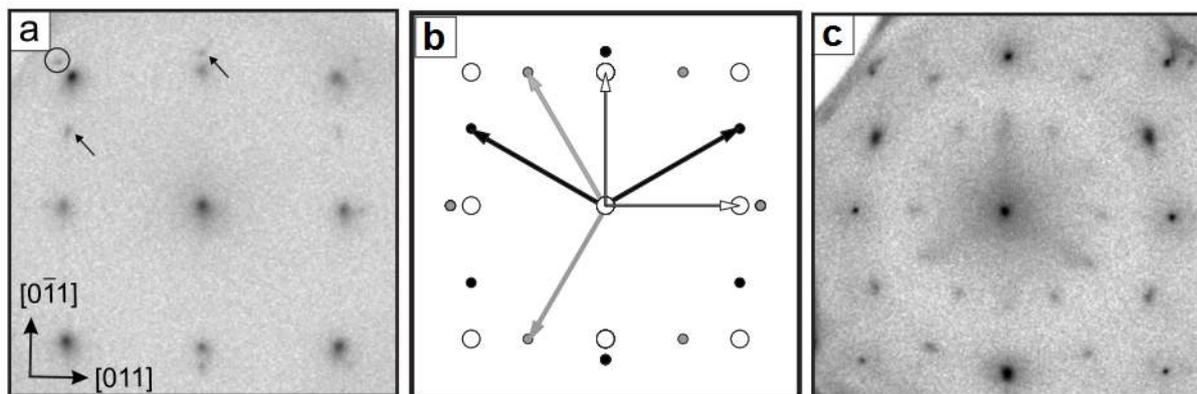


Figura 1.16: a) LEED 90 eV com sobreposição do MnO(111) e o MnO(100). b) Simulação da sobreposição das duas terminações da figura (a). c) LEED de 30 ML de MnO(111) sobre Pd(100) com energia de 70 eV [36].

Rizzi [10], e outros autores, demonstram que o crescimento de MnO(111) sobre Pt(111), onde mesmo com um descasamento de rede considerado alto o filme não sofre nenhuma

distorção, ou reconstrução, como visto em outros substratos metálicos. No estudo de Hagendorf [11] e outros autores, sobre o mesmo substrato, é demonstrado que o filme cobre o substrato completamente "molhando" a superfície, e para filmes mais espessos ocorre a formação de ilhas. É clara a preferência pela terminação de MnO(100), provavelmente pelo fato que nessa orientação o filme não apresenta uma terminação polar. Além disso, foi observado reconstruções nos filmes de MnO(100) crescidos sobre o substrato de Pt(111).

Foi realizado crescimento de MnO(110) sobre Au(110) por Meinel [35] e outros autores. Nesse estudo o filme de 10 ML foi analisado e observado que o filme cresce com uma morfologia do tipo dente de serra. Após aquecimento da amostra foram observadas ilhas do filme sobre o substrato, assim como observado por Hagendorf [11] no substrato de Pt(111) para o filme de MnO(100).

Crescimento de Mn_3O_4

Filmes de Mn_3O_4 não foram tão explorados quanto o MnO com a técnica de evaporação por feixe de elétrons, e não há muitos estudos sobre o crescimento destes em substratos metálicos. Entretanto há referências que trazem o crescimento de Mn_3O_4 em MgO(001), SrTiO₃(001) e sobre a superfície de MnO(001) [41–43]. Bayer [43], e outros autores, formaram Mn_3O_4 (001) através da oxidação da superfície do filme de MnO(001) crescido sobre Pd(100). Embora o descasamento da rede entre Mn_3O_4 (001) e MnO(001) seja aproximadamente de 9%, a energia requerida para expandir a rede do Mn_3O_4 é pequena, o que permite o crescimento desse sistema. O crescimento do Mn_3O_4 sobre SrTiO₃(001), realizada por Gorbenko [42] e outros autores, utilizou a técnica de deposição química em fase de vapor de metal-orgânico (MOCVD). Já o crescimento sobre o substrato de MgO(001), foi realizado por Guo [41] e outros autores através da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) assistido por plasma.

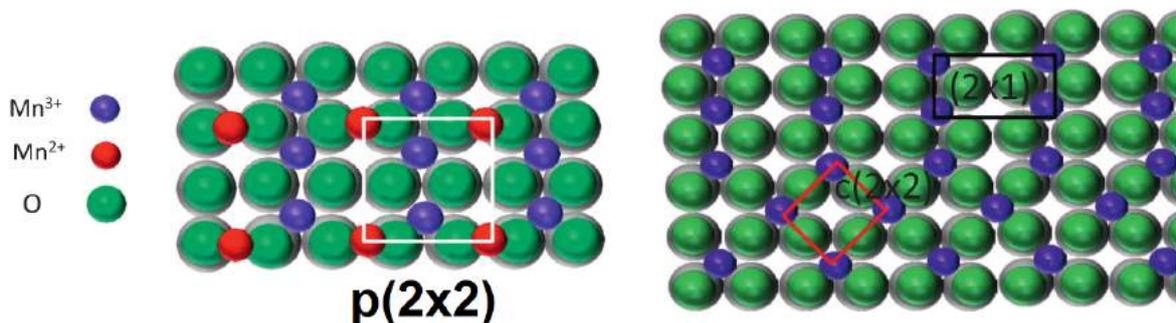


Figura 1.17: Simulações das estruturas $p(2 \times 1)$, $p(2 \times 2)$ e $c(2 \times 2)$, onde o ânion é representado por esferas verdes e os cátions Mn^{+2} e Mn^{+3} são representados por esferas vermelhas e roxas respectivamente [12].

O crescimento de Mn_3O_4 foi explorado por várias técnicas no substrato de prata, onde se observou uma superestrutura pouco orientada e a formação de ilhas [12, 44]. O estudo do crescimento de Mn_3O_4 (001) sobre Ag(001) realizado por Kundu [12] e outros autores (figura 1.17), utilizando a técnica LEED, mostrou que em espessuras finas do filme ($\sim 0,5ML$) há uma coexistência das estruturas $p(2 \times 2)$ e $p(2 \times 1)$, sendo que a estrutura $p(2 \times 1)$ tem polaridade horizontal. Para uma espessura média ($3ML$) ilhas da estrutura

$p(2\times 1)$ coexistem com ilhas da estrutura $c(2\times 2)$. No caso do filme espesso (de $4-10ML$) a estrutura $p(2\times 1)$ sofre uma reconstrução a fim de minimizar a polarização das bordas das ilhas dessa estrutura.

A tabela 1.3 relaciona os substratos metálicos, com seus respectivos parâmetros de rede, utilizados para o crescimento de filmes de MnO e Mn_3O_4 realizados pela técnica de evaporação por feixe de elétrons. Na tabela também se encontra o descasamento de rede (*Misfit*) entre a superfície do substrato e do filme.

Substrato	Redes(FCC)	Óxido	<i>Misfit</i>
Rh(111)	2,69 Å	MnO(111)	16,7%
Rh(100)	2,69 Å	MnO(111)	16,7%
Ag(001)	2,89 Å	MnO(001)	09,0%
Pd(100)	2,75 Å	MnO(001)	14,2%
Pd(100)	2,75 Å	MnO(111)	14,2%
Pt(111)	2,77 Å	MnO(111)	13,3%
Pt(111)	2,77 Å	MnO(001)	13,3%
Au(110)	4,04 Å	MnO(110)	09,0%
Ag(001)	2,89 Å	$Mn_3O_4(001)$	99,3%

Tabela 1.3: Diferentes filmes de MnO e Mn_3O_4 crescidos em diferentes substratos metálicos [8–11,34–36].

Podemos observar da tabela 1.3 que o $MnO(111)$ foi crescido em duas terminações do substrato de ródio, $Rh(111)$ e $Rh(100)$, algo surpreendente uma vez que o $MnO(111)$ contém uma superfície polar. Também foi possível o crescimento desse filme no substrato de $Pt(111)$ mas a preferência foi para a superfície não polar, $MnO(001)$. Sobre o substrato de $Ag(001)$ cresceu-se tanto $MnO(001)$ quanto $Mn_3O_4(001)$, sendo que o $Mn_3O_4(001)$ tem quase o dobro do parâmetro de rede do substrato $Ag(001)$. Sobre substratos de $Au(110)$ cresceu $MnO(110)$ e este é o que possui o menor descasamento de rede, entre o filme e o substrato. Variando as condições de crescimento é possível obter os óxidos de $MnO(001)$ e $MnO(111)$, assim como uma mistura dos dois sobre o substrato de $Pd(100)$.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia - LEED

Uma forma de investigar a estrutura cristalina de uma superfície é através da técnica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (*LEED - Low Energy Electron Diffraction*). A difração dos elétrons pelos átomos da superfície resulta em um padrão de difração que mapeia a rede recíproca da superfície do material. Uma breve revisão de cristalografia e difração será realizada a fim de auxiliar na interpretação dos padrões de difrações observados por LEED [1].

2.1.1 Cristalografia e Difração

Cristalografia: Um sólido cristalino ideal é formado por átomos arranjados em uma estrutura periódica. Em uma rede tridimensional, três vetores perpendiculares entre si definem a base que pode ser escrita da seguinte forma,

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

em que (u, v, w) são inteiros e $\mathbf{a}_i (i = 1, 2, 3.)$ são os três vetores que satisfazem a periodicidade exigida. A rede da estrutura cristalina é invariante a operações de translação [45].

A estrutura cristalina tem direções e planos cristalográficos dados pelos índices de Miller (h, k, l) . A direção cristalográfica é expressa por $[hkl]$, enquanto o plano ortogonal a direção é dado por (hkl) . O conjunto equivalente de direções e planos são apresentados por $\langle hkl \rangle$ e $\{hkl\}$ respectivamente. O número negativo é escrito com uma barra em cima do dígito, por exemplo, $(0, 0, -1) = (00\bar{1})$. Uma estrutura simples é a cúbica. Há três tipos principais de estruturas cúbicas, como a simples (*sc - simple cubic*), a de corpo centrada (*bcc - body centred cubic*) e a de face centrada (*fcc - face centered cubic*) [46].

Difração: A rede real e a rede recíproca juntas definem uma estrutura cristalina. A rede real é definida pela posição dos átomos e pelo vetor posição (equação 2.1). A rede recíproca é definida pela periodicidade da rede real e é estabelecida no espaço dos momentos, cujo vetor é

$$\mathbf{g} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (2.2)$$

em que (h, k, l) são inteiros e $\mathbf{b}_i (i = 1, 2, 3.)$ são vetores bases. O espalhamento de qualquer partícula pela superfície ocorre devido ao potencial interno, V , da rede real. Devido à

invariância translacional da rede, a energia do potencial interno pode ser expresso em série de Fourier,

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.3)$$

no qual i é o número imaginário e $U_{\mathbf{g}}$ é o coeficiente de Fourier. O vetor da rede real (equação 2.1) e rede recíproca (equação 2.2) devem satisfazer a seguinte propriedade,

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi, \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 0. \quad (2.4)$$

A equação 2.5 expressa a relação entre os vetores bases de ambas as redes, que satisfaz a propriedade acima exigida [45],

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.5)$$

Pelas relações demonstradas acima podemos obter a rede real através dos vetores da rede recíproca, e vice e versa. Um exemplo é a superfície (100) de um cubo simples com parâmetro de rede a , os vetores de rede recíproca serão portanto $\mathbf{b}_i = 2\pi/a$, sendo i as coordenadas no plano. Portanto, uma superfície quadrada será no espaço recíproco uma rede quadrada rodada com parâmetro de rede inverso [45].

2.1.2 Difração de Elétrons

Elétrons que se aproximam do potencial interno da superfície sofrem espalhamentos elásticos e inelásticos. Os espalhamentos inelásticos fornecem informações sobre possíveis excitações vibracionais da rede real. Os elásticos informam sobre simetria e arranjo geométrico dos átomos na superfície [46].

A figura 2.1 ilustra um modelo para medir elétrons difratados. A discussão a seguir será dividida nas seguintes partes: Introdução à teoria cinética, que trata da interação entre os elétrons e os átomos da superfície; Interpretação dos padrões de LEED. A descrição completa da teoria contém o formalismo da mecânica quântica, uma introdução a tal formalismo será realizada na seção a seguir [1].

Introdução à Teoria Cinética

O elétron pode ser espalhado de diversas maneiras. Pode ocorrer espalhamento único, por uma ou mais camadas atômicas da superfície ou múltiplos espalhamentos de diversas formas, como mostra a figura 2.2. Portanto, múltiplos espalhamentos devem ser levados em consideração [1].

O potencial degrau da mecânica quântica pode ser utilizado para interpretar o espalhamento. No vácuo, o potencial sofrido pelo elétron é nulo, dentro do material há um potencial V que o elétron de energia E interage. Na superfície, as funções de onda do elétron livre e do elétron dentro do material sob o potencial V devem satisfazer as condições de contorno. O elétron sofre espalhamento se a energia do mesmo coincidir com a energia de banda proibida da rede [1].

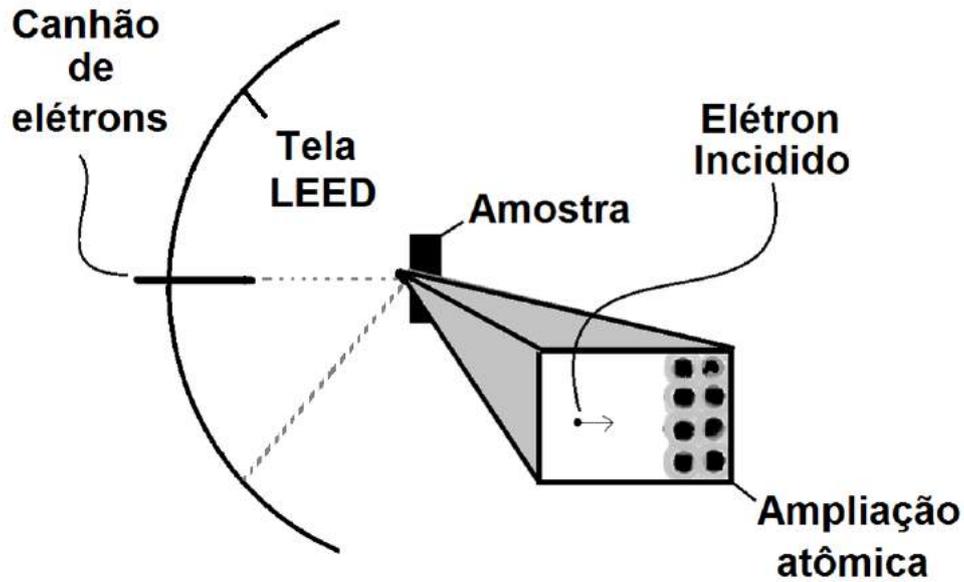


Figura 2.1: Modelo para medir elétrons difratados. Destaca-se na imagem um elétron acelerado contra átomos da superfície (ampliação atômica), a trajetória do elétron incidente e espalhado (linha tracejada). [46].

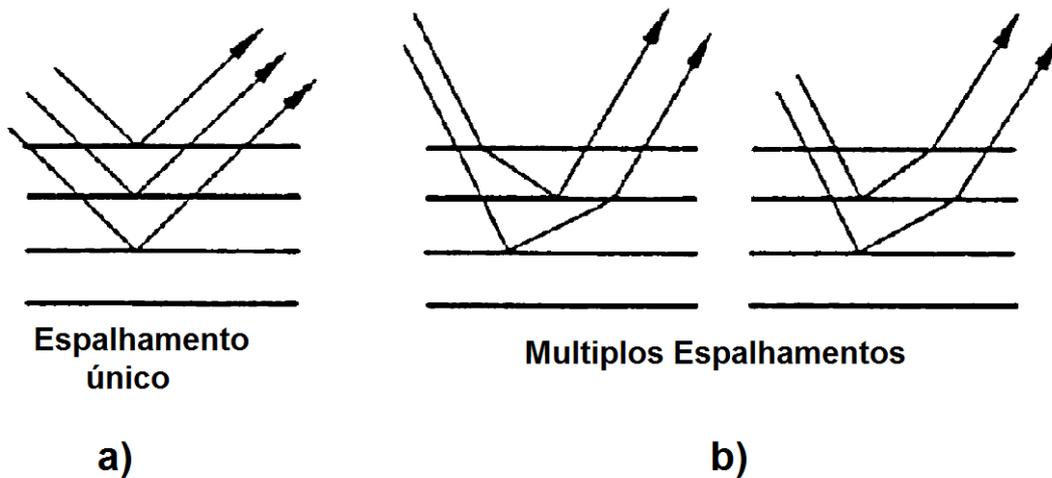


Figura 2.2: a) Evento de espalhamento único; b) Dois exemplos diferentes de eventos de espalhamento duplo [1].

A função de onda do elétron dentro da rede na direção perpendicular será proporcional a uma exponencial imaginária,

$$\psi_i(z) \propto e^{izk_t}, \quad (2.6)$$

em que o vetor de onda transmitido dentro do sólido é expressada por,

$$k_t = \frac{\sqrt{2m(E + V)}}{\hbar}. \quad (2.7)$$

O potencial é negativo e o módulo da energia do elétron é menor que o módulo do potencial

da rede, $|E| < |V|$, portanto a raiz resulta em uma solução imaginária, $k_t = i|k_t|$. A função de onda do elétron dentro da rede cristalina cai exponencialmente, igual à solução do potencial degrau para $E < V$. Por isso a difração de elétrons de baixa energia é sensível à superfície. A distância que o elétron caminha dentro da rede cristalina depende da energia cinética do mesmo. O comportamento do livre caminho médio em função da energia dos elétrons é experimentalmente verificada na figura 2.3. No LEED, os elétrons tem energia entre 10 eV até 300 eV, logo o livre caminho médio para a maioria dos materiais é dado por 5 monocamadas [1, 46].

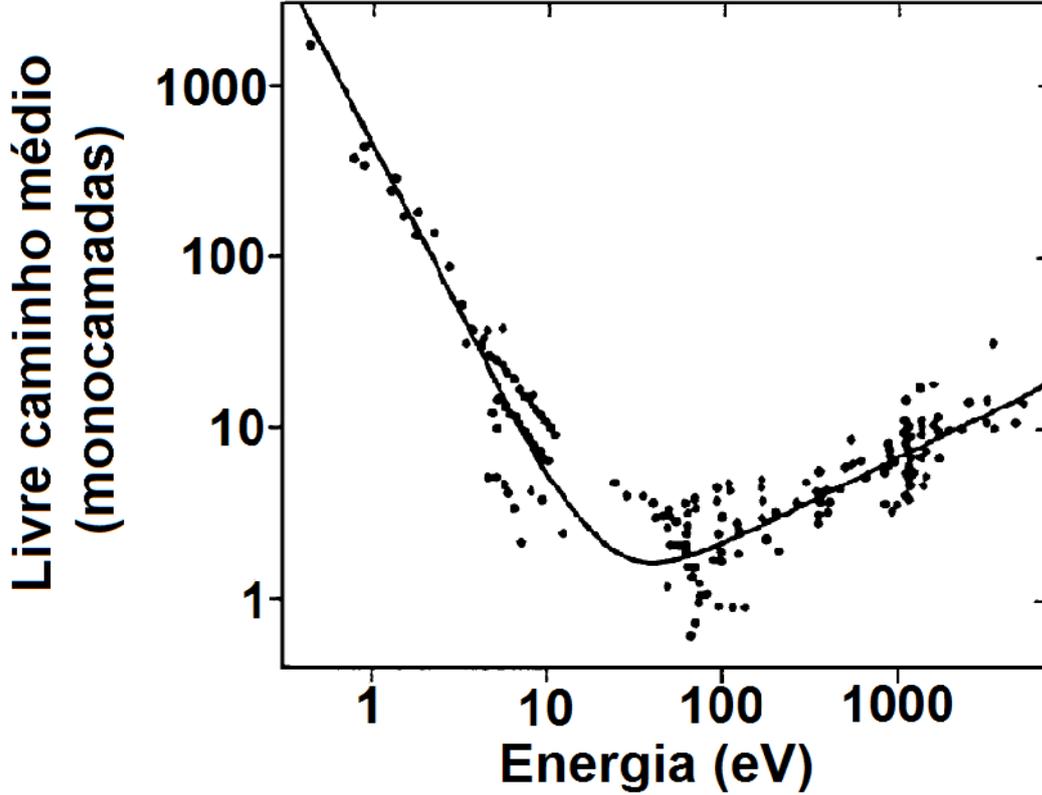


Figura 2.3: Livre caminho médio em monocamadas para elétrons de diversos materiais. Para as energias de 10 eV até 500 eV a maioria dos elementos fica na curva do mínimo, como uma “Curva Universal” [1].

A componente paralela do momento dos elétrons é conservada assim como sua energia, por isso que a partir de agora todas as equações serão bidimensionais. Desta forma, a função de onda do elétron espalhado é a função do elétron livre multiplicada pela função de Bloch (equação 2.3),

$$\psi_o(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.8)$$

O vetor de onda espalhada, \mathbf{k}' , é definido como,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}, \quad (2.9)$$

o módulo do vetor de onda incidida é

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (2.10)$$

A conservação do momento pode ocorrer de forma que o espalhamento elástico seja especular, $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$, ou igual ao vetor de onda incidente somado à um vetor de rede recíproca, isto é, difração de ordem maior como exibe a equação 2.9. Definindo o momento transferido como

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad (2.11)$$

redefinindo a equação 2.9,

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g}. \quad (2.12)$$

Elétrons que são elasticamente espalhados resultam em máximos de difração se a condição dada pela equação 2.12 for satisfeita, conhecida como condição de difração ou lei de Bragg. A esfera de Ewald é uma construção gráfica do espalhamento, a construção é feita através da equação 2.11, a mesma pode ser vista na figura 2.4. Os máximos de difração no LEED são descritos de acordo com os valores de (h,k) da componente paralela do vetor da rede recíproca dada pela equação 2.16 [1, 46].

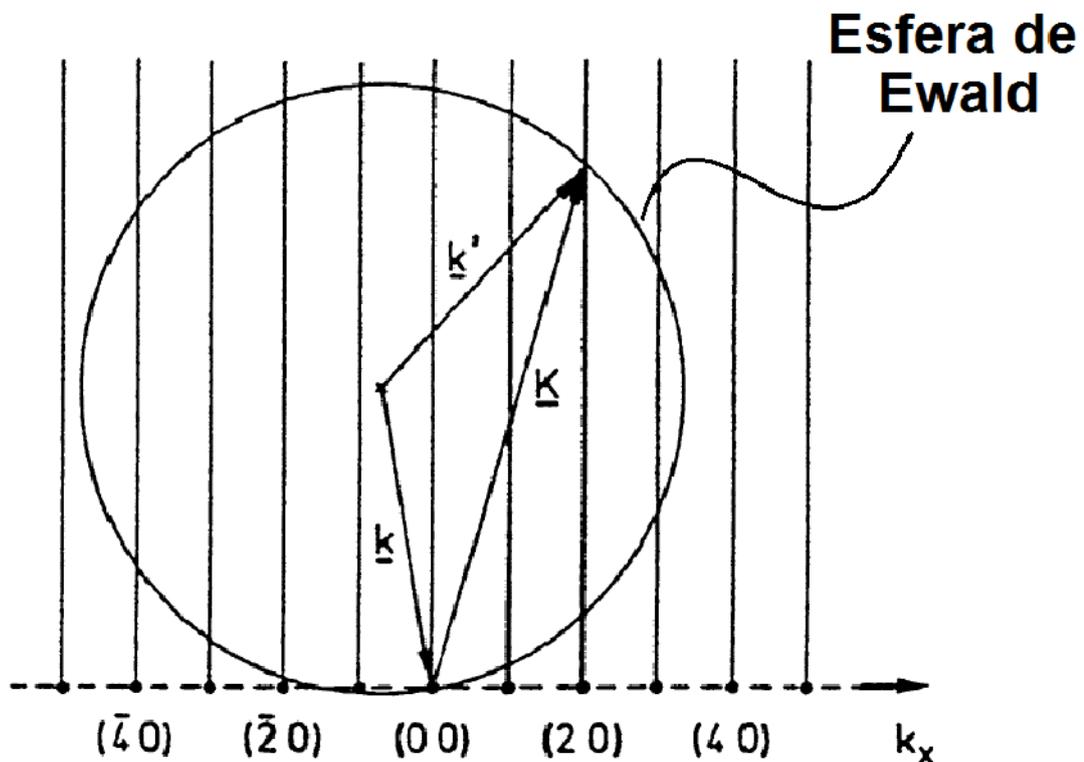


Figura 2.4: Esfera de Ewald, cada ponto na circunferência da esfera é um máximo de difração. No eixo horizontal se encontra a uma componente do momento [1].

Interpretação dos Padrões de LEED

Para interpretar os padrões de difração obtidos por LEED, devemos nos recordar das propriedades dos vetores bases da rede real e recíproca e da relação entre eles (equações 2.5 da seção 2.1.1). A rede real de uma amostra que tem uma direção específica se obtém girando em 90° a rede recíproca, o inverso é válido. Para uma amostra que tem duas redes, uma do substrato e outra de uma superestrutura, a notação de Wood pode ser

empregada para identificar a rede real da superestrutura, isso em relação à estrutura da rede do substrato [46].

Superestrutura é uma estrutura com periodicidade maior do que a célula unitária da superfície, que pode vir a ocorrer devido à adsorção ordenada de moléculas ou reconstruções de superfícies. A notação é realizada com o preenchimento das componentes da seguinte equação,

$$S(hkl) - i \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R\alpha - \eta A, \quad (2.13)$$

em que $S(hkl)$, é a estequiometria química do substrato, seguido pela orientação cristalográfica da superfície. A estequiometria química da superestrutura, A , é multiplicada pelo número de espécies adsorvida pela célula unitária, η . A célula unitária da superestrutura pode ser definida como "primitiva", $i = p$, ou "centrada", $i = c$, no caso de ser primitiva a notação é implícita. No parêntese se encontra a razão dos vetores, em módulo, da superestrutura \mathbf{b} pelos do substrato \mathbf{a} . A identificação das duas redes rodadas se faz através de $R\alpha$, em que α é o ângulo. Duas ou mais notações podem ser equivalentes, e não é necessário que todos os elementos da notação estejam presentes [46]. A figura 2.5 ilustra algumas redes, real e recíproca, de planos da rede fcc. Abaixo de cada rede temos a notação de Wood correspondente.

