



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Investigando superfícies de monocristais de $\alpha - Fe_2O_3$ (001) e (012) por
espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Autor: Igor Coelho Gouvêa

Orientador: Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior

Rio de Janeiro, Brasil
setembro, 2023



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Dissertação

Investigando superfícies de monocristais de $\alpha - Fe_2O_3$ (001) e (012) por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

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.

Igor Coelho Gouvea

Orientador: Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior

Rio de Janeiro

Setembro, 2023

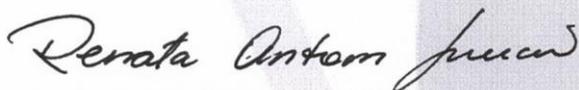
"Investigando superfícies de monocristais de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) e (012) por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X"

IGOR COELHO GOUVEA

Dissertação de Mestrado em Física apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação. Fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:



Fernando Loureiro Stavale Junior – Orientador/CBPF



Renata Antoun Simão – UFRJ



Maria Luiza Rocco Duarte Pereira – UFRJ

Rio de Janeiro, 23 de outubro de 2023.

“Vamo acordar, vamo acordar
Cabeça erguida, olhar sincero
Tá com medo de quê? Nunca foi fácil
Junta os seus pedaços e desce pra arena
Mas lembre-se: Aconteça o que aconteça
Nada como um dia após o outro dia”

Racionais MC's.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo a minha mãe e ao meu pai, por sempre me darem apoio e suporte para que eu pudesse realizar meus sonhos. Sei o quanto foi difícil a luta de vocês até aqui e muito obrigado por tudo. Sem vocês, eu não teria conseguido concluir sequer minha graduação, muito menos essa pós-graduação. Por vocês, eu passaria por todos os dias mais difíceis, todos novamente, com um sorriso no rosto.

Quero agradecer a minha namorada, Gabriela, por todas as palavras de incentivo e de carinho para que eu tivesse força nos dias em que pensei em desistir. Obrigado por ter me mostrado um amor lindo, calmo e tranquilo, em que meu coração pudesse estar seguro para trilhar a vida com você.

Quero agradecer aos meus amigos de longa data: Vinicius, Magno, Clara, Hannah, Johann, Maili, Raissa e Daniel. Por sempre estarem me apoiando e entendendo que este caminho que escolhi, por vezes, me isola. Obrigado por estarem a tanto tempo comigo e significarem tanto.

Quero agradecer aos meus amigos que sempre estão comigo no Discord: Gustavo, Renata, Enzzo, Felipe, Ricardo, por todas as risadas que vocês me proporcionaram. Levo com muito carinho todos nossos momentos juntos.

Quero agradecer aos meus colegas de trabalho do laboratório: Camila, Rubens, Ludiane, Rodolfo, Vinicius e Calazans. Por me acolherem e criarem sempre um ambiente de trabalho onde eu pudesse me sentir em casa. Um agradecimento especial ao Roberto, por ter sido meu melhor amigo desde o primeiro dia de faculdade e me trazer até o grupo; ao Guilherme, pela paciência de sempre me explicar o funcionamento de todos os equipamentos e nunca me deixar na mão quando precisei de ajuda; ao Pablo, por todas as explicações sobre física e suporte para que eu pudesse sempre almejar mais conhecimento.

Quero agradecer também ao meu orientador, Fernando, por sempre se preocupar comigo e meu bem-estar, para que eu pudesse fazer uma pós-graduação com a menor dificuldade possível.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estruturas atômicas dos diferentes óxidos de ferro onde os átomos de oxigênio são vermelhos os átomos de ferro são os azuis. Os átomos de ferro octaédricos têm sua coloração mais fraca enquanto os átomos tetraédricos têm sua coloração mais intensa. Adaptado de [56]. 18
- Figura 2: Estrutura corundum ao longo da direção [001] os átomos de ferro são indicados pela cor vermelha enquanto os átomos de oxigênio são indicados pela cor roxa. Adaptado de [15]. 19
- Figura 3: Ilustração da estrutura cristalina da hematita no plano 001 marcado por cinza. Os átomos de ferro e oxigênio são representados pelas cores vermelho e roxo respectivamente. Adaptado de [22]. 20
- Figura 4: Diagrama de fase para o sistema Fe-O. Adaptado de [17]. 21
- Figura 5: O modelo de reconstrução bifásica da $\alpha - Fe_2O_3$ (001) proposto por Lanier et al. é baseado em uma camada fina de estrutura semelhante ao Fe_3O_4 (111) formada sobre o $\alpha - Fe_2O_3$ (001). Os átomos de oxigênio estão representados em azul, e os íons Fe^{3+} em vermelho. Adaptado de [18]. 22
- Figura 6: Ilustração da estrutura cristalina da hematita no plano 012 (marcado por cinza), na configuração (1 x 1). A região marcada pelo retângulo preto indica a célula unitária da superfície que tem parâmetro de rede 5,038 Å. Os átomos de ferro e oxigênio são representados pelas cores vermelho e roxo respectivamente. Adaptado de [15]. 23
- Figura 7: Ilustração da estrutura cristalina da hematita no plano 012 (marcado por cinza), na configuração (2 x 1). A região marcada pelo retângulo preto indica a célula unitária da superfície que tem um novo parâmetro de rede 10,076 Å. Os átomos de ferro e oxigênio são representados pelas cores vermelho e roxo respectivamente. Adaptado de [15]. 24
- Figura 8: Padrões LEED obtidos das superfícies limpas (1 x 1) (a) e (2 x 1) (b) de Fe_2O_3 no plano 012 com uma energia do feixe de elétrons de 50 eV. Adaptado de [29]. 24
- Figura 9: Imagem de microscopia de força atômica da hematita nos planos 001 (a) e 012 (b), após serem polidas com pastas de diamantes de diferentes granulometrias. 26

<p>Figura 10: Imagem de EBSD fornecida pelo LABNANO do CBPF. Amostras (a) 001 e (b) 012. A cor vermelha na imagem (a) indica a orientação 001. A cor amarelo presente na imagem (b) indica o plano 012.</p>	28
<p>Figura 11: Espectro <i>survey</i> do plano 001 antes dos ciclos de limpeza serem realizados. Os picos de fotoemissão característicos de cada elemento e respectivo orbital tem sua identificação indicada. Transições do tipo Auger também são identificadas.</p>	28
<p>Figura 12: Ilustração das três principais redes cristalinas (a) cúbica simples, (b) cúbica de corpo centrado e (c) cúbica de face centrada.....</p>	30
<p>Figura 13: Dedução da equação de Bragg $2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda$, onde d representa a distância entre dois planos atômicos consecutivos.</p>	31
<p>Figura 14: Livre caminho médio em monocamadas para elétrons incidentes de diversos materiais. Para as energias de 10 eV até 100 eV a maioria dos elementos ficam no mínimo da curva conhecida como “Curva Universal”. Adaptado de [63]</p>	34
<p>Figura 15: Esfera de Ewald (vermelha) juntamente com os pontos da rede recíproca (pretos).....</p>	34
<p>Figura 16: Algumas redes reais com suas redes recíprocas correspondentes. (a) Quadrada; (b) Retangular centrada; (c) Hexagonal; (d) Retangular primitiva. Adaptada de [34].</p>	35
<p>Figura 17: Esquema ilustrando uma organização atômica do tipo CFC e duas representações de pontos na tela do LEED, mostrando assim a dependência do número/proximidade dos pontos com a energia do feixe incidente de elétrons. De forma geral quanto maior a energia do feixe, mais pontos se apresentam na tela do LEED com distancias menores entre si.....</p>	36
<p>Figura 18: Padrão de difração LEED de Fe_2O_3 no plano 001. Adaptado de [36].</p>	37
<p>Figura 19: Exemplo de experimento que mede o efeito fotoelétrico. Placa iluminada por luz emitindo fotoelétrons em um recipiente em vácuo. Adaptada de [37].</p>	39
<p>Figura 20: Potencial de parada em duas diferentes situações: (a) idealizado sem o conhecimento correto do efeito fotoelétrico. (b) gráfico obtido ao se verificar a tensão e a corrente do potencial de parada.</p>	40

Figura 21: Frequência de corte de dois diferentes materiais hipotéticos A e B.	40
Figura 22: Ilustração esquemática dos termos de energia relevantes da equação do efeito fotoelétrico em XPS. Adaptado de [39].	43
Figura 23: Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita). Adaptado de [39].	45
Figura 24: Esquema dos níveis de energia em um processo de fotoemissão excitado por raios-X ejetando um fotoelétron do nível 1s. Adaptado de [70].	46
Figura 25: Espectro de XPS <i>Survey</i> da hematita observando diversos valores de energia de ligação, podendo identificar quais elementos estão presentes na amostra. Adaptado de [60].	48
Figura 26: Espectro de XPS de alta resolução na região do ferro 2p, sendo possível observar o efeito do acoplamento spin orbita que gera os dois picos: <i>Fe 2p_{1/2}</i> e <i>Fe 2p_{3/2}</i> . Adaptado de [43].	49
Figura 27: Compilado de espectros de alta resolução de manganês metálico, e óxidos de manganês (esquerda) e cobalto metálico e óxidos de cobalto (direita). Cada espectro possui sua deconvolução de componentes. Adaptado de [41].	50
Figura 28: Ilustração do processo de (a) desbaste iônico e (b) tratamento térmico, demonstrando um procedimento de limpeza da amostra. Adaptado de [42].	52
Figura 29: Fotografia do equipamento da SPECS no laboratório do CBPF.	53
Figura 30: Fotografia dos equipamentos com maiores detalhes. a) Câmara de Análises XPS. b) Câmara de preparação (load-lock). c) Câmara de preparação de amostras e LEED.	53
Figura 31: Esquema do experimento de difração de elétrons de baixa energia. A amostra se encontra aterrada, no esquema se encontram a tela do LEED o canhão de elétrons e as quatro grades. Adaptado de [63].	54
Figura 32: Padrão de Difração (LEED) da amostra de <i>Fe₂O₃</i> do plano 012. Em (a) a amostra havia passado por somente 1 ciclo completo de limpeza. Em (b) a amostra havia passado por 3 ciclos completos de limpeza.	55
Figura 33: Esquema do experimento de XPS em que a amostra é irradiada por fótons de uma fonte de raios-X, gerando fotoelétrons. O analisador utiliza um	

detector multicanal para distinguir as diferentes faixas de energia com as quais esses fotoelétrons chegam. Adaptado de [34].56

Figura 34: Diferentes espectros de alta resolução do $Ag\ 3d_{5/2}$ obtidos utilizando diferentes valores no energy pass e suas respectivas resoluções e intensidades. (a) espectros com suas reais intensidades relativas. (b) espectros normalizados.....57

Figura 35: Ilustração apresentando uma amostra em duas configurações diferentes: à esquerda, com emissão normal, onde o volume de interação (indicado em azul) alcança átomos mais profundos na amostra; à direita, com emissão inclinada, onde o volume de interação é mais concentrado nas primeiras fileiras de átomos. Adaptado de [48].59

Figura 36: Espectro *Survey* de Fe_2O_3 no plano 001 após tratamento térmico em oxigênio. No canto superior esquerdo, são indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidos através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.61

Figura 37: LEED do plano 001 após aquecimento com oxigênio com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c); assim como o padrão já reportado para este plano. A seta branca indica um máximo de difração e sua respectiva representação na imagem padrão.62

Figura 38: Espectro de fotoemissão de alta resolução na região do Fe 2p da amostra do plano 001 após aquecimento com oxigênio. Destacadas as distancias entre o pico $Fe_{2p_{3/2}}$ e o satélite (8,5 eV), assim como entre os picos $Fe_{2p_{3/2}}$ e $Fe_{2p_{1/2}}$ (13,6 eV).....62

Figura 39: Comparação da região Fe 2p entre a previsão teórica da deconvolução de picos e o espectro de alta resolução de XPS, reportado pelo trabalho de Bagus e colaboradores na referência [57].....65

Figura 40: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p do plano 001 após aquecimento com oxigênio. A parte inferior esquerda indica uma tabela com a intensidade relativa de cada componente, assim como suas respectivas largura e posição.66

Figura 41: Espectros de fotoemissão de alta resolução de Fe_2O_3 no plano 001 após aquecimento com oxigênio das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próximo ao topo da Banda de Valencia (BV).....67

Figura 42: Espectro <i>survey</i> de <i>Fe2O3</i> no plano 001 após aquecimento em vácuo. No canto superior esquerdo estão indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidas através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.	68
Figura 43: LEED do plano 001 após aquecimento em ultra alto vácuo com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c); assim como o padrão já reportado para este plano (d). A seta branca indica um máximo de difração e sua respectiva representação na imagem padrão.....	68
Figura 44: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p da hematita 001 após aquecimento em vácuo. A parte inferior esquerda indica uma tabela com a intensidade relativa de cada componente, assim como suas respectivas largura e posição.	69
Figura 45: Espectros de fotoemissão de alta resolução de <i>Fe2O3</i> no plano 001 após aquecimento em vácuo das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próximo ao topo da Banda de Valencia (BV).	70
Figura 46: Espectro <i>survey</i> de <i>Fe2O3</i> de plano 012 após aquecimento com oxigênio. No canto superior esquerdo estão indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidas através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.	71
Figura 47: LEED do plano 012 após aquecimento com oxigênio, com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c). (d) Padrão LEED do plano 012 já reportado na literatura. A seta branca indica um máximo de difração e sua respectiva representação na imagem padrão.....	71
Figura 48: Comparação entre o espectro de alta resolução do espectro de fotoemissão da região do Fe 2p das amostras de plano 001 e 012. Amostras analisadas após aquecimento com oxigênio.	72
Figura 49: Compilados de espectros de MgO (esquerda) e CaO (direita) ilustrando o efeito de deslocamento de energia das componentes da superfície e do interior do material. Adaptado de [69,70].	74
Figura 50: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p do plano 012 após aquecimento com oxigênio. As intensidades relativas indicam a porcentagem que cada pico possui em relação a componente principal. As posições indicam quanto afastados estão os picos em relação a componente principal.	75

Figura 51: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p do plano 012 após aquecimento com oxigênio inclinada a 50 graus. As intensidades relativas indicam a porcentagem que cada pico tem em relação a componente principal. As posições indicam quanto afastados estão componentes em relação a componente principal.....76

Figura 52: Espectros de fotoemissão de alta resolução de *Fe2O3* no plano 012 após aquecimento com oxigênio das regiões espectrais de Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próxima ao topo da Banda de Valencia.....77

Figura 53: Espectro *survey* de *Fe2O3* de plano 012 após aquecimento em vácuo. No canto superior esquerdo estão indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidas através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.78

Figura 54: LEED de *Fe2O3* com plano 012 após aquecimento em ultra alto vácuo, com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c). O padrão desta rede é quadrado, conforme descrito pelo software LEEDpat (d).78

Figura 55: Espectro de fotoemissão de alta resolução com deconvolução de picos da região Fe 2p de *Fe2O3* de plano 012 após aquecimento em vácuo. As intensidades indicam a porcentagem de cada pico em relação ao pico principal. As posições indicam o quão afastados estão os picos em relação ao pico principal.79

Figura 56: Espectro de alta resolução com deconvolução de picos da região Fe 2p de *Fe2O3* de plano 012 após aquecimento com oxigênio, obtido com a amostra inclinada a 50 graus. As intensidades relativas indicam a porcentagem que cada pico tem em relação a componente principal. As posições indicam quanto afastados estão componentes em relação a componente principal.80

Figura 57: Espectros de fotoemissão de alta resolução da hematita 012 após aquecimento em vácuo das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próxima ao topo da Banda de Valencia.81

Figura 58: Painel comparando os espectros de fotoemissão de alta resolução do pico *Fe 2p_{3/2}* das amostras de *Fe2O3* nos planos 001 (b) e 012 (a) e (c).....82

Figura 59: Ilustração da estrutura atômica da hematita em duas terminações: (a) superfície 001 e (b) superfície 012. Nas duas estruturas, os átomos de ferro são representados pela cor vermelha, e os átomos de oxigênio são representados pela cor roxa.83

Figura 60: Espectros de fotoemissão de alta resolução dos picos de $Fe\ 2p_{3/2}$ das amostras de hematita no plano 012 com aquecimento em oxigênio (a) e (b) assim como em vácuo (c) e (d). Os espectros (a) e (c) foram medidos sem alterar o ângulo entre a fonte de raios-X e as amostras, já para os espectros (b) e (d) este ângulo foi variado em 50 graus.84

Figura 61: Comparação dos espectros de fotoemissão das regiões $Fe\ 3s$, $Fe\ 3p$, $O\ 2s$ e região próxima ao topo da banda de valência das amostras 001 e 012 com tratamento em oxigênio.85

LISTA DE TABELAS

Tabela 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 diante47

Tabela 2: Valores do momento angular total (J), Razão entre as áreas dos doubletos ($J = l + s$), medido através da quantidade de elétrons em cada orbital.47

Tabela 3: Informações sobre os picos da deconvolução do pico Fe 2p. Indicando a energia relativa de cada pico, assim como a intensidade relativa aos picos Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$. Adaptado de [56].64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopia de fotoelétrons de raios-X)

LEED - Low Energy Electron Diffraction (difração de elétrons de baixa energia)

TEM - Transmission Electron Microscope (microscópio eletrônico de transmissão)

PES - Photoelectron Spectroscopy (espectroscopia de fotoelétrons)

UHV - Ultra-high Vacuum (ultra alto vácuo)

NAP-XPS - Near Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopia de fotoelétrons de raios-X próximos a pressão ambiente)

AFM - Atomic Force Microscope (microscópio de força atômica)

FWHM – Full Width at Half Maximum (largura a meia altura)

SUMÁRIO

	RESUMO	17
	ABSTRACT	18
1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	PLANO (001).....	20
2.2	PLANO (012).....	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	MATERIAIS.....	26
3.2	DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA - LEED	29
3.2.1	Cristalografia e Difração.....	29
3.2.2	Teoria cinética de espalhamento na superfície	32
3.2.3	Interpretação dos padrões de difração.....	35
3.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X – XPS.....	38
3.3.1	Efeito Fotoelétrico	38
3.3.2	Teoria da Fotoemissão	42
3.3.3	Espectro de Fotoemissão	45
3.4	INSTRUMENTAÇÃO	50
3.4.1	Sistema de Vácuo.....	51
3.4.2	Difração de Elétrons de Baixa Energia	53
3.4.3	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.....	55
4	RESULTADOS	60
4.1	INVESTIGANDO A NATUREZA DO PICO DE FOTOEMIÇÃO FE 2P DE UM MONOCRISTAL DE <i>Fe2O3</i> (001)	60
4.2	INVESTIGANDO A NATUREZA DO PICO DE FOTOEMIÇÃO FE 2P DE UM MONOCRISTAL DE <i>Fe2O3</i> (012)	70
4.3	DISCUSSÕES.....	81
5	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS	88

RESUMO

Nos últimos anos, tem-se observado um aumento significativo no interesse pelo estudo das superfícies de óxidos de ferro. Isso se deve tanto às inúmeras aplicações desse material quanto à complexidade de suas propriedades, que ainda não estão totalmente compreendidas. Nesse cenário, este trabalho se propõe a investigar a hematita em duas orientações cristalográficas bem definidas, a (001) e a (012). Para alcançar esse objetivo, recorreremos a duas técnicas de análise de superfície: a difração de elétrons de baixa energia (LEED), que possibilita a identificação da organização cristalina da estrutura, e a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), que permite a determinação da energia de ligação dos elétrons em níveis de caroço. Ao compararmos os espectros de fotoemissão de alta resolução do pico Fe 2p das superfícies (001) e (012), notamos uma diferença significativa na natureza do pico Fe $2p_{3/2}$. Desta forma, realizamos a deconvolução das componentes do pico Fe $2p_{3/2}$ para a amostra de plano (001), usando um conjunto com 4 componentes, pois idealmente essa amostra possui apenas átomos de alta coordenação. Todavia, para a amostra de plano (012), foram necessários dois conjuntos de componentes: o primeiro para átomos de alta coordenação e o segundo para átomos de baixa coordenação. O conjunto de componentes referentes aos átomos de baixa coordenação sofrem um deslocamento em seus níveis de energia de ligação da ordem de 1,2 eV. Este deslocamento é associado ao processo conhecido como deslocamento das energias de ligação nos níveis de caroço da superfície. Esses resultados têm o potencial de identificar diretamente, nos espectros de fotoemissão, a natureza dos átomos de baixa coordenação na superfície de óxido de ferro. Com isto, pretende-se realizar uma melhor aproximação entre a previsão teórica e os espectros medidos de alta resolução da região Fe 2p.

Palavras-chave: espectroscopia de fotoelétrons, Fe_2O_3 , monocristais, estrutura eletrônica

ABSTRACT

In recent years, there has been a significant increase in interest in studying iron oxide surfaces. This is due to both the numerous applications of this material and the complexity of its properties, which are not yet fully understood. In this context, this work aims to investigate hematite in two well-defined crystallographic orientations, (001) and (012). To achieve this goal, we utilized two surface analysis techniques: low-energy electron diffraction (LEED), which allows for the identification of the crystalline organization of the structure, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), enabling the determination of electron binding energies at core levels. Upon comparing the high-resolution photoemission spectra of the Fe 2p peak on the (001) and (012) surfaces, a significant difference in the nature of the Fe 2p(3/2) peak was observed. Consequently, we performed the deconvolution of the components of the Fe 2p(3/2) peak for the (001) plane sample using a set of 4 components, as this sample ideally consists of only high-coordination atoms. However, for the (012) plane sample, two sets of components were required: the first for high-coordination atoms and the second for low-coordination atoms. The components related to low-coordination atoms undergo a shift in their binding energy levels of approximately 1.2 eV. This shift is associated with the process known as Surface Core-Level Shift. These results have the potential to directly identify, in the photoemission spectra, the nature of low-coordination atoms on the iron oxide surface. With this, we intend to achieve a better approximation between the theoretical prediction and the measured high-resolution spectra of the Fe 2p region.

Keywords: photoemission, Fe_2O_3 , single crystal

1 INTRODUÇÃO

A hematita é o óxido de ferro mais abundante da crosta terrestre. Encontrada e extraída na forma de itabiritos, que é um composto formado pela hematita e por sílica. A extração de ferro metálico no Brasil é da ordem de 143 milhões de toneladas por ano [1]. Cerca de 99% deste ferro que é extraído no Brasil, tem como destino a fabricação de aço e ferro fundido. A hematita é uma das formas mais estáveis do ferro metálico, justamente por isso é amplamente encontrado na natureza. Foi confirmado inclusive a existência de hematita em Marte, que é em parte responsável pela cor avermelhada do planeta [2]. As aplicações deste material são diversas como por exemplo: catalizadores de desidrogenação [3], dispositivos magnéticos [4], sensores de temperatura e água [5] e filtros ópticos [6]. Como resultado de suas características físicas e químicas, como uma banda de valência apropriada para oxidação da água e excelente estabilidade química [7, 8], ele é um material promissor. Isso faz com que ele seja adequado para uma variedade de aplicações, incluindo fotocatalise, energia solar e armazenamento de energia.

No entanto, compreender profundamente as propriedades da hematita, incluindo sua estrutura eletrônica e características químicas é crucial para aproveitar todo o seu potencial. Nesse contexto, as técnicas de espectroscopia de fotoemissão de raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*- XPS) e difração de elétrons de baixa energia (*Low Energy Electron Diffraction* - LEED) têm se destacado como ferramentas fundamentais na caracterização de superfícies cristalinas. A compreensão da origem das formas obtidas no espectro de fotoemissão de níveis de caroço é valiosa para estudar as propriedades químicas e físicas das superfícies. Em óxidos de metais de transição, mudanças nessas formas possibilitam a descrição precisa dos estados de oxidação e simetria dos sítios catiônicos [9]. Apesar dessa importância, as investigações experimentais sobre as componentes que formam as curvas no espectro de emissão de fotoelétrons não foram até o momento reportadas amplamente, conforme nossa pesquisa na literatura.

Um aspecto intrigante que tem sido alvo de estudo é o fenômeno conhecido como deslocamento dos níveis de caroço de superfície (*Surface Core Level Shifts* - SCLS) em materiais metálicos [10]. Esse deslocamento nas energias de ligação dos

elétrons de átomos na superfície em comparação com os elétrons de átomos no interior do material é de grande interesse. Uma análise desenvolvida por Bagus demonstrou que estes deslocamentos poderiam estar diretamente relacionados à estrutura eletrônica dos átomos do volume e da superfície e que a mudança dependia em grande parte do estado inicial destes elétrons [11]. Por essa razão, o foco deste trabalho reside em identificar a natureza da forma e componentes presentes nos espectros de fotoemissão do nível de caroço Fe 2p.

Estas análises possibilitaram discernir as contribuições eletrônicas dos átomos de ferro com alta coordenação, localizados no interior do material, daqueles com baixa coordenação, encontrados somente na superfície do plano (01 $\bar{1}$ 2) da hematita. Esses resultados enfatizam a importância da caracterização minuciosa na área da ciência de superfícies, sendo essencial para a interpretação precisa das formas das linhas de fotoemissão. Neste contexto, este trabalho, visa preencher uma lacuna no entendimento dos deslocamentos de níveis de caroço, fornecendo uma visão mais aprofundada das complexas interações que ocorrem na superfície deste óxido metálico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Óxidos de ferro podem se cristalizar em diversas formas, como wurtzita (FeO), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) e magnetita (Fe_3O_4). Cada uma dessas estruturas, ilustradas na Figura 1, apresentam variações nos estados de oxidação dos átomos de ferro. A partir de uma perspectiva de configuração eletrônica, o átomo de ferro é representado como $[Ar] 3d^6 4s^2$. No entanto, sua distribuição eletrônica pode variar entre estados de valência 2+ ou 3+. Essa característica é fundamental para compreender as estruturas adotadas por esses óxidos de ferro.

Na estrutura de wurtzita, o átomo de ferro assume um estado de valência 2+, associado a uma configuração octaédrica, na qual está ligado a seis átomos de oxigênio. Por outro lado, na estrutura da magnetita, ocorre uma combinação dos estados de valência 2+ e 3+ dos átomos de ferro. Essa estrutura exhibe tanto arranjos octaédricos quanto tetraédricos. Por fim, na hematita, os átomos de ferro têm um estado de valência 3+ e apresentam disposição octaédrica.

