



Estudo do crescimento de filme de óxido de manganês e sua interação com moléculas de água por microscopia de tunelamento

Rubem Raphael dos Santos Caetano

Rio de Janeiro
Dezembro de 2022

**“ESTUDO DO CRESCIMENTO DE FILME DE ÓXIDO DE MANGANÊS E
SUA INTERAÇÃO COM MOLÉCULAS DE ÁGUA POR MICROSCOPIA
DE TUNELAMENTO”**

RUBEM RAPHAEL DOS SANTOS CAETANO

Tese de Doutorado 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 Stavale – Orientador/CBPF



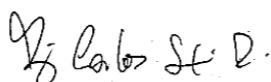
Edmar Avellar Soares - UFMG



Bráulio Soares Archanjo - INMETRO



Wendell Simões e Silva – LNLS



Luiz Carlos Sampaio Lima - CBPF

Rio de Janeiro, 16 de dezembro de 2022.

”Irmão, você não percebeu que você é o único representante do seu sonho na face da terra se isso não fizer você correr, chapa eu não sei o que vai”.

Emicida, ”Levanta e Anda”(2014)

Agradecimentos

- Agradeço a Deus pela vida e pela oportunidade de concluir o meu Doutorado em Física no CBPF.
- Ao meu orientador de doutorado, Fernando Stavale, pela paciência, incentivo, por acreditar no meu potencial e a oportunidade de me apresentar ao mundo da ciência da superfície área que pretendo realizar minha carreira científica.
- Aos meus pais, Rubem e Maria das Dores, e a meus irmãos, Renata, Nadia e Renato, pelo incentivo, amor e carinho recebido neste e em outros períodos da minha vida.
- A minha esposa, Agbale, pelo estímulo, força, muita paciência, por não me deixar desistir e sempre estar ao meu lado neste momento tão importante da minha vida.
- Aos meus amigos de copo e de cruz da extinta sala 515-D, Francisco, Daniel, Erik e Edher pelo incentivo acadêmico e psicológico durante todo o doutorado.
- Aos meus amigos de CBPF Guilherme, (Lab Leader), Pablo, Atrid e Calazans pela amizade, pela paciência, pela ajuda científica e por tornar a doutorado menos pesado.
- Ao Grupo do Laboratório de Interfaces, André, Lucas, Ludiane, Jade, Roberto, Bianca, Camila, Jesana, Gabriel e Emília pelo apoio técnico para a construção deste trabalho.
- Aos meus primeiros orientadores de graduação, Tatiana Gabriela Rappoport e João Ricardo Quintal, meu orientador mestrado Geraldo Cernicchiaro pelo incentivo a pesquisa.
- Aos professores da UFRJ-Macaé, Habib, Valéria, Marcela, Raphael Púpico Bernardo e Claudio pelos conselhos dados e pelo apoio nas atividades da minha função de técnico de laboratório de física.
- Aos meus amigos da UFRJ-Macaé, Talita e Nikolas pela amizade e pelo incentivo nesse doutorado.
- Ao setor de Pessoal da UFRJ-Macaé pela paciência, apoio e por me auxiliar nos tramites administrativos para a obtenção deste doutorado.
- Aos membros da banca por participarem deste trabalho dando sua honrosa contribuição.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Esta tese visa elucidar o processo de interação da água em superfícies de óxido de manganês crescidas sobre substratos metálicos de cobre (Cu), investigando os sítios de adsorção e dissociação de moléculas de água destas superfícies em Ultra Alto Vácuo (UHV). A técnica utilizada nesta pesquisa foi a Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM) em vácuo. Uma adaptação da câmara de vácuo foi necessária para a obter os resultados. Para o desenvolvimento do trabalho foram usadas duas estequiometrias conhecidas, Magnosia (MnO) e a Hasmaunita Mn_3O_4 . No decorrer dos experimentos observou-se impasses quanto a diferenciação da terminação dos filmes de MnO e Mn_3O_4 , pois seus crescimentos ocorrerem em condições termodinâmica similares. Nesse contexto, pretendeu-se obter filmes de MnO crescidos sobre Au(111) e Cu(111) para compreender o processo de reconstrução dos filmes e obter um parâmetro de comparação com o Mn_3O_4 . Na segunda fase, foram crescidos filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$, nas orientações dos planos (001) e (110), com o intuito de estudar o plano cristalino mais apropriado para a dissociação da água. Para finalizar foram obtidos resultados em $\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$, onde buscou-se entender como ocorre o processo de dissociação da água na superfície dos filmes.