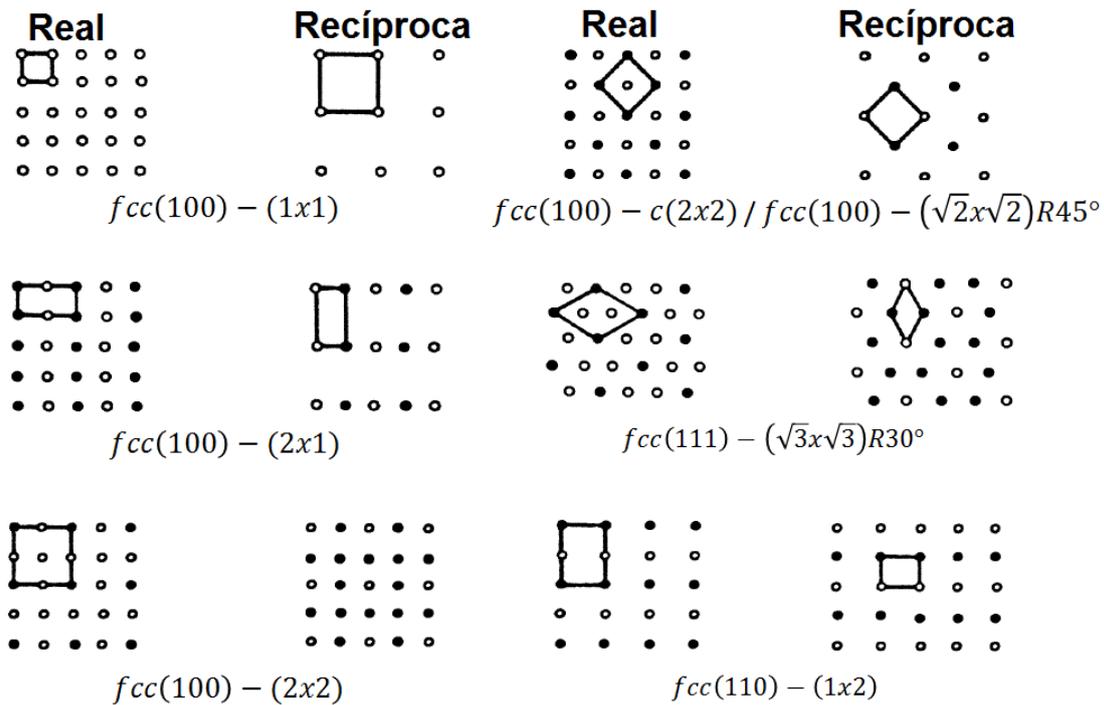


Figura 2.5: Padrões de difração esperados para planos específicos de uma rede da estrutura fcc, para os planos (100), (110) e (111). Rede recíproca (lado esquerdo) correspondente a rede real (lado direito). Embaixo se encontra a nomenclatura para cada rede [46].

Uma superestrutura pode ter sua rede coincidindo com a do substrato (primeiro exemplo da figura 2.5), ou mesmo domínios rodados entre si, relacionados a possíveis estruturas de superfície. Os padrões de LEED não são unívocos, por isso o LEED é muitas vezes uma técnica complementar [46].

Uma bom padrão de LEED possui máximos de difração bem definidos com alto contraste em comparação com o fundo (*background*). Defeitos na superfície podem alargar os máximos de difração e reduzir o contraste com o fundo [1]. Na figura 2.6 um padrão de LEED para Au(111) pode ser observado.

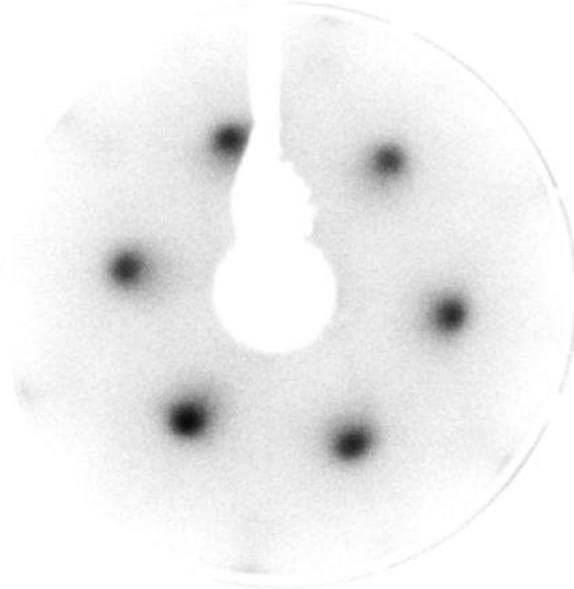


Figura 2.6: Fotografia de difração de elétrons de baixa energia do Au (111). Energia de 120 eV.

Observa-se no padrão de difração apresentado pela figura 2.6 que os máximos de difração possui um alto contraste com o fundo, entretanto é perceptível que os mesmos se encontram um pouco largos, o ideal é que fossem o mais definido possível.

Adicionar átomos em posições específicas na célula unitária pode acarretar em ausência de máximos de difração em todas as energias. Além disso, a superfícies contendo muitos degraus podem diminuir a qualidade do padrão, de tal forma que, os máximos de difração se tornem indefinidos ou alongados. Outro caso pertinente refere-se à situação nas quais trabalhamos com superfícies vicinais. Para tal, a notação segue a seguinte regra $n(hkl)_t \times (hkl)_s$, onde n é o número de átomos e $(hkl)_t$, é o plano cristalográfico do terraço no degrau, e $(hkl)_s$ é o plano da superfície do material. Os padrões nesse caso, deve apresentar uma divisão dos máximos de difração [46].

2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X - XPS

Experimentos com a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio X (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram empregados com o objetivo de estudar a estrutura eletrônica através da caracterização química da superfície. A técnica consiste em coletar elétrons que foram excitados por radiação de raios X. Uma base teórica partindo do efeito fotoelétrico é desenvolvida a seguir.

2.2.1 Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico ocorre quando elétrons são ejetados ao serem iluminados por uma fonte de luz. Os elétrons ejetados são denominados fotoelétrons. A figura 2.7, ilustra uma forma de medir este efeito [47].

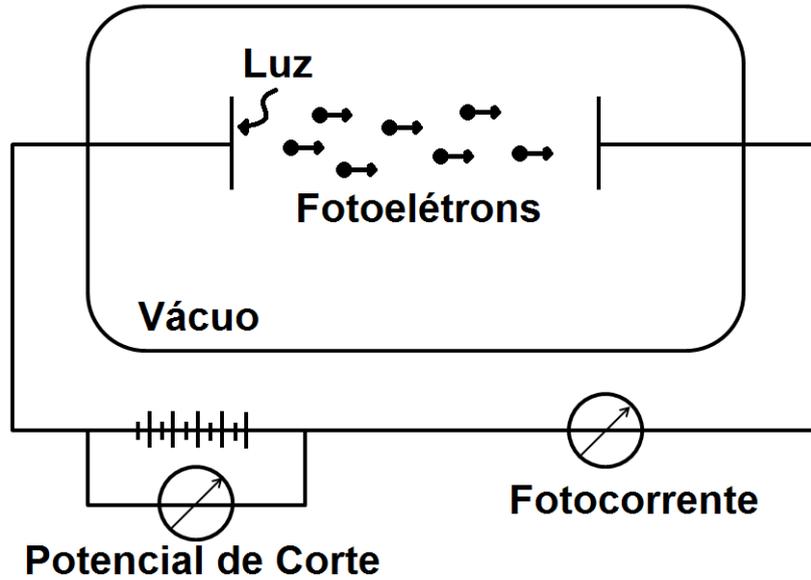


Figura 2.7: Exemplo de experimento que mede o efeito fotoelétrico. Placa iluminada por luz emitindo fotoelétrons em um recipiente em vácuo [47].

Uma placa sob um potencial negativo é iluminada com luz, os fotoelétrons gerados por essa luz percorrem o vácuo até chegar à outra placa, que está em um potencial positivo, gerando uma corrente fotoelétrica (fotocorrente). Ao inverter a polaridade da tensão a corrente não cessa automaticamente, pois os fotoelétrons tem uma energia máxima, que é a soma da energia de ligação E_B com a energia cinética E_{kin} do fotoelétron. A energia máxima se relaciona com a frequência da luz ω , através da tensão de corte $U(\omega)$, que é a tensão mínima para que haja uma fotocorrente,

$$E_B + E_{kin} = eU(\omega), \quad (2.14)$$

no qual e é a carga fundamental do elétron [47]. A tensão de corte tem uma dependência linear com a frequência da luz incidente,

$$U(\omega) = \left(\frac{\hbar}{e}\right)\omega - \frac{\phi}{e}, \quad (2.15)$$

em que ϕ é a função trabalho e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . O fenômeno não ocorre para todas as frequências de luz. As luzes utilizadas são na faixa de altas frequências, como a do ultravioleta ($\approx 10^{16} Hz$) e raio X ($\approx 10^{18} Hz$). A equação 2.15 substituída na 2.14, resulta na equação do efeito fotoelétrico:

$$E_B = \hbar\omega - \phi - E_{kin}. \quad (2.16)$$

A energia do fóton que ejetou o elétron é dada por $\hbar\omega$. A função trabalho, ϕ , é a energia necessária para que um elétron que se encontra no nível de Fermi, passe para o nível de vácuo [48].

2.2.2 Teoria da Fotoemissão

A Figura 2.8 ilustra como o efeito fotoelétrico ocorre no experimento de XPS. A fonte de luz emite na frequência do raio X. A energia da fonte $\hbar\omega$, depende do anodo escolhido. Exemplos de anodos são $AlK_\alpha(1486,4eV)$ e $MgK_\alpha(1253,6eV)$. O espectrômetro é o equipamento para analisar e detectar os fotoelétrons. A amostra e o espectrômetro são aterrados juntos, de maneira que os níveis de Fermi de ambos se igualem. A função trabalho dessa forma é também isolada do espectrômetro, esta já conhecida [49].

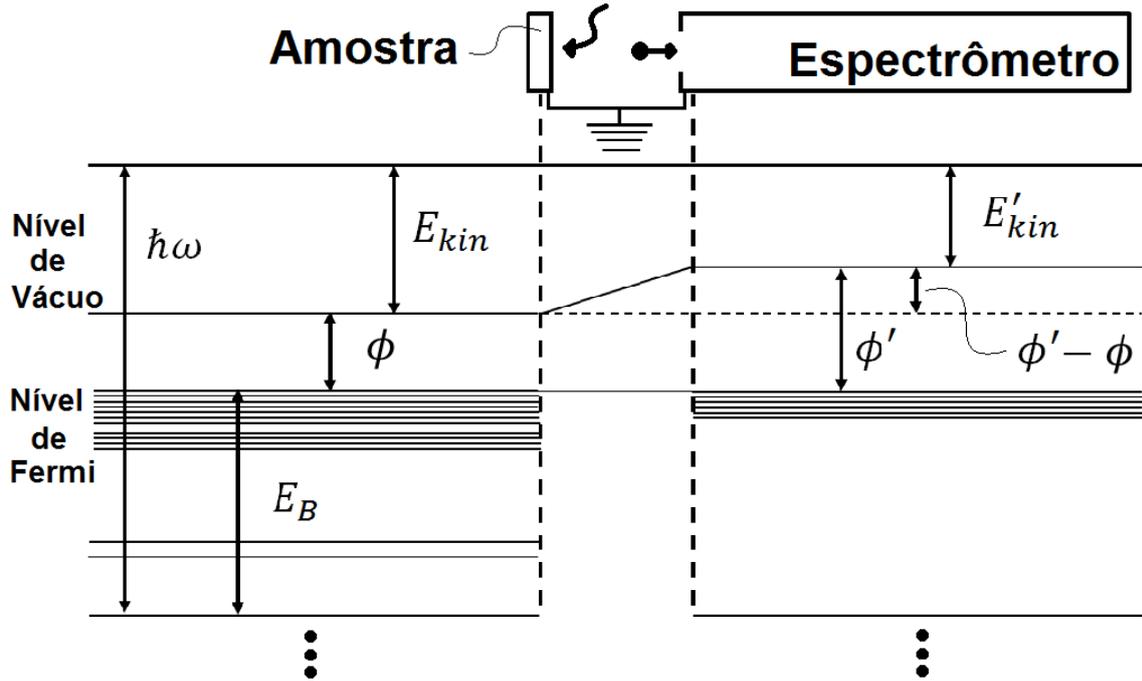


Figura 2.8: Ilustração da amostra aterrada com o espectrômetro. E as implicações eletrônicas desse aterramento [49].

A fotocorrente é calculada usando o modelo aproximativo de três passos do processo de fotoemissão. A seguir os passos do modelo [1]:

1 - Criação de um fotoelétron. Absorção do fóton pelo átomo, onde a excita. Leva o elétron de um estado eletrônico inicial para um estado eletrônico final.

A criação do fotoelétron é aproximada como sendo instantânea. Mudanças nos orbitais e nas distribuições eletrônicas são negligenciadas. A probabilidade de transição W , entre o estado inicial, de um elétron, para o estado final, de um fotoelétron, é dada por

$$W \propto C \delta_K(E_f - E_i - \hbar\omega) m_{fi}, \quad (2.17)$$

em que C , é uma constante que depende das condições de contorno do problema. A função delta de Kronecker δ_K , representa a conservação de energia. A variável m_{fi} é expressada por

$$m_{fi} = \langle \phi_f | \mathbf{r} | \phi_i \rangle^2 A(\mathbf{k}, E). \quad (2.18)$$

O primeiro termo ($\langle \phi_f | \mathbf{r} | \phi_i \rangle$) é a matriz de transição. A probabilidade da transição entre o estado inicial $|\phi_i\rangle$, para o final $|\phi_f\rangle$, é expressada por $|c_s|^2$. A soma de todas as

probabilidades resulta na função espectral, segundo termo da equação 2.18, que é ilustrado por

$$A(\mathbf{k}, E) = \sum_s |c_s|^2. \quad (2.19)$$

No experimento de XPS a função espectral é a quantidade mensurada. Para sistemas de elétrons não interagentes, temos

$$A^0(\mathbf{k}, E) = \frac{\delta_D(E - E^0(\mathbf{k}))}{\pi}, \quad (2.20)$$

em que a delta de Dirac δ_D , exige que a energia detectada E , seja igual a energia de um elétron livre ($E^0(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$). A equação 2.20 equivale a energia de ligação de Koopman, que diz que a energia de ligação é igual a energia negativa do estado do qual o elétron foi ejetado, isto é [1, 48, 50]

$$E_B \approx -\varepsilon. \quad (2.21)$$

2 - Após o elétron absorver o fóton ele percorre a rede cristalina até chegar na superfície.

Os elétrons que chegarem na superfície sofrendo apenas colisões elásticas irão contribuir para o pico, a probabilidade de um elétron chegar à superfície sem perder energia é proporcional ao livre caminho médio, ou seja,

$$Y \propto \lambda(\mathbf{k}, E). \quad (2.22)$$

O comportamento do livre caminho médio em função da energia cinética (figura 2.3) demonstra a sensibilidade de superfície de medidas da técnica de XPS [1, 48].

A equação de Beer-Lambert (equação 2.23) relaciona a intensidade de luz (I) incidida, com o livre caminho médio λ , de uma amostra com espessura d , da seguinte forma

$$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cos\theta)}, \quad (2.23)$$

em que I_0 se refere a intensidade em uma amostra com espessura "infinita". Com a geometria do experimento excitando elétrons em uma incidência normal o ângulo θ em relação a normal da superfície é zero. Na incidência rasante o ângulo θ será diferente de zero, nesse caso os fotoelétrons percorrem um caminho maior, $d/\lambda \cos\theta$, em relação a uma incidência normal, cujo caminho era d/λ . Uma medida com geometria de incidência rasante é mais sensível a superfície e a intensidade dos picos no espectro é reduzida [51].

3 - Ejeção do fotoelétron do material.

Seja por que um elétron incidido foi espalhado pela superfície, ou por que um elétron foi ejetado de seu átomo, ambos terão tido contato com a superfície e ambos estão se distanciando da mesma. Portanto a lei de Bragg (equação 2.9) pode ser aplicada aqui para a conservação do momento do elétron [1].

Unindo os resultados dos três passos, a fotocorrente será expressa por

$$I(E, \mathbf{k}) \propto \sum_{if} m_{fi} Y \delta_K(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta_D(E - E_f(\mathbf{k}))$$

$$\times F(E_i)T(\mathbf{k}_{\parallel}, E)\delta_K(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{g}), \quad (2.24)$$

em que $F(E_i)$ é a função de Fermi, que garante que o estado inicial esteja ocupado. $T(\mathbf{k}_{\parallel}, E)$ é a taxa de transmissão dos fotoelétrons. E δ_D é a mesma delta de Dirac do passo 1 (equação 2.20) [1]. Foi tratada uma teoria do processo de fotoemissão, a seguir será tratado como as informações dessa teoria são interpretadas na prática através do espectro de fotoemissão.

2.2.3 Espectro de Fotoemissão

Os fotoelétrons trazem informações sobre os átomos com os quais estavam ligados. Essa informação é obtida analisando a energia de ligação através da equação do efeito fotoelétrico (equação 2.16) ou através da aproximação de Koopman (equação 2.20) [48]. Essas informações são interpretadas em um espectro de fotoemissão. A figura 2.9 ilustra a correspondência dos níveis de energia de um sólido com os picos do espectro obtido. No espectro de XPS, os picos se referem a fotoelétrons que saíram de uma camada, e de um átomo, específico [51].

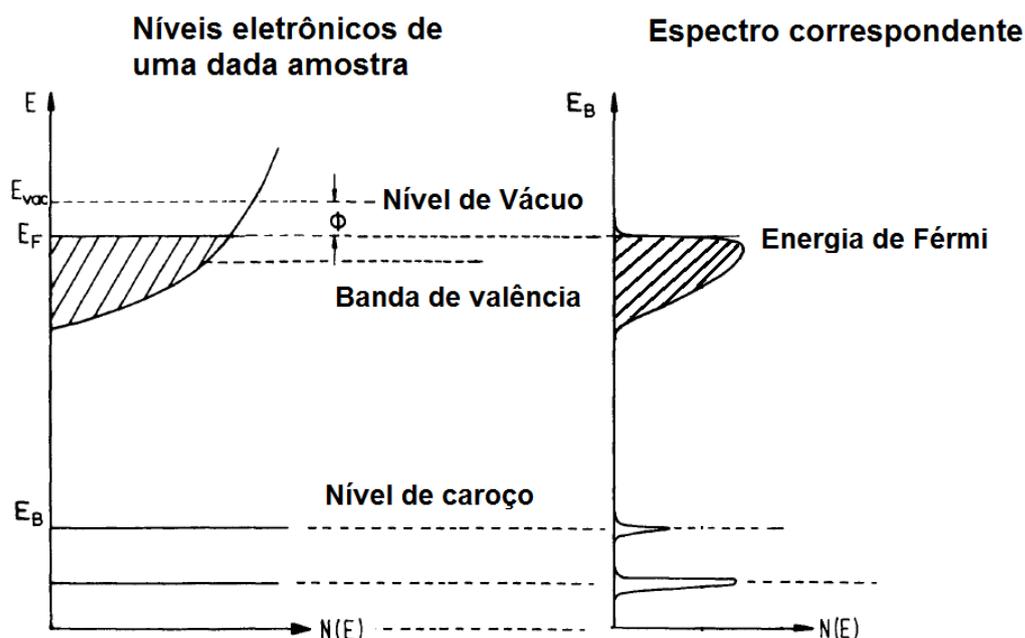


Figura 2.9: Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Férmí (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita) [48].

Na criação do fotoelétron o átomo de onde ele foi ejetado fica excitado. Para voltar ao estado relaxado dois processos podem ocorrer, um é a emissão de um raio x característico do átomo e o outro é a emissão de um elétron Auger-Meitner. Como estamos coletando elétrons que saem da amostra, os elétrons Auger-Meitner também são coletados e aparecem como picos no espectro. A identificação dos picos é feita utilizando dados da literatura. Os picos Auger são nomeados pelo átomo, seguido da camada do elétron ejetado, camada do elétron que preencheu o buraco e camada do elétron Auger-Meitner.

A figura 2.10 ilustra esse processo de relaxação do átomo pela ejeção do elétron Auger-Meitner e a nomenclatura do pico correspondente [51].

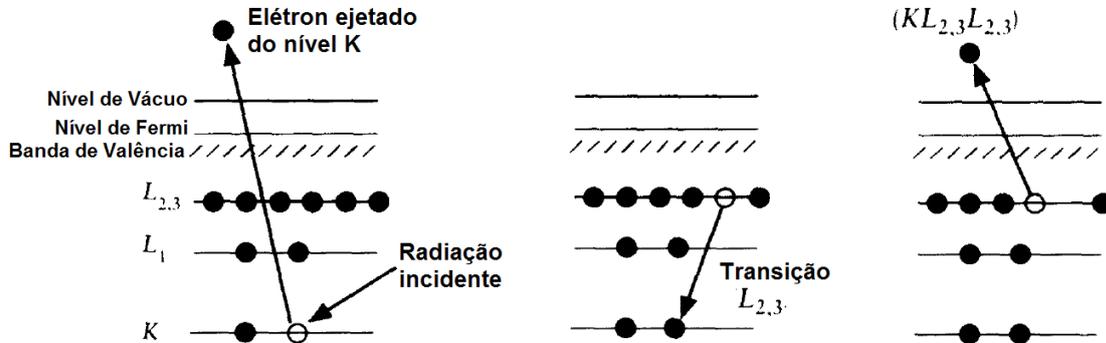


Figura 2.10: Processo de relaxação do átomo de oxigênio no qual um elétron Auger-Meitner é ejetado [51].

Acoplamento Spin-Órbita: Os picos referentes a coleta dos fotoelétrons são nomeados de acordo com o átomo seguido de (nl_j) , em que n é o número quântico principal, l é o número quântico secundário (orbital) e j é o momento angular total. O momento angular total é a soma do momento angular orbital ($l = 0, 1, 2$ e 3) com o spin ($1/2$ e $-1/2$). Com exceção do orbital s , todos os outros tem um dubleto proveniente do acoplamento spin-órbita, onde cada pico tem uma energia de ligação diferente. Por exemplo, Au $4p_{1/2}$ e Au $4p_{3/2}$. Na tabela 2.1 encontram-se as nomenclaturas para cada pico no espectro, cada pico representa um nível energético. Abaixo de cada linha encontra-se a nomenclatura para os picos Auger-Meitner [51].

1s						
K						
2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}				
L ₁	L ₂	L ₃				
3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}		
M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅		
4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}
N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇

Tabela 2.1: Nomenclaturas para cada nível energético no espectro como o $1s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ e assim por diante. Abaixo de cada linha tem a nomenclatura para os picos Auger-Meitner como K, L₁, L₂ e assim por diante.

Os níveis de energia podem ser ocupados por no máximo $2n^2$ elétrons, ou seja, o primeiro nível pode ser ocupado por dois elétrons, o segundo por oito, o terceiro por dezoito e assim por diante. Em cada nível energético é possível ter uma quantidade de orbitais,

dado por $2l+1$, e é dessa forma que a tabela 2.1 é construída. Os orbitais possuem formas diferentes e a quantidade de elétrons que podem ocupar um orbital é dada por $2(2l+1)$. Portanto o primeiro nível de energia é dado pelo orbital s ($l=0$), ocupado por apenas dois elétrons, com spins opostos. O segundo nível de energia possui três orbitais, s , $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, dois elétrons ocupam o orbital s , dois ocupam o orbital $p_{1/2}$ e os outros quatro ocupam o orbital $p_{3/2}$ ($J=|l+s|$). A ocupação dos elétrons nos orbitais leva a uma relação de intensidade entre os picos, tal relação é disposta na tabela 2.2 [51].

(J)	Razão	Elétrons
$\frac{1}{2}; \frac{3}{2}$	1:2	p^2 ; p^4
$\frac{3}{2}; \frac{5}{2}$	2:3	d^4 ; d^6
$\frac{5}{2}; \frac{7}{2}$	3:4	f^6 ; f^8

Tabela 2.2: Valores do momento angular total (J), Razão entre as áreas dos dubletos ($J=|l+s|$), quantidade de elétrons em cada orbital.

Para a análise e interpretação da composição química presente na superfície é realizado um espectro de baixa resolução o "survey". Com o *survey* se identifica os elementos químicos presentes, através das posições dos picos e de acordo com a nomenclatura apresentada pela tabela 2.17. Um exemplo desse espectro é apresentada na figura 2.11, que é o espectro *survey* do Au(111) [51].

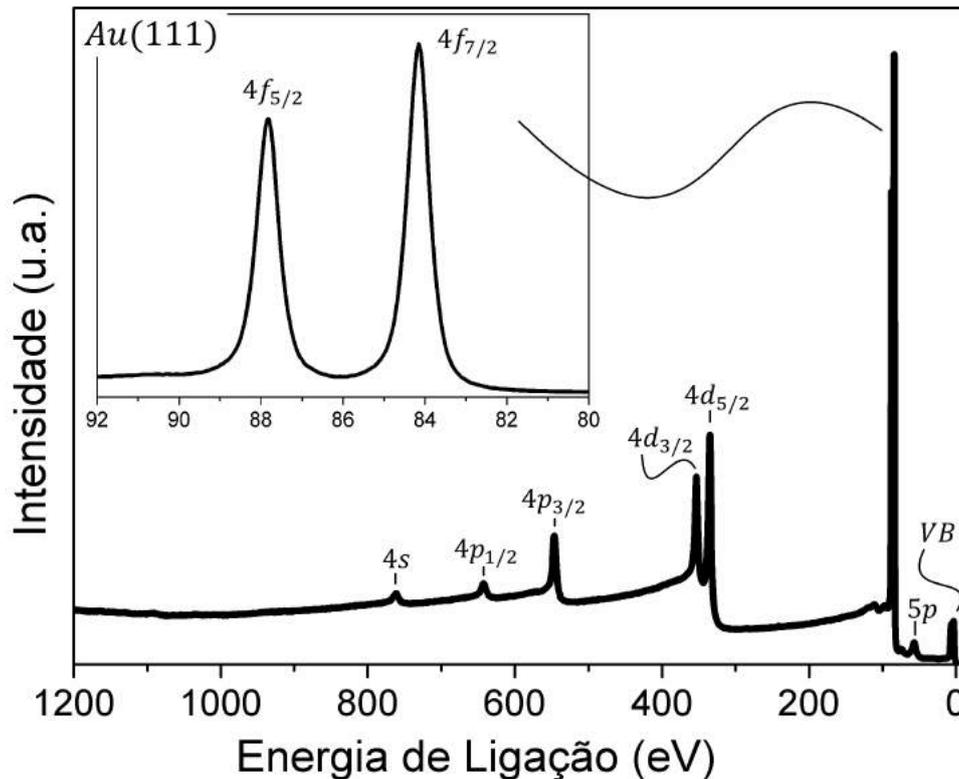


Figura 2.11: Espectro de XPS do Au(111), AlK_{α} , *survey* e no quadro interno a alta resolução do pico principal.

Na figura observamos uma intensidade fora dos picos que provem de vários fatores, mas é predominantemente dos fotoelétrons que perderam energia devido as colisões inelásticas. Após a identificação de todos os picos, um espectro de alta resolução (quadro interno da figura 2.11) em picos específicos são realizado. Índícios como a forma do pico e a posição são analisados para entender qual é o estado eletrônico no qual os átomos se encontram [51].

Além dos picos referentes ao nível de caroço do átomo, também estão presentes no espectro do *survey* os picos Auger-Meitner. Um exemplo de pico Auger-Meitner é apresentada na figura 2.12, o qual apresenta o espectro de alta resolução do pico Auger-Meitner do manganês (LMM), onde os três picos se referem as transições de um fotoelétron criado no orbital $2p$.