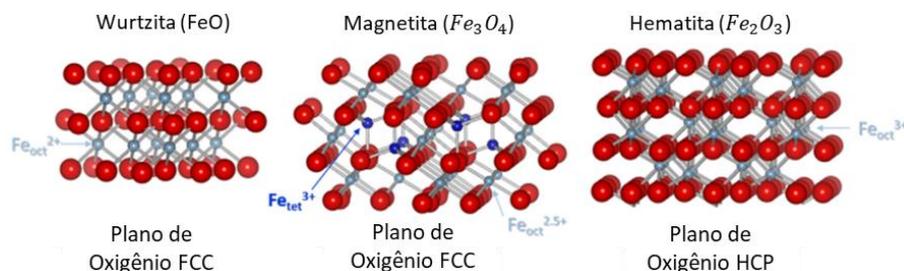


Figura 1: Estruturas atômicas dos diferentes óxidos de ferro onde os átomos de oxigênio são vermelhos os átomos de ferro são os azuis. Os átomos de ferro octaédricos têm sua coloração mais fraca enquanto os átomos tetraédricos têm sua coloração mais intensa. Adaptado de [56].

A estrutura cristalina corundum é a forma na qual óxidos são comumente observados na natureza, como acontece por exemplo no Al_2O_3 (safira) e no $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita). A estrutura da hematita é romboédrica, porém é usualmente representada por uma célula unitária hexagonal possuindo parâmetros de rede $a = 5,04 \text{ \AA}$ e $c = 13,77 \text{ \AA}$ [12]. Relativo ao plano basal (001) a estrutura compreende camadas hexagonais compactas contendo 3 átomos de oxigênio e dois átomos de

ferro por célula unitária [13]. Este arranjo dispõe de sítios octaédricos dos quais 2/3 são ocupados por átomos de ferro. A estrutura corundum da hematita está ilustrada pela Figura 2 através do Software VESTA [15].

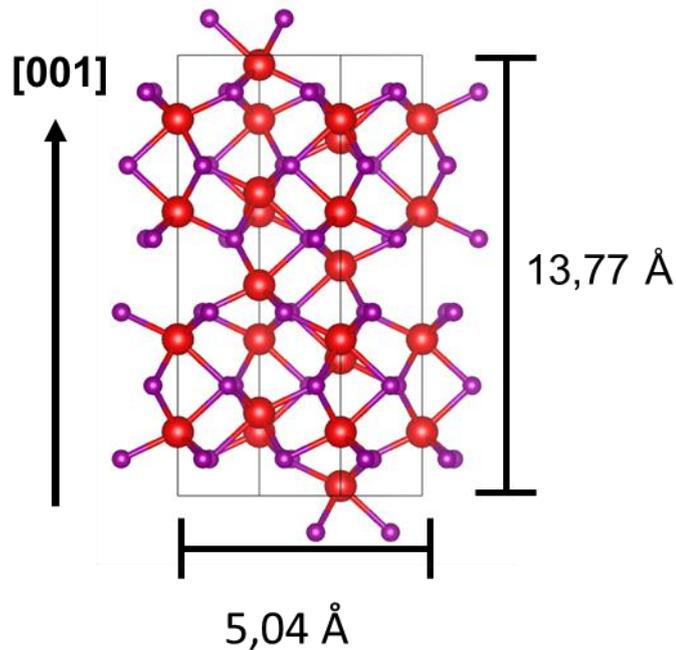


Figura 2: Estrutura corundum ao longo da direção [001] os átomos de ferro são indicados pela cor vermelha enquanto os átomos de oxigênio são indicados pela cor roxa. Adaptado de [15].

Estruturas hexagonais necessitam de um quarto índice para que se possa representar corretamente seus planos cristalinos. Desta forma são utilizados os índices (hkil), onde $h + k = -i$. Como neste trabalho serão estudados os planos cristalográficos indicados por (0001) e (01 $\bar{1}$ 2), a título de facilitar a compreensão, a partir deste ponto do texto em diante os índices serão utilizados reduzidos a três. Desta forma, serão retratados os planos (0001) e (01 $\bar{1}$ 2) por (001) e (012) respectivamente.

2.1 PLANO (001)

Monocristais de hematita expondo o plano (001) são os mais investigadas na literatura de física de superfície. No entanto, mesmo na literatura, ainda existem alguns debates e questionamentos a respeito de sua terminação. Segundo Woodruff [13], esta superfície é a mais desafiadora e controversa de todas as superfícies de óxidos de ferro. A estrutura deste plano cristalográfico está ilustrada na Figura 3, onde átomos de ferro são indicados pela cor vermelha e os átomos de oxigênio pela cor roxa.

O modelo ilustrado pela Figura 3 abaixo, foi proposto por Barbier [19]. Este modelo apresenta camadas alternadas de ferro e oxigênio gerando assim uma superfície polar. Os átomos de ferro estão representados pela cor vermelha e os de oxigênio pela cor roxa.

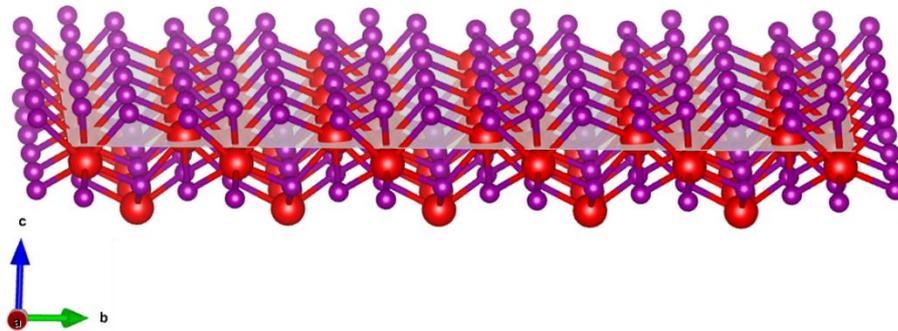


Figura 3: Ilustração da estrutura cristalina da hematita no plano (001) marcado por cinza. Os átomos de ferro e oxigênio são representados pelas cores vermelho e roxo respectivamente. Adaptado de [22].

Um dos maiores problemas enfrentados na preparação e estudo dessa superfície é o efeito do bombardeio iônico em óxidos de metais de transição, que é conhecido por causar mudanças drásticas na estequiometria da superfície [14]. Esse comportamento ocorre devido a maior taxa de desgaste iônico (conhecido como *sputter yield*) de espécies de oxigênio comparadas as de ferro presentes na superfície. Portanto, a superfície após este processo se torna não estequiométrica e metalizada, sendo rica em espécies de Fe livres. Para evitar a redução de superfícies preparadas em ultra alto vácuo pelo desgaste iônico, são empregados geralmente ciclos de tratamentos térmicos em pressões parciais de oxigênio. Kettler

[16] e outros autores utilizarem essa metodologia e relataram a formação de uma estrutura intermediária mista, com redução da hematita ou oxidação da magnetita. A proporção de Fe³⁺ para Fe²⁺ incorporada nessa sub-rede rica em oxigênio varia dependendo da temperatura ambiente e da pressão de oxigênio, resultando em diferentes fases de óxidos de ferro. Esse resultado se torna mais compreensível quando se observa que o potencial químico dos dois óxidos está próximo de uma fronteira, como mostrado na Figura 4, que ilustra o diagrama de fase do sistema Fe-O [17].

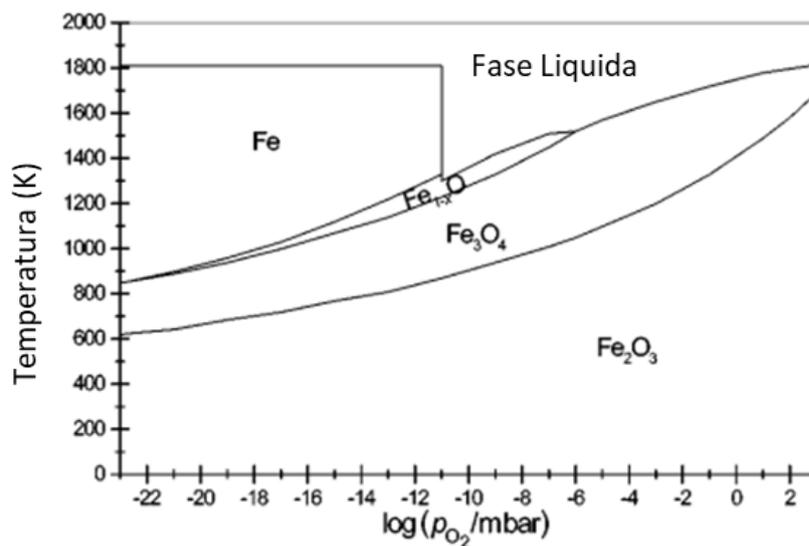


Figura 4: Diagrama de fase para o sistema Fe-O. Adaptado de [17].

Investigando estas superfícies tratadas com tratamento em pressões de oxigênio, Lad e Henrich [18] propuseram um modelo que posteriormente ficou conhecido como terminação bifásica. Para desenvolver esse modelo, eles prepararam um cristal utilizando as técnicas de desbaste iônico e tratamento térmico a quase 1200K em uma pressão de $1 \cdot 10^{-6}$ mbar de oxigênio. Durante a análise, eles observaram um padrão de difração LEED constituído por seis pontos hexagonais ao redor de um ponto central. Inicialmente, os autores sugeriram que esse padrão de difração era formado por espalhamento múltiplo através da interface $Fe_3O_4/\alpha - Fe_2O_3$. No entanto, uma nova interpretação foi proposta por Lanier [19], que descartava a ideia de uma superfície bifásica. Com base em medidas de difração obtidas por um microscópio de transmissão eletrônica (MET), Lanier propôs que o padrão de difração observado era resultado de um padrão de Moiré causado pela interação da superfície de $\alpha - Fe_2O_3$ com uma fina camada, com espessura

inferior a uma célula unitária, derivada de Fe_3O_4 (111) terminada em oxigênio, conforme ilustrado pela Figura 5.

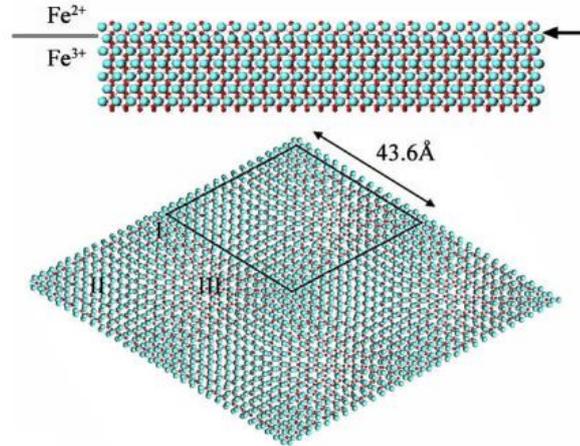


Figura 5: O modelo de reconstrução bifásica da $\alpha - Fe_2O_3$ (001) proposto por Lanier et al. é baseado em uma camada fina de estrutura semelhante ao Fe_3O_4 (111) formada sobre o $\alpha - Fe_2O_3$ (001). Os átomos de oxigênio estão representados em azul, e os íons Fe 3+ em vermelho. Adaptado de [18].

Estudos adicionais realizados por Wolfgang [20] utilizando a técnica de difração de elétrons de baixa energia em filmes mostraram que, durante o processo de tratamento térmico em pressões baixas de oxigênio, são formadas espécies de hidroxila (OH). Isto ocorre como resultado da interação das moléculas de água presentes na câmara de ultra alto vácuo com a superfície do material. Por outro lado, Chambers e Yi [21], empregando difração de fotoelétrons em filmes finos, assistidos por plasma de oxigênio em $\alpha - Al_2O_3$ (001), concluíram que a superfície resultante é terminada por Fe, apesar das condições altamente oxidantes usadas nesses experimentos. Essa descoberta foi considerada pelos autores como evidência de um princípio de auto compensação que prevê a estabilidade das superfícies de hematita.

2.2 PLANO (012)

Outro plano atômico da hematita que será explorado neste trabalho é conhecido como *R-cut*, ou plano (012). Diferente do plano (001), que é caracterizado por planos alternados de Fe e O, o plano (012) não possui características polares, devido à disposição das cargas dos cátions Fe $3+$ coordenados e dos ânions O_2^- [23]. Para essa estrutura, existem duas terminações estáveis que estão sendo bastante investigadas: a terminação do tipo (1 x 1) e sua reconstrução do tipo (2 x 1). No trabalho publicado por Henderson [24], observou-se que as estruturas da superfície do óxido têm uma influência significativa na distribuição da água entre formas moleculares e dissociativas, bem como nas energias de ligação e nas reações químicas dessas espécies.

As estruturas atômicas das terminações (1 x 1) e (2 x 1) podem ser visualizadas nas Figura 6 e Figura 7, respectivamente. É notável que os átomos de ferro na superfície dessas estruturas possuem baixa coordenação, resultado de não estarem localizados em sítios octaédricos, estes que são tipicamente ocupados pelos átomos de ferro no interior do material. A principal distinção entre as superfícies com e sem reconstrução é a distância entre os átomos de ferro de uma célula unitária na superfície. Na terminação (1 x 1), essa distância é de 5,038 Å, enquanto na terminação (2 x 1), ela passa a ser 10,076 Å. A estrutura com reconstrução (2 x 1) surge devido à formação periódica de buracos de oxigênio na superfície, ocorrendo a cada duas fileiras.

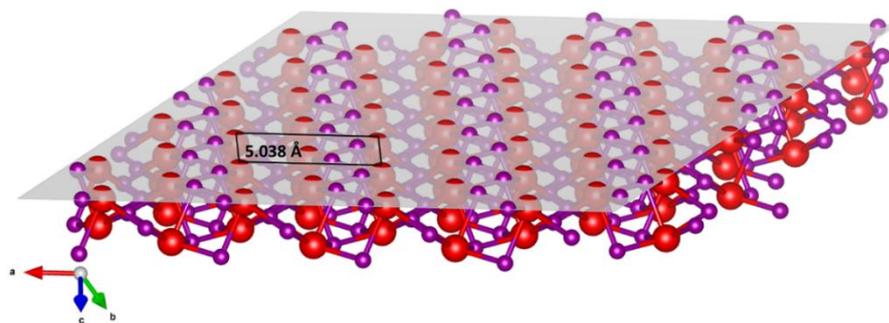


Figura 6: Ilustração da estrutura cristalina da hematita no plano (012) (marcado por cinza), na configuração (1 x 1). A região marcada pelo retângulo preto indica a célula unitária da superfície que tem parâmetro de rede 5,038 Å. Os átomos de ferro e

oxigênio são representados pelas cores vermelho e roxo respectivamente. Adaptado de [15].

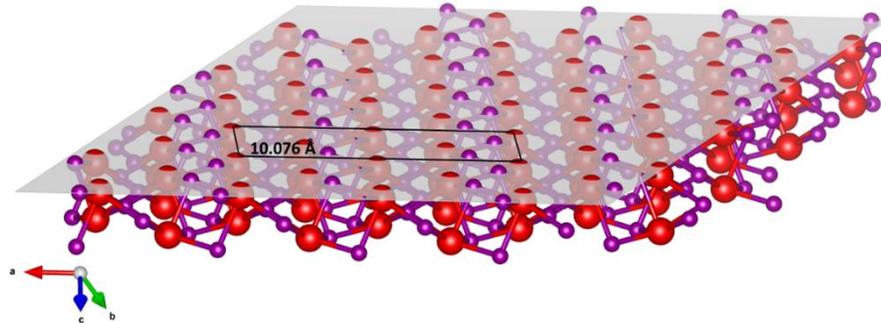


Figura 7: Ilustração da estrutura cristalina da hematita no plano (012) (marcado por cinza), na configuração (2 x 1). A região marcada pelo retângulo preto indica a célula unitária da superfície que tem um novo parâmetro de rede 10,076 Å. Os átomos de ferro e oxigênio são representados pelas cores vermelho e roxo respectivamente. Adaptado de [15].

A transição entre essas duas terminações em um ambiente de ultra alto vácuo é possível e foi amplamente estudada [24-29]. Para acessar a superfície sem reconstrução, é necessário apenas realizar uma limpeza no cristal utilizando aquecimento com pressões de oxigênio na faixa de $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Por outro lado, para alcançar a terminação com reconstrução, é preciso realizar o aquecimento na ausência de oxigênio, ou seja, em vácuo. Esses modelos de estrutura atômica estão de acordo com um trabalho recente de Kraushofer e colaboradores. [29], que apresenta padrões de difração LEED referentes às duas terminações, conforme ilustrado na Figura 8.

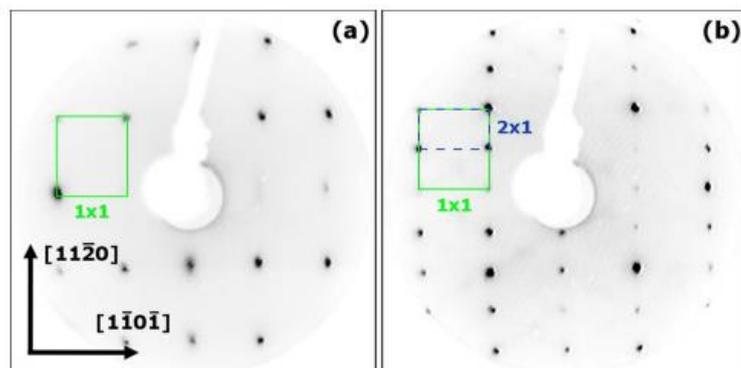


Figura 8: Padrões LEED obtidos das superfícies limpas (1 x 1) (a) e (2 x 1) (b) de Fe_2O_3 no plano (012) com uma energia do feixe de elétrons de 50 eV. Adaptado de [29].

Visando estudar os impactos da reconstrução (2 x 1) a respeito do interior do material, Henderson [28] propôs um modelo em que as mudanças se restringiam somente a camada superficial. Este modelo foi posteriormente validado por estudos de mecânica molecular [30]. Sendo assim, o interior do material permanece inalterado ao realizar as transições das superfícies com e sem reconstrução.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram investigados monocristais de Fe_2O_3 orientados nos planos (001) e (012). O Cristal expondo o plano (001) tem origem na mina de brucutu, Minas Gerais e o cristal (012) foi adquirido da empresa Surfacenet GmbH. Antes das amostras serem preparadas para introdução no sistema de ultra alto vácuo para realização das caracterizações por LEED e XPS, os cristais passaram por processos de polimento. Estes processos consistem na utilização de pastas de diamantes de diferentes faixas granulométricas auxiliados por uma lixadeira metalográfica. A superfície polida foi inicialmente analisada por um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope* - AFM), conforme ilustrado na Figura 9. O polimento foi realizado com bastante cuidado para que não ocorresse uma diferença na inclinação do plano cristalino, o que poderia acarretar uma desorientação nos cristais.

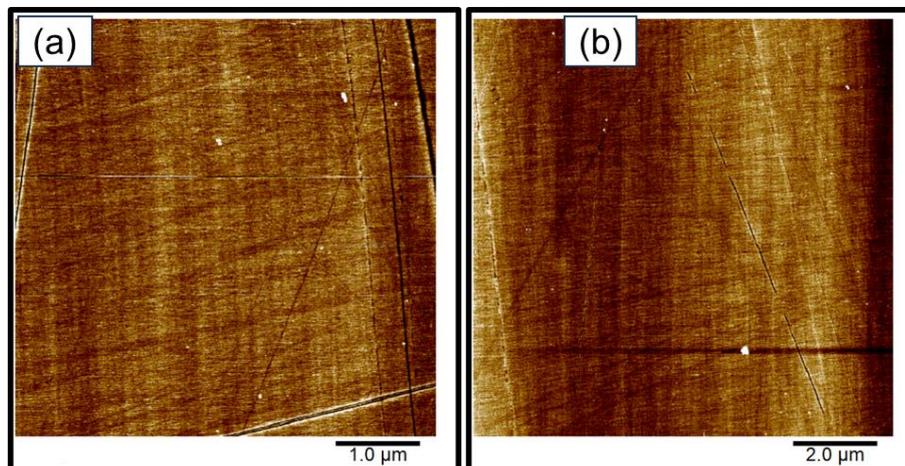


Figura 9: Imagem de microscopia de força atômica da hematita nos planos (001) (a) e (012) (b), após serem polidas com pastas de diamantes de diferentes granulometrias.

É evidente que as superfícies exibem alguns arranhões, porém suas profundidades médias estão na faixa de 4 Å. Contudo, após as amostras serem submetidas a ciclos de aquecimento, os átomos de sua superfície podem se reorganizar, deixando assim a superfície mais uniforme e com menos riscos.

Após o processo de polimento, as amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de retro espalhamento de elétrons (*Electron Backscatter Diffraction* - EBSD) em conjunto com um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Essas duas abordagens nos permitiram examinar a superfície das amostras em busca de defeitos e identificar/confirmar os planos cristalinos exposto pelas amostras. Dessa forma, podemos inclusive verificar se o processo de polimento empregado afetou a orientação cristalina dos cristais.

Na Figura 10 estão ilustradas duas imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, acompanhadas cada uma por um quadrado colorido denominado "Map Data". Dentro destas áreas foram realizados um experimento de espalhamento de elétrons retro espalhados (EBSD) que tem a capacidade de identificar qual plano cristalino está exposto na superfície do material. Cada pixel do "Map Data" representa um espalhamento distinto, e portanto, representa qual plano cristalino está exposto naquele local. Caso não seja identificado nenhum plano cristalino, o pixel não é colorido artificialmente, caso algum plano seja identificado, este pixel é colorido artificialmente com uma cor que representa aquele plano. As cores das quais os pixels podem ser coloridos, estão presentes no gráfico da imagem (c). Desta forma, quanto mais vermelho, azul e verde o plano está próximo dos planos bases (001), (111) e (101) respectivamente. É importante destacar que a disposição uniforme das cores revela que as superfícies estão expondo um único plano cristalino, evidenciando que o processo de polimento não gerou imperfeições que expusessem outros planos.

Por meio do software, foi possível identificar que a imagem (a) corresponde ao plano cristalino (001), enquanto a imagem (b) corresponde ao plano (012). Isso demonstra que as amostras não sofreram alteração em seus planos cristalinos mesmo após o polimento.

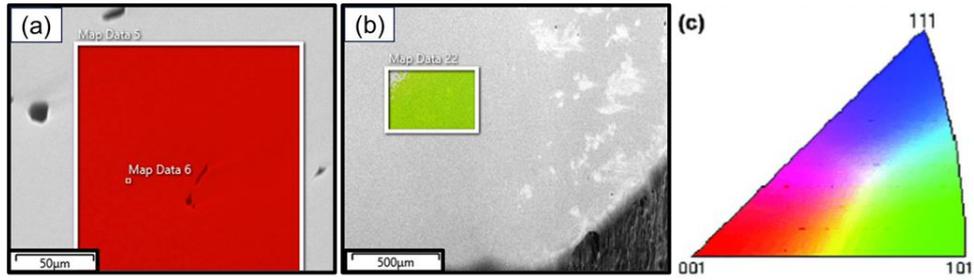


Figura 10: Imagem de EBSD fornecida pelo LABNANO do CBPF. Amostras (a) (001) e (b) (012). A cor vermelha na imagem (a) indica a orientação (001). A cor amarelo presente na imagem (b) indica o plano (012).

Após estes testes, as amostras estão aptas a serem inseridas na câmara de ultra alto vácuo e caracterizadas a busca de impurezas. As caracterizações por XPS permitiram identificar a presença de impurezas tipicamente encontradas nos primeiros ciclos de limpeza como sódio (Na), cálcio (Ca) e carbono (C), conforme indicado na Figura 11. Em virtude disso, foram intensificados os ciclos de limpeza, utilizando técnicas de desbaste iônico e tratamento térmico, conhecidos como *sputtering* e *annealing*, na tentativa de reduzir ou eliminar essas impurezas.

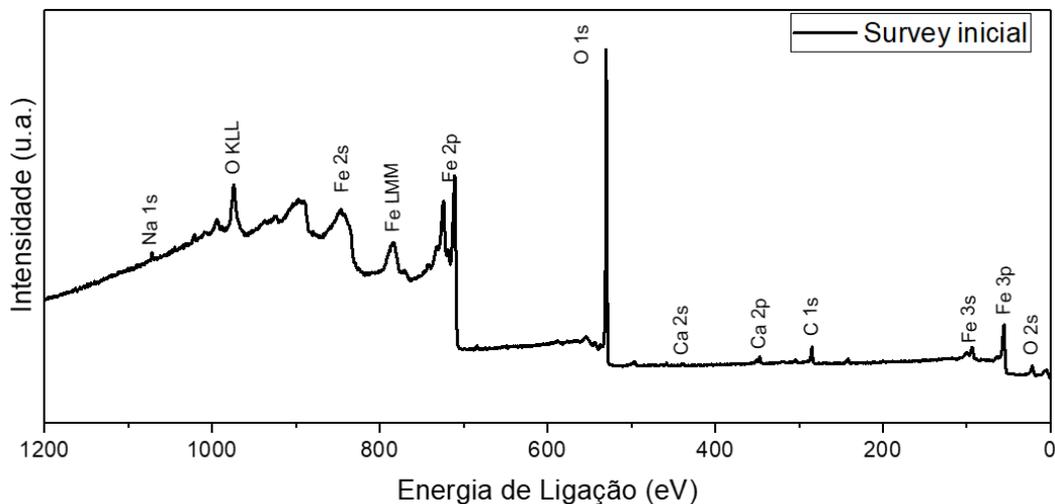


Figura 11: Espectro *survey* do plano (001) antes dos ciclos de limpeza serem realizados. Os picos de fotoemissão característicos de cada elemento e respectivo orbital tem sua identificação indicada. Transições do tipo Auger também são identificadas.