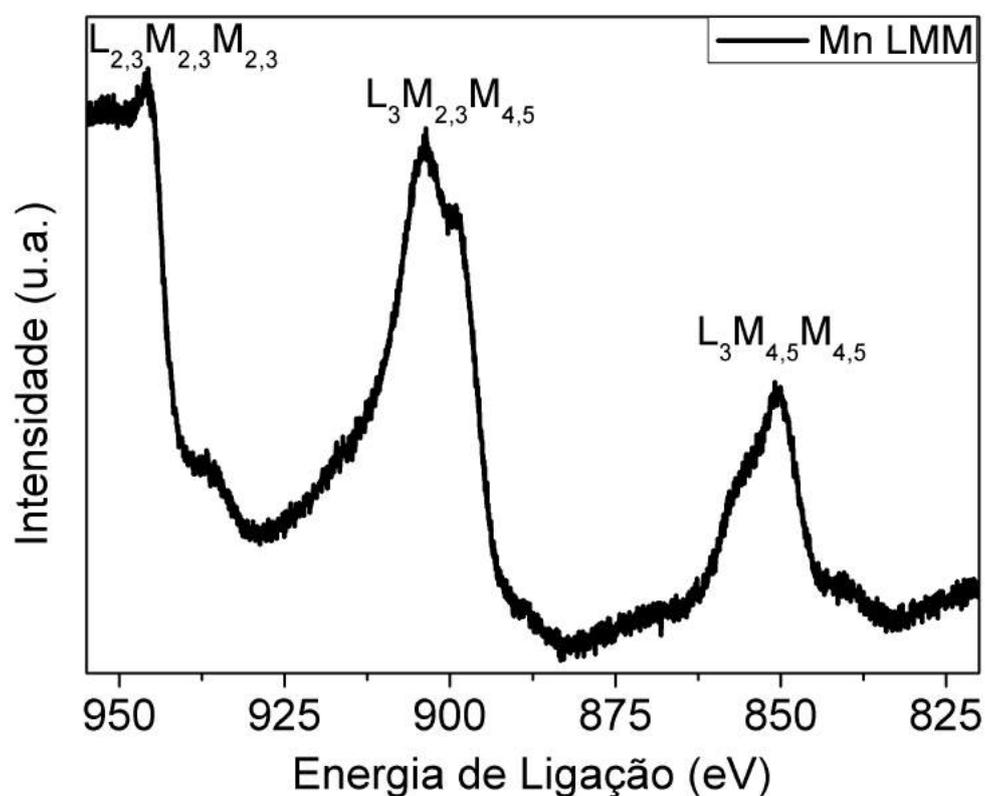


Figura 2.12: Espectro de XPS do pico Auger-Meitner do manganês. Nela as transições que cada pico se refere encontram-se nomeados na figura.

O primeiro pico (figura 2.12) representa um buraco do nível energético $p_{1/2}$ (L_2) ou do $p_{3/2}$ (L_3), que será preenchido por um elétron do orbital $3p$ ($M_{2,3}$). Enquanto que, o segundo pico se refere a criação de um buraco no orbital $2p_{3/2}$ (L_3), que foi preenchida por um elétron no orbital $3p$ ($M_{2,3}$), e que ejetou um elétron Auger-Meitner no orbital $3d$ ($M_{4,5}$). O último pico se refere a criação de um buraco no orbital $2p_{3/2}$, tanto o preenchimento deste buraco quanto o elétron ejetado saíram da camada $3d$ ($M_{4,5}$). Isso seguindo a nomenclatura da tabela 2.1.

Análise Qualitativa e Quantitativa

No espectro é possível saber a quantidade de um material em relação a outro, por exemplo, quantos átomos de manganês têm por átomo de oxigênio. Para isso é necessário dividir a área de um pico por outra, levando em consideração o fator de sensibilidade para cada elemento, esta última é dada pela seção de choque para cada elemento em função da energia do fóton incidente. A equação 2.25 mostra a fração atômica (R) de um elemento x qualquer em relação a outro elemento y qualquer [51].

$$R = \frac{A_x/S_x}{A_y/S_y} \quad (2.25)$$

Sendo A_i e S_i a área e o fator de sensibilidade do elemento i . O fator de sensibilidade se encontra na literatura, mais conhecido como fator de sensibilidade relativa (*RSF - Relative Sensitivity Factors*), em relação ao carbono que tem $S_i = 1$ [51].

Efeitos de estado inicial ocorrem devido as ligações dos elementos presentes. Efeitos de estado final ocorrem devido ao processo de ejeção de fotoelétrons. Ambos os efeitos se manifestam no espectro de diferentes formas. Como exemplo a posição dos picos de interesse. A posição do pico está relacionada ao efeito de estado inicial, quais ligações estão presentes, como os átomos estão ligados. O lado esquerdo da figura 2.13 ilustra o deslocamento do pico do lítio metálico e do dióxido de lítio, tal deslocamento é devido a mudança do estado eletrônico do átomo de lítio. Do lado direito da figura 2.13 tem o espectro da azida de sódio (NaN_3) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) [48, 51].

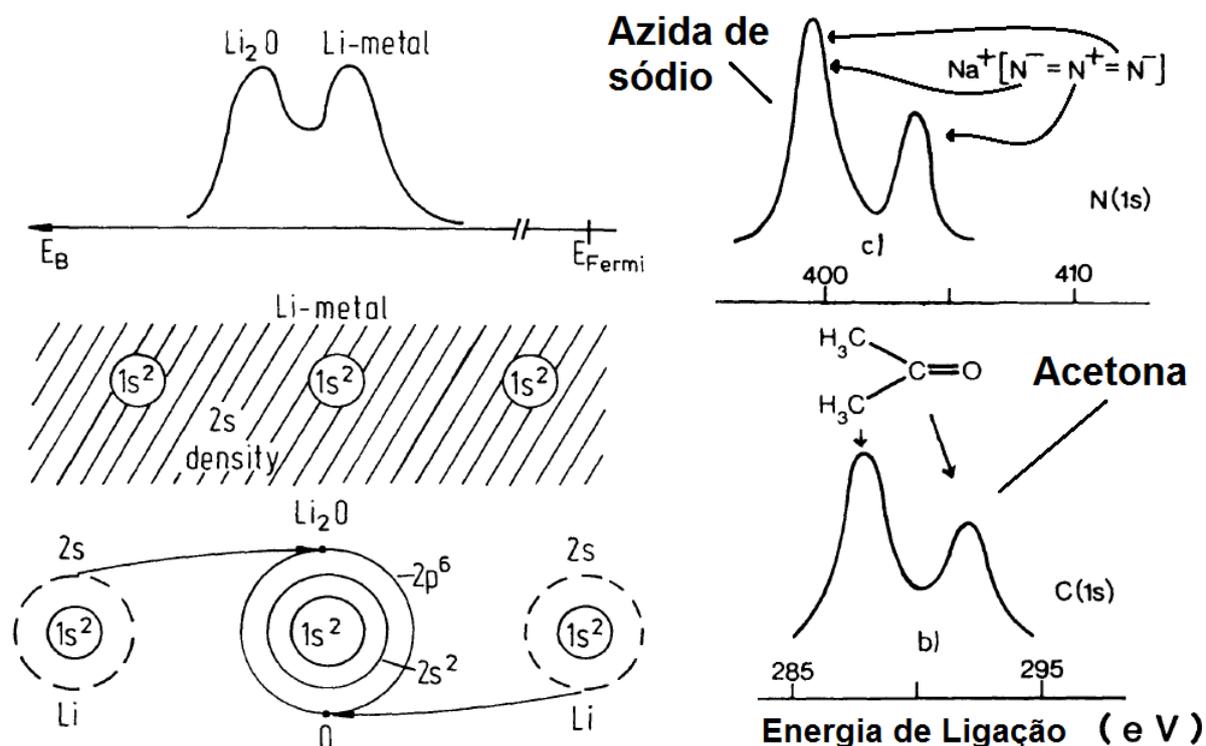


Figura 2.13: À direita: espectro do lítio metálico e óxido de lítio e abaixo as ligações dos átomos. À esquerda: espectro da azida de sódio e acetona [48].

A forma do pico pode ter múltiplas divisões (lado esquerdo da figura 2.14) que pode ocorrer se o elemento tiver elétrons de valência desemparelhados formando diferentes pares de elétrons-buracos. Essa polarização do nível de caroço é ilustrada na figura 2.14, onde o lado direito exibe um espectro com dois picos, um principal e o outro que é um satélite. O pico satélite do tipo "Shake-Up" ocorre quando o fotoelétron ao sair do sólido acaba por interagir com os elétrons da banda de valência. O pico satélite do tipo "Shake-Off" ocorre quando os elétrons de valência são completamente ejetados, devido a interação descrita anteriormente. O resultado disso no espectro é o alargamento do pico ou contribuição para o fundo do espectro [48, 51].

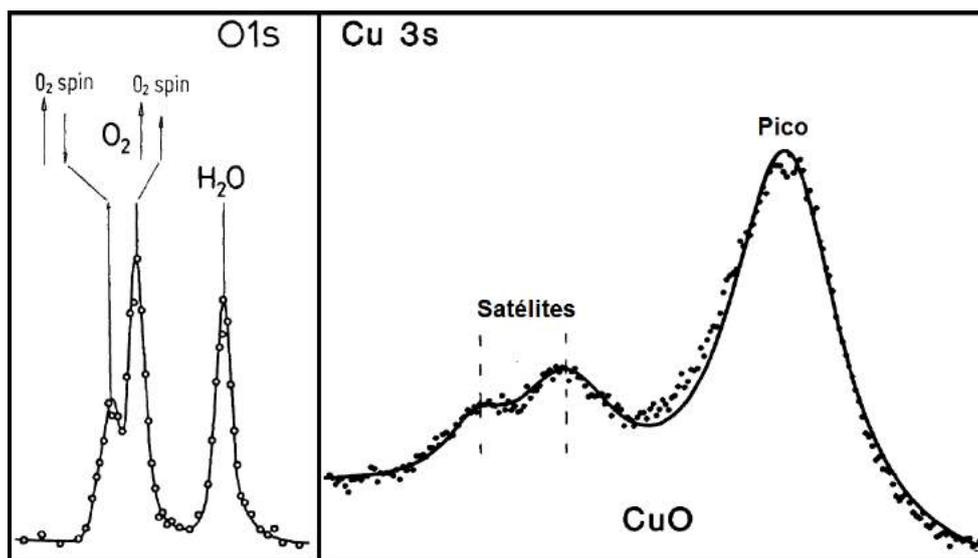


Figura 2.14: Espectro do O 1s no qual o pico correspondente a ligação O₂ tem um duplo pico e espectro Cu 3s (CuO) mostrando a linha do satélite e o pico principal [48].

2.3 Instrumentação

As técnicas de XPS e LEED necessitam de vácuo para operar, pois o livre caminho médio dos elétrons, em pressão ambiente, é muito curto devido as colisões com moléculas presentes no ar. Principalmente por essa razão que o vácuo é necessário, e idealmente ultra alto vácuo ($\leq 10^{-9} \text{mbar}$). Quanto melhor o vácuo melhor a razão sinal-ruído dos espectros e da imagem de LEED, assim como as condições de limpeza das amostras. Diferentes bombas são utilizadas junto ao equipamento para garantir que o sistema esteja em ultra alto vácuo *UHV - Ultra High Vacuum* [46, 51].

No equipamento utilizado para a realização dos experimentos bombas mecânicas, turbos, iônicas e sublimação de titânio são interligadas nas câmaras para que o UHV seja alcançado. A fotografia do equipamento utilizado para a realização dos experimentos encontra-se na figura 2.15. Este equipamento é composto por três câmaras: Introdução de amostras (*Load Lock*), preparação (canto direito da figura 2.15) e análise (canto esquerdo da figura 2.15). A câmara de introdução é uma câmara de ligação entre a pressão ambiente e as câmaras de UHV, com o nível de vácuo de 10^{-7}mbar . Na câmara de preparação contém a técnica LEED onde o vácuo é de 10^{-9}mbar , nela é possível fazer a preparação da superfície do substrato e deposição de filmes. A câmara de análises

encontra-se com o melhor vácuo dentre as três câmaras, de 10^{-10} mbar . Nesta câmara encontra-se a técnica de XPS.

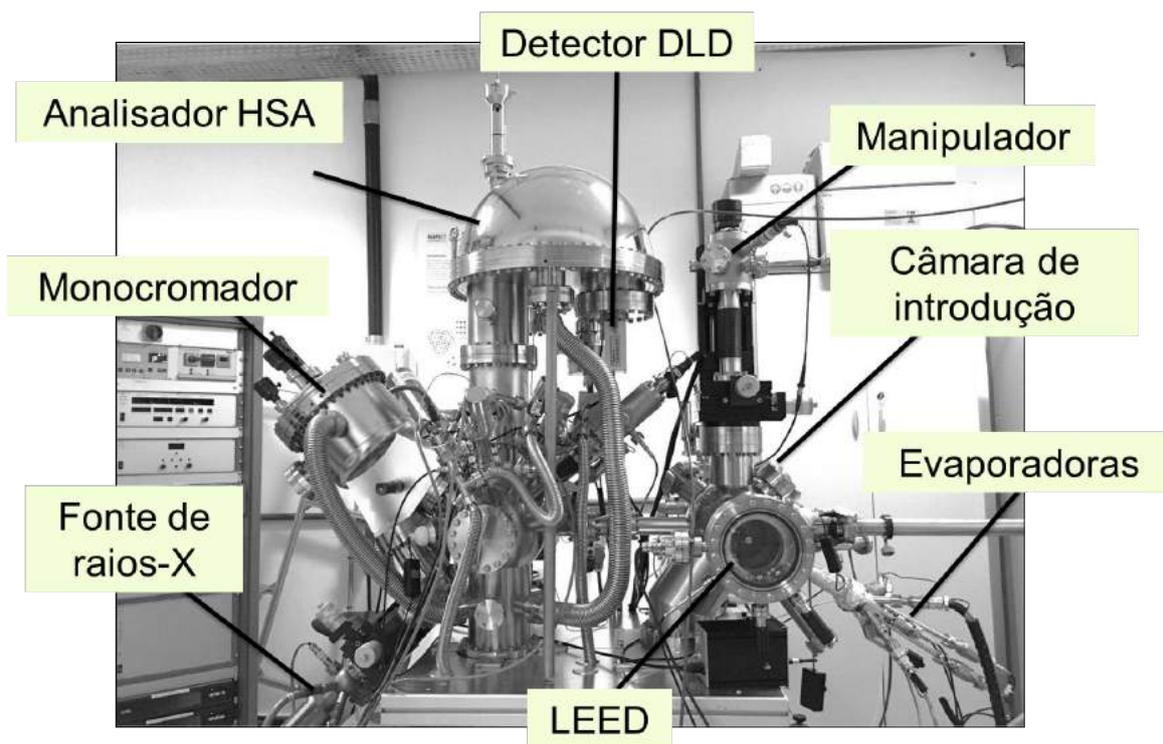


Figura 2.15: Fotografia do equipamento da *SPECS* no laboratório do CBPF. À esquerda câmara de análise com fonte, monocromador, analisador e detector. À direita câmara de preparação com LEED, evaporadora e manipulador.

2.3.1 Câmara de Preparação

A principal função desta câmara é a preparação das superfícies, crescimento de filmes e caracterização de superfícies com a técnica LEED. A preparação dos substratos consiste no aquecimento e em desbaste iônico. O aquecimento é realizado através do manipulador (figura 2.16), que permite movimento de translação (x,y,z) e rotação (θ) e é equipado com um termopar que possibilita a medida de temperatura próximo da amostra. O canhão, cujo desbaste iônico é realizado através de um feixe de íons de argônio, se encontra em um ângulo de 30° em relação a amostra, o manipulador permite a mudança desse ângulo (rotação em destaque na figura 2.16).

Preparação do substrato por bombardeamento de elétrons

O aquecimento da amostra é realizado através de uma eletrônica que controla os parâmetros de corrente no filamento e tensão. O filamento emite elétrons que são acelerados contra o porta amostra sob um potencial de 800V, tanto o porta amostra quanto a amostra são aquecidos devido ao bombardeamento de elétrons. A temperatura próxima da amostra é medida através do termopar, e o controle da corrente de emissão é efetuado através da corrente no filamento e a tensão de aceleração dos elétrons. A ligação entre a eletrônica e o filamento no manipulador é feita através de uma ligação externa no

manipulador (figura 2.16). O filamento se encontra no manipulador localizado atrás do porta amostra (canto direito da figura 2.16), o que é uma vantagem uma vez que existe porta amostra com buraco circular no centro para que o bombardeamento de elétrons seja realizado diretamente no substrato.

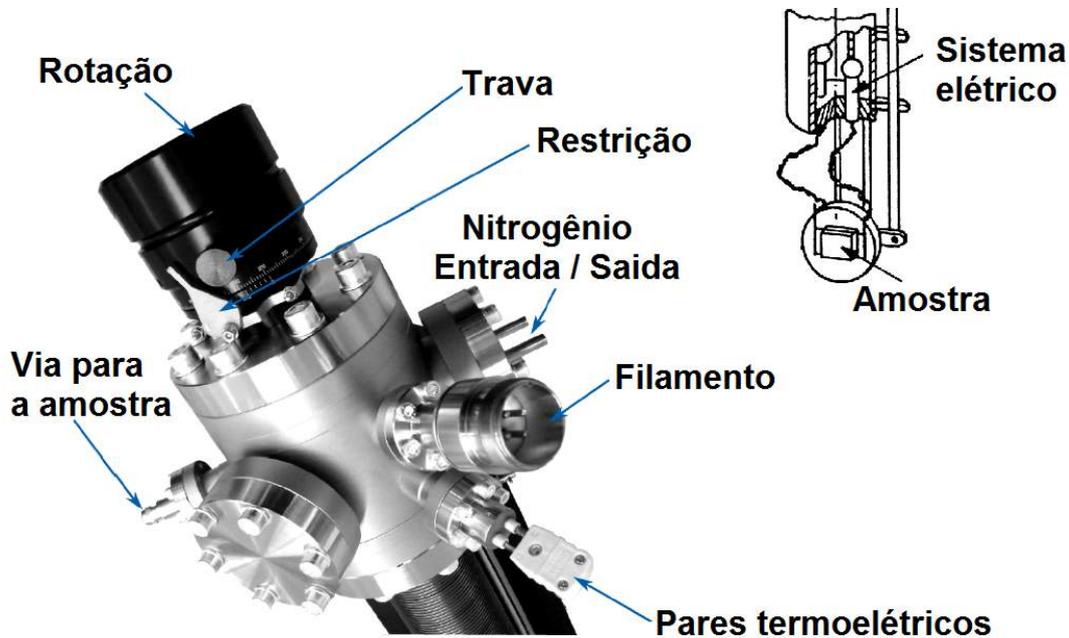


Figura 2.16: Imagem do manipulador *SPECS Standard LN2*. As conexões do filamento e termopar são nomeadas. A rotação contém uma trava que permite manter fixo o manipulador em um ângulo específico. No canto direito se encontra um exemplo de manipulador e porta amostra interna na câmara [46].

Após a amostra ser colocada dentro do vácuo, ela e o porta amostra, contém muitas impurezas do ar que serão evaporados no primeiro aquecimento. Ambos irão desgaseificar (*Degas*), toda a sujeira irá evaporar e a pressão dentro da câmara vai subir. As bombas de vácuo conseguem recuperar o vácuo após todo o processo de *Degas*, isso se o mesmo não subir mais que 10^{-7} mbar . Após as bombas conseguirem recuperar o UHV da câmara, e a amostra encontrar-se com uma temperatura um pouco mais baixa que a temperatura de evaporação, o processo de recozimento (*annealing*) se inicia. Nesse processo os átomos da amostra irão ter mobilidade para se organizar na rede [1, 46].

Para a realização do desbaste iônico (*sputtering*) o gás de argônio é colocado dentro da câmara por uma válvula agulha. Essa válvula é de grande precisão com medidas milimétricas (figura 2.17). O gás é neutro, mas é ionizado por um canhão de íons. Dentro do canhão há um filamento que passa uma corrente baixa ($\sim 10 \text{ mA}$) que ioniza o gás de argônio devido a emissão de elétrons, estes íons são acelerados contra a superfície da amostra por uma alta voltagem (500 V até 3 kV). O Material da superfície é arrancado na colisão dos íons de argônio, onde a eficiência depende da energia do qual esses íons serão acelerados e da pressão de argônio na câmara. A corrente de íons que chega na amostra pode ser medida pelo manipulador por um amperímetro (figura 2.16) A figura 2.17 destaca o equipamento com a saída de gás e a fonte ionizadora [1].

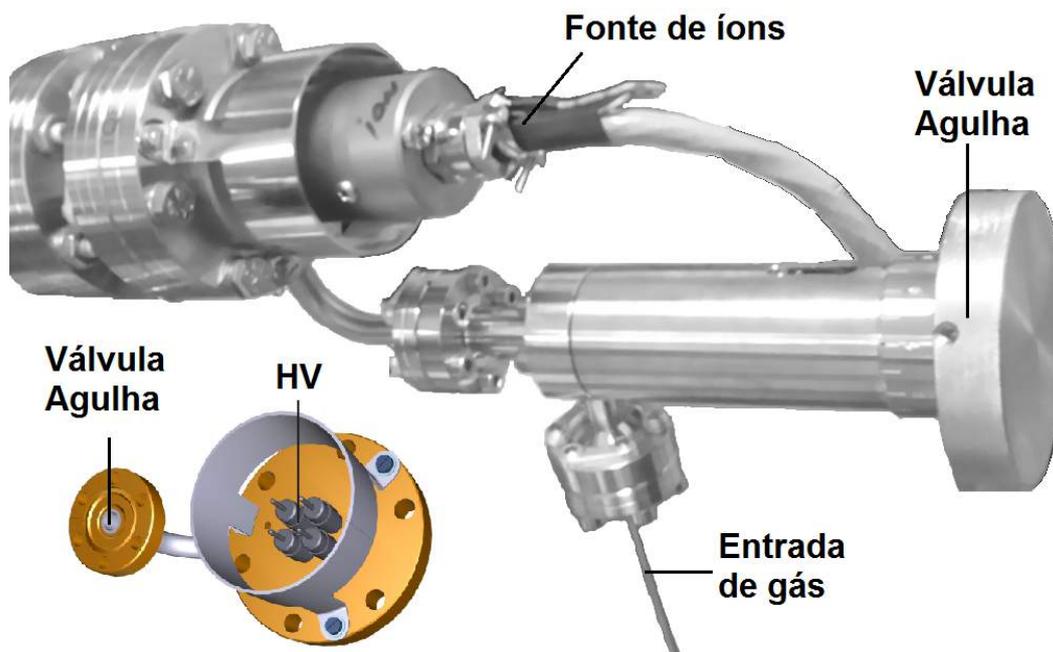


Figura 2.17: Canhão de desbaste iônico. Fotografia feita no laboratório do CBPF e ilustração do manual *SPECS IQE 11/35*. A válvula agulha, entrada de gás e fonte para produção de íons são destacadas.

As configurações de tratamento da superfície, ou seja, os parâmetros que devem ser ajustados para a realização do *sputtering* e *annealing*, dependem da amostra. A temperatura de fusão do molibdênio é de aproximadamente 2600°C e a do ouro é de aproximadamente 1000°C , portanto a temperatura no aquecimento é diferente para cada amostra. Os tratamentos por *annealing* e *sputtering* podem ser repetidos em sequência, até se obter um padrão de LEED referente a superfície que será estudada [1].

Evaporação Por Feixe De Elétons

A técnica de evaporação por feixe de elétrons (*EBE - Electron Beam Evaporation*) em substratos metálicos, é uma técnica que muitas vezes produz filmes que tem uma relação de epitaxia com o substrato. Quando há a relação epitaxial o filme cresce monocristalino, a técnica é chamada de epitaxia de feixe molecular (*MBE - Molecular Beam Epitaxy*). O processo é homoepitaxial se o material que compõem o filme e o substrato for igual, e heteroepitaxial se forem diferentes. O crescimento epitaxial depende do descasamento entre a rede do substrato e a do filme crescido ("*misfit*"). Podemos observar na figura 2.18 o resultado de LEED, padrão de difração, do crescimento de manganês metálico sobre substrato de Au(111) através da técnica de EBE [1, 12, 52].

Com o objetivo de crescer filmes epitaxiais sobre o substrato de ouro, foi utilizada a técnica de EBE no processo de crescimento de filmes. Para isso o material que será evaporado é colocado dentro de um cadinho da evaporadora, a figura 2.19a) ilustra o esquema do equipamento de quatro evaporadoras. Elétrons emitidos por um filamento (Figura 2.19b) são acelerados contra o cadinho, que ao atingir certa temperatura passa a evaporar em uma certa taxa, este que depende da pressão de vapor do material (Figura 2.19c). O controle da corrente de emissão é realizada pela corrente no filamento ($\sim 3\text{A}$), e a voltagem aplicada (1.8kV) para acelerar os elétrons contra o cadinho. Uma fração

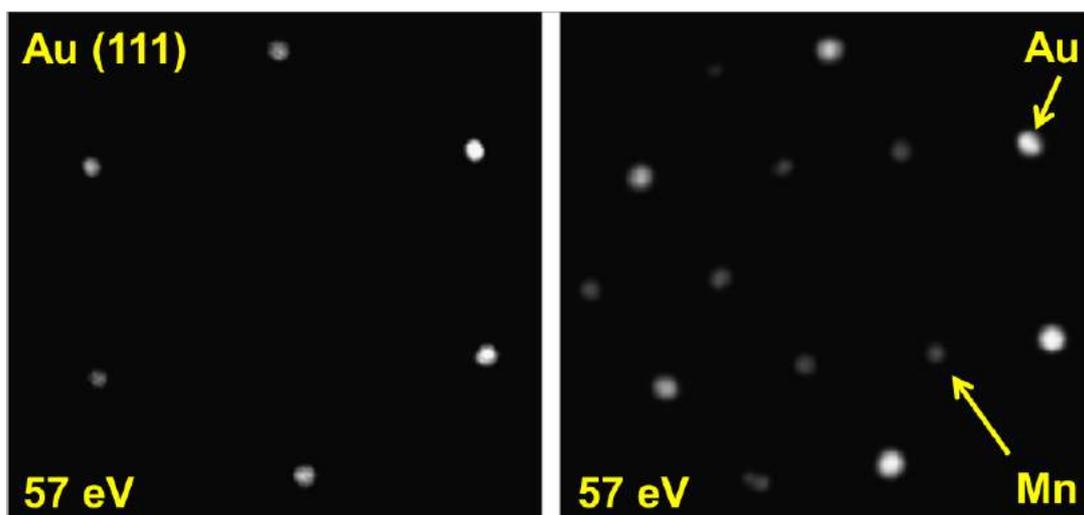


Figura 2.18: Figura à direita: LEED do substrato Au(111) em 53 eV. Figura à esquerda: LEED de 6 ML de manganês metálico crescido sobre o substrato de ouro em 57 eV. Os máximos de difração pertencentes ao substrato e filme estão identificados na figura [52].

desses átomos é ionizada, ao colidir com os elétrons, e a corrente proporcional à quantidade de átomos evaporados pode ser medida na própria evaporadora. Com um amperímetro externo se pode medir o fluxo de íons que alcançam a amostra. [1].

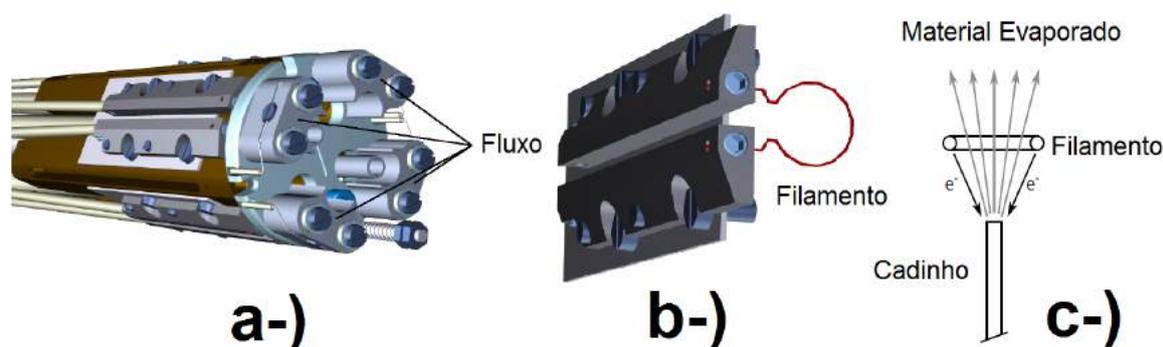


Figura 2.19: a-) Esquema da evaporadora, b-) esquema do filamento e c-) esquema do processo de EBE imagens do manual *SPECS - Four Pocket Electron Beam Evaporator*.