Os resultados apresentados nas seções 4.1 e 4.2 referem-se às amostras limpas onde as impurezas foram removidas. Os materiais foram limpos usando técnicas de desbaste iônico e tratamento térmico até que fosse alcançado um

padrão LEED adequado e um espectro survey que não revelasse impurezas. Os parâmetros utilizados para os ciclos de limpeza foram: desbaste iônico de 10 a 15 minutos utilizando uma pressão parcial de 1×10^{-6} mbar de argônio com energia de 1000 a 800 eV. Já para o tratamento térmico os tempos eram de 40 a 50 minutos com pressões parciais de 1×10^{-6} mbar de oxigênio a uma temperatura de 700 C.

3.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA - LEED

Uma técnica amplamente utilizada para investigar a estrutura cristalina de diversos materiais é a Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED). Essa técnica consiste em um feixe de elétrons que são dinamicamente espalhados, com energias entre 20 e 500 eV, incidindo perpendicularmente na superfície da amostra. Isso resulta em um padrão de máximos de difração (conhecidos como *spots*) que mapeiam a rede recíproca da superfície da amostra. Para facilitar a interpretação desses padrões de difração, será realizada uma revisão sobre conceitos de cristalografia e difração.

3.2.1 Cristalografia e Difração

i) Cristalografia: Um sólido cristalino ideal é composto por um arranjo periódico de átomos. Em um espaço de três dimensões, são necessários três vetores perpendiculares entre si para que possa formar uma base, que pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\vec{r} = \alpha \vec{a} + \beta \vec{b} + \gamma \vec{c} \quad (1)$$

Onde α , β e γ são números arbitrários inteiros. O conjunto de pontos satisfeitos pela equação (1) são os pontos constituintes da rede. Define-se então uma rede sendo um agrupamento periódico regular de pontos no espaço que são invariantes a operações de translação [31].

As redes cúbicas podem ser classificadas em três tipos: simples (*Simple Cubic* - SC), a de corpo centrado (*Body Centred Cubic* - BCC) e a de face centrada (*Face Centred Cubic* - FCC) [32], conforme ilustra a figura a seguir:

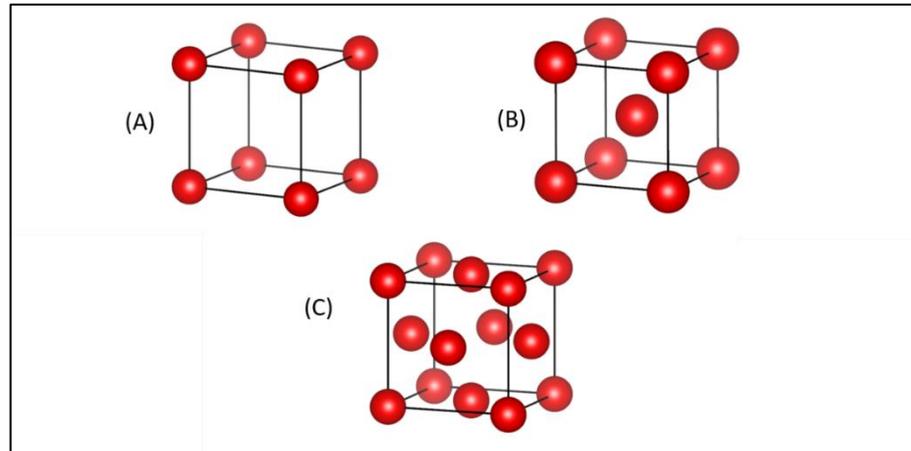


Figura 12: Ilustração das três principais redes cristalinas (a) cúbica simples, (b) cúbica de corpo centrado e (c) cúbica de face centrada.

A estrutura cristalina é formada pela combinação da rede real e da rede recíproca. A rede real, representada pela equação (1), descreve a posição dos átomos na estrutura. Por outro lado, a rede recíproca é definida pela periodicidade da rede real e é estabelecida no espaço dos momentos. Os vetores da rede recíproca são descritos pelas seguintes equações:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2)$$

Se os vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} representam a rede cristalina, então seus correspondentes \vec{A} , \vec{B} e \vec{C} são vetores da rede recíproca. Isso significa que qualquer conjunto arbitrário de vetores que descreva uma dada rede cristalina resultará no mesmo conjunto de pontos na rede recíproca. Portanto, qualquer vetor \vec{G} definido pela equação (3) abaixo é chamado de vetor da rede recíproca.

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (h, k, l = \text{inteiros}) \quad (3)$$

ii) A difração é um fenômeno que ocorre quando uma onda encontra um obstáculo ou uma abertura, resultando no espalhamento da luz ou de outras ondas

em várias direções. No contexto das ondas eletromagnéticas, isso está diretamente ligado à estrutura do cristal. Quando o comprimento de onda é comparável ou menor que a constante de rede do cristal, padrões de difração são formados revelando assim sua estrutura.

W. L. Bragg, ganhador do prêmio Nobel de 1915, apresentou uma simples explicação para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Em primeiro lugar, pode-se imaginar que as ondas eletromagnéticas incidentes são refletidas de forma especular pelos planos atômicos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete apenas uma pequena fração dessas ondas. Portanto, os feixes difratados são formados somente quando as reflexões provenientes desses planos produzem um espalhamento construtivo, ou seja, quando o caminho percorrido pelo feixe espalhado corresponde a um número inteiro da distância entre dois planos do cristal, como indicado na Figura 13.

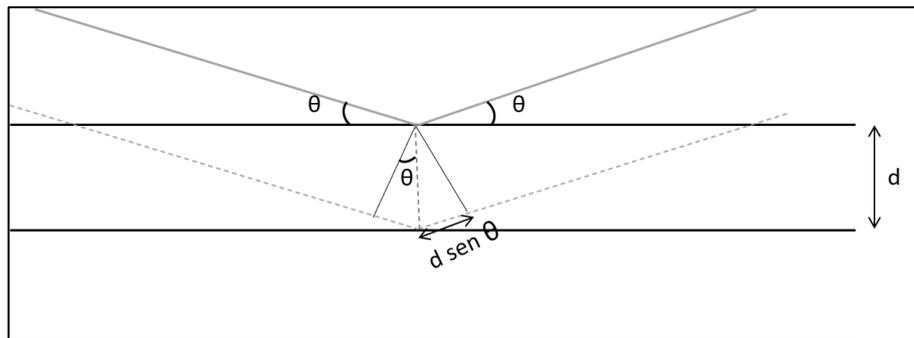


Figura 13: Dedução da equação de Bragg $2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda$, onde d representa a distância entre dois planos atômicos consecutivos.

Considerando a distância dos planos sendo d , a diferença de caminho para raios espalhados por planos adjacentes é dada por $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência medido a partir do plano. Os máximos de difração das ondas eletromagnéticas proveniente de planos sucessivos, ilustrados na Figura 13, ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ , de modo que a lei de Bragg é satisfeita.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

3.2.2 Teoria cinética de espalhamento na superfície

Podemos descrever a dispersão dos elétrons após interação com as partículas do sólido através do potencial a seguir [33]:

$$V(r, t) = \sum_n v[r - \rho_n(t)] \quad (5)$$

Onde n descreve os átomos de uma rede primitiva, v é o potencial de interação com apenas um único átomo próximo à superfície na posição instantânea $\rho_n(t)$. Esta posição instantânea leva em conta a posição de equilíbrio independente do tempo (paralelo à superfície), assim como r_n e o deslocamento $S_n(t)$. Desta forma obtemos

$$\rho_n(t) = r_n + S_n(t) \quad (6)$$

Um elétron com energia E que incide com um vetor de onda \vec{K} é espalhado com um estado \vec{K}' . De acordo com a teoria da perturbação independente do tempo da mecânica quântica, a probabilidade de espalhamento de \vec{K} para \vec{K}' por unidade de tempo é descrita pela equação (7) [33].

$$W_{kk'} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} |C_{kk'}(\tau)|^2 \quad (7)$$

Onde a amplitude de transição é dada por [33]:

$$C_{kk'}(\tau) = \frac{-i}{\hbar} \int dr \int_0^\tau dt \psi_s^*(r, t) V(r) \psi_i(r, t) \quad (8)$$

Assumindo as funções de onda como sendo ondas planas; assim obtemos:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k \cdot r - Et/\hbar)} \quad (9)$$

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k \cdot r - Et/\hbar)} \quad (10)$$

Reescrevendo a amplitude de transição com auxílio das equações (9) e (10) tem-se [33]

$$C_{kk'}(\tau) = \frac{-i}{\hbar} \frac{1}{V} \sum_n \int_0^\tau e^{i(k-k') \cdot (\vec{r}_n + S_n(t))} e^{i(E-E')t/\hbar} f(n) \quad (11)$$

O último termo representa o fator de estrutura da superfície. Assumindo também que temos distâncias pequenas em $S_n(t)$, podemos fazer a seguinte expansão:

$$e^{i(k-k') \cdot (\vec{r}_n + S_n(t))} = 1 - i(k - k') \cdot S_n(t) \quad (12)$$

Por fim, temos o termo de amplitude sendo descrito por [33]:

$$C_{kk'}(\tau) = \frac{-i}{\hbar} \frac{1}{V} f(n) \sum_n e^{i(E-E')t/\hbar} \int_0^\tau e^{i(k-k') \cdot (\vec{r}_n)} 1 - i(k - k') \cdot S_n(t) dt \quad (13)$$

O primeiro termo da equação (13) é associado ao processo elástico, sendo assim ele não contém amplitudes de vibração, que são assumidos pelo deslocamento dependente do tempo $S_n(t)$ presentes no segundo termo, este que se refere ao processo inelástico. As soluções não nulas para o espalhamento elástico de elétrons ficam sendo descrita pela equação abaixo [33]:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad (14)$$

Onde o vetor \vec{G} é o vetor da rede recíproca.

Dessa forma, podemos observar a curva que indica o livre caminho médio, ou seja, a distância que um elétron pode percorrer sem interagir com outra partícula, para cada valor de energia, conforme ilustrado na Figura 14. Essa curva é conhecida como curva universal de livre caminho médio, e nela podemos notar que elétrons

com energia na faixa de 20 a 500 eV possuem o menor livre caminho médio, situado entre 5 e 10 Å (angstroms) [33].

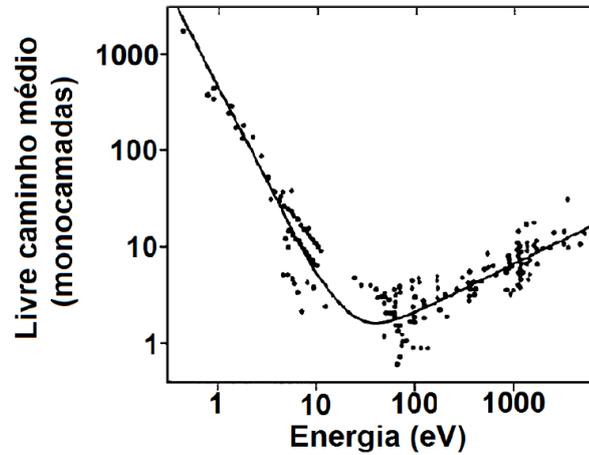


Figura 14: Livre caminho médio em monocamadas para elétrons incidentes de diversos materiais. Para as energias de 10 eV até 100 eV a maioria dos elementos ficam no mínimo da curva conhecida como “Curva Universal”. Adaptado de [63]

Os espalhamentos elásticos resultam em máximos de difração quando a condição de Von Laue (equação 14) é satisfeita. Existe um método de representação denominado esfera de Ewald, que é uma construção gráfica do espalhamento elástico. Para sua construção é necessário imaginar uma esfera com raio de tamanho $|K|$, tendo assim o mesmo valor do vetor de onda incidente, desta maneira os pontos que estiverem sobre a superfície da esfera serão máximos de difração (uma vez que $\vec{k} = \vec{k}'$).

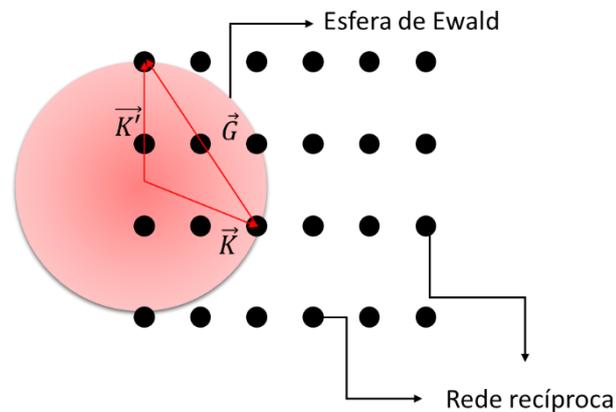


Figura 15: Esfera de Ewald (vermelha) juntamente com os pontos da rede recíproca (pretos).

É importante salientar que o comprimento de onda \vec{K} está sendo considerado monocromático neste momento. Caso o feixe seja policromático o resultado é a superposição de todas os espalhamentos referentes aos comprimentos de onda individuais.

3.2.3 Interpretação dos padrões de difração

Para que se possa interpretar os padrões de difrações formados pelo LEED, devemos ter em mente os vetores de base da rede real e da rede recíproca, e a relação entre eles. A rede real de uma amostra tem a mesma direção da rede recíproca rotacionada em 90 graus. Além disso, pontos próximos da rede real são “afastados” olhando a rede recíproca, assim como pontos que estão mais afastados na rede real são “aproximados” pela rede recíproca. Essas características são ilustradas na Figura 16 [34]:

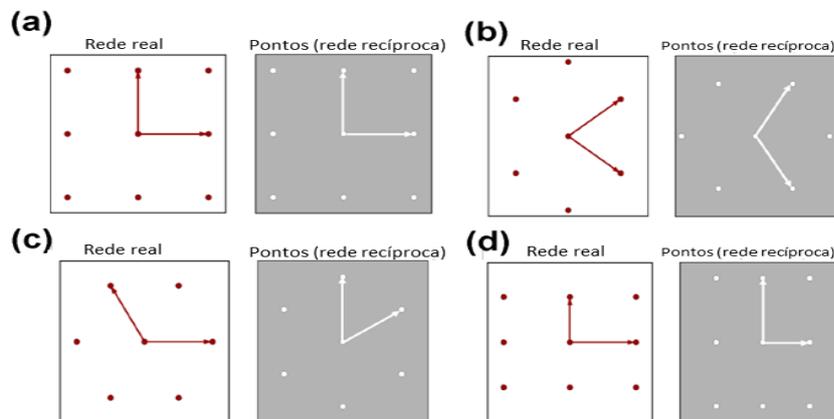


Figura 16: Algumas redes reais com suas redes recíprocas correspondentes. (a) Quadrada; (b) Retangular centrada; (c) Hexagonal; (d) Retangular primitiva. Adaptada de [34].

O módulo do vetor de onda pode ser expresso pela equação

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (15)$$

Por conseguinte, o feixe de elétrons pode ser representado como um vetor de onda descrito por $K = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{eltron}}} = \frac{P}{\hbar}$. Analisando esta equação vemos que feixes de

elétrons com energias mais baixas, tem seu momento linear pequeno e por consequência um maior comprimento de onda, que gera uma onda com vetor associado pequeno. Mediante o exposto, elétrons com pequenas energias tem pequenas esferas de Ewald e por isso menos spots aparecerem na tela. Isso pode ser visualizado na figura abaixo.

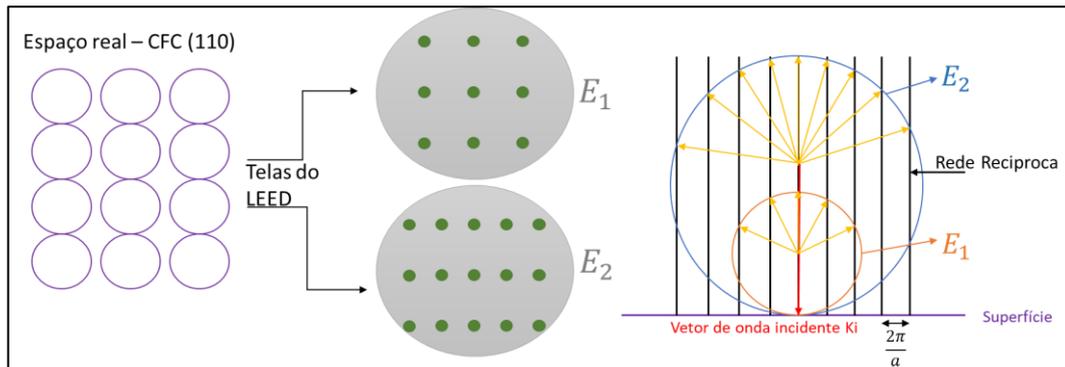


Figura 17: Esquema ilustrando uma organização atômica do tipo CFC e duas representações de pontos na tela do LEED, mostrando assim a dependência do número/proximidade dos pontos com a energia do feixe incidente de elétrons. De forma geral quanto maior a energia do feixe, mais pontos se apresentam na tela do LEED com distâncias menores entre si.

Um bom padrão de LEED possui os máximos de difração bem definidos e 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.

Na Figura 18, é apresentado um padrão LEED tipicamente encontrado em amostras limpas de Fe_2O_3 expondo o plano (001). Foi dada uma maior atenção ao trabalho do Kurtz e colaboradores [36] devido ao contraste muito notável entre os máximos de difração em comparação com o fundo. Essa característica é observada em amostras que são muito bem ordenadas.

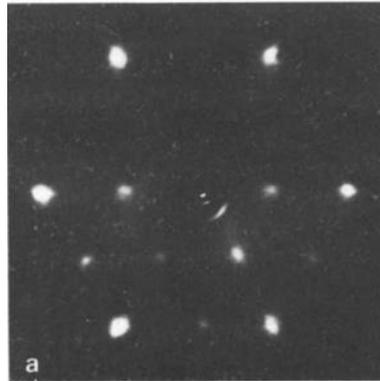


Figura 18: Padrão de difração LEED de Fe_2O_3 no plano (001). Adaptado de [36].

Utilizando técnicas de caracterização como LEED é possível identificar alguns dos comportamentos tipicamente encontrado de reestruturação ou reconstrução de superfície. Reconstruções de superfície são geralmente observadas durante o processo de crescimento e/ou limpeza de superfícies em condições de alto vácuo, formando superestruturas periódicas. Para lidar com esse tipo de situação, é importante utilizarmos a notação de Wood, que nos permite identificar a rede da superestrutura, bem como a rede subjacente. A notação de Wood é realizada preenchendo as componentes da seguinte equação:

$$S(hlk) - i \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R_\alpha - nA \quad (16)$$

Em que $S(hlk)$ é a estequiometria da rede abaixo da superestrutura, seguido pela orientação cristalográfica dela. A estequiometria química da própria superestrutura é representada por A e multiplicada pelo número de espécies adsorvidas na célula unitária, n . Além disso, podemos ter a célula unitária primitiva, indicada por $i = p$, ou então centrada, indicada por $i = c$. Os vetores da superestrutura e da rede inferior são representados por "b" e "a", respectivamente, e são colocados em parênteses. O termo R_α indica a rotação das redes, onde α é o ângulo [32].

3.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X – XPS

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) tornou-se uma das técnicas de análise de superfície mais amplamente utilizadas e a instrumentação XPS tornou-se mais acessível a diversos laboratórios, tornando a técnica disponível para muitos pesquisadores. Nessa técnica, átomos e moléculas são excitados por raios-X de baixa a moderada energia, promovendo a ejeção de elétrons de orbitais oriundos de níveis de caroço situados na região próximo a superfície da amostra. A energia cinética desses fotoelétrons é então medida, permitindo a determinação dos elementos químicos presentes e suas proporções na superfície. O XPS é particularmente útil para identificar os elementos de uma camada superficial fina e detectar alterações na composição da superfície decorrentes de reações químicas ou tratamentos. É uma técnica não destrutiva e pode ser aplicada a uma ampla gama de materiais, desde metais e semicondutores até polímeros e compostos orgânicos. Uma base teórica partindo do efeito fotoelétrico é desenvolvida a seguir.

3.3.1 Efeito Fotoelétrico

Quando uma superfície metálica é exposta a uma onda eletromagnética, com uma frequência adequada (acima da “frequência limite”) a radiação incidente é absorvida fazendo assim a superfície emitir elétrons. Esse fenômeno é conhecido como efeito fotoelétrico. Os elétrons que são emitidos pela superfície são desta maneira, fotoelétrons. Caso a superfície esteja conectada a uma bateria, com o polo positivo no ânodo, existe um dado potencial no qual a corrente elétrica para de fluir. Essa diferença de potencial é chamada então de tensão de corte [37].

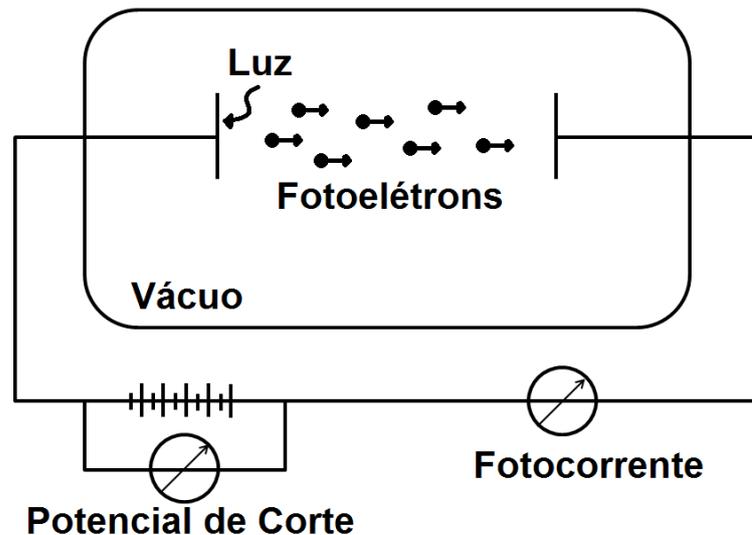


Figura 19: Exemplo de experimento que mede o efeito fotoelétrico. Placa iluminada por luz emitindo fotoelétrons em um recipiente em vácuo. Adaptada de [37].

Antes da contribuição de Albert Einstein, existiam três principais problemas que não haviam como ser resolvidos utilizando apenas física clássica. Será apresentado quais eram estes problemas e como os postulados de Einstein os solucionam, gerando inclusive um prêmio Nobel a ele em 1921.

1) Ausência do atraso de tempo

No experimento de Philipp Lenard, ao ser ligado um feixe luminoso que incide sobre uma placa metálica, surge instantaneamente uma corrente no amperímetro. No pensamento clássico, o campo elétrico da luz movimenta o elétron até que a energia dele seja suficiente para que o mesmo escape do metal, ou seja, com uma intensidade baixa, o valor do campo elétrico é pequeno e, portanto, a transferência de energia para o elétron acontece em um ritmo menor. Dessa maneira, deveria demorar mais para que o elétron ganhasse essa energia suficiente.

2) Potencial de Parada

De acordo com a teoria clássica, a energia cinética (k) seria igual a energia potencial elétrica. Através do teorema do trabalho-energia temos:

$$\Delta K = q\Delta V \quad (17)$$

Desta forma, deveria ser possível aplicar um potencial de parada (ΔV_s), onde não houvesse energia cinética nos elétrons ao chegar na placa.

$$K_f = e\Delta V_s \quad (18)$$

Assim esperava-se encontrar uma curva de Fotocorrente por diferença de potencial descrito como a curva (a) da Figura 20. Entretanto o que se encontra ao realizar empiricamente este experimento é a curva (b).

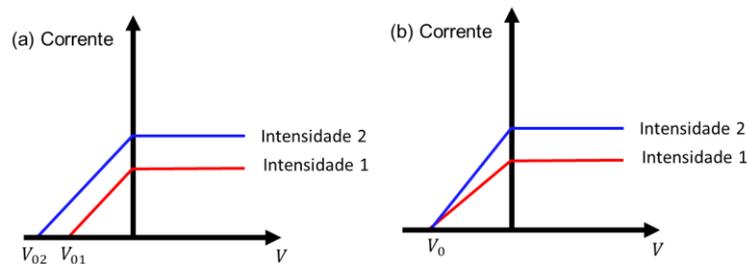


Figura 20: Potencial de parada em duas diferentes situações: (a) idealizado sem o conhecimento correto do efeito fotoelétrico. (b) gráfico obtido ao se verificar a tensão e a corrente do potencial de parada.

3) Frequência de corte

Para qualquer superfície metálica, existe uma frequência mínima de radiação para abaixo da qual, a fotocorrente não ocorre. Este valor se chama frequência de corte. Para cada material diferente, existe uma frequência de corte diferente associado a ele. Este fenômeno está totalmente fora do escopo da física clássica.

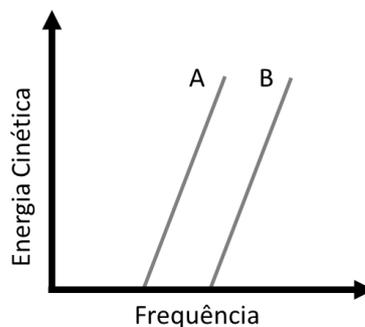


Figura 21: Frequência de corte de dois diferentes materiais hipotéticos A e B.

De forma resumida, a proposta feita por Albert Einstein [38] possuía três principais postulados:

i) Energia Quantizada

Não só as trocas de energia entre radiação e matéria sejam quantizadas, mas que a própria luz seja ela mesma quantizada. Em outras palavras, quando a luz atravessa um espaço, ela não se comporta apenas como uma energia contínua espalhada, mas sim como um conjunto de aglomerados discretos de energia, chamados fótons. Cada fóton possui uma energia descrita pela equação $E = hf$, em que h representa a constante de Planck e f é a frequência da luz.

ii) Relação “Tudo ou nada”

A interação entre o fóton e o elétron se baseia no estilo tudo ou nada. Conseqüentemente ou o fóton transfere toda a sua energia para o elétron, fazendo assim o fóton deixar de existir. Ou então o fóton não interage e não transfere sua energia ao elétron.

iii) Interação mediada em pares

No efeito fotoelétrico a interação entre os fótons e os elétrons é realizada em pares. Como resultado disto, ou o fóton entrega toda a sua energia a um único elétron, ou não a transfere a ninguém.