A figura 2.20 ilustra a evaporadora composta por quatro cadinhos da *SPEC EBE-4* utilizado no laboratório do CBPF. Na saída das evaporadoras temos um bloqueador (*shutter*) que impede que o material chegue na amostra antes de termos estabilizado a corrente de emissão e fluxo. O formato do *shutter* impede que um material de outro cadinho seja evaporado junto com o material que está sendo evaporado. As paredes do equipamento são resfriadas com água por uma questão de proteção do equipamento, pois dependendo do material que será evaporado, como o molibdênio, a evaporadora chegará a altas temperaturas. Além disso, com o resfriamento é garantido que os átomos que alcançam a amostra sejam aqueles que vieram do material e não de outras partes da evaporadora.

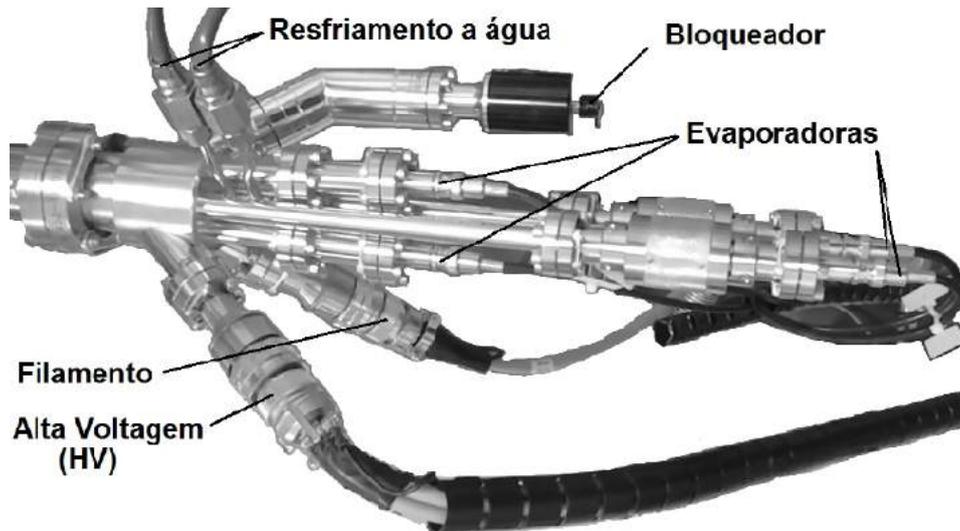


Figura 2.20: Evaporadora *SPEC EBE-4* do laboratório do CBPF. Na imagem se vê as conexão de alta voltagem, filamento, resfriamento de água.

LEED

O esquema do experimento de LEED se encontra na figura 2.21. Um filamento que se encontra no canhão de elétrons é alimentado por uma corrente na ordem de 2,4A. Os elétrons são acelerados (10 eV até 200 eV) contra a amostra. O feixe incidente de elétrons é difratado pela superfície obedecendo a lei de Bragg para a difração de elétrons (equação 2.12 do capítulo 2.1 - LEED). Elétrons que sofreram espalhamento elásticos são captados pelas lentes eletrostáticas que se encontram a frente da tela onde é formado os padrões de difração [46].

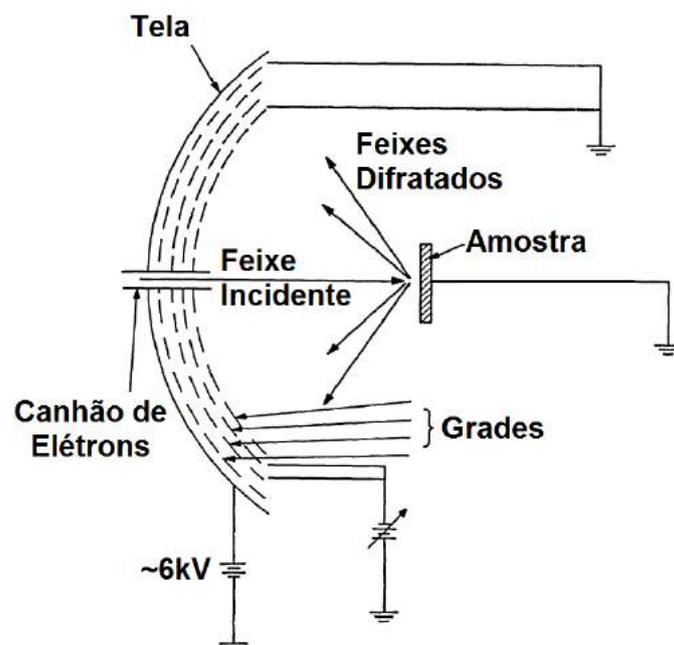


Figura 2.21: Esquema do experimento de LEED. A amostra se encontra aterrada, no esquema se encontram a tela do LEED o canhão de elétrons e as quatro grades [46].

Os elétrons difratados elasticamente antes de chegar na tela fluorescente passam por quatro grades, cada grade tem uma função. A primeira grade é aterrada para não permitir campo elétrico no caminho que o feixe de elétrons difratados percorre até chegar na tela, evitando a deflexão dos elétrons. A segunda e a terceira grade estão em um potencial negativo para colimar o cone de elétrons espalhados, essas três primeiras grades auxiliam no contraste dos máximos de difração com o fundo. A quarta grade é aterrada para desacelerar os elétrons acelerados pela segunda e terceira grade, que são as duas telas anteriores, evitando que o feixe de elétrons destrua a tela. Para evitar o carregamento da amostra a mesma é aterrada através do manipulador. A amostra tem que ser condutora, caso contrário o aterramento não irá surtir efeito [46].

2.3.2 Câmara de Análises

O mesmo processo de preparação de amostras, *sputtering* e *annealing*, pode ser realizado nesta câmara. No entanto, o interesse principal nessa câmara é a realização de experimentos com a técnica de XPS. Portanto esta câmara contém duas fontes de raios X, uma delas monocromática, o analisador e o detector de elétrons. Cada um desses componentes será tratado a seguir em detalhes.

XPS

A figura 2.22 ilustra o esquema de um experimento de XPS. A luz vinda da fonte de raios-X atinge a superfície da amostra ejetando elétrons, que são selecionados em energia pelo analisador, e no final da trajetória chegam ao detector.

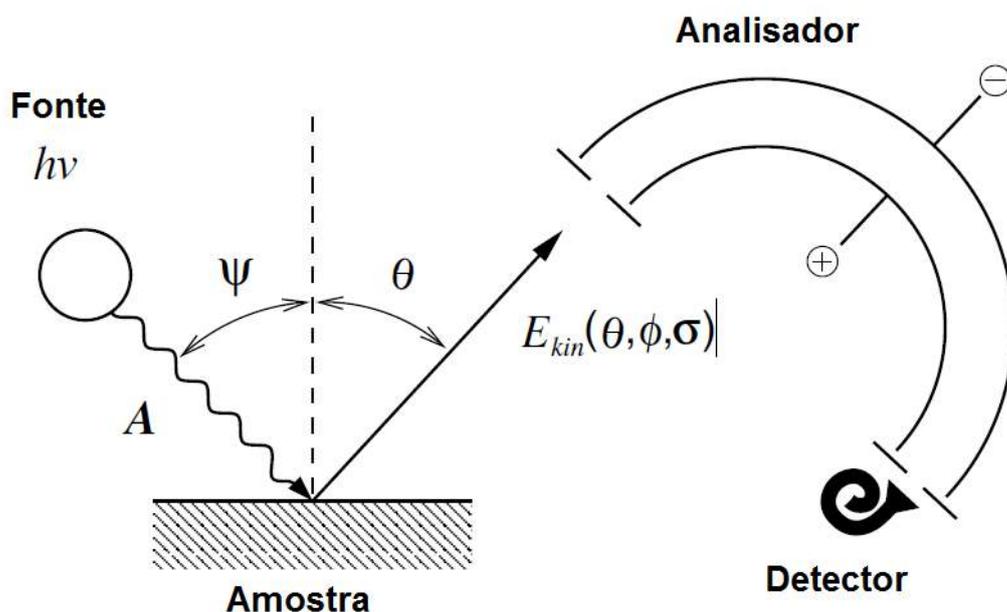


Figura 2.22: Representação da realização do experimento, a partir da excitação do elétron pelo fóton, depois o caminho do fotoeltron pelo analisador até ser detectado [50].

A fonte de raios-X é composta por um filamento (catodo), onde elétrons são gerados e acelerados contra um alvo (ânodo), com voltagem de aceleração na ordem de $14kV$. O anodo freia os elétrons, os elétrons quando desacelerados na colisão com o anodo produziu fótons de raios-X contínuo de menor intensidade e de raios-X característico do material do anodo. Uma linha específica do espectro de raios-X característico pode ser selecionada pelo monocromador e direcionada à amostra, reduzindo a largura de linha no espectro de fotoemissão consequentemente melhorando a resolução. A tabela 2.3 ilustra a energia e a largura a meia altura para os três anodos que se encontram no equipamento utilizado (figura 2.15). No equipamento utilizado a fonte com os ânodos AgK_{α} e AlK_{α} faz uso de um monocromador [47, 51].

Anodo linha	Energia (eV)	Largura de linha (eV)
MgK_{α}	1253	0,7
AlK_{α}	1486	0,7
AgK_{α}	2984	2,6

Tabela 2.3: Ânodo e as respectivas linhas, energia e largura a meia altura (resolução) de cada fonte encontrados na literatura [51].

Ao mudar de ânodo, por exemplo, de MgK_{α} para AlK_{α} , o pico Auger-Meitner sofre um deslocamento de energia correspondente a diferença de energia entre os dois. Isso é útil, pois quando ocorre sobreposição dos picos Auger-Meitner com os picos de interesse a mudança do ânodo pode ser uma solução [47, 51].

O analisador utilizado nos experimentos é o de deflexão esférica (*HSA - Hemispherical Spherical Analyser*), uma ilustração de tal analisador se encontra na figura 2.23.

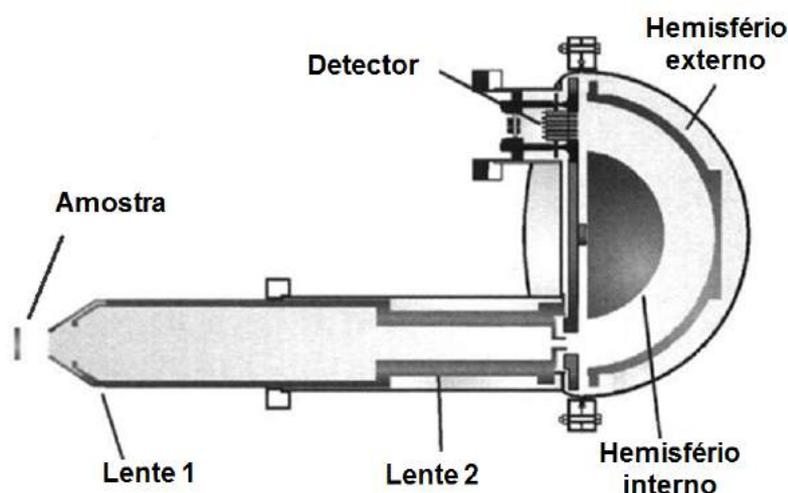


Figura 2.23: HSA - Partindo da amostra passando pelas lentes eletrostáticas, até a entrada da casca esférica, onde o elétron será selecionado através da trajetória até alcançar o detector [51].

O analisador da *SPECS PHOIBOS 100/150* faz uso de uma retardação prévia (*pass energy*) realizado pelas lentes eletroestáticas antes dos elétrons entrarem no analisador. Elétrons com a energia escolhida irão chegar até o outro lado do analisador, elétrons com energia menor ou maior serão desviados. Composto por duas metades de cascas esféricas com cargas opostas e concêntricas, esse analisador seleciona elétrons pela energia cinética controlando os potenciais das cascas esféricas [51].

No outro extremo do analisador encontra-se o detector DLD. O detector contém placas de microcanais para amplificar o sinal, e uma leitura que consiste de uma linha de atraso. Com o uso de duas redes rodadas de 90° os sinais elétricos detectados por essa grade são convertidos em pixels para formar o espectro [1]. A figura 2.24 é um desenho esquemático do funcionamento do detector extraída do manual *SPECS*.

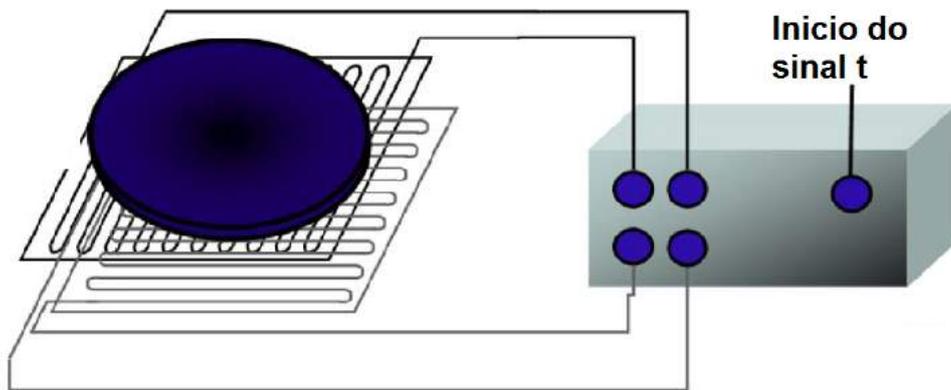


Figura 2.24: Esquema do detector DLD retirado do manual *SPECS Delay Line Detector*.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Crescimento de Mn_yO_x sobre Au(111)

O crescimento de filmes de óxido de manganês depende fortemente das condições de crescimento como a pressão de oxigênio e temperatura [12, 35, 44]. Neste capítulo será discutido o tratamento da superfície do substrato, as condições de crescimento dos filmes e os parâmetros empregados. E mais a frente será desenvolvida as análises e discussões dos filmes obtidos.

3.1.1 Substrato

O procedimento de limpeza do substrato foi aplicado para preparação de uma superfície de Au(111) livre de impurezas e bem orientada. Para isso são realizados ciclos de desbaste iônico (*sputtering*) e tratamento térmico (*annealing*), detalhados na seção 2.3 do capítulo 2. Após efetuar diversos procedimentos de limpeza, foi possível determinar quais eram os melhores parâmetros de limpeza do cristal. Na tabela 3.1 é apresentado a quantidade de ciclos realizados bem como os parâmetros utilizadas em cada um dos ciclos, este procedimento foi o melhor obtido para o tratamento do substrato:

Ciclos	Procedimento	Tempo	Energia / Temperatura
1	<i>sputtering</i>	40 min	3 keV
	<i>annealing</i>	20 min	400 K
2	<i>sputtering</i>	30 min	2 keV
	<i>annealing</i>	25 min	500 K
3	<i>sputtering</i>	20 min	1 keV
	<i>annealing</i>	30 min	650 K
4	<i>sputtering</i>	10 min	800 eV
	<i>annealing</i>	40 min	700 K

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados nos procedimentos de *sputtering* e *annealing* realizadas no substrato.

Ao final dos quatro ciclos, medidas de XPS e LEED são realizadas para caracterizar a superfície. Na figura 3.1 encontra-se o espectro de XPS do ouro limpo, com fonte monocromática Al K_{α} (1486,4eV). Observam-se os picos referentes somente ao ouro, e nenhum outro pico referente ao do carbono de modos que obtemos ao final do procedimento a superfície limpa do substrato. A largura a meia altura obtida para o pico Au $4f_{7/2}$ foi de 0,7 eV, medida obtida sem realizar nenhuma deconvolução de pico.

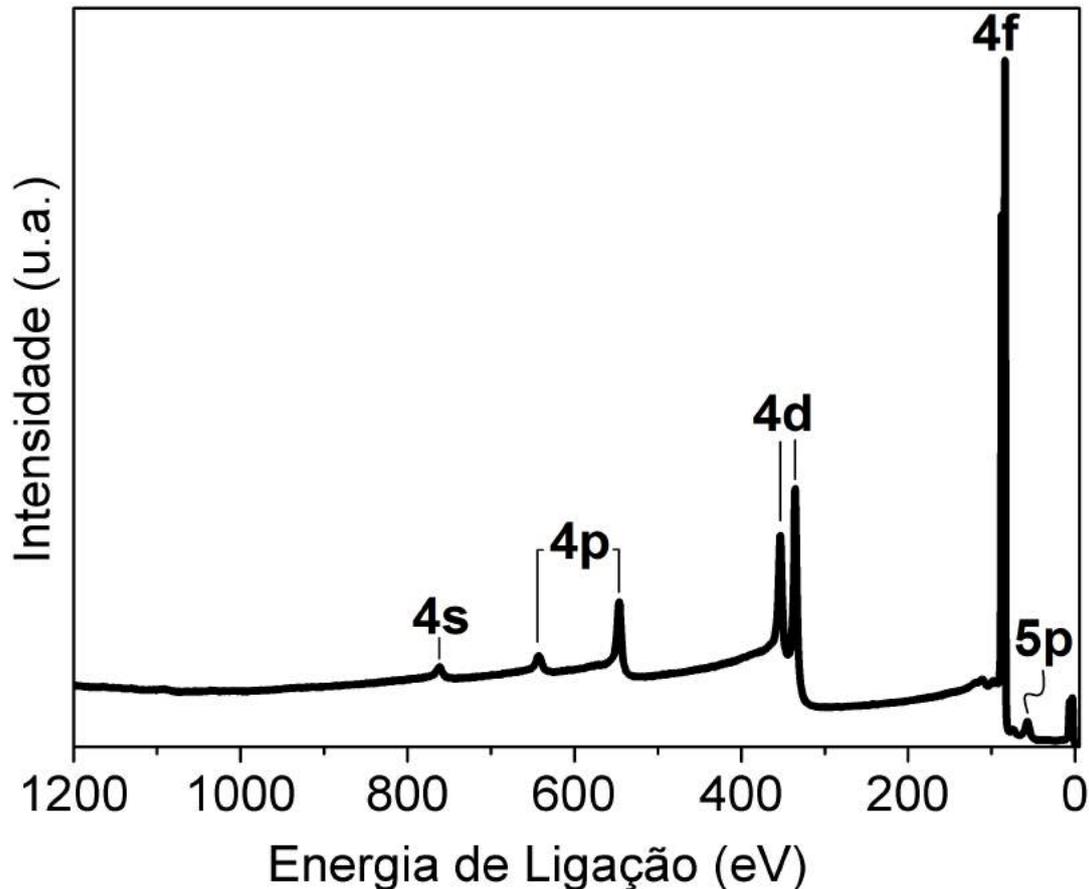


Figura 3.1: Espectro de XPS observado para o Au(111) limpo utilizando a fonte monocromática Al K_{α} (1486,4eV). Todos os picos se referem aos níveis energéticos do átomo de ouro.

A figura 3.2 mostra o padrão de difração do ouro para a energia de 100 eV. Podemos ver o padrão hexagonal esperado para o Au(111), cujo parâmetro de rede no plano é de 2,88 Å. Isso indica que a superfície está limpa e ordenada o suficiente, talvez mais ciclos de limpeza melhorasse a medida, entretanto é necessário equilibrar a qualidade da medida com o tempo de medida.

3.1.2 Determinação da Espessura

A espessura dos filmes foi determinada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Força Atômica (*AFM - Atomic Force Microscope*).

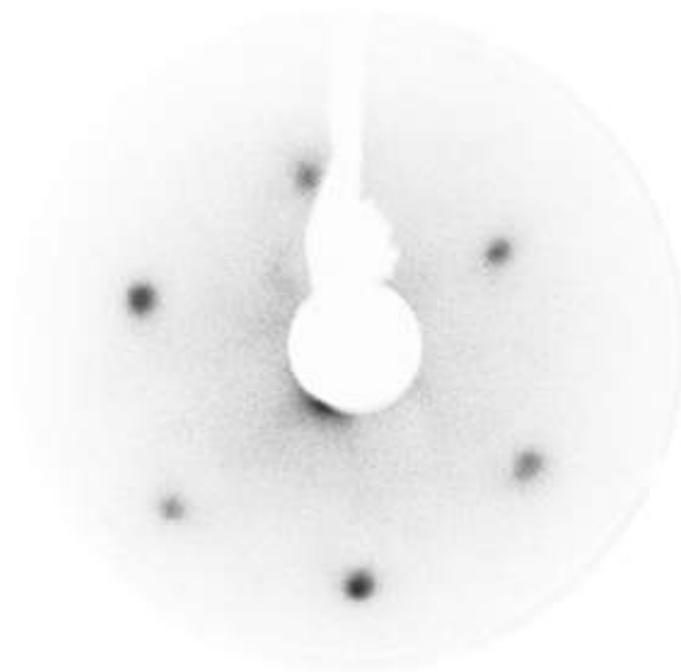


Figura 3.2: Padrão LEED para 100 eV obtido para o ouro limpo. Na imagem observa-se um padrão com simetria hexagonal, esperado para essa superfície.

Foi crescido um filme de óxido de manganês sobre Au(111) (amostra 8 da tabela 3.3), antes de retirar a amostra do vácuo uma camada de manganês metálica foi crescida em cima para proteger o filme. Nesta amostra foi realizado medidas de MET, na figura 3.3 podemos observar uma imagem de MET para um filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)/\text{Au}(111)$ protegido por um filme de manganês ($\text{Mn}/\text{Mn}_3\text{O}_4(001)/\text{Au}(111)$). Na parte inferior da figura 3.3 observa-se um contraste escuro do substrato de Au(111) formado por planos bem definidos. Logo acima observamos um contraste bem claro que pertence ao óxido de manganês, onde também se percebe algumas linhas horizontais devido a orientação do filme. Por último o manganês metálico, um pouco mais escuro que o óxido, e sem exibir uma orientação específica.

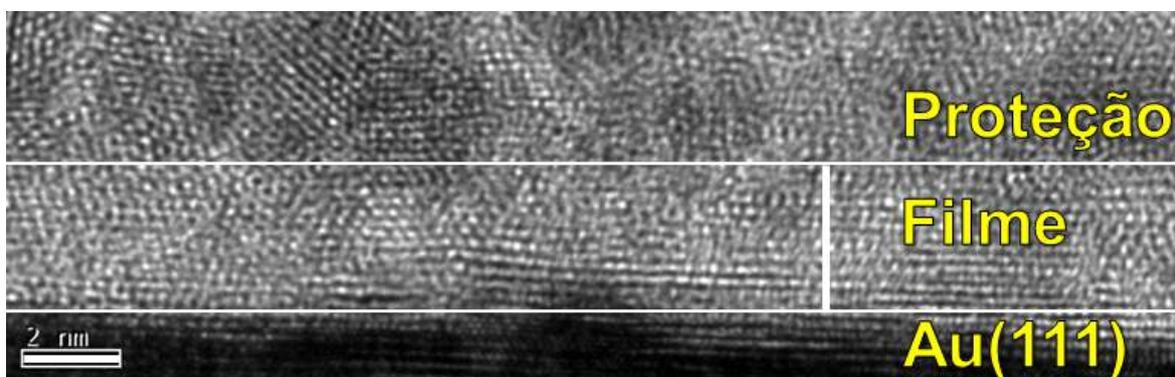


Figura 3.3: Imagem de MET para a amostra 8, $\text{Mn}/\text{Mn}_3\text{O}_4(001)/\text{Au}(111)$. Na imagem a camada inferior é o substrato, contraste escuro, logo após o filme com contraste claro e a camada superior é a proteção. Imagem realiza pelo professor Dr. André Luiz Pinto.

A taxa de evaporação do filme foi determinada por meio da medida da espessura do

filme em função do tempo de deposição. Dessa forma obtemos uma taxa de deposição de aproximadamente $0,15 \frac{nm}{min}$.

Um segundo método foi empregado para determinar a espessura dos filmes por AFM. As medidas de AFM foram realizadas em pressão ambiente para medições da altura do degrau obtido. Para isso utilizou-se um substrato de silício com uma máscara, que protegia parte do substrato. Nessa amostra foi crescido um filme grosso em condições de $p = 5 \times 10^{-7} mbar$ de oxigênio. Após a remoção da máscara era visível um contraste ótico do filme sobre o substrato (figura 3.4a). A imagem de AFM correspondente é mostrada na figura 3.4b, é possível observar um degrau. O perfil de altura na figura 3.4b permite determinar a altura do degrau como mostra a figura 3.4c.

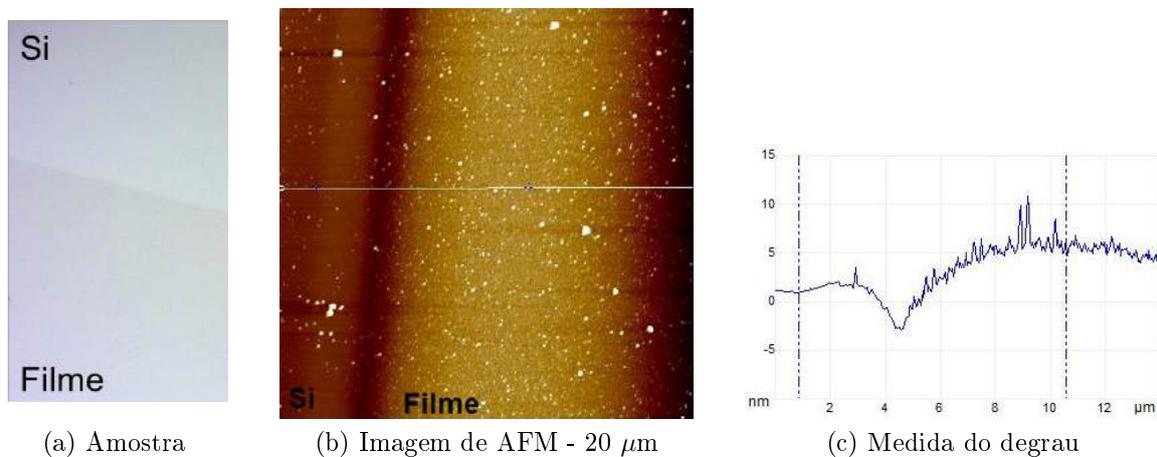


Figura 3.4: Determinação da taxa de deposição através da medida do degrau do filme por AFM. a) Fotografia do microscópio ótico do AFM onde observa-se um contraste de cores. b) Imagem de AFM e c) gráfico do perfil traçado na imagem de AFM.

A taxa de deposição determinada por esse método resultou em aproximadamente $0,17 \frac{nm}{min}$. A medida do degrau na imagem foi feita sem realizar nenhum tratamento de imagem. A diferença entre as taxas obtidas pelo MET e AFM é de $0,02 \frac{nm}{min}$, essa diferença já era esperada pois diferente do substrato de ouro, o silício não foi aquecido. Durante o aquecimento parte do filme é aparentemente evaporado. Assim tomamos a taxa como sendo $0,15 \frac{nm}{min}$.

3.1.3 Determinação da Estequiometria

A distinção entre os possíveis óxidos de manganês crescidos sobre ouro é um verdadeiro desafio. Para determinar qual é a estequiometria é possível comparar posições, formas e separação entre picos. Nesse sistema o pico Mn 3s é muito utilizado para determinar a estequiometria, pois devido ao desdobramento em multipletos, que está relacionado com os elétrons desemparelhados no orbital 3d, o pico se desdobra em duas contribuições. Para diferentes estados de oxidação o orbital tem quantidades diferentes de elétrons, e a distância entre o duplete do Mn 3s será diferente. Infelizmente a energia de ligação desse pico no espectro se encontra na mesma região do Au 4f (de 80eV até 90eV), que é o pico

mais intenso do ouro, dificultando e muito a análise dessa região.