Em síntese, os fotoelétrons têm uma energia máxima, que vem da soma da energia de ligação E_b com a energia cinética com o qual é ejetado E_c . Essas energias têm uma relação direta com a frequência da luz (w) através da tensão de corte $U(w)$ [37].

$$E_b + E_c = eU(w) \quad (19)$$

Onde ‘e’ é a carga fundamental do elétron. A tensão de corte pode ser descrita pela equação 20 [39]

$$U(w) = \left(\frac{h}{e}\right)w - \frac{\phi}{e} \quad (20)$$

Em que ϕ é chamada de função trabalho. Substituindo a equação 20 na equação 19, temos a famosa equação do efeito fotoelétrico:

$$E_b = \hbar\omega - \phi - E_c \quad (21)$$

A energia do fóton que gerou o fotoelétron é dada por $\hbar\omega$. A função trabalho é a energia necessária para retirar um elétron que está no nível de Fermi e levá-lo até o nível de vácuo, como será apresentado com maiores detalhes na seção a seguir.

3.3.2 Teoria da Fotoemissão

A Figura 22 ilustra como ocorre o efeito fotoelétrico em um experimento de XPS. A fonte do equipamento é um canhão de raios-X, podendo ter diferentes valores de energia dependendo do ânodo escolhido. O ânodo utilizado neste trabalho é de Alumínio, gerando assim uma energia de feixe AlK_α de 1486,6 eV. Os fotoelétrons após saírem do sólido “caminham” na câmara de ultra alto vácuo até chegarem ao analisador. O espectrômetro é um equipamento que analisa as diferentes energias com que os fotoelétrons chegam para que assim se possa conhecer a energia de ligação que eles possuíam. Um ponto de extrema importância é o aterramento em conjunto da amostra com o espectrômetro, pois apenas desta maneira é possível igualar os níveis de Fermi [39]. Com estas considerações, temos a equação do efeito fotoelétrico na sua forma mais simplificada:

$$E_b = \hbar\omega - E_c \quad (22)$$

Desta forma pode ser conhecida a energia de ligação dos elétrons, sabendo a energia emitida pela fonte de raios-X, assim como a energia detectada pelo espectrômetro.

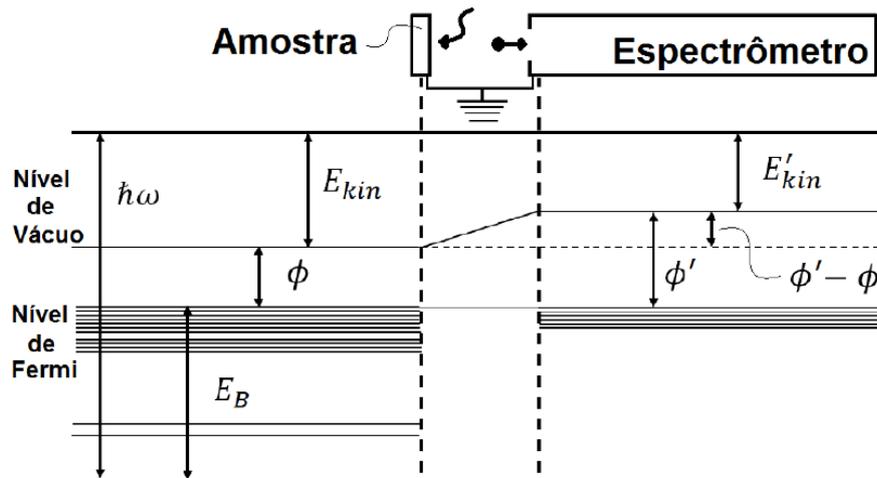


Figura 22: Ilustração esquemática dos termos de energia relevantes da equação do efeito fotoelétrico em XPS. Adaptado de [39].

O processo de fotoemissão pode ser dividido em três etapas. No primeiro momento, fótons, gerados a partir de uma fonte de raios-X, são emitidos e atingem a superfície da amostra com uma energia característica. Em seguida os fótons interagem com os elétrons, ligados por uma energia (Energia de ligação) E_B , onde cada fóton com energia suficiente gera um par elétron-buraco. Na última etapa o elétron é ejetado para o nível de vácuo com uma energia cinética característica E_k após ultrapassar o limiar da função trabalho.

Com estas explicações em mente pode-se entender como é calculado a fotocorrente através das explicações dos três passos [40]. Primeiramente, vamos idealizar um elétron indo do seu estado inicial ψ_i para um estado final ψ_f . Este processo é aproximado para um processo que seja instantâneo, iremos desconsiderar também mudanças nos orbitais e nas distribuições eletrônicas.

Sabendo que a probabilidade de transição por unidade de tempo $W_{i,f}$, é dada pela regra de ouro de Fermi [41] concebida por uma pequena perturbação Δ :

$$W_{i,f} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_{E_f} | \Delta | \psi_{E_i} \rangle (E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (22)$$

De uma forma mais geral, a perturbação pode ser escrita em termos escalar e do vetor potencial, ϕ e \vec{A} , respectivamente [41]:

$$\Delta = \frac{e}{2mc}(\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) - e\phi + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A} \cdot \vec{A} \quad (23)$$

Onde $\vec{p} = i\hbar\nabla$ é o operador de momento. Fazendo uma simplificação para negligenciar o processo de dois fótons, e assumindo que este processo é invariante a translações, tem-se:

$$\Delta = \frac{e}{mc}(\vec{A} \cdot \vec{p}) \quad (24)$$

Fazendo-se valer da equivalência:

$$\langle \psi_{E_f} | \vec{A} \cdot \vec{p} | \psi_{E_i} \rangle = \langle \psi_{E_f} | \vec{A} \cdot \vec{r} | \psi_{E_i} \rangle \quad (25)$$

Definindo também a matriz de transição como sendo:

$$M_{ij} = \langle \psi_f | r | \psi_i \rangle A(k, E) \quad (26)$$

A soma de todas as probabilidades resulta na função espectral, que é o segundo termo da equação (23), representado pela equação a seguir.

$$A(k, E) = \sum_s |C_s|^2 \quad (27)$$

Iremos considerar um sistema de elétrons não interagentes, podendo simplificar para a energia de ligação de Koopman.

$$A^0(k, E) = \frac{\delta_D(E - E^0(k))}{\pi} \quad (28)$$

Em que a delta de Dirac δ_D , exige que a energia detectada E seja igual a energia de um elétron livre ($E^0(k) = \hbar^2 k^2 / (2m)$). Outra maneira de interpretar a energia de ligação de Koopman, é dizendo que a energia de ligação é igual a energia negativa do estado do qual o elétron foi ejetado, tendo-se assim [41]:

$$E_b = -\varepsilon \quad (29)$$

Desta maneira podemos concluir que a fotocorrente I_{pes} medida em espectroscopias de fotoelétrons (*Photoelectron spectroscopy* – PES) é descrita pela equação (29).

$$I_{pes} \propto \sum_{i,f,k} |\langle \psi_{E_f} | r | \psi_{E_i} \rangle|^2 A \delta(E_f + E_e - E_0(N) - \hbar\omega) \quad (30)$$

3.3.3 Espectro de Fotoemissão

A espectroscopia de fotoemissão de raios-X é uma técnica analítica utilizada para investigar a composição química e a estrutura eletrônica de superfícies dos mais diversos materiais. Essa técnica baseia-se na medida da energia cinética dos elétrons emitidos a partir da superfície, como visto anteriormente na equação 20. A Figura 23 ilustra a relação entre os níveis de energia de uma amostra com o espectro de energia de ligação produzida por fótons de energia $\hbar\omega$ obtidos no espectrômetro do XPS. Dessa forma, o espectro de XPS apresenta picos referentes a fotoelétrons que provêm de orbitais específicos dos átomos.

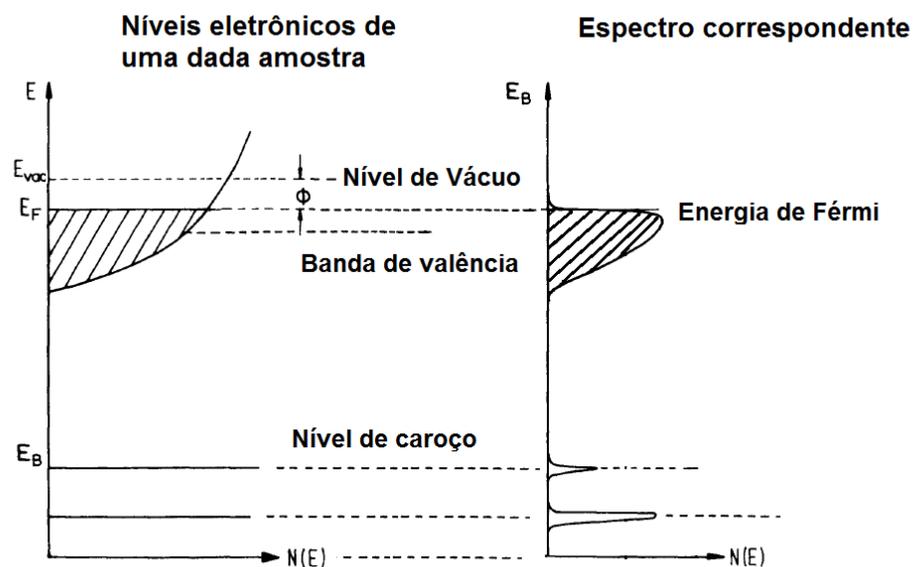


Figura 23: Níveis eletrônicos a partir do núcleo até o nível de vácuo, passando pelo nível de Fermi (esquerda) e o correspondente espectro de XPS (direita). Adaptado de [39].

O fóton que incide na amostra, conforme já explicado anteriormente, provém da fonte de raios-X. Ao interagir com um elétron da amostra, o fóton o excita e o ejeta. Essa interação cria um buraco no local do elétron, levando o sistema a um estado de instabilidade. Para que a amostra retorne ao seu estado inicial, podem ocorrer dois processos: a emissão de elétron Auger-Meitner ou Fluorescência [42].

Para uma compreensão mais ampla a respeito do elétron Auger, consideremos um caso genérico em que ocorre a remoção de um elétron do nível de energia K , gerando um buraco nesse estado. Para compensar essa lacuna, um elétron com um nível de energia mais elevado, como L_3 , migra para o nível K para preenchê-lo. No entanto, surge um excesso de energia devido à diferença de energia entre K e L_3 . Para compensar essa diferença, um elétron de um nível intermediário, como L_2 , é emitido. Esse elétron ejetado é denominado KL_2L_3 , e sua detecção como pico no espectro é possível. A Figura 24 ilustra o processo de emissão de elétron Auger conforme descrito pelo exemplo utilizado.

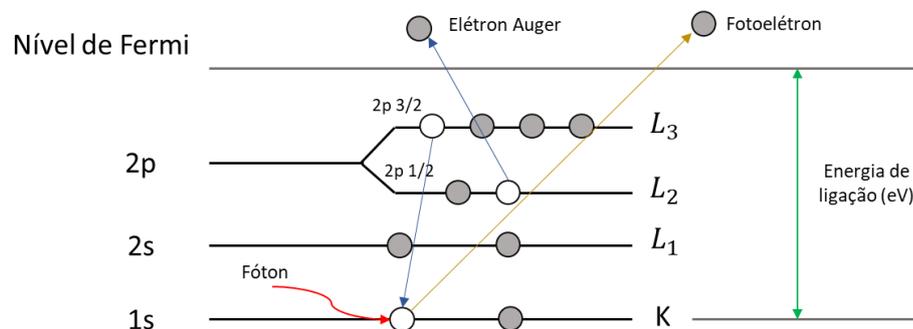


Figura 24: Esquema dos níveis de energia em um processo de fotoemissão excitado por raios-X ejetando um fotoelétron do nível 1s. Adaptado de [70].

Os níveis atômicos de energia que são mostrados na Tabela 1 são nomeados como (nlj) , onde o número quântico principal n indica a profundidade de energia (1, 2,...); o número quântico secundário (angular) l está relacionado com a topologia do orbital (s : $l = 0$, p : $l = 1$; d : $l = 2$, f : $l = 3$); o número quântico de spin s ($s = \pm 1/2$) está associado à orientação do spin do elétron; por fim o momento angular total j , é a soma do momento angular orbital ($l = 0, 1, 2$ e 3) com spin ($1/2$ ou $-1/2$).

Com exceção do orbital s , todos os outros orbitais tem um duplete proveniente do acoplamento spin-orbita, onde os picos de energias de ligações são ligeiramente diferentes. O acoplamento spin-orbita é um fenômeno quântico no qual o spin de uma partícula, no caso deste trabalho o elétron, interage com o movimento orbital em torno do núcleo atômico. Essa interação resulta na divisão dos níveis de energia, conseqüentemente afetando a energia de ligação.

Sabemos que os níveis principais de energia comportam elétrons de acordo com a regra $2n^2$. Pode-se notar através da Tabela 1 que cada nível de energia comporta um número de orbitais que respeitam a regra $2l + 1$. Observando o primeiro nível ($l = 0$) vemos que o nível s comporta apenas um orbital. Quando se observa o segundo nível ($l = 1$), existem agora 3 orbitais: s , $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$. Com o auxílio da equação de Clebsch-Gordan: $J = |l + s|$, é possível distinguir quantos elétrons existem em cada orbital, possibilitando assim conhecer a proporção das áreas dos picos de dois dubletos, conforme ilustra a Tabela 2.

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 1: Nomenclaturas para cada nível energético identificado no espectro. Abaixo de cada linha tem a nomenclatura para os picos Auger-Meitner.

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

Serão apresentados principalmente dois tipos de espectros de XPS para o estudo da composição química das superfícies nas amostras deste trabalho. O primeiro é o *survey*, que é um espectro de baixa resolução que contempla uma faixa maior de energias de ligação, comumente na faixa de 1000 a 0 eV. Um exemplo deste espectro é ilustrado pela Figura 25, que representa um espectro de uma amostra de Fe_2O_3 . Nesta figura observamos diversos picos referentes aos elementos químicos presentes na amostra. Cada espécie química é representada por um índice conforme indica a Tabela 2.

As formas dos espectros sofrem contribuições chamadas de satélites, que podem ser classificadas em dois tipos: Shake-up e Shake-off. No caso do shake-up, ao sair do sólido, o fotoelétron interage com os elétrons que ainda estão presentes na amostra de forma a reduzir sua energia cinética e depositar energia no sistema. Já no shake-off, a interação entre esse fotoelétron que está sendo ejetado e os outros elétrons ocorre de forma a adquirir energia do sistema [41]. Essas perturbações adicionais são responsáveis pelos satélites nos espectros que serão apresentados no capítulo 4.

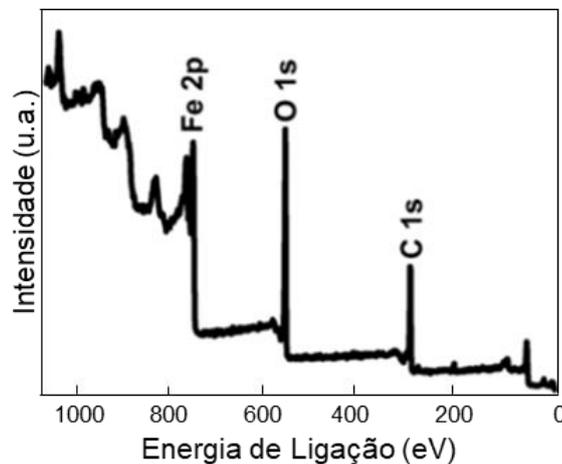


Figura 25: Espectro de XPS *Survey* da hematita observando diversos valores de energia de ligação, podendo identificar quais elementos estão presentes na amostra. Adaptado de [60].

O segundo tipo de espectro são os de alta resolução, onde são analisadas pequenas faixas de energia de ligação para obter uma melhor resolução e assim compreender pequenas mudanças no formato e posições dos picos. Na Figura 26

temos um exemplo de um espectro de alta resolução, neste caso o pico 2p do ferro de uma amostra de Fe_2O_3 com plano (001) [43].

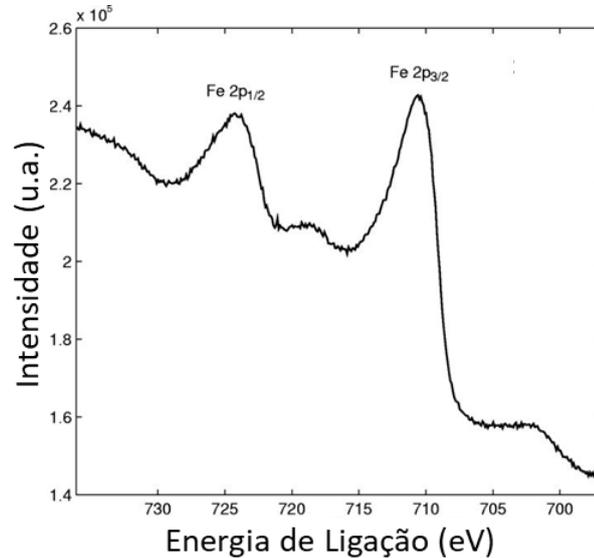


Figura 26: Espectro de XPS de alta resolução na região do ferro 2p, sendo possível observar o efeito do acoplamento spin orbita que gera os dois picos: $Fe\ 2p_{1/2}$ e $Fe\ 2p_{3/2}$. Adaptado de [43].

Para se obter mais informações dos espectros de alta resolução, comumente utiliza-se a técnica de deconvolução de componentes que formam o envelopamento destes espectros. Estes deslocamentos químicos são gerados pelos diferentes estados iniciais e finais dos quais os fotoelétrons estão sujeitos [41]. Na figura 27 estão representados dois conjuntos de espectros de alta resolução dos elementos Manganês e Cobalto. Na imagem (a), o primeiro espectro representa uma amostra de Manganês metálico, enquanto na sequência é observado dois estados diferentes de oxidação deste metal. O mesmo ocorre para a imagem (b), onde o primeiro espectro refere-se ao cobalto metálico e a sequência, ilustra diferentes estados de oxidação. Quando comparamos os espectros metálicos com os de maiores estados de oxidação, observamos uma mudança na largura e na posição dos picos. Todavia, a análise se torna mais complexa na identificação dos diferentes estados de oxidação destes metais de transição. Desta maneira, encontra-se a necessidade de identificar quantidade, a posição e intensidade relativa de cada uma das componentes de cada espectro.

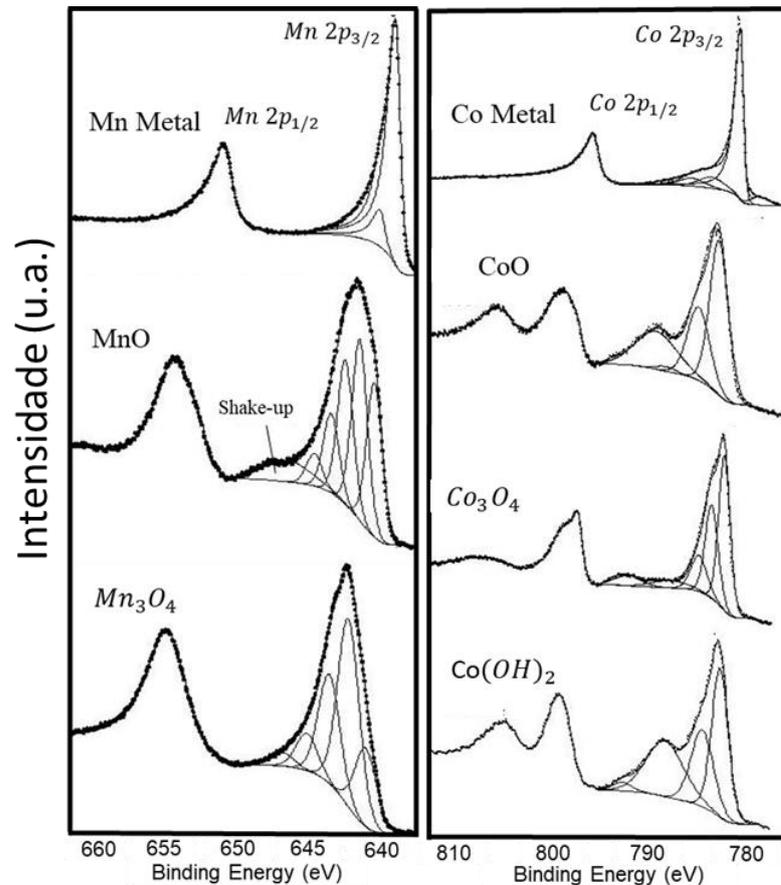


Figura 27: Compilado de espectros de alta resolução de manganês metálico, e óxidos de manganês (esquerda) e cobalto metálico e óxidos de cobalto (direita). Cada espectro possui sua deconvolução de componentes. Adaptado de [41].

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

Todos os experimentos de XPS e LEED foram realizados em um sistema de ultra alto vácuo (UHV) para garantir um ambiente altamente controlado e padronizado para as pesquisas de superfície. Os modelos das máquinas de XPS e LEED utilizados foram o SPECS PHOIBOS 150 e ERLEED 100, respectivamente. A condição de ultra alto vácuo é essencial, pois em pressão ambiente, o caminho livre médio dos elétrons é drasticamente reduzido devido às colisões com moléculas presentes no ar. Alcançar um nível de ultra alto vácuo ($\leq 10^{-9}$ mbar) é possível graças ao uso de diferentes tipos de bombas: 1) Bombas Mecânicas, responsáveis pelo vácuo inicial, alcançando valores em torno de 10^{-2} mbar. 2) Bombas Turbo

moleculares, acopladas às bombas mecânicas, para atingir valores de vácuo entre 10^{-7} até 10^{-9} mbar. 3) Bombas iônicas, que ionizam gases quimicamente ativos e, assim, reduzem ainda mais a pressão do sistema, sendo utilizadas para pressões de 10^{-8} a 10^{-10} mbar [45,46].

3.4.1 Sistema de Vácuo

Podemos dividir o sistema de vácuo utilizado neste trabalho em 3 seções: câmara Loadlock, câmara de preparação de amostras e LEED e câmara de análises XPS.

A câmara Loadlock é a menor delas e sua função é ser a entrada (ou saída) das amostras para todo o sistema. Através dela, podemos alcançar um vácuo de 10^{-8} mbar a partir da pressão atmosférica ambiente. Após isso, as amostras são transportadas através de um porta amostra móvel que as conduz até as outras câmaras.

A câmara de preparação de amostras e LEED possui um canhão de íons, utilizado para realizar desbastes iônicos com o auxílio do gás de Argônio. Além disso, possui um filamento que pode aquecer a amostra, realizando assim um tratamento térmico. Nesta câmara, também está acoplado o LEED, o que facilita a verificação da estrutura cristalográfica logo após um processo de limpeza. Os ciclos de limpeza consistem, primeiramente, em um desgaste promovido pelos íons de argônio, onde são removidas as impurezas das primeiras camadas atômicas da superfície. Em seguida, o tratamento térmico é realizado, permitindo que essas camadas atômicas obtenham uma pequena mobilidade para que possam se reorganizar na rede cristalográfica. O processo de um ciclo de limpeza pode ser melhor exemplificado pela Figura 28. Nesse processo, a câmara é preenchida com uma pressão parcial de argônio, que é ionizado por um canhão de íons. Dentro do canhão, há um filamento que passa uma corrente baixa, ionizando o gás de argônio devido ao efeito termiônico. Esses íons são acelerados contra a superfície da amostra por uma alta voltagem. O objetivo desse bombardeamento é remover átomos da superfície devido à troca de momento dos átomos. A eficiência desse

processo depende da energia com que esses íons serão acelerados e da pressão de argônio na câmara.

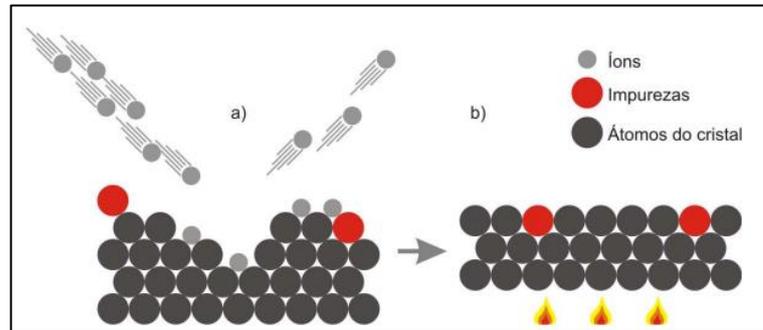


Figura 28: Ilustração do processo de (a) desbaste iônico e (b) tratamento térmico, demonstrando um procedimento de limpeza da amostra. Adaptado de [42].

Após o desbaste iônico, é realizado um tratamento térmico na amostra. Ou seja, aquece-se a amostra até uma alta temperatura para que os átomos presentes na superfície ganhem uma pequena mobilidade, possibilitando que se organizem novamente. No entanto, este processo pode ocasionar a segregação de impurezas presentes no interior do cristal, contaminando a superfície. Portanto, o ciclo de bombardeamento por íons e tratamento térmico deve ser repetido dezenas de vezes e verificado após cada passo, para se certificar de que a amostra está limpa e bem ordenada.

Por fim, a câmara de análise XPS é uma câmara com pressão base de 10^{-10} mbar, que possui acoplada a ela um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X a pressões próximas a ambiente (*Near-Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy* NAP-XPS). Como esse XPS pode trabalhar com pressões de até 5 mbar, é necessário um sistema de bombeamento de vácuo diferencial para que seja possível manter uma pressão de 5 mbar de determinado gás na amostra e um vácuo de 10^{-9} mbar no analisador. As Figuras Figura 29 e Figura 30 a seguir mostram essas três câmaras e seus respectivos equipamentos acoplados.

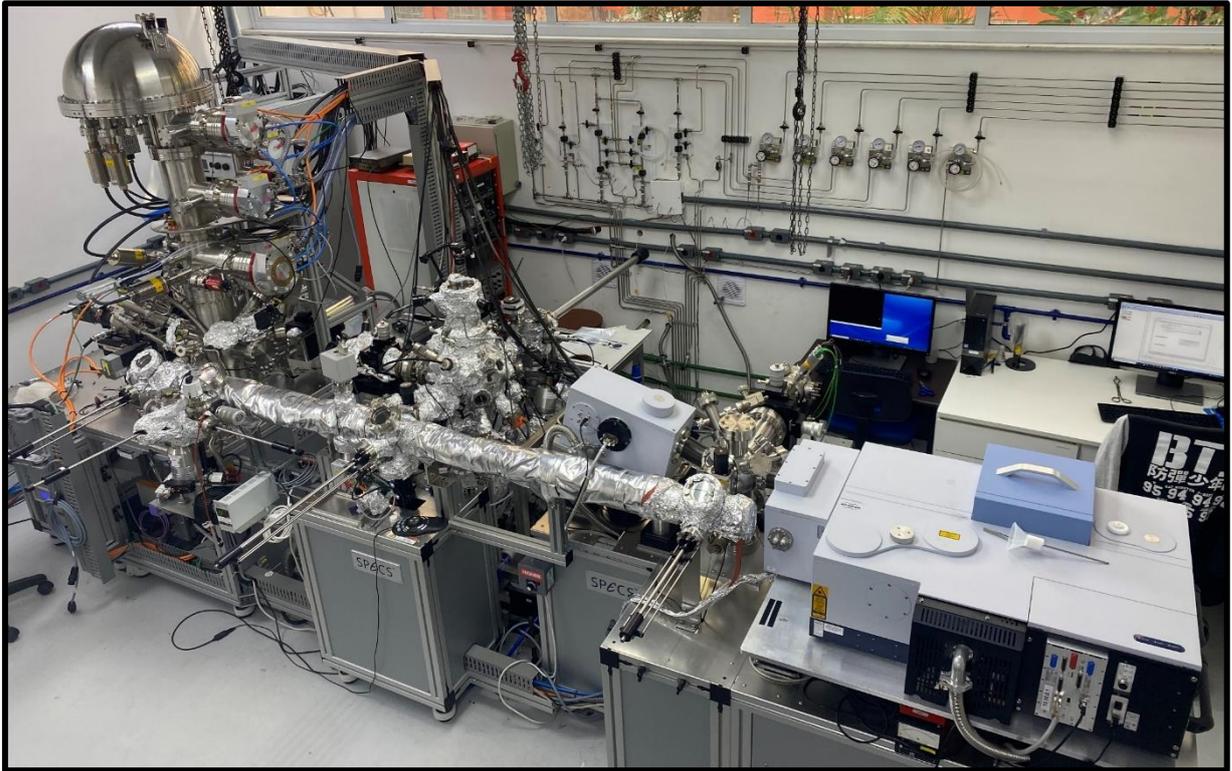


Figura 29: Fotografia do equipamento da SPECS no laboratório do CBPF.

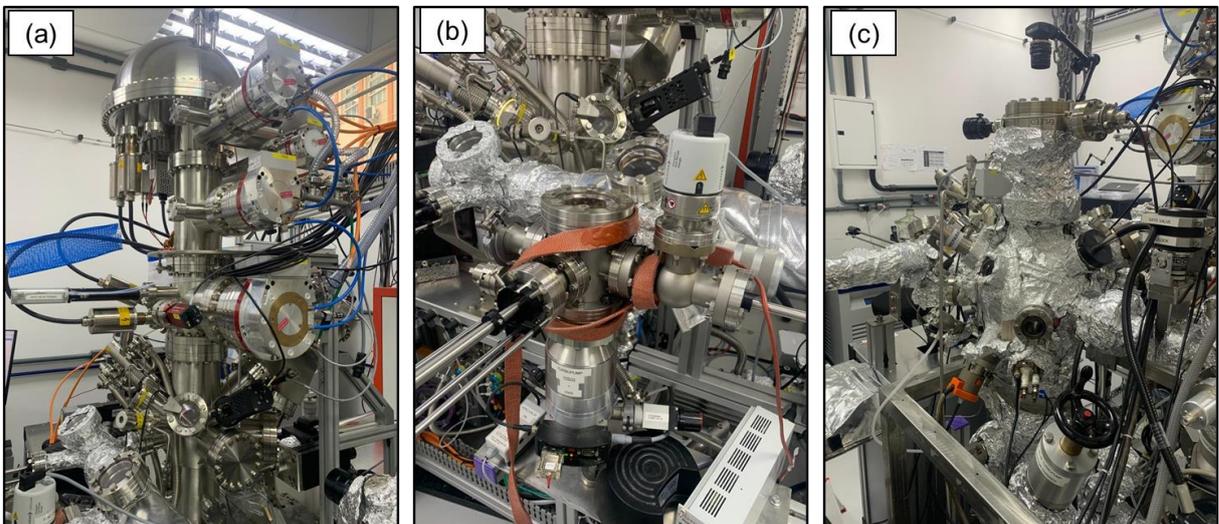


Figura 30: Fotografia dos equipamentos com maiores detalhes. a) Câmara de Análises XPS. b) Câmara de preparação (load-lock). c) Câmara de preparação de amostras e LEED.

3.4.2 Difração de Elétrons de Baixa Energia

O esquema do LEED é ilustrado na Figura 31 [33]. O canhão de elétrons gera um feixe monocromático de elétrons, com energia tipicamente na faixa de 20 a 500

eV, por um processo de emissão termiônica, no qual um filamento, geralmente de tungstênio, é aquecido até atingir temperaturas da ordem de 2.500 K, sendo esta temperatura responsável pela resolução do feixe em energia. Antes de atingir a amostra, os elétrons produzidos precisam ser ainda acelerados e focalizados.

O modelo de LEED utilizado neste trabalho é o ERLEED 100 (SPECS GmbH). O sistema deste modelo é composto por uma tela fluorescente e quatro grades metálicas hemisféricas e concêntricas. A tela está posicionada de frente para a amostra e as grades são dispostas entre elas. A primeira grade é aterrada com o objetivo de garantir uma região livre de campo elétrico entre esta grade e a amostra, evitando assim campos capazes de promover indesejáveis deflexões nas trajetórias dos elétrons difratados. Um potencial elétrico negativo adequado é aplicado à segunda e terceira grades, denominadas de grades supressoras. Os elétrons espalhados, ao penetrarem nesta região, são desacelerados em uma intensidade tal que apenas os elétrons elasticamente espalhados (que não perderam energia no processo de espalhamento) são capazes de passar à região seguinte e podem assim ser transmitidos para alcançar a tela fluorescente. A quarta grade é também usualmente aterrada de modo a reduzir os efeitos de penetração do campo elétrico das grades supressoras sobre a região seguinte.

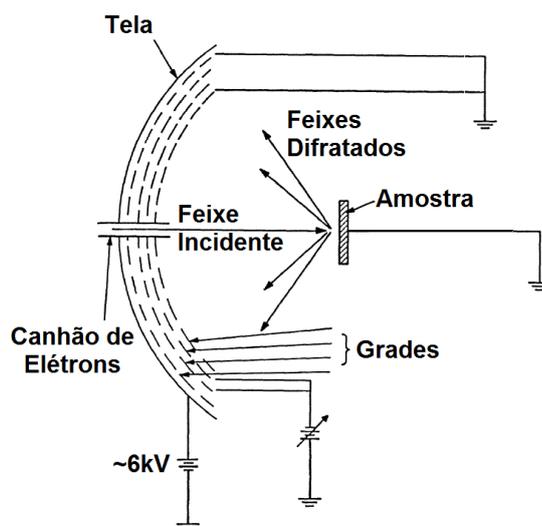


Figura 31: Esquema do experimento de difração de elétrons de baixa energia. A amostra se encontra aterrada, no esquema se encontram a tela do LEED o canhão de elétrons e as quatro grades. Adaptado de [63]

Para a aquisição de um padrão LEED de qualidade, é necessário atender a dois pontos cruciais. O primeiro deles diz respeito à condutividade elétrica da amostra, crucial para evitar o acúmulo de carga. No caso de uma amostra carregada, os elétrons que começam a ocupar a superfície geram um campo elétrico que interage com os elétrons retro espalhados. Ao longo deste trabalho, as amostras sempre foram mantidas aterradas, estabelecendo um contato entre o suporte da amostra e o manipulador. O segundo é a existência de uma estrutura cristalina bem definida, com o mínimo possível de defeitos. Para assegurar essa qualidade, como detalhado no tópico anterior, as amostras são submetidas a processos de limpeza. Esses procedimentos visam eliminar impurezas e, ao mesmo tempo, manter a regularidade que é presente no interior do material também em sua superfície. Esse fenômeno é ilustrado pela Figura 32, que apresenta uma imagem de LEED de Fe_2O_3 do plano (012). Na imagem (a), a amostra passou por um único ciclo de limpeza, enquanto na imagem (b), a amostra já tinha sido submetida a três ciclos de limpeza. Isso está refletido no fato de que, na imagem (a), o fundo não exibe um contraste tão forte quanto na imagem (b).

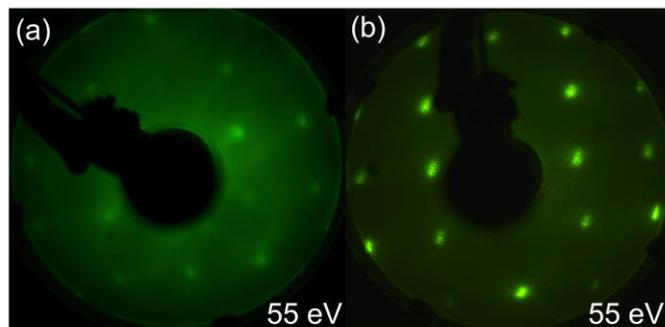


Figura 32: Padrão de Difração (LEED) da amostra de Fe_2O_3 do plano (012). Em (a) a amostra havia passado por somente 1 ciclo completo de limpeza. Em (b) a amostra havia passado por 3 ciclos completos de limpeza.

3.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

A Figura 33 ilustra o esquema de um experimento de XPS. O fóton vindo da fonte de raios-X atinge a amostra, ejetando fotoelétrons que passam por algumas lentes de extração. Essas lentes têm a função de colimar e retardar o feixe até chegarem no analisador de detecção hemisférica (*Hemispherical Spherical Analyser* - HSA) [34].

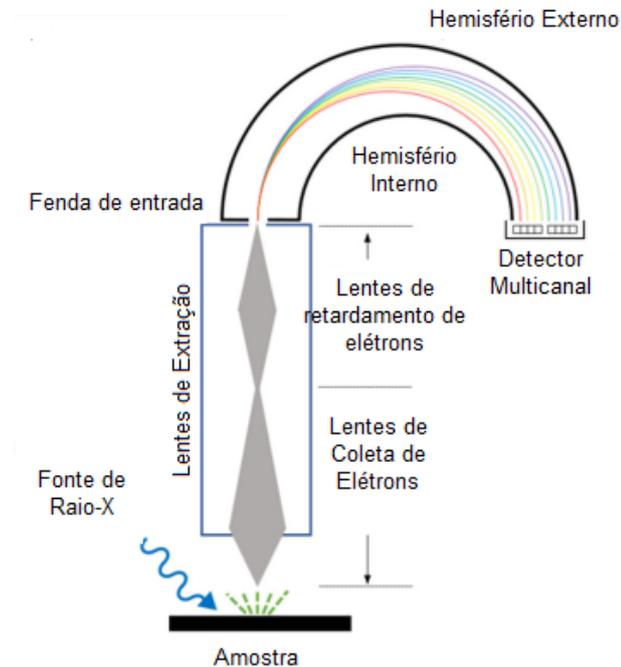


Figura 33: Esquema do experimento de XPS em que a amostra é irradiada por fótons de uma fonte de raios-X, gerando fotoelétrons. O analisador utiliza um detector multicanal para distinguir as diferentes faixas de energia com as quais esses fotoelétrons chegam. Adaptado de [34].

A fonte de raios-X é composta por um cátodo, no qual os elétrons são gerados e acelerados contra um ânodo (neste trabalho de Alumínio), com uma diferença de potencial na ordem de 15 kV. De forma resumida existem dois tipos de interações possíveis quando os elétrons chegam até o ânodo.

i) Radiação de Frenamento (*Bremsstrahlung*)

Ocorre quando os elétrons sofrem um desvio de sua trajetória devido a interação elétron-núcleo, e através desta perda de energia é emitido uma radiação. Esta radiação é contínua e possui uma menor intensidade.

ii) Radiação Característica

Ocorre quando os elétrons interagem de maneira “tudo ou nada” com os átomos do ânodo, desta forma emitindo uma radiação característica (Ditada pelo material utilizado no ânodo) com energia bem definida e de muita intensidade.

O analisador utilizado no SPECS PHOIBOS 150 emprega uma técnica de retardação prévia (*pass energy*), através das lentes eletrostáticas. Nesse processo, somente os elétrons com a energia selecionada conseguem atravessar o analisador e alcançar o outro lado, enquanto elétrons com energias menores ou maiores são desviados. Esse analisador é composto por duas metades de cascas esféricas com cargas opostas e concêntricas, o que permite selecionar os elétrons com base em sua energia cinética ao controlar os potenciais das cascas esféricas.

Foi utilizada nesta dissertação uma fonte monocromática de alumínio com uma energia de feixe AlK_{α} de 1486,6 eV. A resolução do equipamento foi determinada a partir de espectros obtidos previamente dos orbitais $Ag\ 3d_{5/2}$ de um monocristal de Ag (111), calibrado para sua posição de energia de ligação característica em 368,2 eV. Na figura 34 (a) são apresentados espectros de alta resolução do pico $Ag\ 3d_{5/2}$ conforme foram obtidos, e na figura 34 (b) são apresentados os espectros após uma normalização, buscando uma melhor visualização. Esses espectros foram adquiridos com uma potência de 50 W para diferentes valores de energia de passagem. Fica evidente desta forma que quanto menor for o valor de energia de passagem, maior será a resolução obtida em detrimento da intensidade.

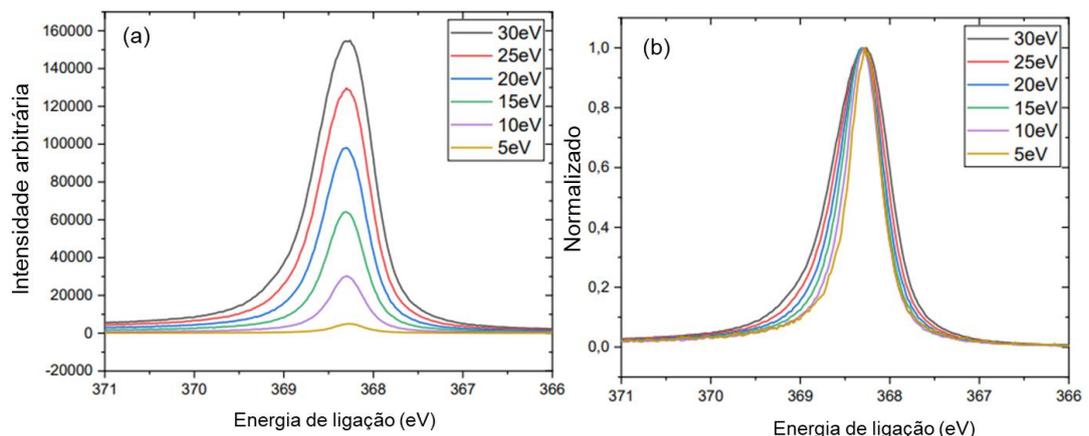


Figura 34: Diferentes espectros de alta resolução do $Ag\ 3d_{5/2}$ obtidos utilizando diferentes valores no energy pass e suas respectivas resoluções e intensidades. (a) espectros com suas reais intensidades relativas. (b) espectros normalizados.

Mesmo com o sistema alinhado algumas amostras podem sofrer um pequeno carregamento, seja pela baixa condutividade do próprio material ou por

problemas de contatos elétricos com o porta amostra. Desta forma, é feito uma pequena calibração em relação a referência dos valores de energia da ordem de poucos eV. De maneira geral os espectros são calibrados pelo pico do C 1s, ajustando o valor encontrado nos espectros para o valor do carbono residual (284,8 eV). Em particular, no nosso caso como as amostras se encontravam limpas, optamos em realizar nossas calibrações pelo pico Fe 3p. Este pico foi escolhido por sua estabilidade em relação aos níveis de energia, como já foi reportado na literatura no trabalho [47].

Para realizar a deconvolução do pico Fe 2p utilizamos o software CasaXPS [58]. Para as linhas de base, utilizamos a curva Shirley, enquanto para os picos, buscando uma melhor aproximação, foi utilizado a forma de linha GL (30), que consiste em 30% gaussiana e 70% lorentziana. Estes modelos de curva foram escolhidos por ajustarem de maneira adequada os espectros de fotoemissão de óxidos de metais de transição, reportados na literatura em trabalhos como as referências [11], [54-57] e [63-65]. Foram utilizados para os espectros de baixa resolução (*survey*) uma energia de passagem de 50 eV possuindo uma resolução de 1,2 eV, e para os espectros de alta resolução uma energia de passagem de 20 eV com resolução de 0,6 eV.

Para realizar medidas mais sensíveis à superfície, é possível adquirir espectros de fotoemissão com a amostra inclinada em diferentes ângulos em relação à fonte de raios-X [48]. Conforme ilustrado na Figura 35, aumentar o ângulo entre o fóton incidente e a amostra faz com que o volume de interação desses fótons seja mais superficial. Isso direciona as interações para os átomos da superfície em vez dos átomos no interior do material. Isso é evidenciado no espectro de fotoemissão do O 1s, também ilustrado na Figura 35. Quando a emissão é normal, a contribuição do volume é predominante, mas quando a emissão é realizada com uma inclinação maior, a contribuição da superfície se torna muito mais proeminente em relação à do volume.

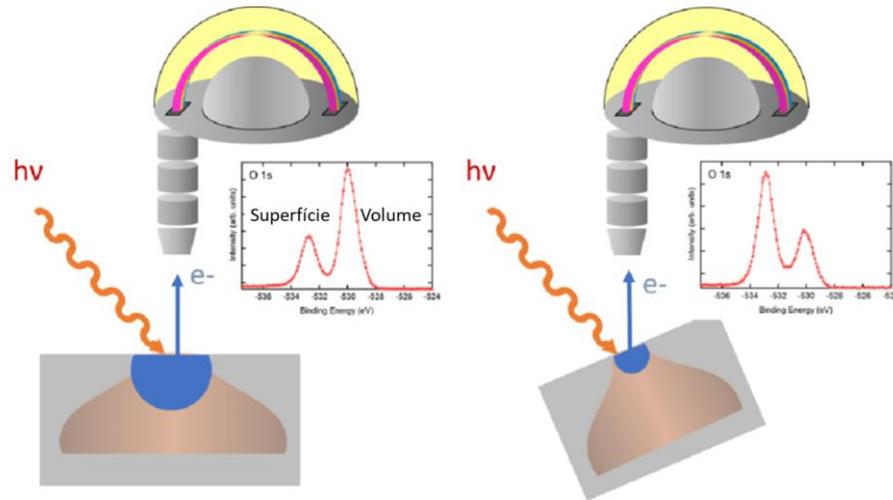


Figura 35: Ilustração apresentando uma amostra em duas configurações diferentes: à esquerda, com emissão normal, onde o volume de interação (indicado em azul) alcança átomos mais profundos na amostra; à direita, com emissão inclinada, onde o volume de interação é mais concentrado nas primeiras fileiras de átomos. Adaptado de [48].

4 RESULTADOS

4.1 INVESTIGANDO A NATUREZA DO PICO DE FOTOEMIÇÃO FE 2P DE UM MONOCRISTAL DE $Fe_2O_3(001)$

Primeiramente iremos explorar duas condições de preparação de amostras distintas para o plano (001). Iniciamos com a amostra submetida apenas aos ciclos de limpeza, então seus tratamentos térmicos ocorreram em pressões de oxigênio. No segundo, após ser verificado que a amostra estava limpa e exibia um padrão LEED correspondente a uma superfície bem ordenada, ela é submetida a um único tratamento térmico em ultra alto vácuo. Para uma melhor compreensão destes resultados, iremos apresentá-los em dois subtópicos a seguir.

(i) Tratamento térmico em oxigênio

Nessa etapa, a pressão de oxigênio durante o tratamento térmico foi controlada para evitar a redução do estado de oxidação da amostra. Após esse processo, foram obtidos padrões de difração LEED, bem como espectros *Survey* para caracterizar a superfície.

Na Figura 36, é apresentado o espectro *Survey* da superfície (001). Nesse espectro, observam-se apenas os picos correspondentes as espécies de ferro e oxigênio, não havendo mais intensidades relevantes de carbono ou de quaisquer outras impurezas no material. Isto indica que a superfície está limpa e adequada para a aquisição de espectros com maiores resoluções. Também podem ser observados os picos Auger como o O KLL e o Fe LMM. As porcentagens relativas de ferro e oxigênio foram obtidas analisando as regiões do Fe 2p e O 1s utilizando seus fatores de sensibilidade.

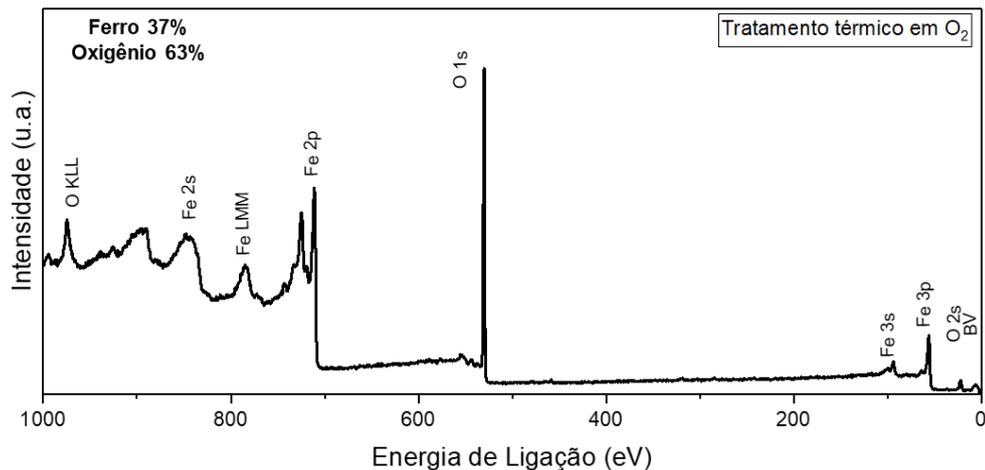


Figura 36: Espectro *Survey* de Fe_2O_3 no plano (001) após tratamento térmico em oxigênio. No canto superior esquerdo, são indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidos através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.

Na Figura 37 é possível observar o padrão de difração obtido da superfície (001) para três energias distintas. O padrão reportado pela literatura desta superfície é ilustrado pela imagem (d), proveniente do software LEEDpat [35], evidenciando uma simetria hexagonal. Este padrão já foi identificado em diversos trabalhos na literatura para condições semelhantes, conforme as referências [17-21, 36]. Esse padrão indica que a superfície está limpa e bem orientada, pois caso contrário, os máximos de difração estariam com um menor contraste em relação ao fundo. Um desafio enfrentado na obtenção do LEED desta amostra, foi uma pequena inclinação da amostra em relação ao suporte. Este desvio causa um deslocamento nos máximos de difração que dificultam sua visualização. Isso levou a uma concentração dos máximos de difração na parte superior da tela do equipamento. Além disso, é possível observar a variação nas posições dos máximos de difração na tela do LEED, conforme discutido na seção 3.1. A incidência de elétrons com diferentes energias resulta na formação de diferentes esferas de Ewald, o que leva a um agrupamento mais ou menos concentrado dos pontos na tela do equipamento.

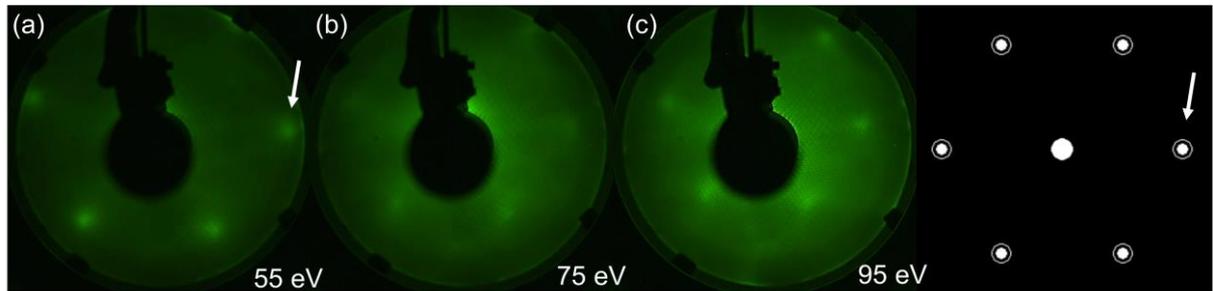


Figura 37: LEED do plano (001) após aquecimento com oxigênio com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c); assim como o padrão já reportado para este plano. A seta branca indica um máximo de difração e sua respectiva representação na imagem padrão.

Na Figura 38 observamos a região do pico Fe 2p em alta resolução para a superfície (001) após tratamento térmico em oxigênio. Nela, é possível observar, o efeito do acoplamento spin-órbita, refletido por um pico $Fe\ 2p_{3/2}$ em aproximadamente 711 eV e um pico $Fe\ 2p_{1/2}$ em 724,5 eV. Além disso, pode-se notar a presença do satélite Fe 3+ localizado entre os dois picos principais, com energia aproximada de 719.3 eV. Esses valores são compatíveis com os resultados encontrados na literatura [52].

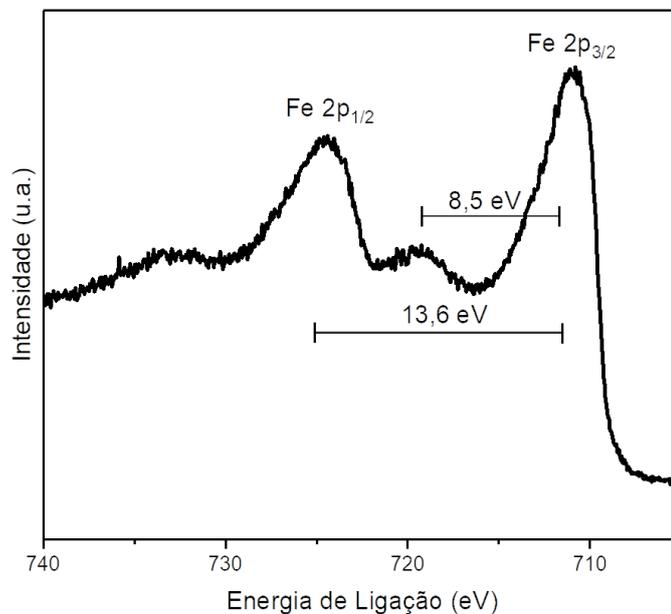


Figura 38: Espectro de fotoemissão de alta resolução na região do Fe 2p da amostra do plano (001) após aquecimento com oxigênio. Destacadas as distancias entre o pico $Fe2p_{3/2}$ e o satélite (8,5 eV), assim como entre os picos $Fe2p_{3/2}$ e $Fe2p_{1/2}$ (13,6 eV).