O pico Mn 2*p* também pode fornecer informações que determinam qual é o estado de oxidação do metal, como visto na imagem 1.12. A forma do pico para MnO é muito diferente do Mn₃O₄. Entretanto, tal região, também possui uma sobreposição com picos do Au. A figura 3.5 mostra o espectro do ouro limpo (em vermelho) e do filme de Mn₃O₄ sobre o ouro (em preto). Em um quadro, interno na figura, amplificamos a região de 700 eV até 490 eV para podermos observar as sobreposições dos picos Mn 2*p* com o Au 4*p*_{1/2}.

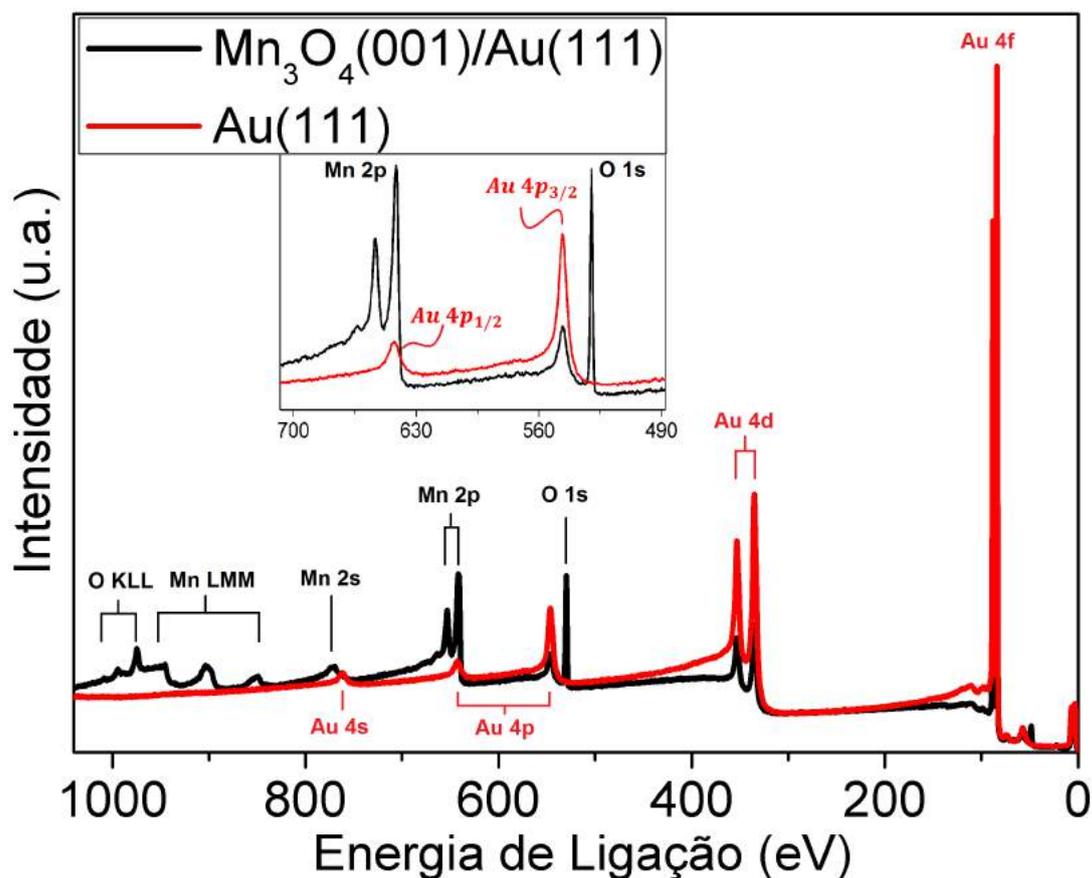


Figura 3.5: Espectro de XPS do filme de Mn₃O₄ crescido sobre Au(111) (linha preta) e espectro do ouro limpo (linha vermelha) ambos com a fonte AlK_α(1486,4 eV).

Para contornar esse problema vamos usar o Au 4*d*, este que não sofre sobreposição com nenhum pico do manganês e nem do oxigênio. No espectro do filme sobre o ouro é possível visualizar o quanto a área do pico Au 4*d* foi reduzida, a mesma quantidade da área do Au 4*p*_{1/2} também deve reduzir quando o filme for depositado sobre o substrato. Utilizando a razão entre as áreas dos picos do Au 4*d* e 4*p*_{1/2}, no espectro do ouro limpo, é possível saber qual é a área que 4*p*_{1/2} contribui para a região do Mn 2*p*. Podemos subtrair as áreas e assim obter a área do Mn 2*p* sem a contribuição do ouro. A razão da área do novo Mn 2*p* pela área do O 1*s* deve resultar na razão correta para avaliarmos a estequiometria dos filmes de MnO e Mn₃O₄. Assim como a razão entre Mn 2*p* e Au 4*d* deve resultar em uma estimativa da espessura do filme sobre o substrato. Tais razões estão dispostas nas tabelas 3.2 e 3.3.

Para a deconvolução dos picos do Mn $2p$ é necessário incluir a contribuição do pico Au $4p_{1/2}$. Para cada filme foi calculado a contribuição da área desse pico, incluindo a largura de linha e posição obtida do espectro de alta resolução (figura 3.6). O espectro foi ajustado com o programa CasaXPS. A forma dos picos dos metais costuma ser mais próximo de uma lorentziana do que uma gaussiana. Por isso que para melhorar o ajuste o pico foi utilizada uma forma de linha GL(90), que significa 90% lorentziana e 10% gaussiana. Também é usual aparecer nos espectros de materiais metálicos uma calda, devido aos efeitos de estado final ocorridos durante o processo de fotoemissão (secção 2.2.2, capítulo 2.2). Por isso foi utilizado na forma de linha o parâmetro T(1.4), que melhor ajustou a calda.

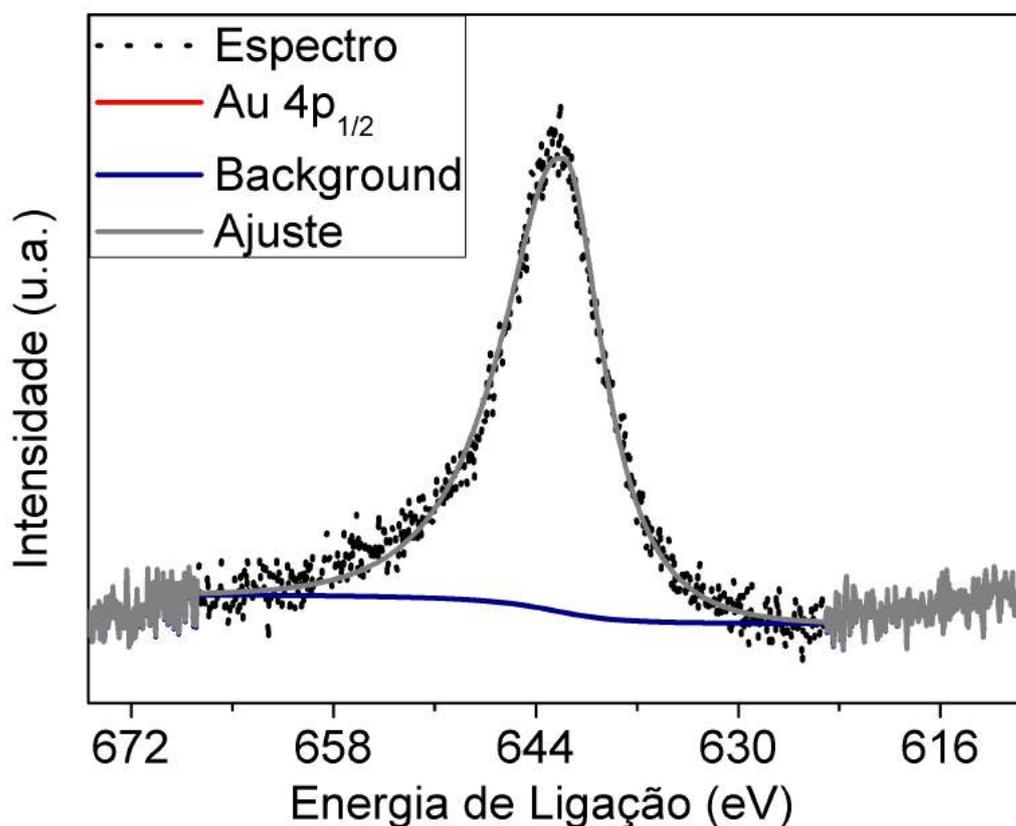


Figura 3.6: Espectro de alta resolução do Au $4p_{1/2}$. O ajuste foi realizado com a forma de linha GL(90)T(1.4).

3.1.4 Determinação da Estrutura de Rede

Uma vez determinada qual é a estequiometria do filme fica mais simples analisar os padrões do LEED. O programa LEEDpat, desenvolvido por Hermann e Van Hove, simula o padrão de difração para uma determinada superfície. O LEED do ouro limpo pode ser usado como uma régua para determinar qual é o parâmetro de rede do filme. Medindo os diâmetros das circunferências que ligam os máximos de difração tanto do ouro quanto a do filme (figura 3.7), podemos com a equação 3.1 obter o valor do parâmetro de rede do filme.

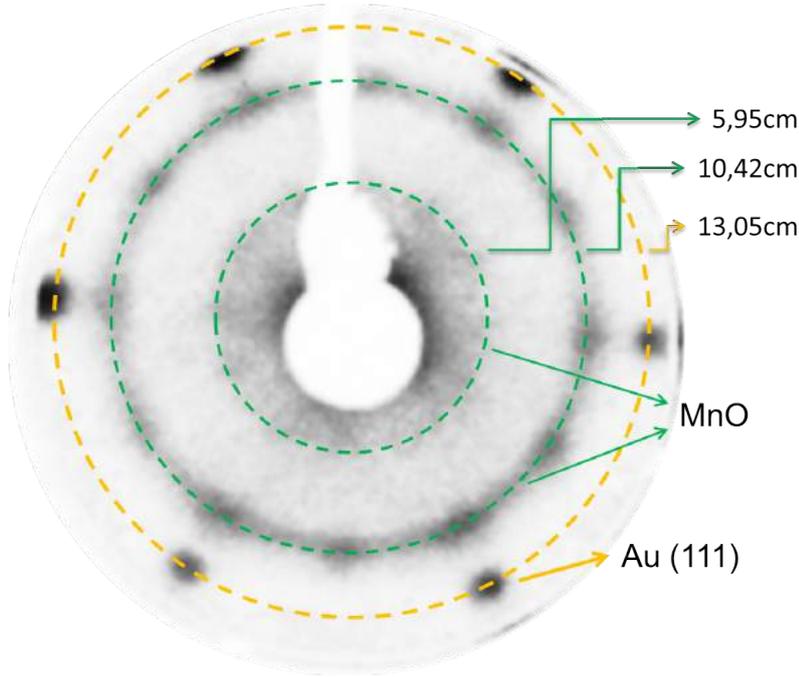


Figura 3.7: Determinação da Estrutura de Rede através da medida da distância dos máximos de difração do ouro pelo do filme.

$$a_{filme} = \frac{a_{substrato} \times d_{substrato}}{d_{filme}}. \quad (3.1)$$

Para o caso mostrado na figura 3.7 os valores obtidos das circunferências externa e interna são 3,60Å e 6,31Å respectivamente. Mais adiante iremos discutir esses valores mas, a princípio essa é a técnica utilizada para medir os parâmetros de rede das estruturas de superfície obtidas para todos os filmes. Para o caso do filme espesso, os máximos de difração do ouro não aparecerem na imagem de LEED. Uma sobreposição de imagens de LEED com mesma energia é realizada nesses casos, de forma ser possível medir o diâmetro das duas circunferências.

3.1.5 Filmes

Pedaços de manganês metálico foram evaporados com pressão parcial de oxigênio. A evaporação foi realizada através da técnica de evaporação por feixe de elétrons, explicados na seção 2.3 do capítulo 2. Os parâmetros para a evaporação foram mantidos constantes, o tempo de evaporação mudou para cada filme para obtermos diferentes espessuras. Após a deposição a amostra foi aquecida até a mais alta temperatura possível, em pressão de oxigênio, para que o filme se organizasse sobre o substrato.

Para uma determinada pressão de oxigênio é possível observar como a espessura afeta o crescimento. Nas tabelas 3.2 e 3.3 podemos observar o efeito da espessura e o efeito da pressão de oxigênio. Ambas as tabelas contém o número da amostra e são ordenadas por ordem decrescente da espessura. As razões das áreas dos picos de Mn 2p pelo Au 4d e Mn 2p pelo O 1s também são mostrados na tabela.

Amostra	Espessura	$\frac{Mn}{Au}$	$\frac{Mn}{O}$	Filme
1	4,5 nm	11,06	0,71	Mn ₃ O ₄ (001)
2	3,0 nm	2,17	0,78	Mn ₃ O ₄ (001)
3	2,0 nm	1,74	0,78	Mn ₃ O ₄ (001)
4	1,5 nm	1,80	0,76	Mn ₃ O ₄ (001)
5	0,8 nm	0,62	1,01	MnO (001) _c (2×2)
6	0,5 nm	0,26	1,07	Mn ₃ O ₄ (001)
7	0,5 nm	0,24	0,98	Mn ₃ O ₄ (001)

Tabela 3.2: Filmes crescidos em função da espessura. Com a pressão de oxigênio durante crescimento e aquecimento de $5.10^{-7}mbar$. A tabela é ordenada por número da amostra e em seguida a espessura, já calculada, em ordem decrescente. Na tabela também se encontram as razões $\frac{Mn}{Au}$ e $\frac{Mn}{O}$. Por ultimo o filme obtido para cada condição.

Na tabela 3.3 encontram-se os filmes que foram crescidos com pressão parcial de oxigênio de $5.10^{-7}mbar$, e aquecidos com uma pressão mais baixa, $5.10^{-8}mbar$, de oxigênio.

Amostra	Espessura	$\frac{Mn}{Au}$	$\frac{Mn}{O}$	Filme
8	5,0 nm	66,20	0,77	Mn ₃ O ₄ (001) _c (2×2)
9	4,0 nm	20,05	0,80	Mn ₃ O ₄ (001)
10	3,5 nm	6,22	0,78	Mn ₃ O ₄ (001)
11	3,0 nm	2,96	1,02	MnO(001)
12	2,0 nm	1,14	0,89	Mn ₃ O ₄ (001)
13	0,4 nm	0,14	1,27	MnO(001)

Tabela 3.3: Filmes crescidos em função da espessura. Pressão de oxigênio durante crescimento foi de $5.10^{-7}mbar$ e durante aquecimento de $5.10^{-8}mbar$. A numeração da amostra, dessa tabela, foi continuada com os da amostra da tabela anterior.

Coletando os dados das duas tabelas é possível confeccionar um gráfico dos filmes obtidos (figura 3.8). Observando o gráfico percebemos que a formação do filme é sempre na direção [001], independente da mudança das condições de pressão de oxigênio e de espessura. A formação de Mn₃O₄ é favorecida para altas pressões de oxigênio, mas um filme reconstruído de MnO é possível. Para o caso de baixas pressões é possível observar a formação de filmes espessos de MnO (001), mas em geral, nestas condições observamos predominantemente a formação de Mn₃O₄ (001).

3.2 Crescimento de MnO (001) sobre Au (111)

Todos os filmes que resultaram em MnO estão reunidos na tabela 3.4, desta maneira podemos comparar melhor como os parâmetros afetaram o filme. Como se pode observar na tabela, a amostra 14 é a única cujo crescimento e aquecimento foi realizadas em baixa

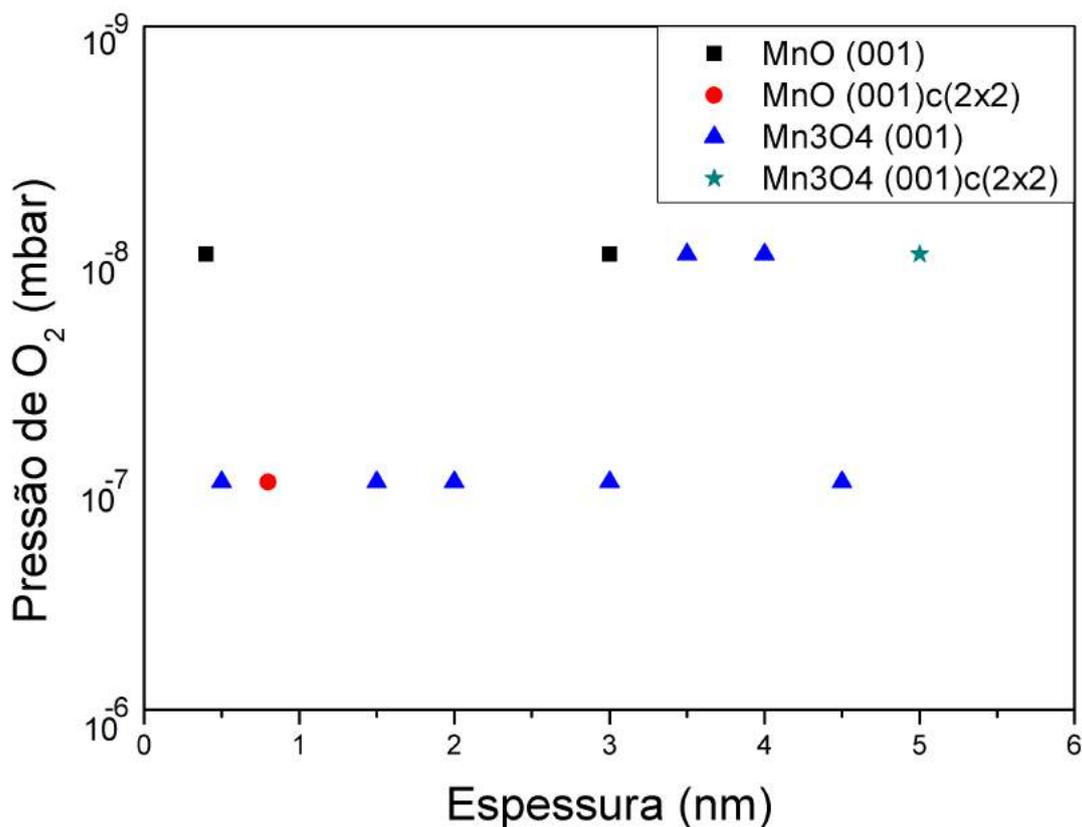


Figura 3.8: Gráfico dos filmes obtidos a partir de duas pressões parciais de oxigênio utilizada em função da espessura.

pressão de oxigênio ($5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$). Este filme foi produzido com o objetivo de observar como a pressão de O_2 durante o crescimento afeta o filme, entretanto é possível que o manganês e o ouro formem liga, portanto essa condição não foi repetida para diferentes espessuras.

Amostra	pO_2 no crescimento (mbar)	pO_2 no aquecimento (mbar)	Espessura	$\frac{Mn}{Au}$	$\frac{Mn}{O}$	Filme
5	5×10^{-7}	5×10^{-7}	0,8 nm	0,62	1,01	MnO(001)c(2×2)
11	5×10^{-7}	5×10^{-8}	3,0 nm	2,96	1,02	MnO(001)
13	5×10^{-7}	5×10^{-8}	0,4 nm	0,14	1,27	MnO(001)est.*
14	5×10^{-8}	5×10^{-8}	0,75 nm	0,44	1,11	MnO(001)est.*

Tabela 3.4: Todos os filmes que resultaram em MnO (001). * A nomenclatura de MnO (001)est. significa que o filme de MnO (001) teve seus parâmetros de rede estendida em relação aos valores esperados.

Detalhes sobre a interpretação da estrutura eletrônica e cristalina dos filmes serão tratados a seguir, mas a priori já podemos fazer algumas comparações com os filmes. Por exemplo, o crescimento em condições elevadas de oxigênio resulta em uma recons-

trução (2×2) do filme em relação ao MnO(001) *bulk*, os filmes crescidos em condições de pressão parciais menores não apresentam essa reconstrução. Os parâmetros de rede dos filmes finos (≤ 1 nm) sofrem com expansão pois, resultaram em valores maiores do que o esperado para o MnO(001), talvez por que na interface o substrato expande no plano a primeira célula unitária do filme. Essa suposição se baseia no fato de que o tamanho de uma célula unitária de MnO(001) é de 0,44nm, de modo que o filme da amostra 13 corresponde a uma célula unitária. E dois filmes exibem um valor maior que um para a razão de manganês por oxigênio, talvez por que vacâncias de oxigênio tenham sido criadas.

Pode-se afirmar que todos esses filmes são MnO pois, a razão de manganês por oxigênio resultou em aproximadamente 1. Além disso, os espectros do pico Mn 2*p* apresentam a forma e posição características para essa estequiometria, como explicado na seção 1.2 do capítulo 1. Os espectros do pico Mn 2*p* se encontram na figura 3.9, nela observamos dois satélites característicos desse óxido.

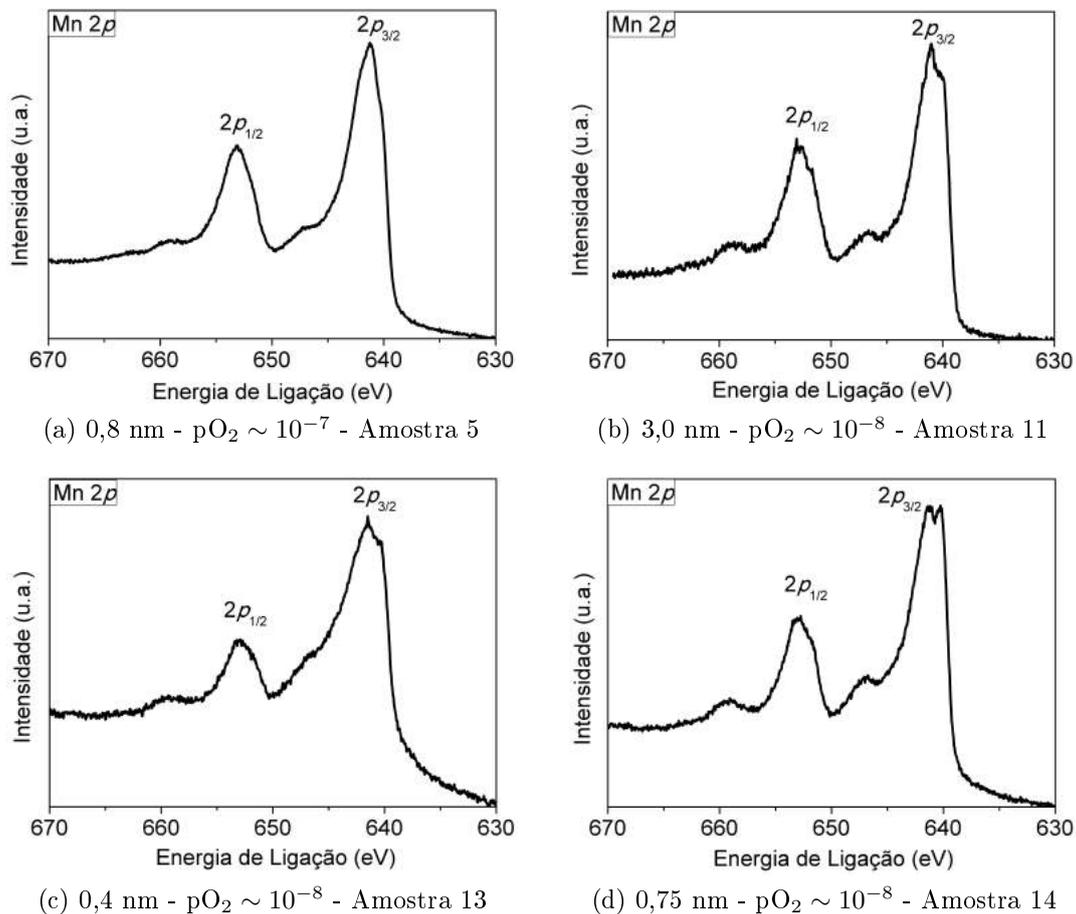


Figura 3.9: Espectros de XPS das amostras de MnO. Todas as amostras apresentam os satélites característicos para o MnO.

Quanto a terminação do filme podemos analisar os padrões do LEED. Comparando os padrões obtidos na figura 3.10, podemos observar que apenas o filme crescido e aquecido a altas pressões de O_2 , amostra 5, resulta em um padrão diferente. Também é visível que a amostra 11, bem mais espessa que as outras, não apresenta os máximos de difração do

ouro. Portanto temos duas terminações diferentes para o filme de MnO.

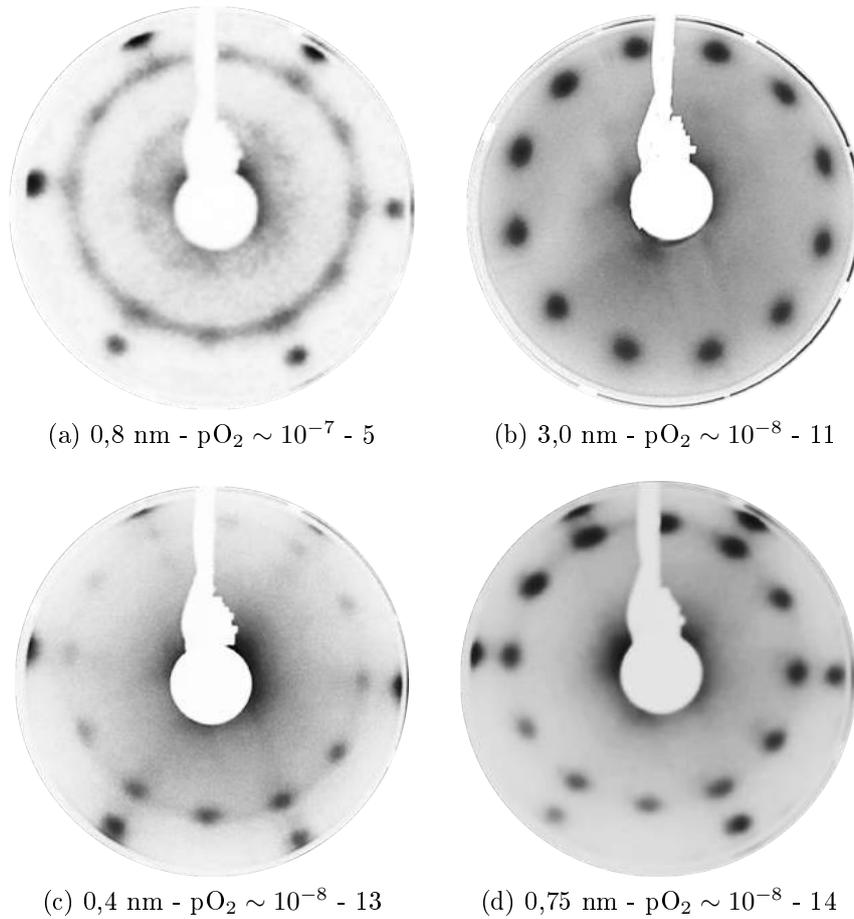


Figura 3.10: LEED com energia de 45 eV. Nas amostras 5, 13 e 14 é visível os máximos de difração do ouro que forma um hexágono externo aos anéis do filme.

Analisando o LEED das amostras 11, 13 e 14 observamos que a estrutura retangular do MnO(011) claramente não é observada. Entretanto existe a possibilidade de que duas redes hexagonais rodadas resultem nesse padrão de difração, portanto na terminação polar MnO(111). Também é possível que seja três redes quadradas rodadas, no caso a terminação MnO(001) também é possível e é a mais provável por não ser polar. Simulando essas duas possibilidades e comparando com o LEED da amostra 13, obtemos a figura 3.11, onde o filme é representado por esferas preenchidas e o substrato é representado por esferas vazias.

Para as amostras 11, 13 e 14 fica claro que a estrutura deve ser do MnO(001), pois observa-se que as posições dos máximos de difração do filme em relação aos do ouro é semelhante para a rede quadrada, e divergente para a rede hexagonal. A amostra 11 tem o parâmetro de rede obtido de 3,25 Å, o esperado é que fosse 3,15 Å. Para as amostras 13 e 14 obtivemos os parâmetros de rede de aproximadamente 3,6 Å que é bem mais alto do que se esperava. Portanto na interface o filme sofre uma expansão de aproximadamente 14% em relação ao parâmetro de rede do material *bulk*.

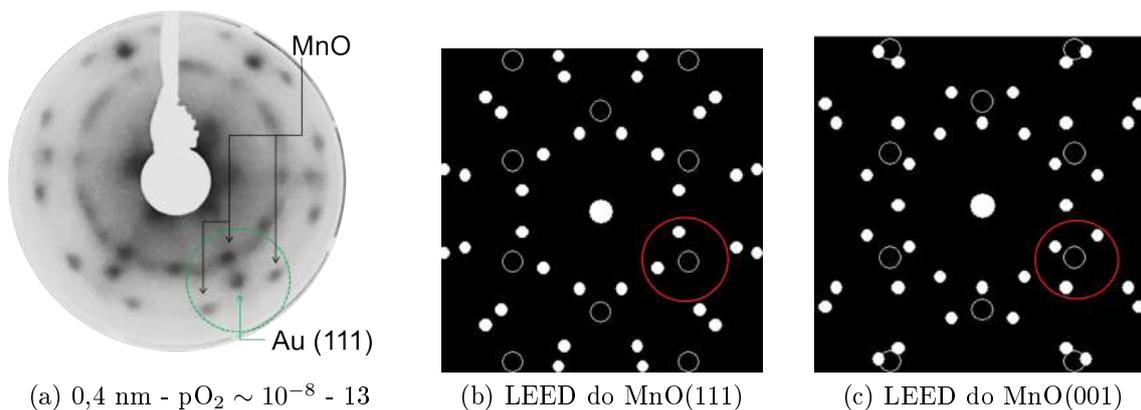


Figura 3.11: a) Padrão do LEED com energia de 70 eV para a amostra 13. Simulações do LEED para b) MnO(111) e c) MnO(001). O filme é representado por esferas preenchidas e o substrato por esferas vazias.

Analisando agora o filme da amostra 5, este que tem o parâmetro de rede medido de 6,31 Å para o círculo interno, e 3,60 Å para o externo. Novamente a rede retangular do MnO(011), que tem os parâmetros de rede de 3,15 Å e 4,44 Å, não reproduz o padrão de difração observado. Mesmo se considerarmos parâmetros de rede estendidos ou reconstruídos, tais padrões são diferentes do observado experimentalmente. Como o padrão não é muito diferente das outras amostras, podemos considerar a mesma interface com uma reconstrução. Dessa forma, novamente comparando o MnO(111) e o MnO(001) agora com uma reconstrução (2×2) obtemos a figura 3.12.

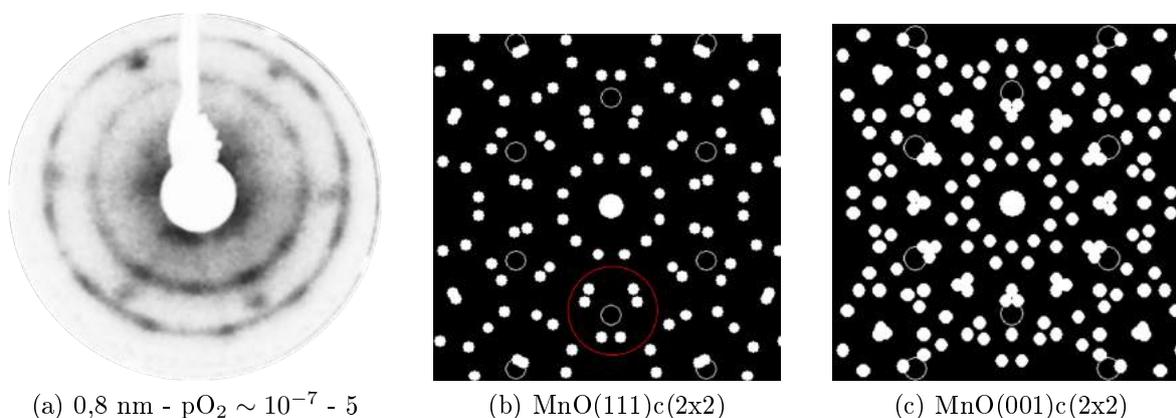


Figura 3.12: a) Padrão de LEED com energia de 67 eV. Simulações do LEED para b) MnO(111)c(2×2) e c) MnO(001)c(2×2).

Novamente as posições dos máximos de difração do filme em relação aos do ouro não corresponde ao filme MnO(111). A simulação de MnO (001)c(2×2) é a que melhor se aproxima do padrão observado, onde os três máximos de difração que estão muito próximos seriam vistos no LEED como um grande ponto, apesar do anel central não ser visível no LEED. As reconstruções equivalentes (2×1) e (1×2) resultam em um retângulo com seis máximos de difração em um círculo interno. Na imagem é difícil verificar a presença de doze máximos de difração no círculo interno. Além disso, como o LEED não apresenta três círculos internos a interpretação pode não ser convincente.

Sendo assim, uma imagem do Microscópio de Varredura por Tunelamento (*STM - Scanning Tunneling Microscopy*) da amostra poderia ser decisiva. Por isso em uma colaboração com o grupo do professor Dr. Niklas Nilius em Oldemburgo, na Alemanha, realizou-se imagens de STM em um filme crescido com as mesmas condições que este, e que apresentou padrões de LEED e espectro de XPS idênticas. Observamos na imagem que a rede é quadrada, portanto temos indícios muito fortes de que o filme da amostra 5 é o $\text{MnO} (001)_c(2 \times 2)$.

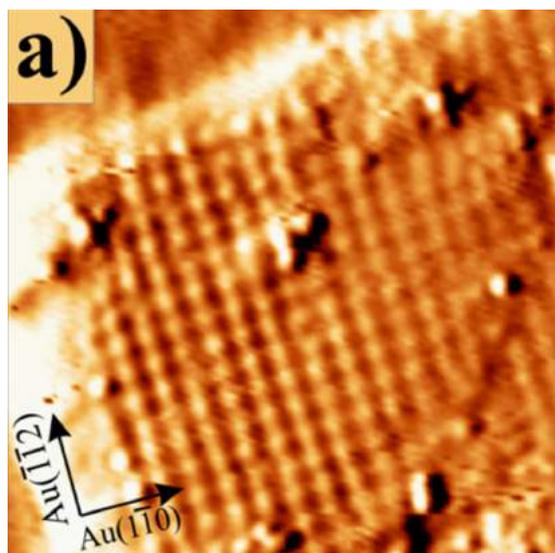


Figura 3.13: Imagem de STM para uma amostra semelhante a amostra 5. O contraste de amarelo mais claro é dos átomos de manganês e o contraste mais escuro seriam os átomos de oxigênio. A distância medida entre um átomo e outro foi de $5,8\text{\AA}$. Imagens realizadas por C. Möller pelo grupo do professor Dr. Niklas Nilius em Oldemburgo, na Alemanha.

Seguindo com as análises mais detalhadas dos espectros de XPS, a figura 3.14 mostra o espectro de alta resolução do oxigênio $1s$, antes e após o aquecimento. O ombro em mais alta energia de ligação (figura 3.14a) observado no pico após o crescimento indica que existe grupos hidroxilas, ligações O-H, provavelmente proveniente da linha de gás ou de partes da câmara. Mesmo após a purga, água residual pode estar presente na linha de gás, ou na barra de transferência durante a manipulação da amostra. Logo após o aquecimento esse ombro desaparece e os grupos O-H que estavam ligados a superfície do filme são removidos (figura 3.14b). A largura de linha para o filme crescido e aquecido é de 1.04 eV .

Para outras amostras também foi observado um ombro proveniente de grupos hidroxilas. Após o aquecimento essa contaminação não pode mais ser observada no espectro para todas as amostras. Os picos do oxigênio $1s$ dos filmes de MnO , com exceção da amostra 11, apresentam energia de ligação de $530,05\text{ eV}$ com uma pequena variação de $0,05\text{ eV}$. A posição do pico do oxigênio para a amostra 11 é $0,15\text{ eV}$ menor que para as outras. Esse valor não nos parece significativo. A largura a meia altura para todos os filmes de MnO não se altera muito e é de aproximadamente 1 eV . Medidas em função do ângulo de coleta também foram realizadas, e não apresentam mudanças significativas para nenhuma das amostras. O valor encontrado para a posição e largura a meia altura para o $\text{O } 1s$ está dentro do esperado para o MnO discutido na literatura [53, 54].

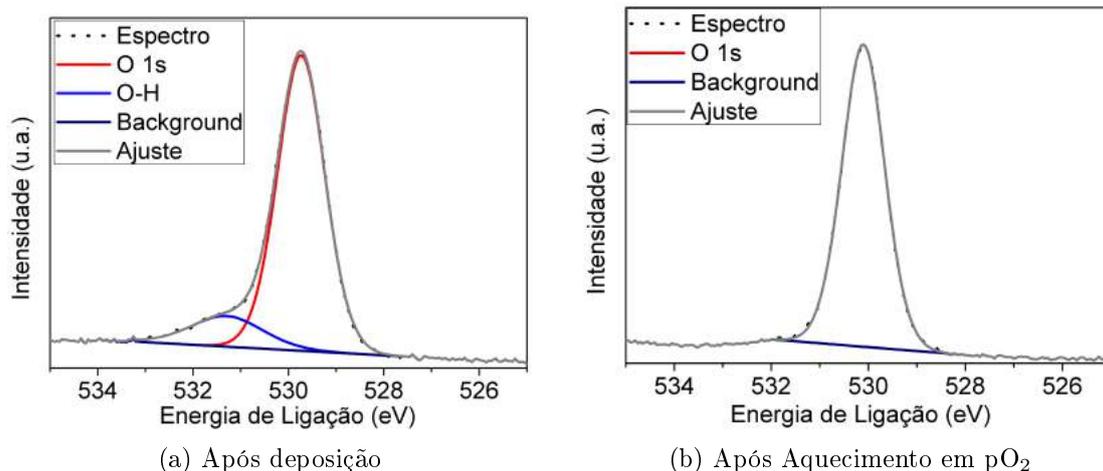


Figura 3.14: Espectros de XPS do O 1s. a) Após deposição, observa-se ombro característico de grupos O-H. b) Após aquecimento, observa-se que esses grupos foram removidos.

A banda de valência (*VB - Valence Band*) para o MnO (001) possui uma forte contribuição do ouro nos filmes finos, de $\sim 87\%$ para a amostra 5, $\sim 93\%$ para a amostra 14 e $\sim 99\%$ para a amostra 13. O filme grosso, amostra 11, possui uma contribuição do ouro de $\sim 74\%$ na VB. Ainda que a contribuição do ouro na VB seja significativa podemos observar a contribuição do óxido de manganês. Na figura 3.15b podemos observar o espectro de alta resolução da banda de valência para a amostra 11. O espectro vermelho corresponde ao Au(111) e o preto pontilhado é do MnO(001)/Au(111). Observamos no espectro um pequeno pico do oxigênio 2s em 21,9 eV. Entre as energias de 8 eV à 0 eV há uma sobreposição dos picos O 2p, Mn 3d e o Au 5d. Embora a contribuição do ouro seja aparentemente grande, a forma do pico se parece bastante com o banda de valência esperada para o MnO [54]. Os picos na banda são largos e muito próximos uns dos outros, dificultando e muito uma deconvolução.

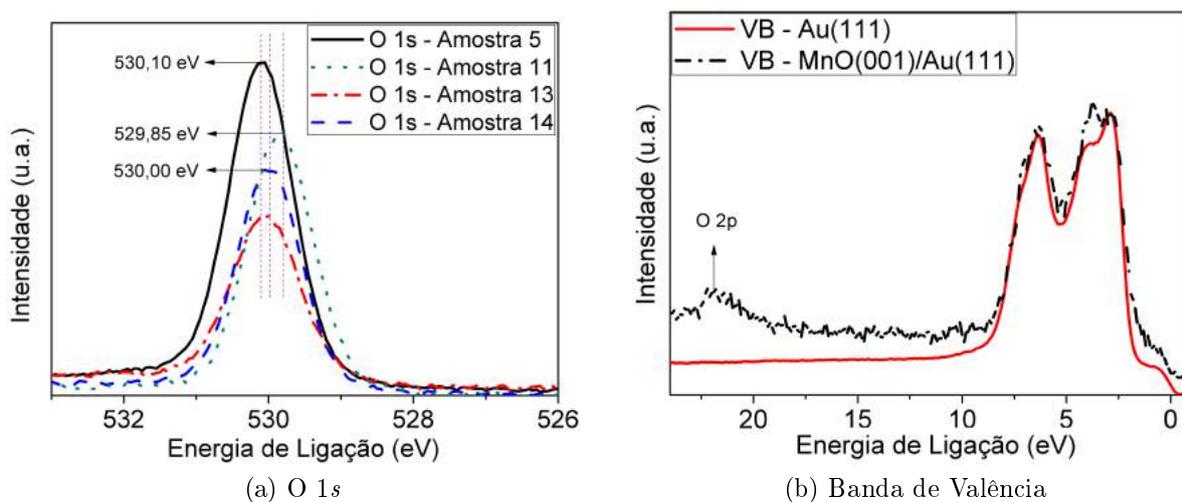


Figura 3.15: Espectros de XPS do a) O 1s para todas as amostras de MnO. b) VB da amostra 11, espectro preto pontilhado pertence ao MnO(001)/Au(111) e o vermelho contínuo do Au(111).

Os três picos da transição Auger-Meitner, explicados na secção 2.2 do capítulo 2, para o filme de MnO(001) com e sem reconstrução podem ser comparados na figura 3.16. Como se pode observar não há diferenças significativas nos espectros. Para todos os filmes de MnO(001) não foram observamos nenhuma diferença nos espectro dos Auger-Meitner .

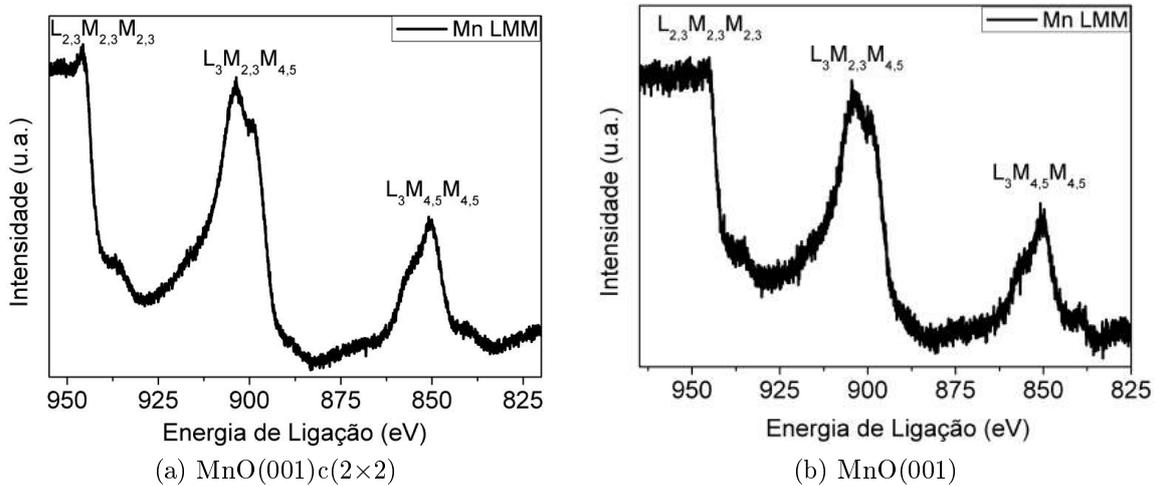


Figura 3.16: Espectros do pico Auger-Meitner do manganês para as amostras a) MnO(001)c(2x2), amostra 5 e b) MnO(001), amostra 11.

A deconvolução dos picos do manganês $2p$, apresentados na figura 3.17, se referem ao filme de MnO (001)c(2x2) e MnO (001), respectivamente. Foi necessário incluir duas contribuições para ajustar a assimetria do pico, embora tenha ajustado bem a forma do espectro uma discordância ocorre entre o pico $2p_{3/2}$ e o satélite. Observa-se nos espectros que a intensidade das duas contribuições modifica-se muito de um espectro para outro, isso já era esperado uma vez que os dois filmes se encontram em ambientes químicos diferentes.

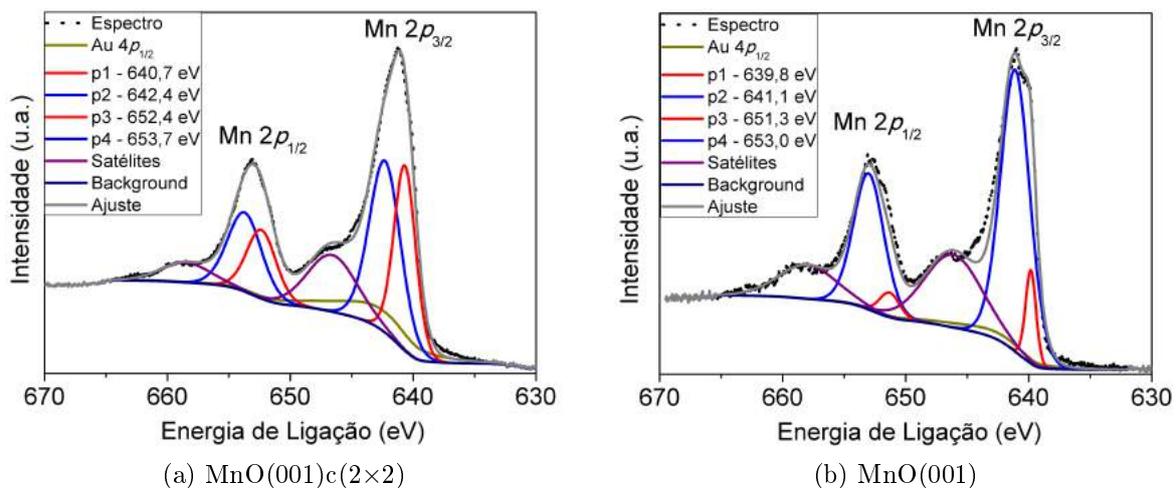


Figura 3.17: Espectros do manganês orbital $2p$ para as amostras a) MnO(001)c(2x2), amostra 5 e b) MnO(001), amostra 11. Duas contribuições são ajustadas dentro do pico para poder reproduzir a assimetria.

Na tabela 3.5 apresenta-se a razão das áreas dos picos 1 e 2 (A_{p2}^{p1}), onde observamos grandes diferenças nas razões de um filme para o outro. A separação dos níveis eletrônicos do orbital $2p$ para o MnO é de aproximadamente 11,6 eV, com uma variação de $\pm 0,3$ eV, o que concorda com os valores da literatura (tabela 1.2). Assim como as distâncias dos satélites obtidos coincide com os valores esperado pela literatura, embora para o filme não reconstruído valores sejam elevados. Nas análises foi permitido que os parâmetros variassem no máximo 1 eV, para poder ajustar os picos.

Filme	A_{p2}^{p1}	$\delta_{p1,p3}$	$\delta_{p2,p4}$	δ_{sat1}	δ_{sat2}
MnO(001)c(2×2)	0,75	11,7 eV	11,3 eV	5,9 eV	6,4 eV
MnO(001)	0,12	11,5 eV	11,9 eV	6,3 eV	6,7 eV

Tabela 3.5: Análises da deconvolução dos picos do filme de MnO(001)c(2×2) e MnO(001). Em que, A_{p2}^{p1} é a razão dos picos 1 e 2, $\delta_{i,j}$ é a distância entre os picos i e j , $i,j = p1, p2, p3$ e $p4$. E as distâncias das posições dos dois satélites em relação as contribuições $p1$ (δ_{sat1}) e $p3$ (δ_{sat2}).

3.3 Crescimento de Mn₃O₄ (001) sobre Au (111)

Como a maioria dos filmes resultou em Mn₃O₄ vamos separar a discussão em duas partes, os aquecidos em alta pressão de oxigênio ($5 \times 10^{-7} mbar$), reunidos na tabela 3.6, e os aquecidos em baixa pressão de oxigênio ($5 \times 10^{-8} mbar$), reunidos na tabela 3.7.

Amostra	Espessura	$\frac{Mn}{Au}$	$\frac{Mn}{O}$	Filme
1	4,5 nm	11,06	0,71	Mn ₃ O ₄ (001)
2	3,0 nm	2,17	0,78	Mn ₃ O ₄ (001)
3	2,0 nm	1,74	0,78	Mn ₃ O ₄ (001)
4	1,5 nm	1,80	0,76	Mn ₃ O ₄ (001)
6	0,5 nm	0,26	1,07	Mn ₃ O ₄ (001)
7	0,5 nm	0,24	0,98	Mn ₃ O ₄ (001)

Tabela 3.6: Filmes de Mn₃O₄ crescidos em função da espessura. Pressão de oxigênio durante crescimento e aquecimento de $5 \cdot 10^{-7} mbar$.

Mn₃O₄ (001) em altas pressões de O₂

Podemos afirmar que estas amostras são Mn₃O₄ devido a razão de manganês por oxigênio resultar em aproximadamente 0,75, isto é, três átomos de manganês para quatro de oxigênio. As razões das duas últimas amostras resultaram em valores próximos ao do MnO, entretanto a estequiometria esperada é Mn₃O₄. Isso por que o filme não tem nem uma célula unitária inteira, que seria aproximadamente 0,9nm o que implica que esses filmes são tão finos quanto os filmes de MnO que resultaram em valores elevados da razão

Amostra	Espessura	$\frac{Mn}{Au}$	$\frac{Mn}{O}$	Filme
8	5,0 nm	66,20	0,77	$Mn_3O_4(001)c(2 \times 2)$
9	4,0 nm	20,05	0,80	$Mn_3O_4(001)$
10	3,5 nm	6,22	0,78	$Mn_3O_4(001)$
12	2,0 nm	1,14	0,89	$Mn_3O_4(001)$

Tabela 3.7: Filmes de Mn_3O_4 crescidos em função da espessura. Pressão de oxigênio durante crescimento de $5.10^{-7}mbar$ e durante aquecimento de $5.10^{-8}mbar$.

Mn por O. O motivo para isso ocorrer seria o mesmo que o do MnO, filme com vacâncias de oxigênio. Outra forma de verificar a estequiometria é através dos picos do orbital $2p$ do manganês que se encontram na figura 3.18.

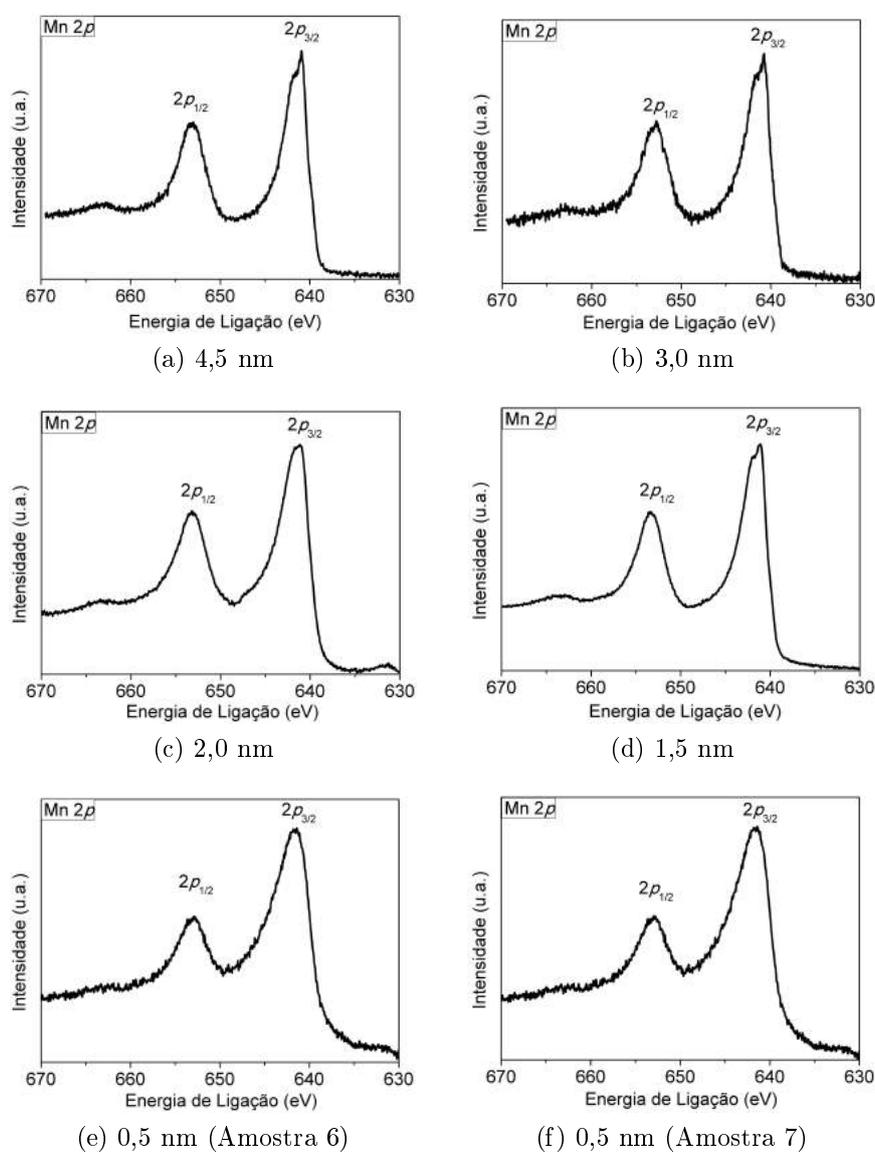


Figura 3.18: Espectros de XPS do filme de Mn_3O_4 para as amostras de 1 à 4, 6 e 7. As medidas nas amostras 3, 6 e 7 foram realizadas com a fonte não monocromáticas.

Importante ressaltar que as amostras 3, 6 e 7 foram realizadas com a fonte não monocromática, o que implica na perda de resolução no espectro. A largura a meia altura do pico $\text{Au } 4f_{7/2}$ é de 1 eV com a fonte não monocromática, de modo que a assimetria do pico não aparece nesses espectros pois a resolução não permite. Entretanto foi possível identificar ainda o espectro do Mn_3O_4 para essas amostras devido a posição do satélite e posições dos picos $\text{Mn } 2p$.

Comparando os padrões LEED das seis amostras (figura 3.19) podemos verificar que para a mesma energia (45 eV) todos resultam no mesmo padrão de difração. O padrão é muito semelhante ao apresentado para o filme de $\text{MnO}(001)c(2\times 2)$ (figura 3.11a). Ambos contêm duas circunferências, nesse caso o anel interno tem parâmetro de rede medido de 6,1 Å. Para as amostras de 3 ao 6 e 7 são visíveis os seis máximos de difração do ouro, estes que surgem nas bordas e são bem intensos para a amostra 7.