O trabalho pioneiro de Gupta e Sem [52] na espectroscopia de XPS de compostos iônicos de metais de transição demonstrou a importância da deconvolução de múltiplas componentes para os espectros de 2p de metais. Estas diferentes componentes são uma coleção de estados degenerados, que satisfazem o acoplamento quântico do spin e do momento angular orbital dos elétrons em camadas abertas. Para metais de transição onde há uma camada de valência d aberta, assim como uma camada de núcleo 2p ou 3p aberta resultante da ionização por XPS, o acoplamento do momento angular pode ser bastante complexo. Este trabalho motivou outros estudos como [52,54-57]

Para que tivéssemos uma base para realizar as deconvoluções das componentes do pico do Fe 2p, encontramos na literatura um trabalho do Bagus e seus colaboradores [56]. Neste trabalho, estes pesquisadores utilizaram a equação de Dirac-Hartree-Fock considerando diversos efeitos, como por exemplo: Efeitos de campo ligante e as quebras de spin orbita, mistura covalente dos orbitais ligantes e Fe 3d e o acoplamento do momento angular dos elétrons de camada aberta. Desta forma, eles encontraram a contribuição de 34 componentes para que se forme o espectro do Ferro 2p. Cada componente representa uma transição eletrônica provável entre um estado inicial e final dos elétrons dos átomos de ferro do nível 2p. Na Tabela 3, apresentamos os valores de energia de ligação (relativos a primeira componente), assim como as intensidades relativas de cada uma dessas componentes sugeridas pelo trabalho citado. Como pode-se notar, existem transições mais prováveis que outras transições, isto se reflete na intensidade relativa de cada uma das componentes. Os valores das intensidades relativas são calculados tomando por base a transição mais intensa (neste caso a componente 1), desta forma compara-se a área de cada pico em relação a esta componente mais intensa. Mediante ao exposto, a soma da área das 34 componentes compõe a área total do espectro.

Pico	E relativa (eV)	I relativo 1/2	I relativo 3/2	I total
1	0,00	0,00	1,00	1,00
2	1,76	0,03	0,70	0,73
3	3,19	0,02	0,42	0,44
4	17,47	0,25	0,02	0,27
5	4,09	0,00	0,20	0,20
6	17,15	0,16	0,01	0,17
7	16,06	0,11	0,02	0,13
8	13,95	0,10	0,01	0,11
9	7,95	0,08	0,02	0,10
10	15,70	0,08	0,01	0,09
11	16,39	0,08	0,00	0,08
12	15,12	0,06	0,01	0,07
13	8,39	0,04	0,02	0,06
14	8,66	0,04	0,02	0,06
15	14,45	0,05	0,00	0,05
16	10,58	0,00	0,05	0,05
17	21,68	0,03	0,01	0,04
18	12,27	0,00	0,02	0,02
19	12,57	0,00	0,02	0,02
20	15,76	0,02	0,00	0,02
21	15,01	0,02	0,00	0,02
22	9,47	0,01	0,00	0,01
23	10,13	0,00	0,02	0,02
24	21,20	0,01	0,00	0,01
25	9,21	0,01	0,00	0,01
26	15,35	0,01	0,00	0,01
27	19,82	0,01	0,00	0,01
28	6,82	0,00	0,01	0,01
29	16,62	0,01	0,00	0,01
30	22,42	0,01	0,00	0,01
31	7,56	0,01	0,00	0,01
32	10,91	0,00	0,01	0,01
33	19,45	0,01	0,00	0,01
34	23,70	0,01	0,00	0,01

Tabela 3: Informações sobre os picos da deconvolução do pico Fe 2p. Indicando a energia relativa de cada pico, assim como a intensidade relativa aos picos Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$. Adaptado de [56].

Na figura 39 está ilustrada uma comparação entre dois espectros na região espectral do Fe 2p. O primeiro espectro, curva preta, é resultado da soma das 34 componentes propostas na Tabela 3, representadas pelas curvas coloridas abaixo da curva preta. O segundo espectro, curva azul pontilhada, representa um espectro de alta resolução de XPS de uma amostra de Fe_2O_3 . Por meio desta figura, é possível notar um desvio acentuado da natureza entre o modelo teórico e o espectro aferido, principalmente na região de 0 a 4 eV de energia relativa. Tendo isto em vista, neste trabalho, nos concentramos na análise de múltiplas componentes apenas na região referente ao pico Fe $2p_{3/2}$, devido à sua maior intensidade em comparação ao Fe $2p_{1/2}$, e às notáveis mudanças observadas quando comparamos as superfícies (001) e (012). Diante disto, conduzimos a deconvolução do pico Fe

$2p_{3/2}$ utilizando somente as quatro mais intensas componentes tendo em vista que as demais possuem intensidades relativas menores do que 1%. Damos um pouco de liberdade para estas componentes, possibilitando pequenas variações nos parâmetros de intensidade relativa e energia de ligação, visando um melhor ajuste teórico da deconvolução do espectro de XPS de alta resolução.

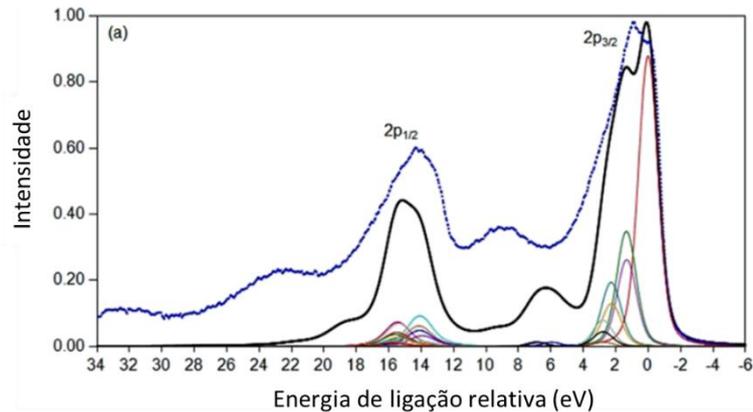


Figura 39: Comparação da região Fe 2p entre a previsão teórica da deconvolução de picos e o espectro de alta resolução de XPS, reportado pelo trabalho de Bagus e colaboradores na referência [57].

Na Figura 40 são apresentadas diversas componentes do espectro de alta resolução do Fe 2p, serão descritas neste parágrafo cada uma delas. A curva preta representa o espectro obtido através do equipamento de XPS. As curvas rosa, azul, verde e laranja representam os quatro picos mais intensos mencionados anteriormente. Suas intensidades relativas são apresentadas na parte inferior das imagens em uma tabela, que também mostra a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) e a posição desses picos. A curva roxa representa um satélite do tipo shake-up, enquanto a curva cinza indica as contagens de fundo. Por fim, a curva vermelha, chamada de ajuste, representa a soma dos picos e do satélite. Se estas curvas estiverem em conformidade com a curva preta, significa que os picos sugeridos reproduzem a natureza do fenômeno analisado.

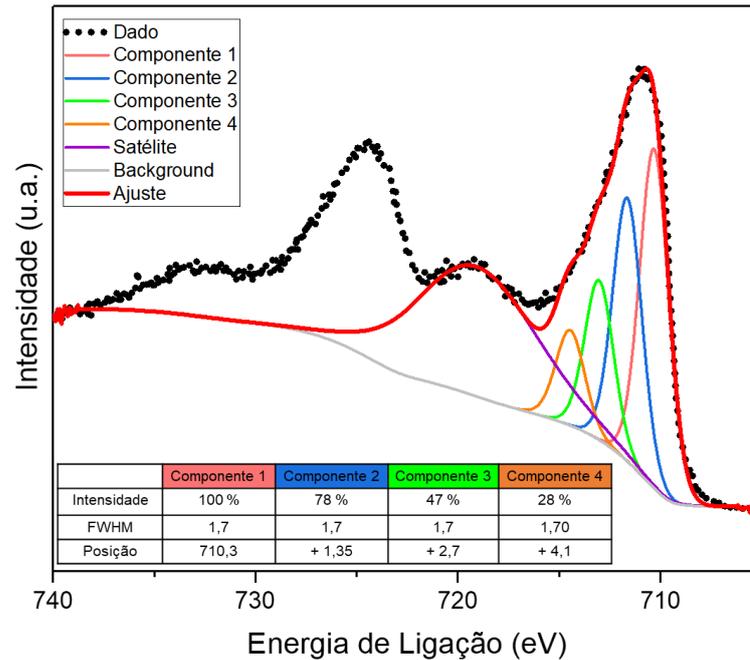


Figura 40: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p do plano (001) após aquecimento com oxigênio. A parte inferior esquerda indica uma tabela com a intensidade relativa de cada componente, assim como suas respectivas largura e posição.

Também foram realizadas medidas de alta resolução das regiões correspondentes aos picos Fe 3s e Fe 3p (entre 110 e 51 eV) assim como o pico O 2s e a região próxima ao topo da banda de valência (entre 30 e 0 eV), conforme ilustrado na Figura 41. O pico de ferro 3p é precedido por um satélite do tipo shake-up provocado pelo ferro 3+, conforme relatado por Bagus e colaboradores [54]. A Banda de Valência é o resultado da hibridização entre orbitais atômicos de Fe (3d) e O (2p) e consistem em uma banda principal dentro da faixa de energia de ligação de 0 a 10 eV [59].

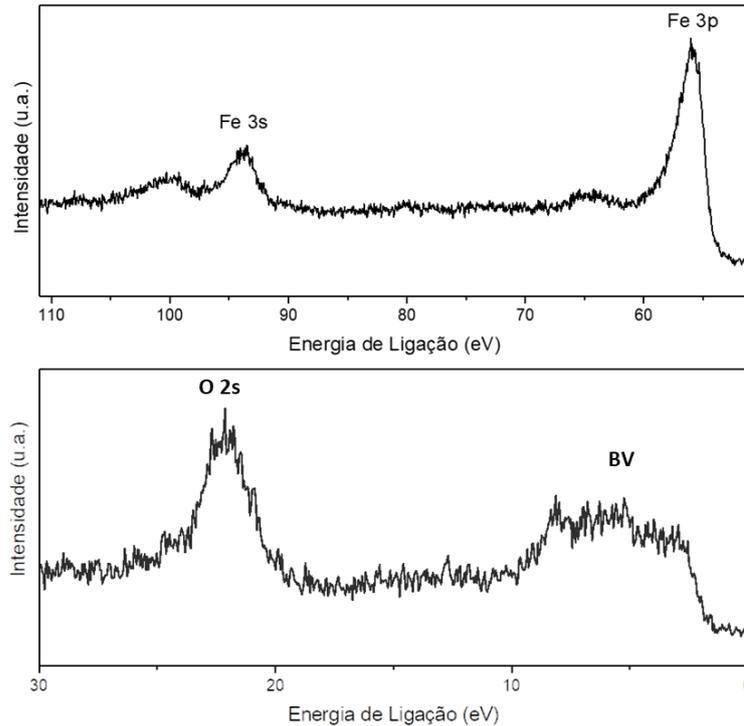


Figura 41: Espectros de fotoemissão de alta resolução de Fe_2O_3 no plano (001) após aquecimento com oxigênio das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próxima ao topo da Banda de Valencia (BV).

(ii) Tratamento térmico em vácuo

Para este tratamento, inicialmente, a amostra precisava estar limpa, sendo submetida a ciclos de desbaste iônico e tratamento térmico como descrito na seção experimental. Após a remoção das impurezas e a organização estrutural adequada, a amostra foi submetida a um único processo de aquecimento em ultra alto vácuo. Nesse processo, a amostra foi aquecida a uma temperatura de 950 K e mantida a uma pressão na ordem de 10^{-9} mbar por 40 minutos. O objetivo desse procedimento era investigar o comportamento dessa superfície em um ambiente de redução de estado de valência, buscando identificar possíveis diferenças tanto do ponto de vista estrutural como químico. A Figura 42 apresenta o espectro *Survey* obtido sob as condições descritas acima.

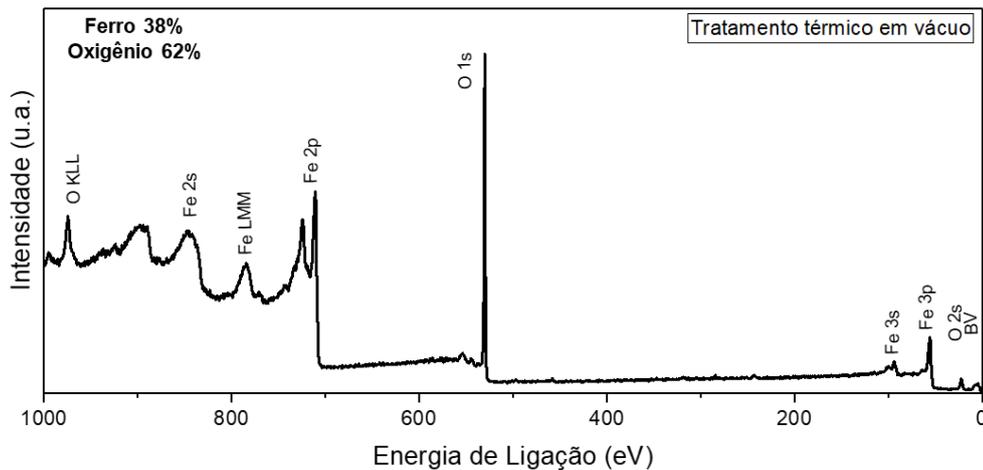


Figura 42: Espectro *survey* de Fe_2O_3 no plano (001) após aquecimento em vácuo. No canto superior esquerdo estão indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidas através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.

Assim como na condição anterior, não há qualquer traço de impurezas no espectro *survey*. Como a amostra (001) não sofre nenhuma reestruturação em sua superfície após os tratamentos em vácuo, seu padrão de difração permanece inalterado. Isso é evidenciado na Figura 43, que foi analisada através do LEED utilizando as mesmas energias que o tratamento anterior. Portanto, não há mudanças substanciais na estrutura do material após esse tratamento.

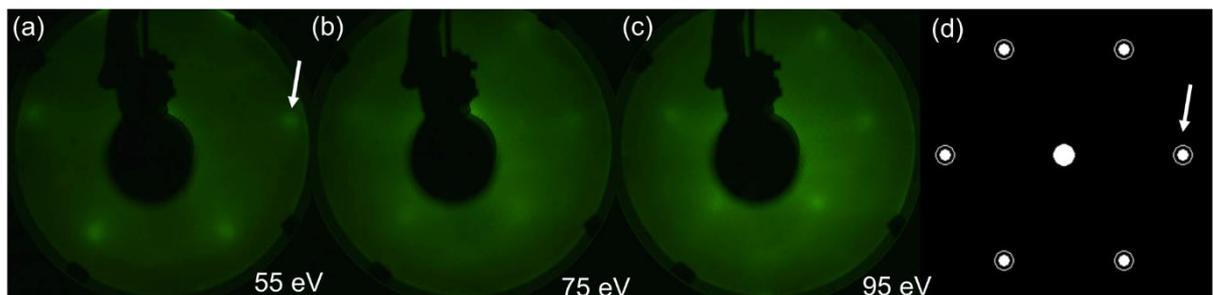


Figura 43: LEED do plano (001) após aquecimento em ultra alto vácuo com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c); assim como o padrão já reportado para este plano (d). A seta branca indica um máximo de difração e sua respectiva representação na imagem padrão.

Na Figura 44 está representado o espectro de alta resolução do Fe 2p, neste espectro não há significantes variações nas posições e intensidades relativas das componentes quando comparada com as componentes da amostra com tratamento

em oxigênio. Isso indica que o mesmo conjunto de quatro componentes reproduz o espectro obtido tanto para a amostra aquecida com oxigênio quanto com vácuo. De forma sutil, na região de menor energia de ligação, é possível observar a presença de um novo pico que não está representado na curva de ajuste. Este pico adicional é atribuído ao Fe 2+ e é responsável, inclusive, pela redução da intensidade do pico satélite, o tornando menos saliente. Essa análise é corroborada pelo trabalho de Grosvenor e colaboradores [57], que sugerem que este satélite é associado ao Fe 3+. Vale ressaltar que, após o aquecimento em vácuo, a simetria do topo do pico do $Fe\ 2p_{3/2}$ não é alterada, possuindo a mesma forma de linha vista na amostra aquecida em oxigênio.

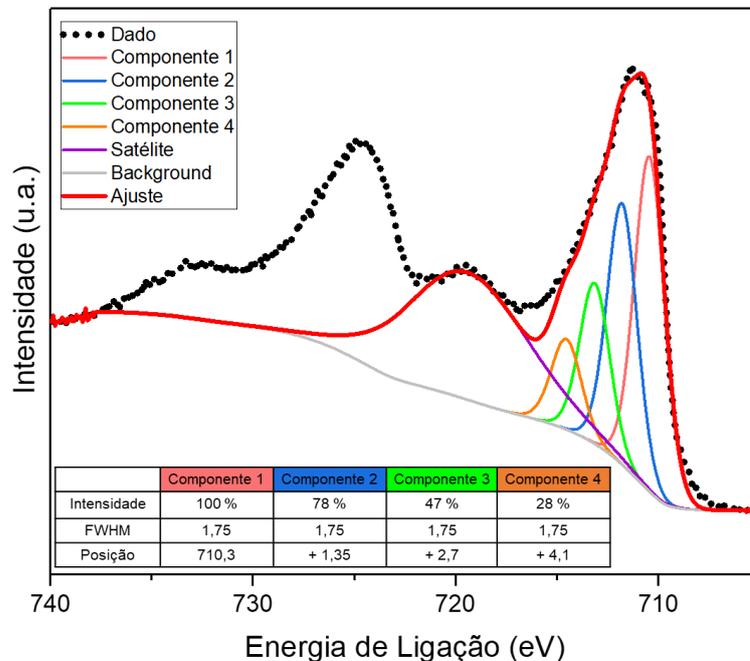


Figura 44: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p da hematita (001) após aquecimento em vácuo. A parte inferior esquerda indica uma tabela com a intensidade relativa de cada componente, assim como suas respectivas largura e posição.

Assim reportado anteriormente no tópico aquecimento em oxigênio, Na Figura 45 apresenta-se para o tratamento de aquecimento em vácuo as regiões de alta resolução do Fe 3s, Fe 3p, O 2s e a região próxima ao topo da banda de valência. Nesses espectros, não foram identificadas mudanças significativas que pudessem indicar outros fenômenos a serem descritos neste trabalho.

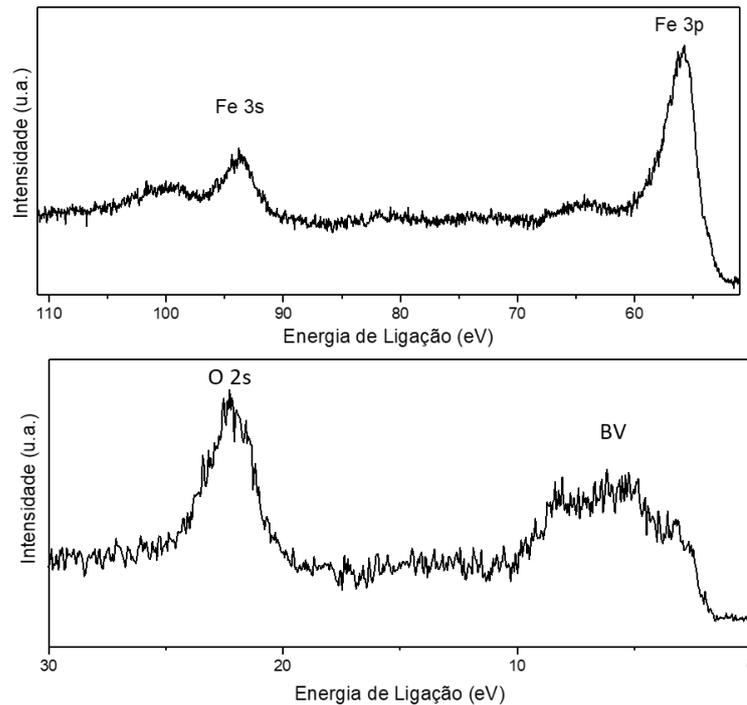


Figura 45: Espectros de fotoemissão de alta resolução de Fe_2O_3 no plano (001) após aquecimento em vácuo das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próximo ao topo da Banda de Valencia (BV).

4.2 INVESTIGANDO A NATUREZA DO PICO DE FOTOEMIÇÃO FE 2P DE UM MONOCRISTAL DE Fe_2O_3 (012)

A análise da amostra de Fe_2O_3 de plano (012), ocorrerá de maneira similar a apresentada na seção anterior. Sendo assim, iremos explorar duas condições de preparação para a amostra (012), sendo a primeira um tratamento que consiste em submeter a amostra apenas aos ciclos de limpeza, com aquecimento em oxigênio. Na segunda condição, após a amostra ser devidamente limpa e bem-organizada, ela é submetida a um único aquecimento em vácuo, ou seja, sem a presença de oxigênio. Para uma melhor compreensão, esses dois tratamentos serão detalhados em dois subtópicos a seguir.

(i) Tratamento térmico em oxigênio

Nesta etapa, a pressão de oxigênio foi cuidadosamente controlada para evitar a redução da superfície da amostra. Após alguns ciclos de limpeza, a amostra foi caracterizada por um espectro de XPS *survey* e um padrão de difração LEED, como ilustrado nas Figuras Figura 46 e Figura 47, respectivamente. Observa-se na

Figura 46 o espectro *survey* característico de uma amostra de Fe_2O_3 , possuindo picos correspondentes somente às espécies de ferro e oxigênio. Além disso, o espectro é muito similar ao observado para a superfície (001), inclusive quando comparadas às presenças relativas de ferro e oxigênio, as quais idealmente apresentariam uma proporção de 33% e 66% respectivamente.

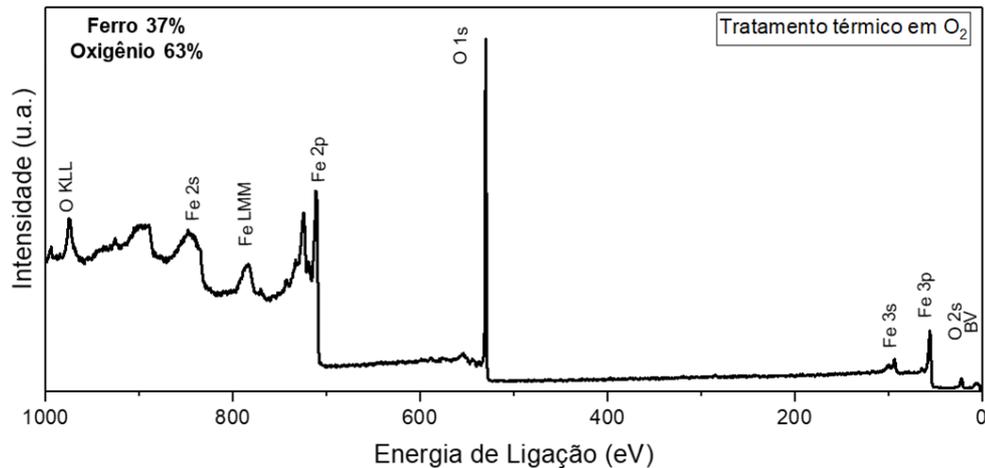


Figura 46: Espectro *survey* de Fe_2O_3 de plano (012) após aquecimento com oxigênio. No canto superior esquerdo estão indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidas através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.

Na Figura 47 está representado o padrão de difração de Fe_2O_3 no plano no plano (012) para três energias distintas 55, 75 e 95 eV. Na imagem (d) é ilustrado o padrão de difração esperado para esta superfície, já tendo sido reportado na literatura [29]. O padrão de difração deste plano exibe uma simetria quadrada e apresenta um bom contraste em relação com o fundo da tela.

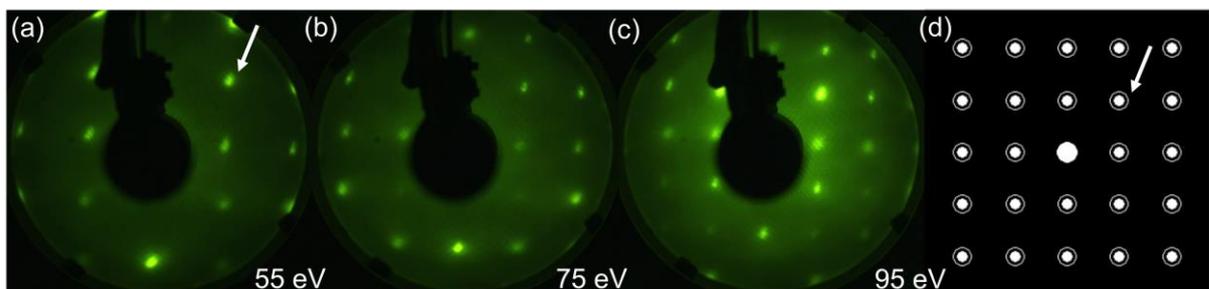


Figura 47: LEED do plano (012) após aquecimento com oxigênio, com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c). (d) Padrão LEED do plano (012) já reportado na literatura. A seta branca indica um máximo de difração e sua respectiva representação na imagem padrão.

Na Figura 48 é esquematizado uma comparação entre os espectros de alta resolução da região do Fe 2p para as amostras de plano (001) e (012). Observando o topo do pico $Fe\ 2p_{3/2}$ é possível identificar uma diferença significativa do formato destes picos. Enquanto para a superfície (001), o topo do pico possui uma simetria, deixando este pico arredondado, na superfície (012) ocorre uma assimetria com um ombro à direita.

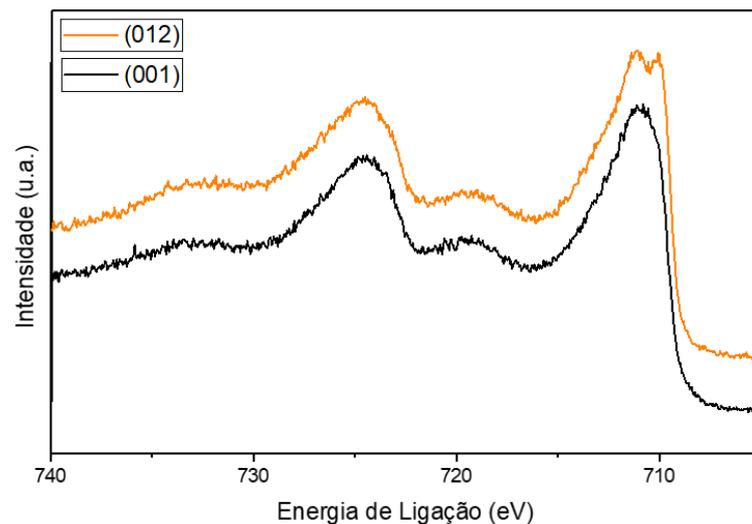


Figura 48: Comparação entre o espectro de alta resolução do espectro de fotoemissão da região do Fe 2p das amostras de plano (001) e (012). Amostras analisadas após aquecimento com oxigênio.

A superfície (012) é conhecida por possuir átomos de ferro com baixa coordenação, conforme já discutido anteriormente no Capítulo 2. Esses átomos de baixa coordenação induzem o fenômeno de mudança dos níveis de caroço. Isso ocorre porque os átomos que não estão em sítios octaédricos ocupam sítios químicos distintos, resultando em diferentes estados iniciais e finais para os elétrons [57].

Em geral, é conhecido na literatura que deslocamentos na energia de ligação de átomo presentes na superfície comparado aos seus pares no interior do material tem origem num fenômeno conhecido como deslocamento dos níveis de caroço (Surface Core Level Shift - SCLS) [61]. Esse fenômeno tem origem em alterações no ambiente químico sofridas quando átomos assumem posições na estrutura cristalina com coordenação menor que as do interior do sólido. Como a

energia de ligação dos elétrons para um dado átomo dependem do campo cristalino, isto é, do seu efeito sobre a posição dos níveis de energia, alterações na magnitude e simetria deste campo levam a alterações significativas das energias de ligação [62, 63]. Uma maneira conveniente de descrever a magnitude do campo é feita descrevendo o potencial de Madelung [61]. Esse potencial se refere a magnitude do campo eletrostático em que o átomo está submetido numa aproximação de átomos e cargas estáticas [64]. Com a formação de uma interface, ou superfície, sólido-vácuo e esperado portanto que esses átomos de baixa coordenação sejam afetados pelo novo potencial de Madelung e conseqüentemente possuam ligeiras alterações nos valores esperados para a energia de ligação dos átomos no interior do sólido [65]

Desta forma, na amostra da hematita (012) podemos observar um efeito de deslocamento de nível de caroço na superfície, responsável pelo deslocamento das energias de ligação de elétrons que estão na superfície do material. Na literatura podem ser encontrados dois exemplos bastante consolidados, ambos ilustrados na Figura 49. No lado esquerdo podemos observar dois espectros de emissão de fotoelétrons de MgO, no de cima, realizado com emissão normal, já no de baixo, o mesmo espectro mas com inclinação de 80 graus. Desta forma foi identificado uma segunda componente deslocada de 0,60 eV. Já do lado direito da figura estão apresentados dois espectros de alta resolução de CaO. No espectro de cima, o espectro foi adquirido com emissão de 60 graus enquanto no espectro de baixo, a emissão foi normal. Nestes espectros são apresentadas duas componentes, a componente vermelha que indica os átomos do interior do material, enquanto os átomos da superfície são representados pela cor azul. Podemos observar que estas duas componentes estão com um deslocamento de nível de caroço na superfície de 0,65 eV.

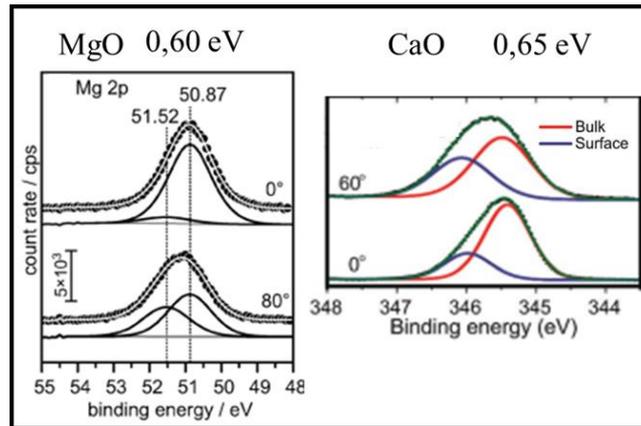


Figura 49: Compilados de espectros de MgO (esquerda) e CaO (direita) ilustrando o efeito de deslocamento de energia das componentes da superfície e do interior do material. Adaptado de [n62, n63].

Na Figura 50 estão ilustrados dois conjuntos de componentes para o espectro de alta resolução do pico Fe 2p. O primeiro conjunto (verde) é idêntico aos apresentados nas deconvoluções do plano (001), possuindo os mesmos valores de energia e intensidades relativas. Para o segundo conjunto (azul), foram aplicados os mesmos critérios de utilizar 4 componentes com intensidades previstas pela Tabela 4. Todavia, este segundo conjunto de componentes sofre um deslocamento em relação ao primeiro conjunto, na energia de ligação na ordem de 1,2 eV. Este deslocamento é justificado pela diferença de estados iniciais e finais dos quais os elétrons dos átomos de superfície e de volume estão submetidos. Sendo assim, na Figura 49 são destacados dois conjuntos de quatro picos: um verde, que representam os átomos de alta coordenação, presentes também no plano (001) e outro azul, que representam os átomos de baixa coordenação, deslocados de 1.2 eV, presentes somente na superfície do plano (012). A tabela presente nesta figura indica a intensidade relativa de cada uma das componentes em referência a componente mais intensa de seu próprio conjunto.

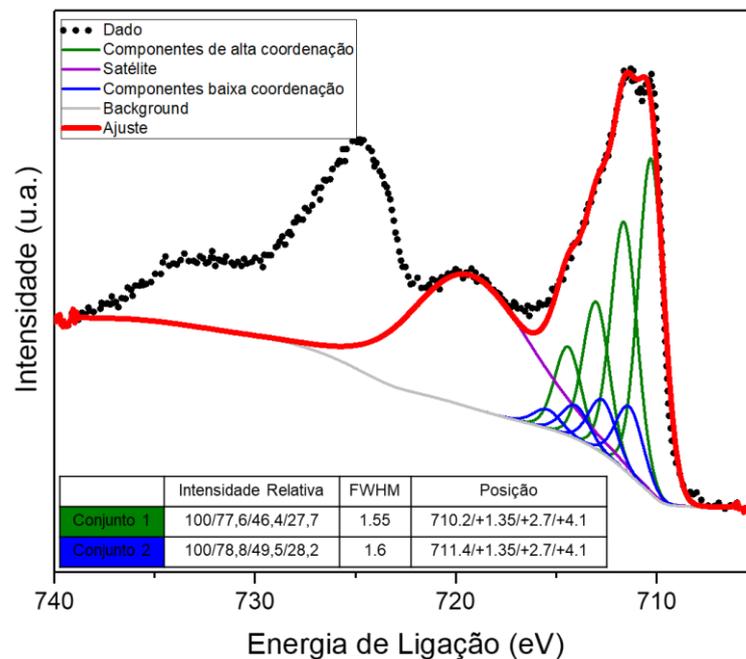


Figura 50: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p do plano (012) após aquecimento com oxigênio. As intensidades relativas indicam a porcentagem que cada pico possui em relação a componente principal. As posições indicam quanto afastados estão os picos em relação a componente principal.

Para uma análise mais completa, foram obtidos espectros da amostra com uma inclinação de 50 graus, para que pudéssemos obter espectros com uma maior sensibilidade a superfície. O ângulo de 50 graus foi escolhido por ser o limite de inclinação utilizando o equipamento disponível no laboratório de interfaces. Essa limitação ocorre devido à presença de um cone de metal acoplado ao equipamento, que permite a aquisição de espectros de fotoemissão a pressões próximas à pressão ambiente (NAP-XPS).

Na Figura 51 é ilustrado o espectro da amostra Fe_2O_3 no plano (012), medido à 50 graus de inclinação, obtido imediatamente após a aquisição do espectro da Figura 50. É possível notar que como esta análise é mais sensível a superfície, as intensidades dos picos de ferro de baixa coordenação contribuem mais para formação do espectro devido aos átomos de superfície quando comparados com os de volume. Indicando justamente que este efeito é provocado pelos átomos da superfície.

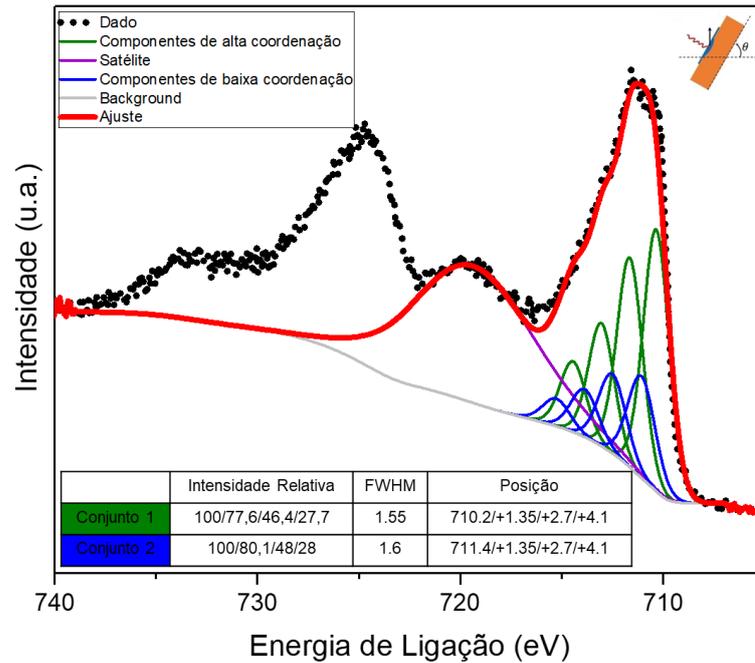


Figura 51: Espectro de fotoemissão de alta resolução com as componentes do pico de Fe 2p do plano (012) após aquecimento com oxigênio inclinada a 50 graus. As intensidades relativas indicam a porcentagem que cada pico tem em relação a componente principal. As posições indicam quanto afastados estão componentes em relação a componente principal.

A Figura 52 demonstra os espectros de XPS de alta resolução das regiões referentes aos níveis Fe 3s, Fe 3p, O 2s e a região próxima a banda de valência referentes ao plano (012) após aquecimento térmico em oxigênio. Estes espectros, com exceção da região próxima a banda de valência, não demonstram variações significativas quando comparados aos espectros referentes ao plano (001). Entretanto, a região de aproximadamente 4 eV apresenta uma pequena diferença na natureza do pico quando comparada com a mesma região do plano (001).

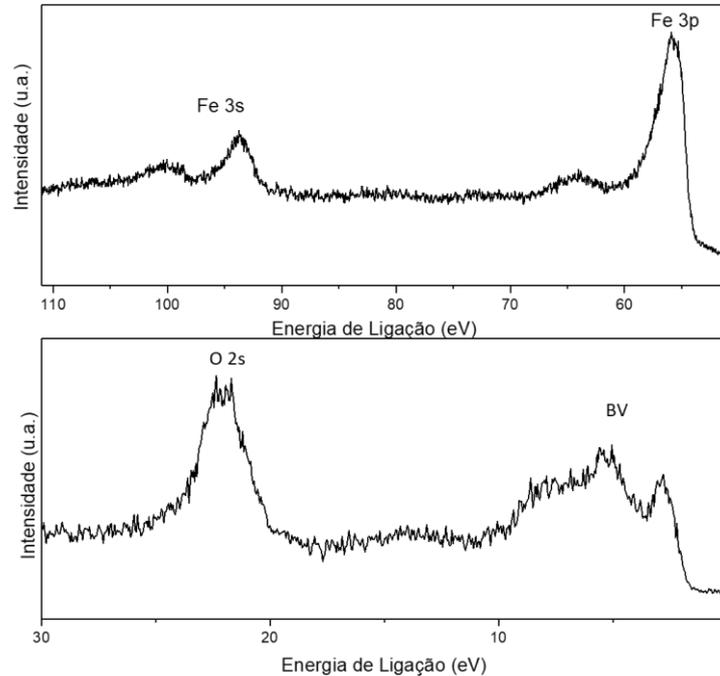


Figura 52: Espectros de fotoemissão de alta resolução de Fe_2O_3 no plano (012) após aquecimento com oxigênio das regiões espectrais de Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próxima ao topo da Banda de Valencia.

(ii) Tratamento térmico em vácuo

Quando a superfície (012) é submetida a um aquecimento em vácuo, ocorre uma reconstrução em sua estrutura do tipo (2 x 1), conforme já reportado na literatura [26-30 e 52]. Inicialmente, foi realizado um espectro *survey* para verificar a possível aparição de novos picos em comparação com o aquecimento em oxigênio. O espectro de XPS *survey* presente na Figura 53, não apresenta picos de outros elementos químicos, indicando que a amostra se encontra livre de impurezas. Analisando a quantidade relativa de ferro presente no material, podemos observar que há um pequeno aumento quando comparada com o tratamento em oxigênio. Isto indica uma possível redução de estado de oxidação do ferro devido ao tratamento em vácuo.

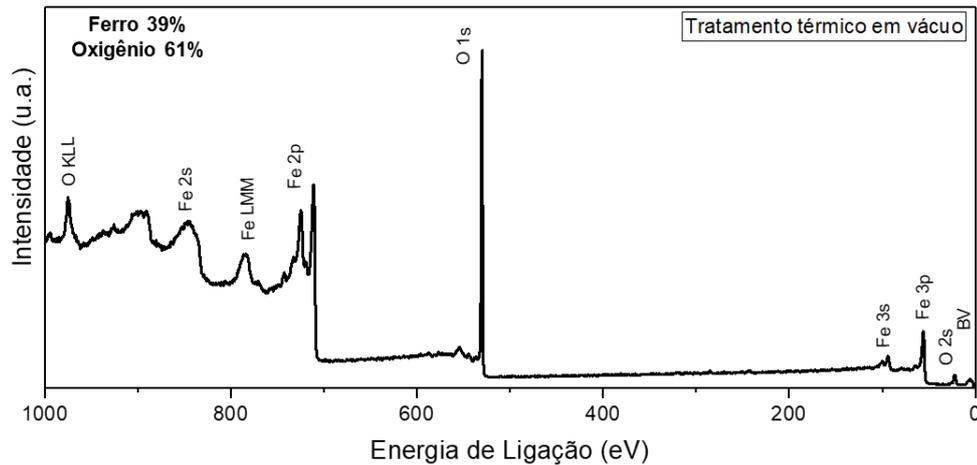


Figura 53: Espectro *survey* de Fe_2O_3 de plano (012) após aquecimento em vácuo. No canto superior esquerdo estão indicadas as proporções de ferro e oxigênio obtidas através das áreas das curvas Fe 2p e O 1s.

A reconstrução (2 x 1) pode ser observada pela mudança no padrão de difração, com o surgimento de novos spots localizados entre dois spots de uma mesma linha, conforme indica a Figura 54. É importante lembrar que a rede representada pelo LEED é a rede recíproca e não a real. Portanto, quando os máximos de difração se encontram mais próximos uns dos outros (em comparação com a superfície sem reconstrução), significa que os átomos da superfície estão, na realidade, mais afastados uns dos outros.

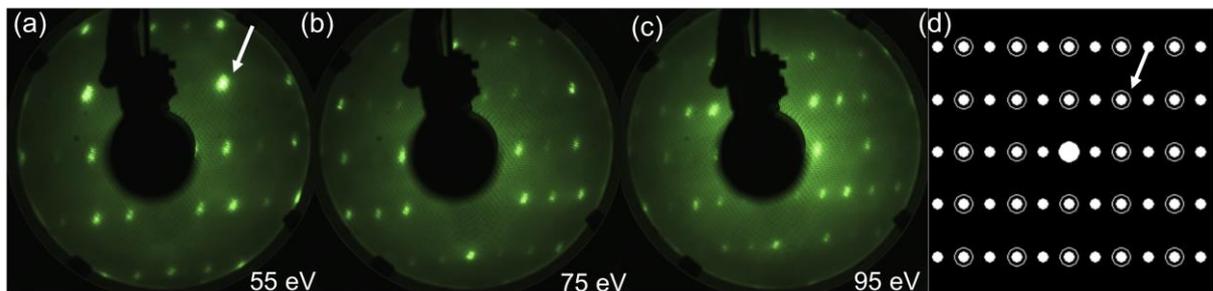


Figura 54: LEED de Fe_2O_3 com plano (012) após aquecimento em ultra alto vácuo, com as energias de 55 (a), 75 (b) e 95 eV (c). O padrão desta rede é quadrado, conforme descrito pelo software LEEDpat (d).

Apesar dessa grande mudança na estrutura da amostra, ao analisarmos o espectro de emissão de fotoelétrons de alta resolução do pico do Fe 2p, não são observadas diferenças significativas entre a superfície reconstruída (2 x 1) e a nativa (1 x 1). Isso significa que devemos aplicar os mesmos critérios para realizar a

deconvolução das componentes utilizados na amostra sem reconstrução. A Figura 55 apresenta a análise do espectro de XPS da superfície (012) após tratamento em vácuo. Estão representados nesta análise dois conjuntos de componentes para os átomos de alta e baixa coordenação, da mesma forma que foram indicados para a amostra de tratamento com aquecimento em oxigênio.

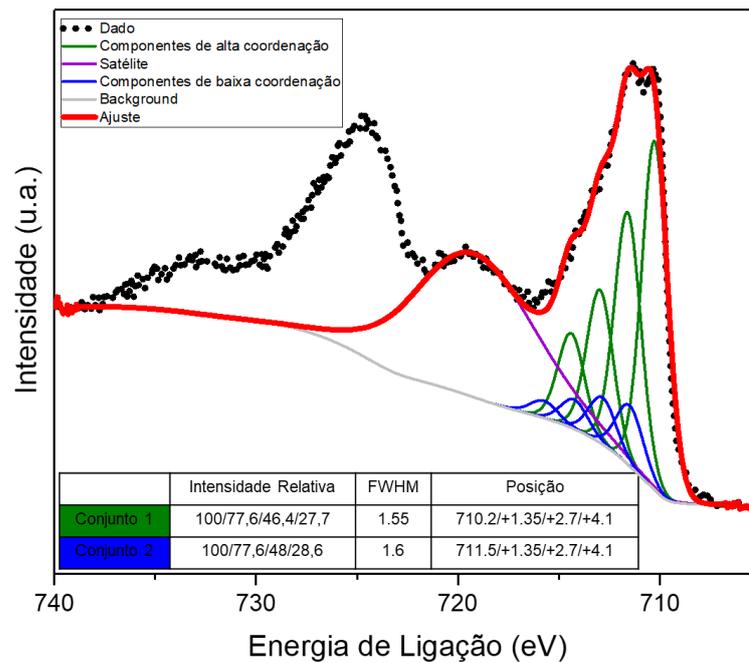


Figura 55: Espectro de fotoemissão de alta resolução com deconvolução de picos da região Fe 2p de Fe_2O_3 de plano (012) após aquecimento em vácuo. As intensidades indicam a porcentagem de cada pico em relação ao pico principal. As posições indicam o quão afastados estão os picos em relação ao pico principal.

A mesma estratégia utilizada na secção 4.2 i) foi aplicada agora para a superfície tratada com aquecimento em vácuo exibindo a reconstrução (2 x 1). Dessa forma, na Figura 56 dois espectros, o da esquerda apresentado os mesmos resultados mostrados na Figura 55 e o da direita o espectro da hematita (012) com análises a 50 graus. Neste espectro da direita podemos observar componentes referentes a um conjunto 2, que representam os átomos de baixa coordenação exclusivos da superfície, tornaram-se mais proeminentes quando comparados com a Figura 55. Podemos notar assim a maior intensidade relativa do conjunto 2 em relação ao conjunto 1 quando observamos o espectro realizado a 50 graus.

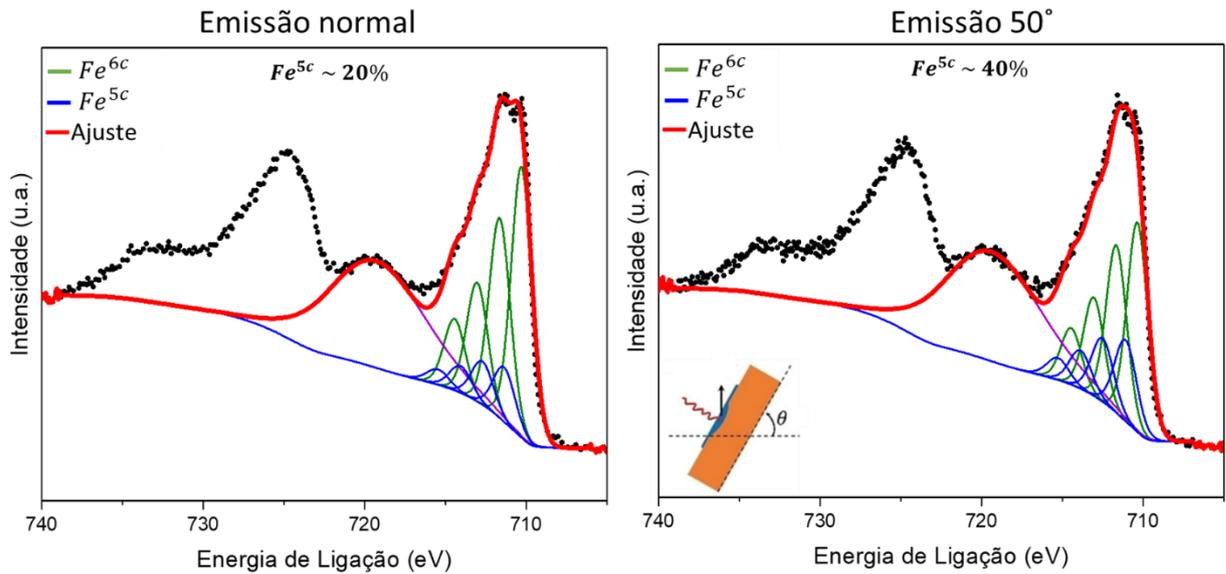


Figura 56: Comparação entre espectros de alta resolução com deconvolução de picos da região Fe 2p de Fe_2O_3 de plano (012) após aquecimento com oxigênio, obtido com a amostra com emissão normal e inclinada a 50 graus. A porcentagem em cima dos gráficos indica a proporção entre a intensidade dos picos referentes aos átomos de ferro de 5 coordenações (curvas azuis) com os de 6 coordenações (curvas verdes).

As regiões espectrais referentes aos níveis eletrônicos Fe 3s, Fe 3p, O 2s e topo da banda de valência do plano (012) com tratamento de aquecimento em vácuo encontram-se na Figura 57. Não existem mudanças significativas entre os espectros destas regiões quando comparamos a os resultados obtidos da amostra de plano (012) de tratamento em vácuo com o mesmo plano tratado em oxigênio.

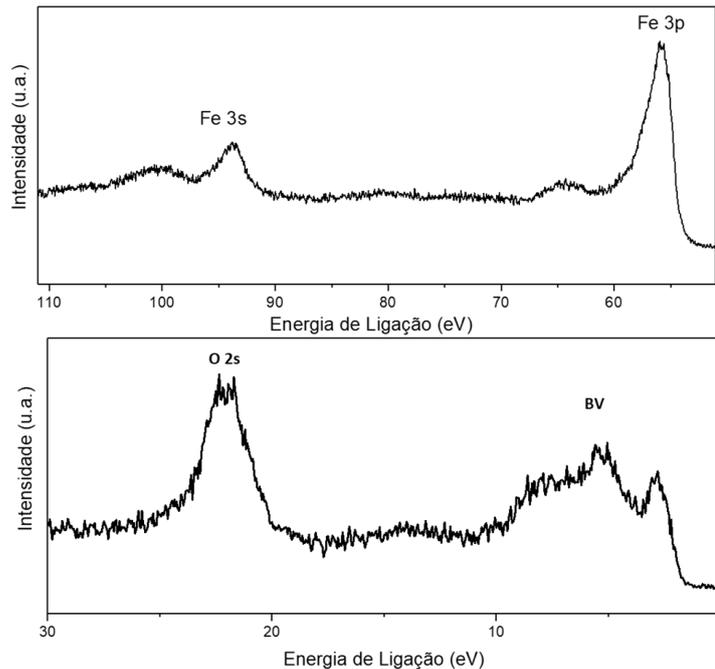


Figura 57: Espectros de fotoemissão de alta resolução da hematita (012) após aquecimento em vácuo das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próxima ao topo da Banda de Valencia.

4.3 DISCUSSÕES

Resumidamente, conduzimos experimentos de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X em duas superfícies orientadas de Fe_2O_3 nos planos (001) e (012) com o objetivo de encontrar diferenças em seus espectros. Através das análises observamos diferenças da forma do pico do $Fe\ 2p_{3/2}$ nos espectros de alta resolução. Essa diferença no formato do pico permaneceu inalterada tanto para aquecimento em oxigênio como para aquecimento em vácuo, mesmo no caso da superfície (012), que sofreu uma reconstrução. A análise da forma geral do envelope de $Fe\ 2p_{3/2}$ utilizando a deconvolução em múltiplos componentes. A deconvolução de multipletos ocorre quando observamos um átomo com elétrons desemparelhados. Quando uma vacância de elétrons no caroço é criada por fotoionização, pode haver um acoplamento entre o elétron desemparelhado no núcleo e os elétrons desemparelhados na camada de valência. Isso resulta em uma série de estados finais, que são observados no espectro de fotoelétron como pequenos picos dentro da curva de ajuste [66].