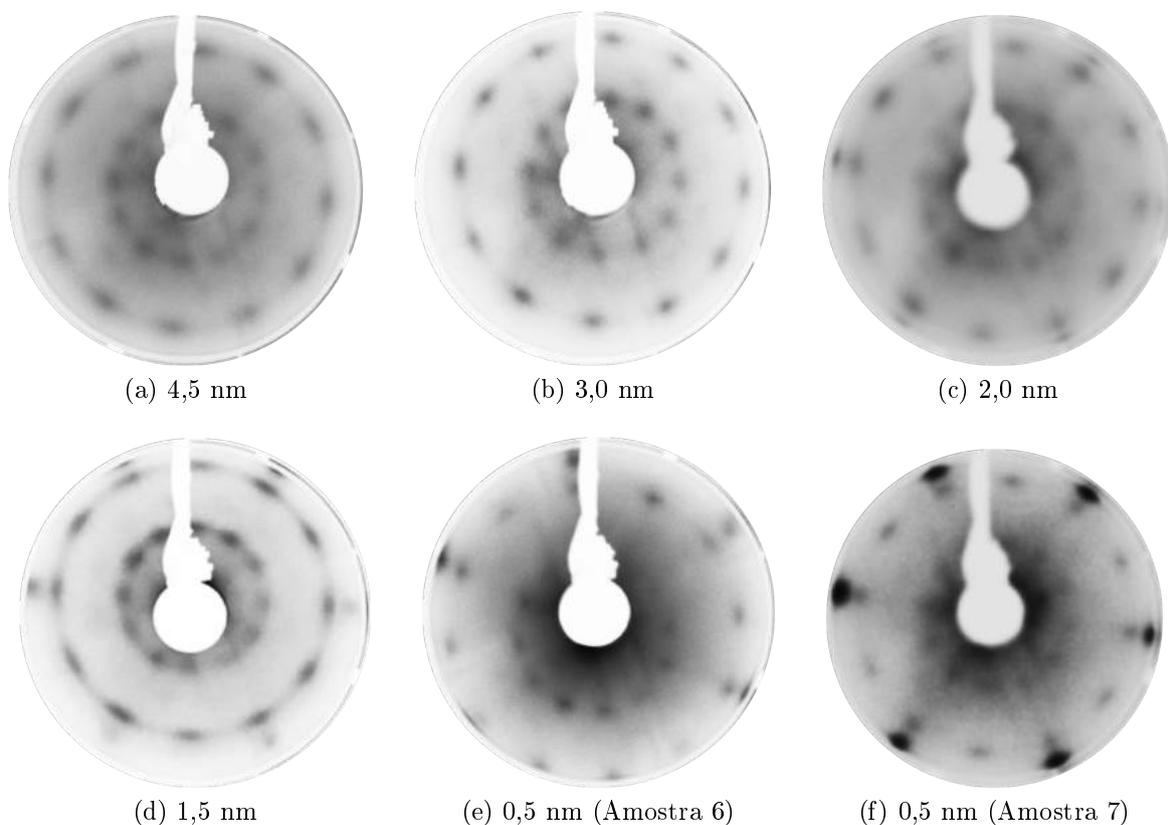


Figura 3.19: LEED do filme de Mn_3O_4 para as amostras de 1 à 4, 6 e 7. O padrão de difração é o mesmo para todos esses filmes.

Para determinar a terminação do filme vamos levar em conta todos os possíveis planos do Mn_3O_4 . Excluindo todos os planos cuja terminação seja um pentágono ou um retângulo, pois já foi observado que essas geometrias não correspondem aos padrões de difração observados. A terminação (111) é imediatamente excluída devido ao fato de que os parâmetros medidos são de 6,1 Å. Temos então quatro possibilidades com geometria hexagonal e duas com geometria quadrada. Antes de simular todas as seis possibilidades devemos ressaltar que nessas condições de crescimento a maioria dos filmes resultou em Mn_3O_4 . O único filme que resultou em MnO tem uma reconstrução que torna o parâme-

tro de rede dele maior, de 3,14 Å para 6,3 Å. Portanto, as redes cristalinas tem que ser equivalentes, ou seja, deve resultar no mesmo padrão de difração. Por isso vamos simular apenas as terminações quadradas do Mn_3O_4 . Na figura 3.20 são mostradas as simulações dos planos (001) e (110) e uma imagem de LEED para a amostra 4 com energia de 40 eV.

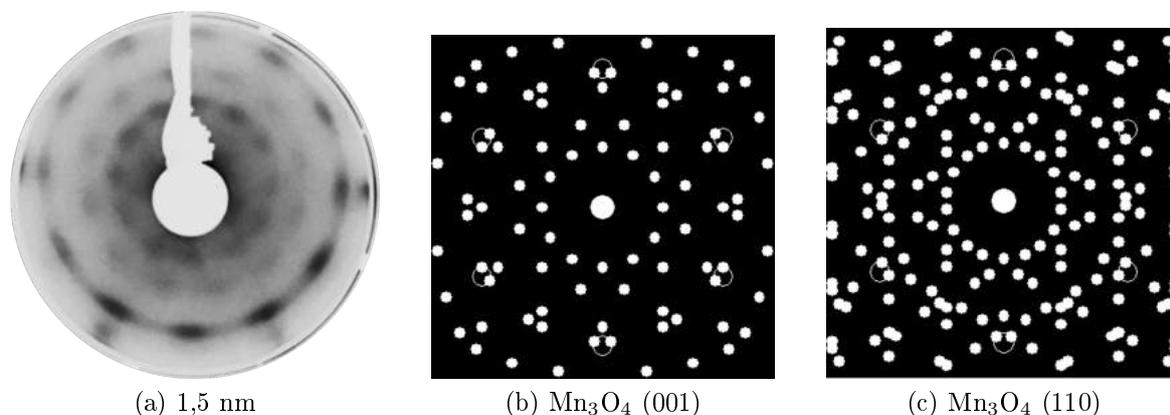


Figura 3.20: a) LEED do filme de Mn_3O_4 com energia de 40eV, espessura do filme 1,5nm amostra 4. Simulação do padrão de difração para o plano b) (001) e c) (110).

Analisando as simulações notamos que o padrão refere-se ao plano (001). Na figura 3.21a é possível comparar as posições dos máximos de difração com os observados na figura 3.21b. Também é possível observar que a última circunferência, por ter uma contribuição de três máximos, é mais intensa em relação as outras. Na tela do LEED existe um efeito de borda, quando os máximos estão muito próximos da borda eles sofrem distorção na posição e forma, por isso os pontos do ouro e filme parecem muito distante um do outro.

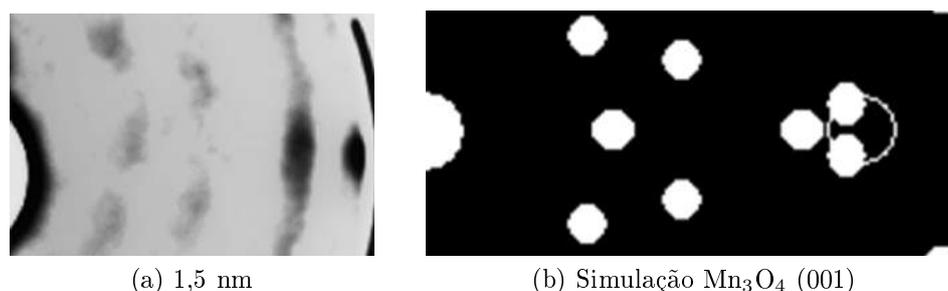


Figura 3.21: Comparação entre a) padrão de LEED com energia de 40 eV, mesma que a anterior com ampliação e contraste diferente, e b) simulação do padrão de difração esperado para o filme de Mn_3O_4 (001).

Um padrão de LEED com energia mais baixa, 40 eV, permite observarmos circunferência do centro. Essa circunferência possui um contraste com o fundo muito fraco, mesmo em baixas energias, e não se observa para energias maiores que 40 eV. Isto nos permite conjecturar o porquê de não observarmos o anel do meio no filme de $\text{MnO}(001)c(2 \times 2)$, pois para os filmes de MnO não foi possível distinguir os padrões de difração na energia de 40 eV. Entretanto, simulações de diversas possibilidades foram verificadas e o que melhor representou o padrão de difração observado foi o $\text{MnO}(001)c(2 \times 2)$, além disso uma

imagem de STM demonstra que é possível o crescimento de tal filme sobre Au(111), este que possui um padrão de difração e um espectro semelhante aos obtidos aqui. Para o $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ não se faz necessária uma imagem de STM, pois observamos que o padrão de LEED é igual a simulação. Embora para os filmes finos seja difícil observar o anel do centro no padrão de difração.

$\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ em baixas pressões de O_2

Os filmes Mn_3O_4 para essa condição são particularmente interessantes, pois o espectro de XPS apresenta tanto o satélite característico do Mn^{+2} quanto o do Mn^{+3} , a figura 3.22 ilustra os espectros para as quatro amostras. Além disso, a razão de manganês por oxigênio resultou em valores próximos de 0,75, embora em alguns filmes tenhamos observado valores altos como 0,89 para a amostra de 2 nm e de 0,8 para a amostra de 4 nm. Ainda assim esses filmes são Mn_3O_4 , pois este tem contribuições de cátions Mn^{+2} e os valores da razão, embora consideravelmente alta, são mais próximos da razão 3:4.

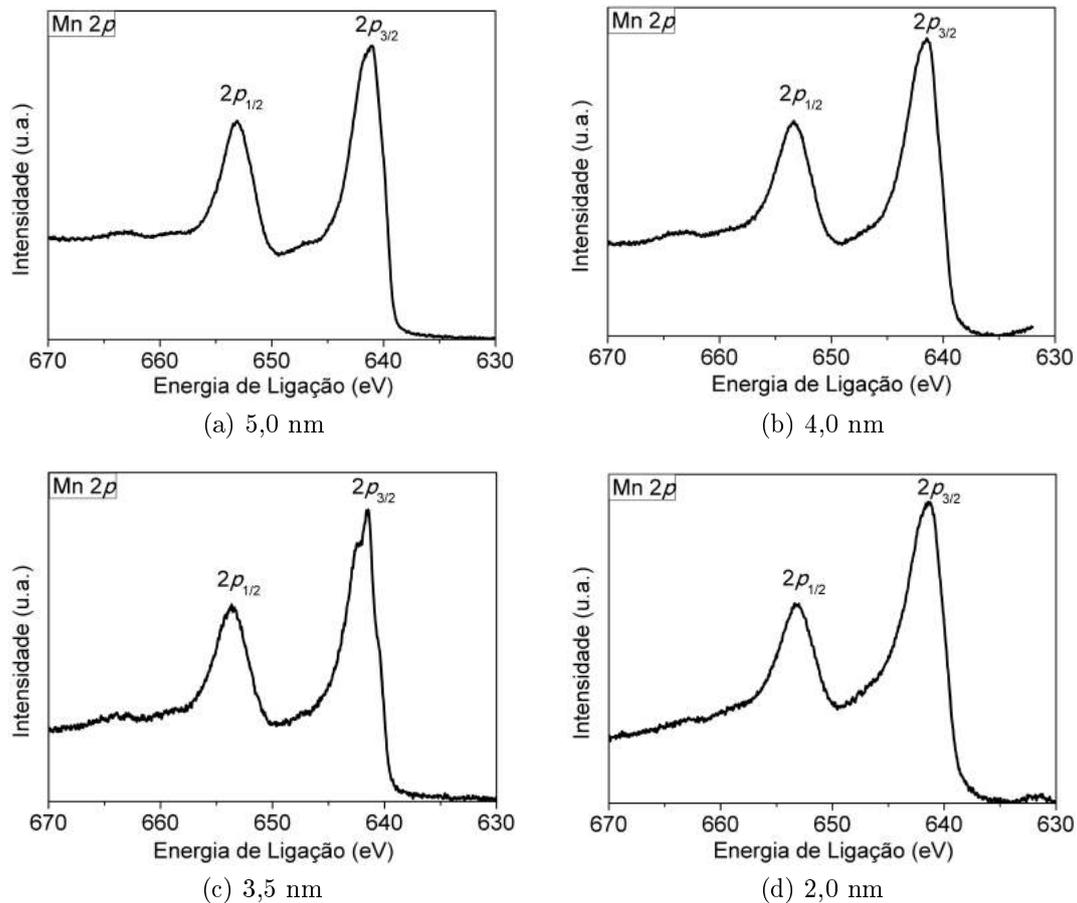


Figura 3.22: Espectros de fotoemissão do filme de Mn_3O_4 para as amostras de 8 à 10 e 12. As medidas nas amostras 9 (2 nm) e 12 (4 nm) foram realizadas com a fonte não monocromáticas.

Em baixas pressões de oxigênio também foi observado o padrão de difração do $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$. Os LEED para todas as amostras da tabela 3.7 se encontram na figura 3.23. A amos-

tra 8, de espessura 5,0 nm, foi a única a apresentar uma estrutura diferente, portanto a sequência de LEED para esse filme é apresentada na figura 3.24.

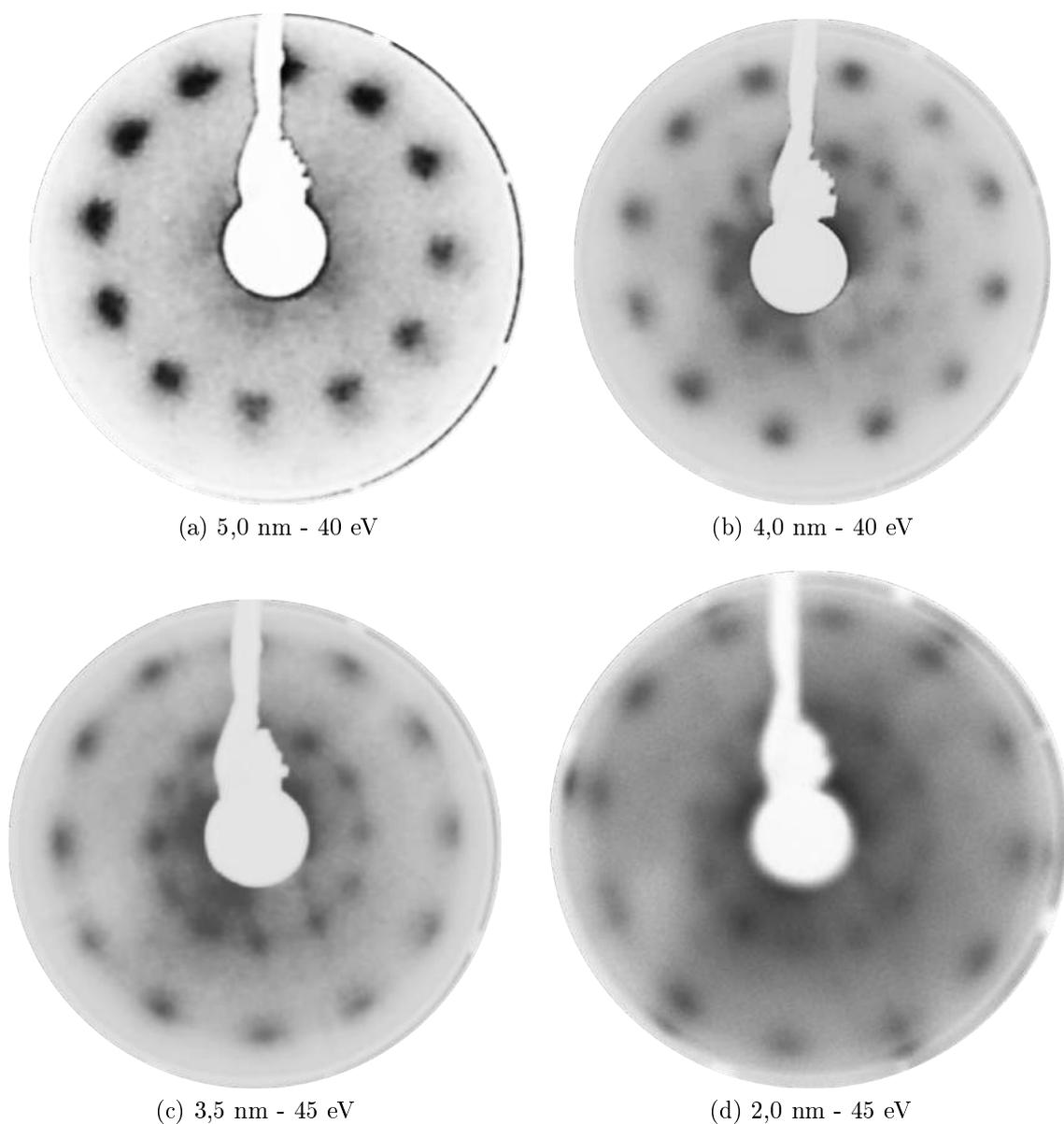


Figura 3.23: LEED do filme de Mn_3O_4 . LEED em 40 eV para as a) amostras 8 (5,0 nm) e b) 9 (4,0 nm). LEED em 45 eV para as c) amostras 10 (3,5 nm) e d) 12 (2,0 nm).

Observe que no filme de $Mn_3O_4(001)$ três anéis aparecem na tela antes dos 50 eV, energia necessária para observarmos os máximos de difração do ouro. Para esse padrão observamos cinco circunferências. Por isso, antes de considerarmos outros possíveis planos vamos considerar o filme de $Mn_3O_4(001)$ com reconstrução (2×2) . A simulação dessa terminação é ilustrada na figura 3.25. Observa-se a evolução dos cinco anéis antes do aparecimento dos máximos de difração do ouro. Comparando os padrões dados na figura 3.24 com a simulação realizada, observamos que as posições dos máximos de difração podem ser relacionados.

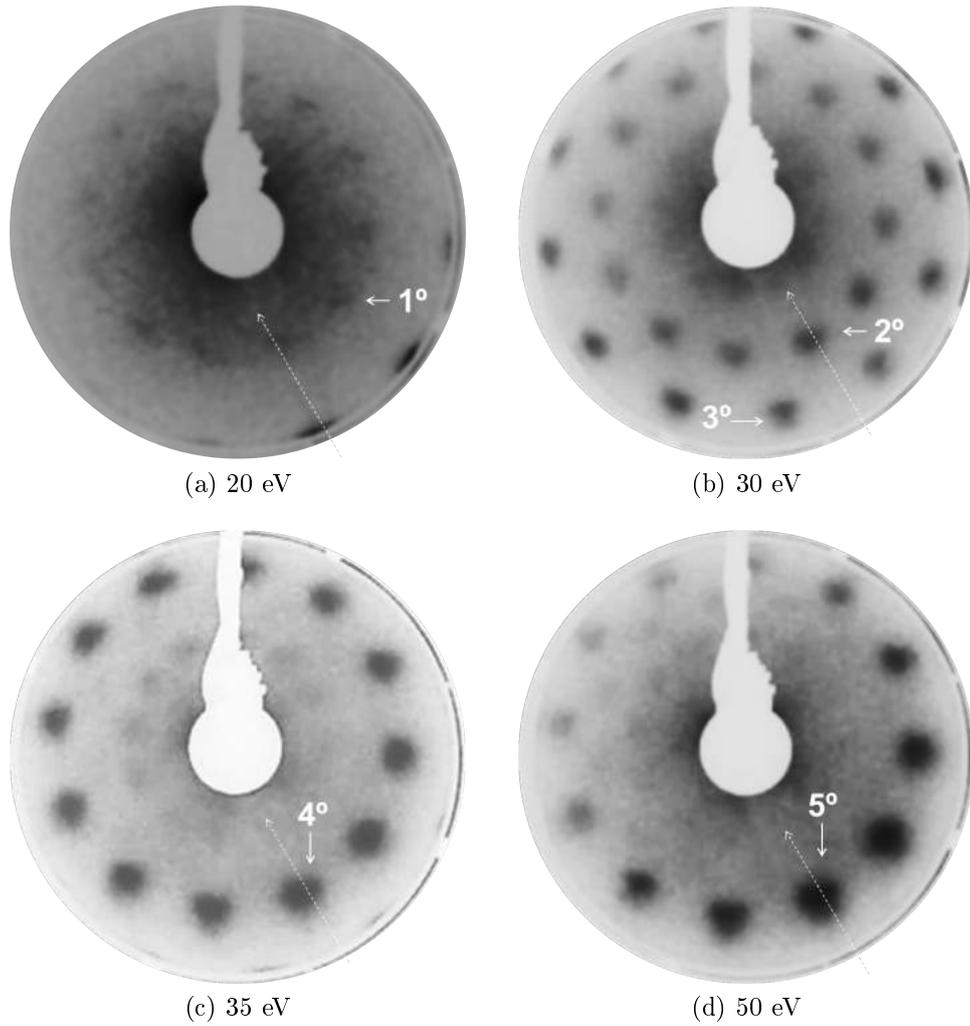


Figura 3.24: Sequência dos padrões de LEED do filme de 5 nm, amostra 8.

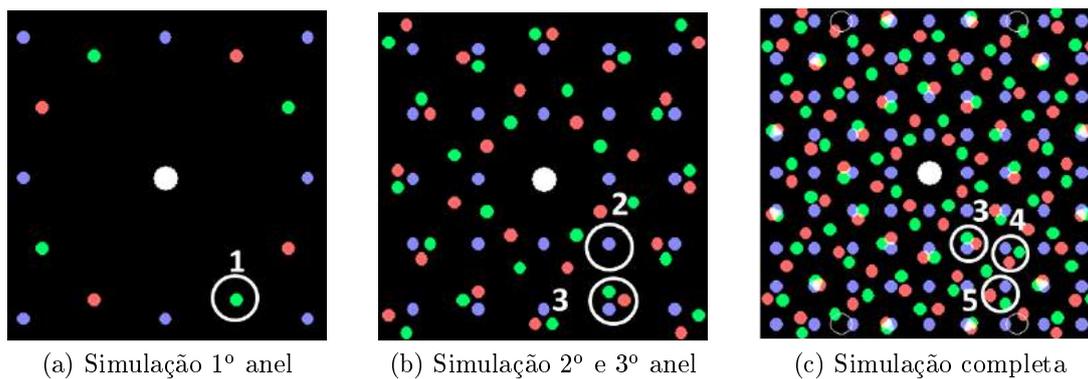


Figura 3.25: Simulações dos padrões de difração do plano (001) reconstruído (2×2).

Neste caso, é difícil determinar o parâmetro de rede para esse filme, pois o ouro limpo aparece na tela apenas em 50 eV e para essa energia não é possível observar a primeira circunferência do padrão de difração do filme.

Mn₃O₄ (001) análise da estrutura eletrônica

Através das diferentes espessuras e pelas duas pressões de oxigênio utilizadas podemos dizer que obtivemos dois filmes, o Mn₃O₄(001) e o Mn₃O₄(001)c(2×2), portanto vamos analisar a estrutura eletrônica dos dois. Para a deconvolução dos picos do Mn 2*p* foram colocadas quatro componentes para o cátion Mn⁺², quatro para o Mn⁺³ e um satélite. Essas contribuições dentro do pico muda de um filme para o outro, e uma das diferenças mais significativas é a contribuição do ouro que no espectro do Mn₃O₄(001) possui uma contribuição muito pequena e no filme reconstruído c(2×2) a contribuição é aproximadamente zero, como indica a figura 3.26.

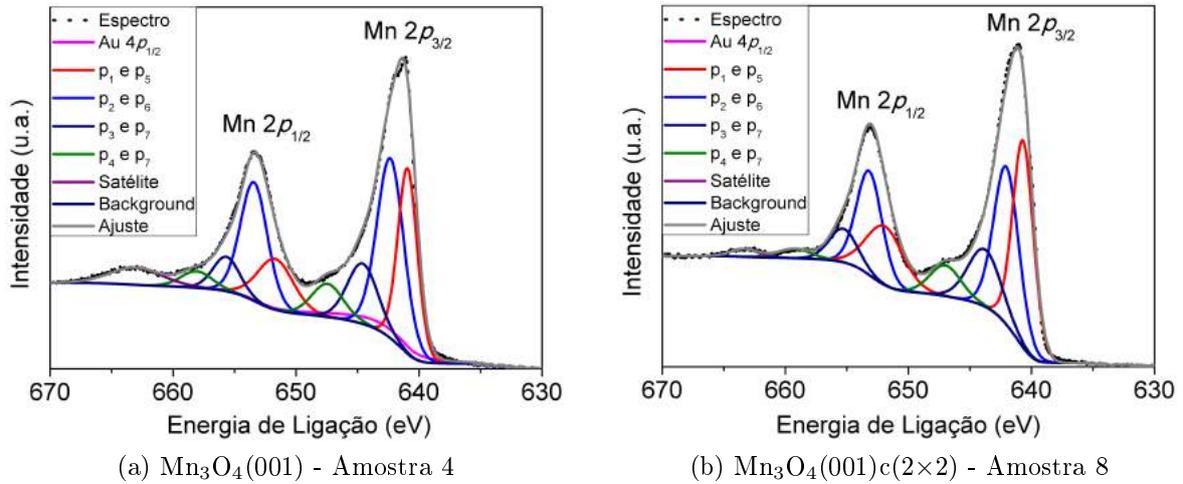


Figura 3.26: Espectro de alta resolução do Mn 2*p* dos filmes de a) Mn₃O₄(001), amostra 4 e b) Mn₃O₄(001)c(2×2), amostra 8.

Analisando os espectros observamos que o satélite do filme Mn₃O₄(001)c(2×2) é aproximadamente 19% do satélite do filme não reconstruído, além disso, a largura de linha também foi reduzida de 5 eV para 2,9 eV. Embora a distância do satélite em relação a primeira componente do Mn 2*p*_{1/2} (~ 651.5 eV) para ambos os filmes seja a mesma. A razão entre as duas primeiras contribuições nos picos tem uma diferença de quase a metade, como indica a tabela 3.9. Para o filme Mn₃O₄(001) as separações dos níveis eletrônicos do orbital 2*p* foi inesperadamente menor, aproximadamente 11 eV para todos os picos, o valor encontrado na literatura é de ~ 12 eV. Observam-se no filme reconstruído (2×2) os valores esperados na literatura para a separação dos níveis.

Filme	A_{p2}^{p1}	A_{p4}^{p3}	$\delta_{p1,p5}$	$\delta_{p2,p6}$	$\delta_{p3,p7}$	$\delta_{p4,p8}$	δ_{sat}
Mn ₃ O ₄ (001)	1,11	1,98	10,7 eV	11,2 eV	11,0 eV	10,8 eV	11,77 eV
Mn ₃ O ₄ (001)c(2×2)	0,59	1,87	11,0 eV	11,4 eV	11,4 eV	12,0 eV	11,77 eV

Tabela 3.8: Análises da deconvolução dos picos do filme de Mn₃O₄(001) e Mn₃O₄(001)c(2×2). Em que, A_{pj}^{pi} é a razão dos picos *i* e *j*, *i, j* = 1, 2, 3 e 4. $\delta_{i,j}$ é a distância entre os picos *i* e *j*, *i, j* = p1 até p8, e distância da posição do satélite em relação a contribuição do p5 (δ_{sat1}).

Sem realizar nenhuma deconvolução de picos, vamos apenas analisar o que acontece após um segundo aquecimento com uma pressão de oxigênio diferente. Na figura 3.27 dois espectros referente ao filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ são apresentados. Na figura 3.27a apresenta-se o filme que foi aquecido em alta pressão de oxigênio (5×10^{-7} mbar) e foi aquecido posteriormente com uma pressão menor (5×10^{-8} mbar). E a figura 3.27b apresenta o espectro do filme que foi aquecido em baixa pressão de oxigênio (5×10^{-8} mbar) e depois foi novamente aquecido a uma pressão maior de O_2 (5×10^{-7} mbar).