Na Figura 58 é apresentada a comparação entre as Figuras 40, 44, 50 e 55. A componente relacionada ao satélite (roxo) foi ajustada visando permanecer o mais

uniforme possível em todas as análises, permitindo que sua contribuição pudesse ser temporariamente amortizada. Na primeira linha estão os espectros da superfície (012) para os dois tratamentos térmicos, que podem ser comparados com os espectros da superfície (001) nas mesmas condições.

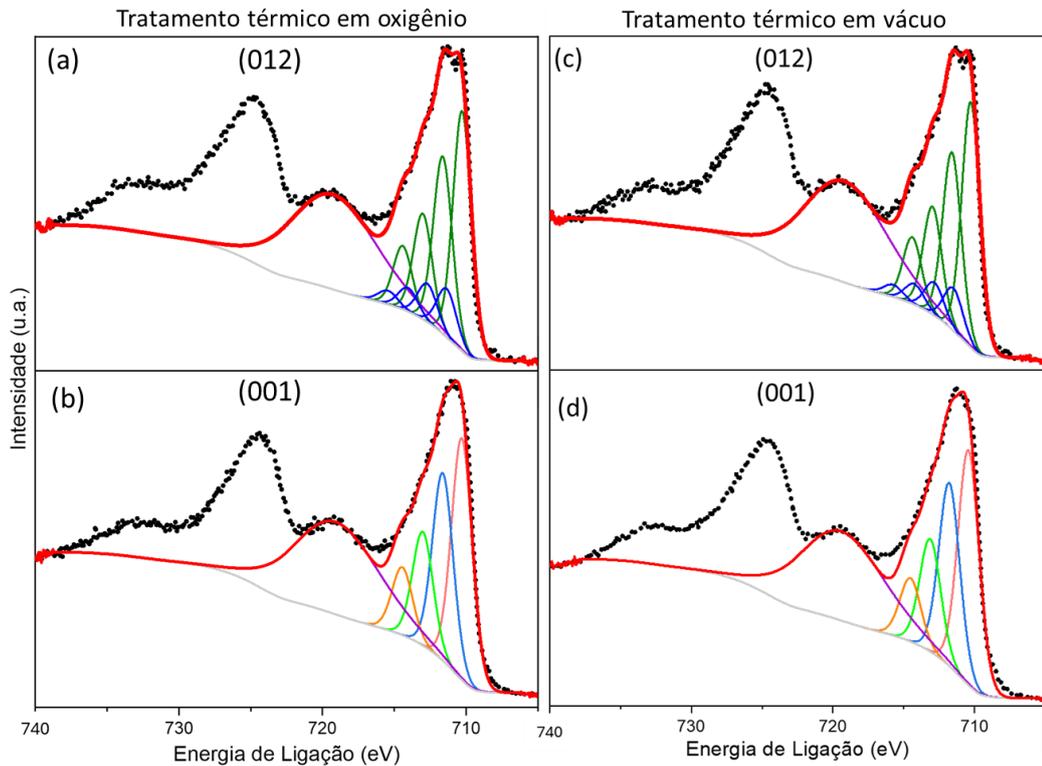


Figura 58: Painel comparando os espectros de fotoemissão de alta resolução do pico $Fe\ 2p_{3/2}$ das amostras de Fe_2O_3 nos planos (001) (b) e (d) e (012) (a) e (c).

As diferenças nos ajustes das componentes podem ser racionalizadas, analisando em detalhes a estrutura atômica da superfície (001) e (012), como indicado na Figura 59. É possível notar que na estrutura (001) os átomos de ferro estão ligados a seis átomos de oxigênio tanto na superfície como no interior do material (destacados com círculos verdes). Todavia, na estrutura (012), os átomos da superfície possuem ligações com apenas cinco átomos de oxigênio (destacado com círculo azul), diferente dos átomos do interior do material que possuem a ligação com seis átomos (destacado com círculo em verde). Isso resulta em uma baixa coordenação dos átomos de ferro na estrutura (012). Como consequência dessa diferença de coordenação, torna-se necessário considerar dois conjuntos de estados finais: um para os átomos de alta coordenação e outro para os átomos de baixa coordenação. Os picos correspondentes aos átomos de alta coordenação

mantêm a posição e intensidade relativa nas análises. Por outro lado, os picos associados aos átomos de baixa coordenação, que estão presentes apenas na amostra (012), mostram um deslocamento de energia para valores mais elevados de aproximadamente 1.2 eV, além de apresentarem uma intensidade menor.

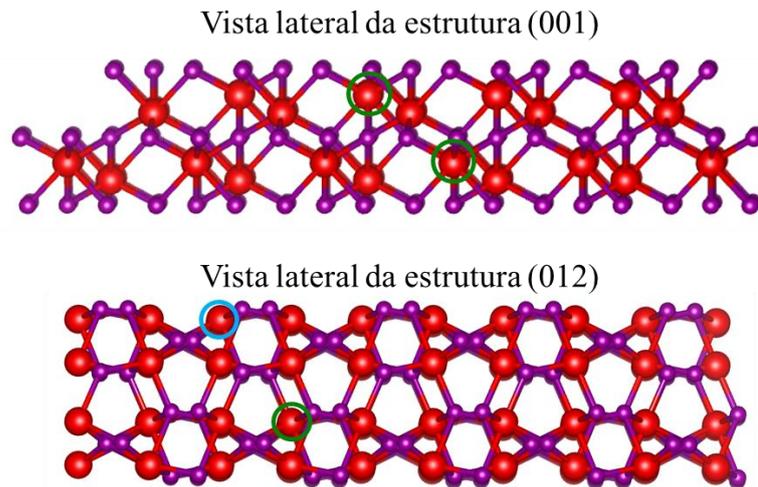


Figura 59: Ilustração da estrutura atômica da hematita vista pela lateral em duas terminações: imagem superior superfície (001) e imagem inferior superfície (012). Nas duas estruturas, os átomos de ferro são representados pela cor vermelha, e os átomos de oxigênio são representados pela cor roxa.

Na Figura 60 observamos os espectros de fotoemissão da superfície (012) medidos de forma mais sensíveis ao volume (a) e (c) e mais sensíveis a superfície (b) e (d). Podemos observar que ao comparar o espectro sensível a superfície com o espectro sensível ao volume, o conjunto 2 de componentes fica mais intenso. Isso ocorre justamente por causa da baixa coordenação dos átomos de ferro presentes na superfície desta amostra.

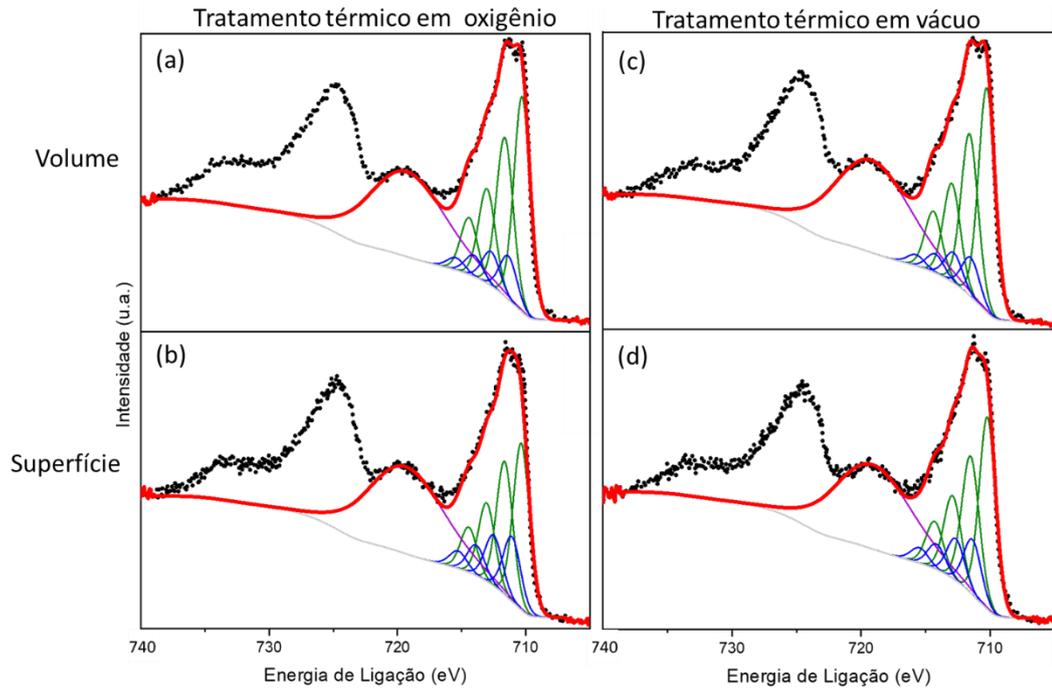


Figura 60: Espectros de fotoemissão de alta resolução dos picos de $Fe\ 2p_{3/2}$ das amostras de hematita no plano (012) com aquecimento em oxigênio (a) e (b) assim como em vácuo (c) e (d). Os espectros (a) e (c) foram medidos sem alterar o ângulo entre a fonte de raios-X e as amostras, já para os espectros (b) e (d) este ângulo foi variado em 50 graus.

Na Figura 61, apresentam-se os comparativos entre os espectros de fotoemissão nas regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e banda de valência das amostras (001) e (012) após o tratamento com oxigênio. Ao comparar especificamente as regiões da banda de valência entre as duas amostras, torna-se evidente uma pequena discrepância na região de 4 eV. Esses resultados se mantêm consistentes quando as duas superfícies são analisadas após o tratamento de aquecimento em vácuo, sugerindo que o comportamento dos envelopes de $Fe\ 2p_{3/2}$ é particularmente relacionado pela diferente coordenação dos átomos expostos nas superfícies (001) e (012).

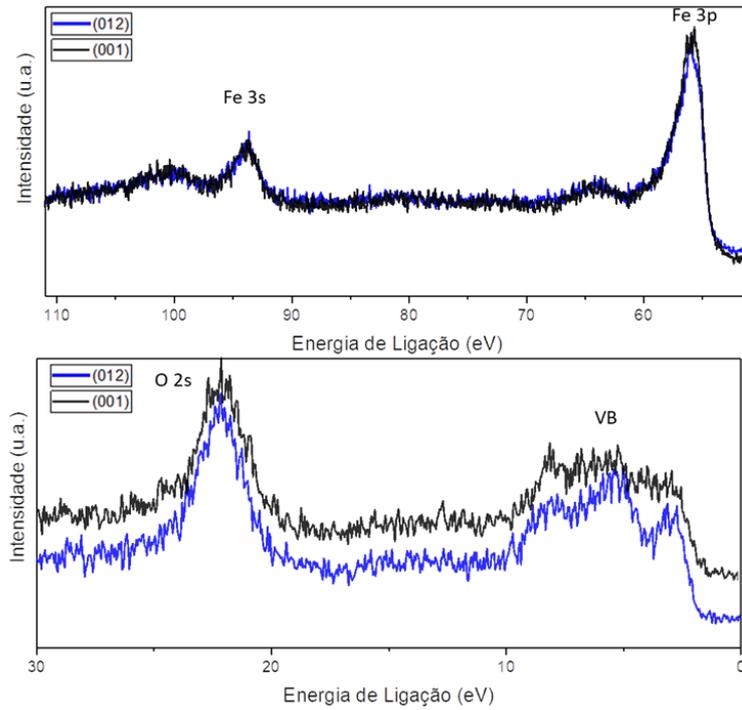


Figura 61: Comparação dos espectros de fotoemissão das regiões Fe 3s, Fe 3p, O 2s e região próxima ao topo da banda de valência das amostras (001) e (012) com tratamento em oxigênio.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram investigados dois monocristais de $\alpha - Fe_2O_3$ com duas diferentes orientações cristalinas, um com a orientação (001) e o outro com a orientação (012). Esses cristais foram submetidos a numerosos ciclos de limpeza para obter uma superfície com boa estrutura eletrônica e cristalina, a fim de serem analisados pelas técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e difração de elétrons de baixa energia. O estudo concentrou-se principalmente em observar o comportamento do pico Fe 2p das duas superfícies em dois tratamentos distintos, aquecimento em oxigênio e aquecimento em vácuo.

As superfícies (001) e (012), submetidas a tratamentos com oxigênio e vácuo, apresentaram espectros com diferenças significativas entre si. Embora essas diferenças estejam alinhadas com espectros previamente relatados na literatura, nossa interpretação está focada em distingui-las entre si. Ao realizar a deconvolução da região Fe 2p na superfície (001), identificamos uma contribuição de quatro picos que seguem um padrão de proporcionalidade consistente com o modelo teórico descrito por Paul Bagus e colaboradores. No entanto, quando a mesma análise foi aplicada à superfície (012), ficou evidente que a curva não poderia ser adequadamente ajustada usando apenas quatro componentes. Neste estudo, propomos que a interpretação da curva obtida requer um novo conjunto de componentes atribuídos aos átomos de ferro com baixa coordenação na superfície da amostra (012). Este novo conjunto de quatro componentes segue as mesmas relações de intensidade e posições de energia das usadas na seção 4.1, mas exibe um deslocamento em energia de 1,2 eV que é atribuído aos átomos de alta coordenação. Este comportamento de deslocamento dos picos de átomos de baixa coordenação foram também encontrados na literatura para outros óxidos como MnO, MgO e CaO dados respectivamente por 0,80, 0,60 e 0,65 eV. De fato, existem dois importantes efeitos que podem justificar este deslocamento no valor de energia de ligação nos átomos de baixa coordenação nos metais de transição. O primeiro é relacionado a natureza covalente diferencial formada entre os orbitais do metal e do ligante, onde mesmo com os orbitais de camada aberta predominante do nível d, existe um caráter ligante antiligante significativo [67,68]. O segundo efeito é a modificação no campo cristalino que afetam os elétrons da camada 3d. Por

exemplo, um cristal octaédrico com as camadas mais externas completas o valor deste efeito de deslocamento dos níveis eletrônicos é de aproximadamente 1 eV [68]. Quando a camada 2p ou 3p do Fe_2O_3 é ionizada no processo de fotoemissão, o valor deste deslocamento pode chegar em 2 eV [69].

Por fim, vale salientar como perspectivas futuras deste trabalho a realização de experimentos sensíveis a superfície que podem potencializar os resultados discutidos acima. Como é o exemplo do equipamento de espectroscopia fotoelétrica ultravioleta (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* - UPS), através do qual é possível obter informações mais concretas sobre a banda de valência e, assim, analisar essas regiões em busca de uma melhor compreensão a respeito da diferença observada entre os planos (001) e (012). Além disso, o equipamento de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* - FTIR) permite a análise dos modos vibracionais das moléculas, permitindo verificar os grupos funcionais presentes em ambas as amostras. Essas técnicas adicionais fornecerão uma visão mais abrangente das propriedades da superfície, complementando as informações obtidas neste trabalho e contribuindo para um entendimento do comportamento da hematita nas diferentes orientações cristalinas.

Os experimentos mencionados anteriormente servem como excelentes precursores para a condução de investigações em ambas as superfícies (001) e (012) no contexto interação com moléculas de água para estudos relevantes como a produção de hidrogênio verde. Seriam então realizados experimentos com pressões parciais de água na câmara, onde seria possível analisar os espectros de alta resolução de XPS como espectros de UPS. Desta forma, as amostras seriam analisadas antes e depois do contato com as partículas de água, estudando-se a adsorção e dessorção destas moléculas á diferentes temperaturas. Tornando assim ampla a gama de condições sob as quais esses experimentos podem ser conduzidos, fornecendo informações valiosas sobre estas interações.

REFERÊNCIAS

- [1] sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3974 acessado em: 09/2023
- [2] BERTELSEN, Pernille et al. Magnetic properties experiments on the Mars Exploration Rover Spirit at Gusev crater. *science*, v. 305, n. 5685, p. 827-829, 2004.
- [3] Kung H 1989 *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis* vol. 45
- [4] Kordas O, Weeks R A and Arfsten N 1985 3, *Appl. Phys. SI* 3812
- [5] Orgaz F and Rawson H 1986 *J. Non-Cryst. Solids* 82 378
- [6] Atta A K, Biswas P K and Ganguli D 1990 *J. Non-Cryst. Solids* 125 7.02
- [7] WARREN, Scott C. et al. Identifying champion nanostructures for solar water-splitting. *Nature materials*, v. 12, n. 9, p. 842-849, 2013.
- [8] DIAS, Paula et al. Extremely stable bare hematite photoanode for solar water splitting. *Nano Energy*, v. 23, p. 70-79, 2016.
- [9] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films*, vol. 4. Springer, 2001.
- [10] W. Egelhoff, Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids, *Surf. Sci. Rep.* 6 (6–8) (1987) 253–415.
- [11] BARRETO, Jade et al. Core-level binding energy shifts between interior, terrace and edge atoms in MnO (001) thin films. *Surface Science*, v. 725, p. 122159, 2022.
- [12] CONDON, N. G. et al. Scanning tunnelling microscopy studies of α -Fe₂O₃ (0001). *Surface Science*, v. 397, n. 1-3, p. 278-287, 1998.

[13] WOODRUFF, D. Phillip. Quantitative structural studies of corundum and rocksalt oxide surfaces. *Chemical reviews*, v. 113, n. 6, p. 3863-3886, 2013.

[14] CHUANG, T. J.; BRUNDLE, C. R.; WANDEL, K. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the chemical changes in oxide and hydroxide surfaces induced by Ar⁺ ion bombardment. *Thin Solid Films*, v. 53, n. 1, p. 19-27, 1978.

[15] <https://jp-minerals.org/en/> acessado em: 09/2023.

[16] KETTELER, Guido et al. Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 6, p. 1114-1122, 2001.

[17] CONDON, N. G. et al. Fe₃O₄ (111) termination of α -Fe₂O₃ (0001). *Surface Science*, v. 310, n. 1-3, p. L609-L613, 1994.

[18] LAD, Robert J.; HENRICH, Victor E. Structure of α -Fe₂O₃ single crystal surfaces following Ar⁺ ion bombardment and annealing in O₂. *Surface Science*, v. 193, n. 1-2, p. 81-93, 1988.

[19] LANIER, Courtney H. et al. The Fe₃O₄ origin of the "Biphase" reconstruction on α -Fe₂O₃ (0 0 0 1). *Surface science*, v. 603, n. 16, p. 2574-2579, 2009.

[20] WEISS, Werner; RANKE, Wolfgang. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. *Progress in Surface Science*, v. 70, n. 1-3, p. 1-151, 2002.

[21] CHAMBERS, S. A.; YI, S. I. Fe termination for α -Fe₂O₃ (0001) as grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Surface Science*, v. 439, n. 1-3, p. L785-L791, 1999.

[22] BARBIER, A. et al. Surface termination of hematite at environmental oxygen pressures: Experimental surface phase diagram. *Physical Review B*, v. 75, n. 23, p. 233406, 2007.

- [23] GAUTIER-SOYER, M. et al. The (1×2) reconstruction of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1012) surface. *Surface science*, v. 352, p. 112-116, 1996.
- [24] HENDERSON, Michael A.; JOYCE, Stephen A.; RUSTAD, James R. Interaction of water with the (1×1) and (2×1) surfaces of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (012). *Surface Science*, v. 417, n. 1, p. 66-81, 1998.
- [25] TANWAR, Kunaljeet S. et al. Hydrated $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($11\bar{1}02$) surface structure: Role of surface preparation. *Surface science*, v. 601, n. 12, p. L59-L64, 2007.
- [26] TANWAR, Kunaljeet S. et al. Surface diffraction study of the hydrated hematite ($11\bar{1}02$) surface. *Surface Science*, v. 601, n. 2, p. 460-474, 2007.
- [27] HENDERSON, Michael A. Surface stabilization of organics on hematite by conversion from terminal to bridging adsorption structures. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 67, n. 5, p. 1055-1063, 2003.
- [28] HENDERSON, Michael A. Low temperature oxidation of Fe^{2+} surface sites on the (2×1) reconstructed surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0112). *Surface science*, v. 604, n. 13-14, p. 1197-1201, 2010.
- [29] KRAUSHOFER, Florian et al. Atomic-scale structure of the hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($1\bar{1}02$) "R-Cut" Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 3, p. 1657-1669, 2018.
- [30] Wang, J.; Rustad, J. R. A Simple Model for the Effect of Hydration on the Distribution of Ferrous Iron at Reduced Hematite (012) Surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006, 70, 5285–5292.
- [31] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.

[32] 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.

[33] LÜTH, Hans. Solid surfaces, interfaces and thin films. Berlin: Springer, 2001.

[34] OLIVEIRA, Pablo. A surface science investigation of ZnS (001) single crystal. Fernando Stavale. 2022. 77. Dissertação – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.

[35] <https://www.fhi.mpg.de/958975/LEEDpat4> acessado em: 09/2023

[36] KURTZ, Richard L.; HENRICH, Victor E. Geometric structure of the α -Fe₂O₃ (001) surface: A LEED and XPS study. Surface Science, v. 129, n. 2-3, p. 345-354, 1983.

[37] R. Eisberg, R. Resnick, and J. Brown, Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles, Physics Today, vol. 39, p. 110, 1986.

[38] A. Einstein, Phys. Z. 18, 121 (1917)

[39] S. Hofmann, Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide, Vol. 49, Springer Science & Business Media, 2012. 3.1, 3.1.2, 3.1.2

[40] C. S. Fadley, Basic concepts of X-ray photoelectron spectroscopy. electron spectroscopy: theory, techniques, and applications, vol. 2, Academic, New York, 1978.

[41] HÜFNER, Stephan. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. Springer Science & Business Media, 2013.

- [42] ALI, Astrid. Growth and doping of Mn_xO_y thin films on copper (111). Fernando Stavale. 2022. 77. Dissertação – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.
- [43] MANSOUR, A. N.; BRIZZOLARA, Robert A. Characterization of the Surface of γ - Fe_2O_3 Powder by XPS. *Surface Science Spectra*, v. 4, n. 4, p. 351-356, 1996.
- [44] MÅTENSSON, Nils; NILSSON, Anders. On the origin of core-level binding energy shifts. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, v. 75, p. 209-223, 1995. [67]
- [45] R. Sharpe, Surface science studies of pd and au on $tio_2(110)$ single crystals, <http://orca.cf.ac.uk/id/eprint/76888>, phd Thesis (2006). 3.3
- [46] Vac AERO International, An introduction to vacuum pumps, <https://vacaero.com/information-resources/vacuum-pump-technology-education-and-training/1039-an-introduction-to-vacuum-pumps.html>, accessed
- [47] MILLS, P.; SULLIVAN, J. L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 16, n. 5, p. 723, 1983.
- [48] RAULT, Julien E. et al. Using near-total-reflection hard X-ray photoelectron spectroscopy for high-resolution depth profiling. *arXiv e-prints*, p. arXiv: 2107.07007, 2021.
- [49] TAHIR, Asif Ali et al. Nanostructured α - Fe_2O_3 thin films for photoelectrochemical hydrogen generation. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 16, p. 3763-3772, 2009.
- [50] FLAK, Dorota et al. In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of α - Fe_2O_3 and γ - Fe_2O_3 nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 455, p. 1019-1028, 2018.

- [51] WARWICK, Michael E. A. et al. Vapor phase processing of α -Fe₂O₃ photoelectrodes for water splitting: an insight into the structure/property interplay. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 16, p. 8667-8676, 2015.
- [52] HUANG, Weixin; RANKE, Wolfgang; SCHLÖGL, Robert. Reduction of an α -Fe₂O₃ (0001) film using atomic hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 5, p. 2198-2204, 2007.
- [53] R. P. Gupta and S. K. Sen, "Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II," *Phys. Rev. B* 12, 15 (1975).
- [54] BAGUS, Paul S. et al. Combined multiplet theory and experiment for the Fe 2p and 3p XPS of FeO and Fe₂O₃. *The Journal of Chemical Physics*, v. 154, n. 9, p. 094709, 2021.
- [55] BAGUS, Paul S. et al. Origin of the complex main and satellite features in Fe 2p XPS of Fe₂O₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 24, n. 7, p. 4562-4575, 2022.
- [56] BAGUS, Paul S. et al. Analysis of the Fe 2p XPS for hematite α Fe₂O₃: Consequences of covalent bonding and orbital splittings on multiplet splittings. *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 1, p. 014704, 2020.
- [57] GROSVENOR, A. P. et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, v. 36, n. 12, p. 1564-1574, 2004.
- [58] N. Fairley et al, *Applied Surface Science Advances* (2021), <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>
- [59] FLAK, Dorota et al. In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 455, p. 1019-1028, 2018.

[60] SHAO, Jinxiao et al. Carbon cloth–supported Fe₂O₃ derived from Prussian blue as self-standing anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 21, p. 1-11, 2019.

[61] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. *Solid state physics*. Cengage Learning, 2022.

[62] C.J. Nelin, F. Uhl, V. Staemmler, P.S. Bagus, Y. Fujimori, M. Sterrer, H. Kuhlenbeck, H.J. Freund, Surface core-level binding energy shifts for MgO(100), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (40) (2014) 21953–21956.

[63] P.S. Bagus, C.J. Nelin, S.V. Levchenko, X. Zhao, E.M. Davis, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, Surface core level BE shifts for CaO(100): insights into physical origins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (45) (2019) 25431–25438.

[64] JOHANSSON, Börje; MÅRTENSSON, Nils. Core-level binding-energy shifts for the metallic elements. *Physical Review B*, v. 21, n. 10, p. 4427, 1980.

[65] BARRETO, Jade et al. Core-level binding energy shifts between interior, terrace and edge atoms in MnO (001) thin films. *Surface Science*, v. 725, p. 122159, 2022.

[66] JF Moulder, WF Stickle, PE Sobol, KD Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN, 1992. [2] RP Gupta, SK Sen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 15.

[67] P. S. Bagus, E. S. Iltou, and C. J. Nelin, “The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties,” *Surf. Sci. Rep.* 68, 273 (2013).

[68] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory* (McGraw-Hill, New York, 1962).

[69] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970)

[70] G. G. A. Holguin, S. Natividad, "X-ray photoelectron spectroscopy."
<https://wiki.utep.edu/plugins/viewsource/viewpagesrc.action?pageId=51217510>.