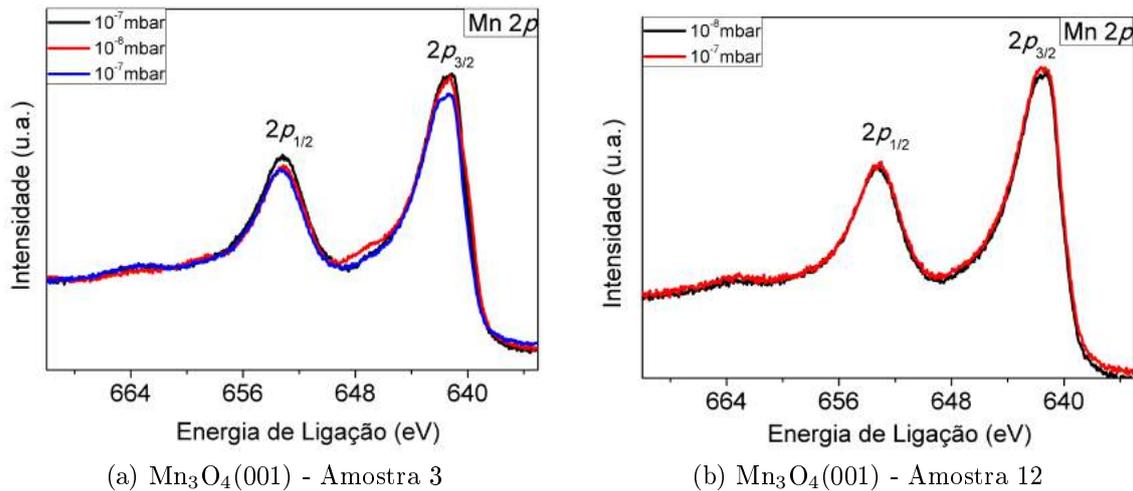


Figura 3.27: Espectros de XPS dos picos Mn $2p$. a) $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$, filme crescido e aquecido em 5×10^{-7} mbar (espectro preto), posteriormente aquecido em 5×10^{-8} mbar (espectro vermelho) e novamente aquecido em 5×10^{-7} mbar, amostra 3. b) $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$, filme crescido em 5×10^{-7} mbar aquecido em 5×10^{-8} mbar (espectro preto), posteriormente aquecido em 5×10^{-7} mbar (espectro vermelho), amostra 12.

Observamos no espectro (vermelho) que em aproximadamente 647 eV um pico surge, e o satélite em 664 eV reduz de intensidade na figura 3.27a. Um novo aquecimento com pressão de oxigênio alta faz com que o espectro volte a sua forma original. O mesmo não acontece para o espectro da figura 3.27b, a mudança de pressão parcial de oxigênio durante o tratamento térmico não parece mudar o filme. O LEED foi conferido em todas as etapas de aquecimento, e nenhum dos dois filmes apresentou diferenças nos padrões de difração observados.

Analisando o primeiro caso, $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ - Amostra 3 (figura 3.27a), quando é realizado um aquecimento em baixas pressões de O_2 , vacâncias de oxigênio são criadas, o que modifica a superfície tornando ela uma terminação de MnO ou tornando o filme todo em $\text{MnO}(001)c(2 \times 2)$, o que não apresentaria mudanças no LEED já que ambos apresentam o mesmo padrão de difração. As razões de manganês por oxigênio mudam de 0,78 para 1,02. Quando é novamente aquecida em alta pressão de oxigênio, a superfície volta a se reoxidar, e a razão de manganês por oxigênio passa a ser 0,85. Pela figura 3.26 podemos sugerir que nesse processo tudo o que acontece é a mudança do cátion Mn^{+2} de sítios tetraédrico para sítios octaédricos, pois são essas duas contribuições que se alteram claramente entre um filme aquecido em alta pressão de oxigênio (3.26a) e o outro em baixa pressão de oxigênio (3.26a). Portanto, pode haver no substrato coexistência de ilhas de $\text{MnO}(001)c(2 \times 2)$ e $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$, ou todo o filme muda de Mn_3O_4 para MnO . Quanto ao

segundo caso, $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ - Amostra 3 (figura 3.27b), o filme já está na estrutura mais estável que é o Mn_3O_4 , portanto um aquecimento em pressão maior de oxigênio não tem por que modificar o filme.

Assim como as amostras de $\text{MnO}(001)$ também foram observados, logo após a deposição, grupos O-H no espectro do O 1s. Após o aquecimento estes grupos não foram observados no espectro. Os picos Auger-Meitner observados para estes filmes não apresentam diferenças significativas com relação uns aos outros e nem com relação aos filmes de MnO . Além disso, a banda de valência contém muitos picos largos e contribuições do ouro, semelhantes aos já apresentados na seção 3.2.

3.4 Discussões e Proposta de Crescimento

Resumindo foram realizados crescimentos de diversos filmes em função da espessura e em função de duas pressões parciais de oxigênio. No total, foram observados quatro filmes diferentes de acordo com a mudança dos parâmetros, como pode ser visto na tabela 3.9.

Faixa de espessura	$p\text{O}_2 = 5 \times 10^{-7}$ mbar	$p\text{O}_2 = 5 \times 10^{-8}$ mbar
Ultra-Fino	$\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ ou $\text{MnO}(001)c(2 \times 2)$	$\text{MnO}(001)$
Finos	$\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$	$\text{MnO}(001)$, $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ ou $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)c(2 \times 2)$

Tabela 3.9: Obtenção de quatro diferentes filmes de óxido de manganês, crescidos sobre $\text{Au}(111)$, dependentes dos parâmetros utilizados para o crescimento. Espessura ultra-fino ($\leq 3\text{nm}$) ou fino ($\geq 3\text{nm}$) e pressão de oxigênio, $\text{O}_2 = 5 \times 10^{-7}$ mbar ou $\text{O}_2 = 5 \times 10^{-8}$ mbar.

Em alta pressão de oxigênio o filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ é preferencialmente crescido, mas é possível o crescimento de $\text{MnO}(001)$ com reconstrução $c(2 \times 2)$ que torna a terminação semelhante. Para menor pressão de oxigênio ocorre o crescimento preferencial de $\text{MnO}(001)$, embora para filmes mais espessos a ocorrência seja de $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$. Para filmes finos é possível obter filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ reconstruídos $c(2 \times 2)$. Portanto é óbvio que a quantidade de oxigênio presente no aquecimento é predominante na determinação da estequiometria, entretanto é o substrato que determina a direção de crescimento, que em todos os casos ocorreu em $[001]$.

Comparando os espectros $\text{Mn } 2p_{3/2}$ para os quatro filmes podemos observar o quanto as contribuições são diferentes para cada filme. O cátion Mn^{+2} no MnO encontra-se em um sítio octaédrico, e em sítios tetraédrico no Mn_3O_4 , o espectro de fotoemissão é sensível a essas diferentes formas de ligação. Por isso que embora o Mn_3O_4 tenha cátions de Mn^{+2} o mesmo deve ser diferente no espectro, considerando que o Mn^{+2} nos espectros são as primeiras componentes (~ 640 eV e ~ 642 eV) vemos grandes diferenças entre os quatro espectros.

A primeira diferença ocorre nos espectros de MnO(001) com e sem reconstrução, onde a primeira componente (~ 640 eV) é reduzida drasticamente para o filme sem reconstrução. Algo semelhante acontece com os espectros do Mn₃O₄(001), onde o filme sem reconstrução possui uma contribuição aproximadamente igual para as duas componentes, mas o filme reconstruído possui uma contribuição maior da primeira componente do que da segunda. Em comparação, as contribuições do Mn⁺² nos filmes de Mn₃O₄(001) e MnO(001)c(2x2) são bem semelhantes, para o Mn₃O₄(001) os picos encontram-se em 642,22 eV (2,6 eV) e 640,84 eV (1,8 eV), e para MnO(001)c(2x2) encontram-se em 642,3 eV (3 eV) e 640,68 eV (2 eV). As posições e larguras de linha não variaram muito, lembrando que o MnO(001)c(2x2) resulta em uma estrutura semelhante ao do Mn₃O₄(001).

O filme de Mn₃O₄(001)c(2x2), curiosamente, possui a razão de manganês por oxigênio muito próximo do esperado, e entre os filmes aquecidos em baixa pressão de oxigênio esse foi o que mais se aproximou do valor esperado enquanto outros divergiam muito. Por isso foi desconsiderado a existência de ilhas de MnO(001) nesse filme. Isso implica novamente que o filme é Mn₃O₄, e que a estrutura cristalina e eletrônica estão arranjadas de modo que a superfície possua uma terminação de MnO.

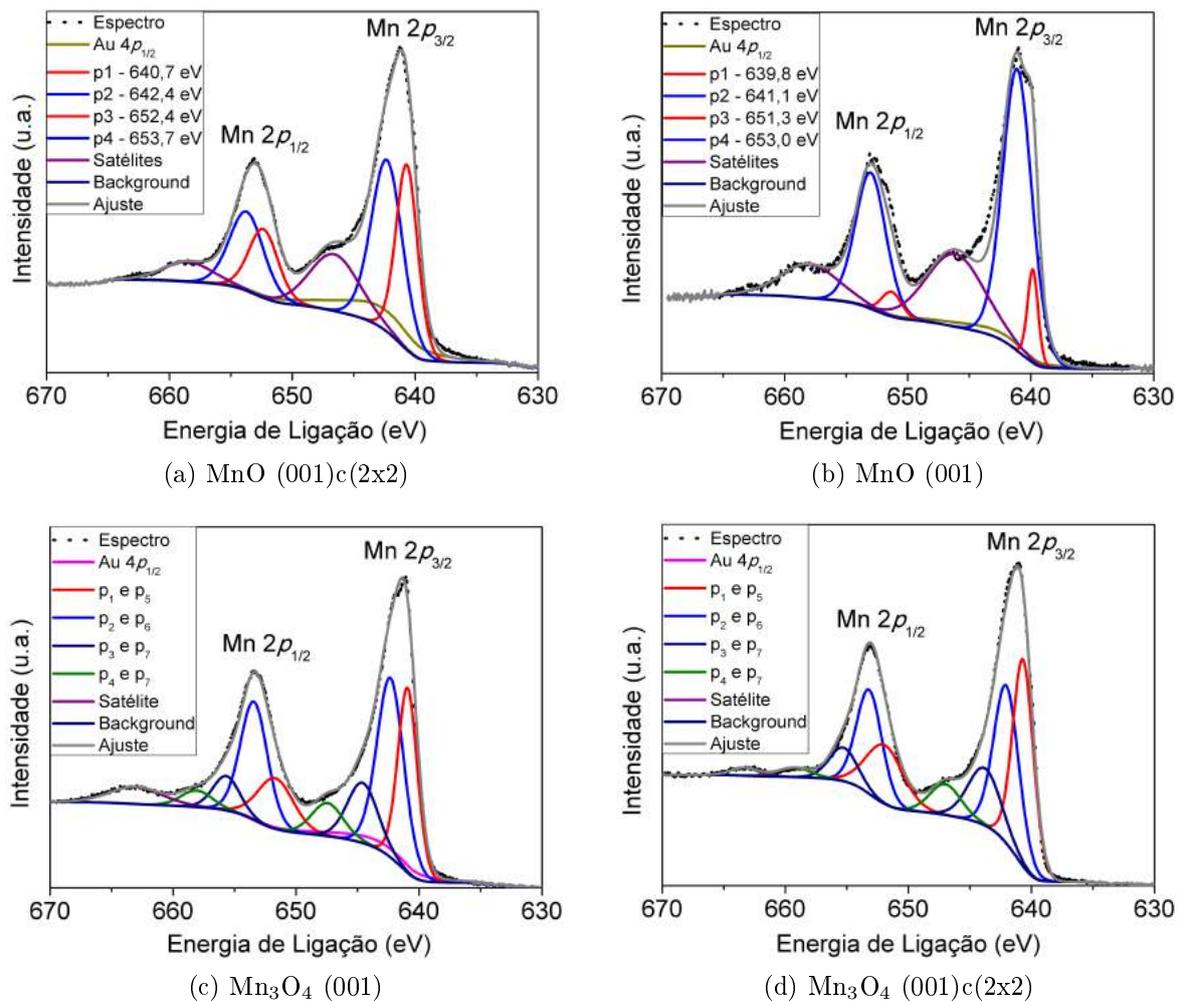


Figura 3.28: Comparação entre os espectros de XPS dos picos Mn 2p para os quatro filmes, o MnO(001), MnO(001)c(2x2), Mn₃O₄(001) e Mn₃O₄(001)c(2x2).

Conclusões

Neste trabalho foram crescidos diversos filmes finos e ultra-finos de óxido de manganês. Com o intuito de investigar a estrutura eletrônica e cristalina da superfície desses materiais, as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X e difração de elétrons de baixa energia foram empregadas. O estudo se baseou prioritariamente em observar a dependência com a espessura e pressão parcial de oxigênio durante crescimento e tratamento térmico. Como resultado o substrato orientou o crescimento de todos os filmes na direção [001]. Um total de quatro filmes diferentes foram obtidos, são eles MnO(001), MnO(001)c(2x2), Mn₃O₄(001) e Mn₃O₄(001)c(2x2), no qual a reconstrução c(2x2) se refere ao material *bulk*. Os filmes Mn₃O₄(001) e MnO(001)c(2x2) foram obtidos em condições de alta pressão de oxigênio (5×10^{-7} mbar), e filmes MnO(001), Mn₃O₄(001) e Mn₃O₄(001)c(2x2) foram obtidos para pressões menores de oxigênio (5×10^{-8} mbar).

Os filmes de Mn₃O₄(001)c(2x2) que foram crescidos em condições de baixa pressão de oxigênio, apresentaram um espectro com diferenças significativas com relação aos espectros apresentados pela literatura e por essa dissertação. Ao deconvoluir o pico Mn $2p_{3/2}$ do Mn₃O₄(001) percebe-se que, só é possível ajustar o pico se houver no mínimo quatro contribuições. Para o MnO foram necessários duas componentes e um satélite, em contraste o Mn₃O₄ que apresenta dois estados de oxidação possui no mínimo duas componentes para o Mn⁺² e duas para o Mn⁺³. Desta forma foi possível ajustar o espectro tanto para o Mn₃O₄(001) quanto para o Mn₃O₄(001)c(2x2) onde notamos que as componentes que sofrem modificações correspondem ao Mn⁺². Como esse filme resulta em uma razão de manganês por oxigênio muito próximo do esperado, a mistura de MnO com Mn₃O₄ foi descartada, e devido as mudanças nas intensidades das contribuições do Mn⁺² as contribuições pertencentes ao Mn⁺³ se tornavam visíveis no espectro de forma isolada do pico.

Foram realizados espectros nos filmes de Mn₃O₄(001) que sofreram sequência de aquecimentos com diferentes pressões de oxigênio. O filme que foi aquecido em altas pressões de oxigênio (5×10^{-7} mbar) ao sofrer um novo aquecimento em baixa pressão de oxigênio (5×10^{-8} mbar) mudou para MnO(001)c(2x2) ou contém muitas ilhas da mesma, o padrão de LEED não mudou pois tanto Mn₃O₄(001) quanto MnO(001)c(2x2) resultam no mesmo padrão de difração. Ao sofrer novamente um aquecimento em altas pressões, o espectro volta para sua forma original, mas com uma razão de manganês por oxigênio mais alta. Através da comparação do espectro do filme de Mn₃O₄(001)c(2x2) pelo de Mn₃O₄(001) após o aquecimento em baixas pressões acreditamos que o filme modifica os sítios do Mn⁺², de tetraédrico para octaédrico.

Também foram verificados espectros do pico Auger-Meitner que não apresentaram nenhuma mudança significativas, o que foi surpreendente já que os picos do Mn $2p$ so-

frem fortes mudanças e os picos Auger-Meitner do manganês provém da relaxação do átomo devido a ejeção do elétron do orbital $2p$. A banda de valência foi observada e assim como o espectro do oxigênio $1s$ não apresentou diferenças significativas para os filmes.

Sugestão de trabalhos futuros: O estudo por XPS permitiu estudar os níveis de caroço dos filmes de MnO e Mn_3O_4 , portanto um estudo completo da estrutura eletrônica através do estudo da banda de valência desses materiais. A banda de valência pode ser melhor investigada se estudada através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons por ultra-violeta *UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, sendo assim uma sugestão é a realização de medidas de UPS para os quatro filmes e assim de fato poder compreender os elétrons de valência desses materiais, que parecem fundamentais para complementar esta investigação. As diferentes aplicações desses materiais como catalisadores instiga um estudo de absorção de água por essas superfícies, pois uma vez compreendido e aperfeiçoado as formas de crescimento e estabilização desses dois materiais o próximo passo é compreender como a superfície se hidroxila, quais são os fatores que atuam nessa reação, o que influencia nas ligações com grupos de O-H e como os cátions e ânions dessas ligações se comportam.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films*, vol. 4. Springer, 2001.
- [2] B. Fromme, *D-d excitations in transition-metal oxides: a spin-polarized electron energy-loss spectroscopy (SPEELS) study*, vol. 170. Springer, 2007.
- [3] M. Langell and N. Cameron, “Thermally induced surface reconstruction of MnO (100),” *Surface science*, vol. 185, no. 1-2, pp. 105–119, 1987.
- [4] T. Yamashita and A. Vannice, “NO decomposition over Mn₂O₃ and Mn₃O₄,” *Journal of Catalysis*, vol. 163, no. 1, pp. 158–168, 1996.
- [5] G. D. Moggridge, T. Rayment, and R. M. Lambert, “An in situ XRD investigation of singly and doubly promoted manganese oxide methane coupling catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 134, no. 1, pp. 242–252, 1992.
- [6] J. Guo, X. Zhang, X. Du, and F. Zhang, “A Mn₃O₄ nano-wall array based binder-free cathode for high performance lithium–sulfur batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 14, pp. 6447–6454, 2017.
- [7] Y. Liu, G. Feng, X. Guo, Z. Wu, Y. Chen, W. Xiang, J. Li, and B. Zhong, “Employing MnO as multifunctional polysulfide reservoirs for enhanced-performance Li-s batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 748, pp. 100–110, 2018.
- [8] L. Zhang, Z. Tang, S. Wang, D. Ding, M. Chen, and H. Wan, “Growth and vibrational properties of MnO_x thin films on Rh (111),” *Surface Science*, vol. 606, no. 19-20, pp. 1507–1511, 2012.
- [9] H. Nishimura, T. Tashiro, T. Fujitani, and J. Nakamura, “Surface structure of MnO/Rh (100) studied by scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, no. 4, pp. 1460–1463, 2000.
- [10] G. Rizzi, M. Petukhov, M. Sambri, R. Zanoni, L. Perriello, and G. Granozzi, “An X-ray photoelectron diffraction structural characterization of an epitaxial MnO ultrathin film on Pt(111),” *Surface science*, vol. 482, pp. 1474–1480, 2001.
- [11] C. Hagendorf, S. Sachert, B. Bochmann, K. Kostov, and W. Widdra, “Growth, atomic structure, and vibrational properties of MnO ultrathin films on Pt (111),” *Physical Review B*, vol. 77, no. 7, p. 075406, 2008.
- [12] A. K. Kundu, S. Barman, and K. S. Menon, “Stabilization of polar Mn₃O₄ (001) film on Ag (001): Interplay between kinetic and structural stability,” *Surface Science*, vol. 664, pp. 207–215, 2017.

- [13] R. Jaklevic and L. Elie, "Scanning-tunneling-microscope observation of surface diffusion on an atomic scale: Au on Au (111)," *Physical review letters*, vol. 60, no. 2, p. 120, 1988.
- [14] H. H. Kung, *Transition metal oxides: surface chemistry and catalysis*, vol. 45. Elsevier, 1989.
- [15] S. Lany, "Band-structure calculations for the 3 *d* transition metal oxides in GW," *Physical Review B*, vol. 87, no. 8, p. 085112, 2013.
- [16] M. Towler, N. Allan, N. M. Harrison, V. Saunders, W. Mackrodt, and E. Apra, "Ab initio study of MnO and NiO," *Physical Review B*, vol. 50, no. 8, p. 5041, 1994.
- [17] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, "Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels," *Physical Review*, vol. 98, no. 2, p. 391, 1955.
- [18] A. Chartier, P. D'Arco, R. Dovesi, and V. R. Saunders, "Ab initio hartree-fock investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of Mn₃O₄," *Physical Review B*, vol. 60, no. 20, p. 14042, 1999.
- [19] S. Gnanam and V. Rajendran, "Synthesis of CeO₂ or α -Mn₂O₃ nanoparticles via sol-gel process and their optical properties," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 58, no. 1, pp. 62–69, 2011.
- [20] W. Feng-Ping, M. Y. Rafique, A. M. Toufiq, M. Z. Iqbal, *et al.*, "Canted antiferromagnetic and optical properties of nanostructures of Mn₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis," *Chinese Physics B*, vol. 21, no. 11, p. 117311, 2012.
- [21] B. A. Pinaud, Z. Chen, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, "Thin films of sodium birnessite-type MnO₂: optical properties, electronic band structure, and solar photo-electrochemistry," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 23, pp. 11830–11838, 2011.
- [22] L. I. Hill, A. Verbaere, and D. Guyomard, "MnO₂ (α -, β -, γ -) compounds prepared by hydrothermal-electrochemical synthesis: characterization, morphology, and lithium insertion behavior," *Journal of power sources*, vol. 119, pp. 226–231, 2003.
- [23] "Mn₂O₃ crystal structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in springermaterials." Copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [24] B. Boucher, R. Buhl, and M. Perrin, "Magnetic structure of Mn₃O₄ by neutron diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 4, pp. 1615–1617, 1971.
- [25] T. Oguchi, K. Terakura, and A. Williams, "Band theory of the magnetic interaction in MnO, MnS, and NiO," *Physical Review B*, vol. 28, no. 11, p. 6443, 1983.
- [26] J. Li, Y. Wang, B. Zou, X. Wu, J. Lin, L. Guo, and Q. Li, "Magnetic properties of nanostructured mn oxide particles," *Applied physics letters*, vol. 70, no. 22, pp. 3047–3049, 1997.

- [27] R. Metselaar, R. Van Tol, and P. Piercy, “The electrical conductivity and thermoelectric power of Mn_3O_4 at high temperatures,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 38, no. 3, pp. 335–341, 1981.
- [28] R. T. Downs and M. Hall-Wallace, “The american mineralogist crystal structure database,” *American Mineralogist*, vol. 88, no. 1, pp. 247–250, 2003.
- [29] T. L. Brown, *Chemistry: the central science*. Pearson Education, 2009.
- [30] J. Pask, D. Singh, I. Mazin, C. Hellberg, and J. Kortus, “Structural, electronic, and magnetic properties of MnO ,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 2, p. 024403, 2001.
- [31] V. Bayer, C. Franchini, and R. Podloucky, “Ab initio study of the structural, electronic, and magnetic properties of MnO (100) and MnO (110),” *Physical Review B*, vol. 75, no. 3, p. 035404, 2007.
- [32] A. Stoneham and M. Sangster, “Multiple charge-states of transition metal impurities,” *Philosophical Magazine B*, vol. 43, no. 4, pp. 609–619, 1981.
- [33] E. Logothetis and K. Park, “The electrical conductivity of Mn_3O_4 ,” *Solid State Communications*, vol. 16, no. 7, pp. 909–912, 1975.
- [34] A. K. Kundu and K. S. Menon, “Growth and characterization of ultrathin epitaxial MnO film on Ag (001),” *Journal of Crystal Growth*, vol. 446, pp. 85–91, 2016.
- [35] K. Meinel, M. Huth, H. Beyer, H. Neddermeyer, and W. Widdra, “Mosaic and facet structures of epitaxial MnO films on Au (110),” *Surface Science*, vol. 619, pp. 83–89, 2014.
- [36] F. Allegretti, C. Franchini, V. Bayer, M. Leitner, G. Parteder, B. Xu, A. Fleming, M. Ramsey, R. Podloucky, S. Surnev, *et al.*, “Epitaxial stabilization of MnO (111) overlayers on a Pd (100) surface,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 22, p. 224120, 2007.
- [37] F. Müller, R. De Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hübner, and K. Stöwe, “Epitaxial growth of MnO/Ag (0 0 1) films,” *Surface Science*, vol. 520, no. 3, pp. 158–172, 2002.
- [38] E. A. Soares, R. Paniago, V. de Carvalho, E. Lopes, G. Abreu, and H.-D. Pfannes, “Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO (100) films grown on Ag (100),” *Physical Review B*, vol. 73, no. 3, p. 035419, 2006.
- [39] M. Nagel, I. Biswas, H. Peisert, and T. Chassé, “Interface properties and electronic structure of ultrathin manganese oxide films on Ag (0 0 1),” *Surface Science*, vol. 601, no. 18, pp. 4484–4487, 2007.
- [40] A. Chassé, C. Langheinrich, F. Müller, and S. Hübner, “Growth and structure of thin MnO films on Ag (0 0 1) in dependence on film thickness,” *Surface Science*, vol. 602, no. 2, pp. 597–606, 2008.
- [41] L. Guo, H. Ko, H. Makino, Y. Chen, K. Inaba, and T. Yao, “Epitaxial growth of Mn_3O_4 film on MgO (0 0 1) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE),” *Journal of crystal growth*, vol. 205, no. 4, pp. 531–536, 1999.

- [42] O. Y. Gorbenko, I. Graboy, V. Amelichev, A. Bosak, A. Kaul, B. Güttler, V. Svetchnikov, and H. Zandbergen, “The structure and properties of Mn_3O_4 thin films grown by MOCVD,” *Solid state communications*, vol. 124, no. 1-2, pp. 15–20, 2002.
- [43] V. Bayer, R. Podloucky, C. Franchini, F. Allegretti, B. Xu, G. Parteder, M. G. Ramsey, S. Surnev, and F. P. Netzer, “Formation of Mn_3O_4 (001) on MnO (001): surface and interface structural stability,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165428, 2007.
- [44] K. Gillmeister, M. Huth, R. Shantyr, M. Trautmann, K. Meinel, A. Chassé, K.-M. Schindler, H. Neddermeyer, and W. Widdra, “ Mn_3O_4 (001) film growth on Ag (001)- a systematic study using NEXAFS, STM, and LEED,” *arXiv preprint arXiv:1506.07294*, 2015.
- [45] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [46] M. A. Vanhove, W. H. Weinberg, and C.-M. Chan, *Low-energy electron diffraction: experiment, theory and surface structure determination*, vol. 6. Springer Science & Business Media, 2012.
- [47] R. Eisberg, R. Resnick, and J. Brown, “Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles,” *Physics Today*, vol. 39, p. 110, 1986.
- [48] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [49] C. S. Fadley, “Basic concepts of X-ray photoelectron spectroscopy. electron spectroscopy: theory, techniques, and applications, vol. 2,” *Academic, New York*, 1978.
- [50] S. Hüfner, *Very high resolution photoelectron spectroscopy*, vol. 715. Springer, 2007.
- [51] J. F. Watts and J. Wolstenholme, “An introduction to surface analysis by xps and aes,” 2003.
- [52] M. Fonin, Y. S. Dedkov, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, “Growth and structure of Mn on Au (1 1 1) at room temperature,” *Surface science*, vol. 529, no. 3, pp. L275–L280, 2003.
- [53] M. Oku, K. Hirokawa, and S. Ikeda, “X-ray photoelectron spectroscopy of manganese—oxygen systems,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 7, no. 5, pp. 465–473, 1975.
- [54] A. A. Audi and P. Sherwood, “Valence-band X-ray photoelectron spectroscopic studies of manganese and its oxides interpreted by cluster and band structure calculations,” *Surface and interface analysis*, vol. 33, no. 3, pp. 274–282, 2002.