Palavras-chave: Dissociação, Microscopia de Tunelamento por Varredura, Óxido de Manganês, Instrumentação Científica.

Rio de Janeiro

Dezembro de 2022

ABSTRACT

Study of the interaction of water in manganese oxide films investigated by STM

Rubem Raphael dos Santos Caetano

Supervisor(s):

Fernando Loureiro Stavale Junior

Abstract of doctoral's thesis submitted to Programa de Pós-Graduação (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) no Curso de Doutorado em Física.

The process of artificial photosynthesis is complex and divided into several segments, one of which is the process of dissociating water molecules on an oxidized surface. This thesis is based on studies of manganese oxides magnesia (MnO) and Hsmaunite (Mn_3O_4) to elucidate the process of photo-dissociation of water, on metallic surfaces of copper (Cu) investigating the sites of adsorption and dissociation of water molecules from these surfaces in ultra high vacuum (UHV). The technique used in this study is tunneling microscopy (STM), being applied in the study of topography and electronic structure of the surface. To make the study viable, it was necessary to adapt the tunneling microscope to water adsorption. There is a difficulty in differentiating MnO film and Mn_3O_4 because their growth occurs under similar thermodynamic conditions. So the first step was to obtain $\text{MnO}/\text{Au}(111)$ and $\text{MnO}/\text{Cu}(111)$ films to understand the film reconstruction process and obtain a parameter of comparison with the Mn_3O_4 . In the second phase, films of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ were grown, in the plans orientations (001) and (110) in order to study the most appropriate crystalline plane for the dissociation of water. Finally, we present $\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ results we seek to understand how the process of dissociation of water is formed on the surface of the film.

Keywords: Dissociation, Tunneling Microscopy, Manganese Oxide, Scientific Instrumentation.

Rio de Janeiro

December 2022

Lista de artigos publicados

1. **The structure of Mn₃O₄ (110) thin films.** Rubem Caetano, Astrid Alí, Jade Barreto, Guilherme Félix, Maria I Ramos, Braulio S Archanjo, Carlos A Achete, Emilia Annese e Fernando Stavale. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122062>
2. **Core-level binding energy shifts between interior, terrace and edge atoms in MnO(001) thin films.** Jade Barreto, Rubem Caetano, Maria I. Ramos, Astrid Alí, Guilherme Félix, Emilia Annese, Niklas Nilius, Hans-Joachim Freund, Braulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Paul S. Bagus e, Fernando Stavale. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122159>

Siglas

AFM Atomic Force Microscopy. 15

DFT Density Functional Theory. 14

FTIR Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. 16

IRG Interface Research Group. 11

LDOS Local Density of States. 23

LEED Low-Energy Electron Diffraction. 10

PVD Physical Vapor Deposition. 10

STM Scanning Tunneling Microscopy. 2

TDS Thermal Desorption Spectroscopy. 16

UHV Ultra High Vacuum. 2

VESTA Visualization for Electronic and Structural Analysis. 35

XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 10

Lista de Figuras

1.1	Representação dos principais eventos que podem ocorrer na superfície de um cristal.	4
1.2	Representação das estrutura presentes na superfície, em (a) relaxação e (b) reconstrução.	5
1.3	Representação de adsorção (a) e catálise (b), fenômenos que podem ocorrer quando a superfície é exposta a um gás.	6
1.4	Representação do cristal de MnO com seus planos cristalinos em:(110),(100) e (111). A distancia entre os átomos de Mn-Mn é de 3,14 Å e seu parâmetro de rede é de 4,44 Å.	8
1.5	Representação do cristal de Mn ₃ O ₄ com seus planos cristalinos mais recorrentes em: (110) e (001). Na direção [001] e [110] temos duas terminações Mn ³⁺ (roxo) e Mn ²⁺ (verde). Seu parâmetro de rede é de 9.43 Å e meia célula unitária na terminação Mn ²⁺ tem 5,76 Å de altura.	9
1.6	Diagrama de fase referente a formação das estequiometrias de óxido de manganês que depedem da pressão de vapor de oxigenio e temperatura	10
2.1	Esquemático do princípio básico de um microscópio de tunelamento. No detalhe há interação entre a ponta (cinza) e a superfície da amostra (amarelo) gerando uma corrente de tunelamento. O controle do piezoelétrico no eixo x e y e o controle de Feedback na direção z são mostrados no esquema.	18
2.2	Representação dos modos de funcionamento do microscópio de tunelamento. Em (a) modo altura constante (a) e em (b) modo corrente constante.	19
2.3	Esquemático do comportamento da função de onda de um elétron que tunelam através de uma barreira de potencial unidimensional.	20
2.4	Diagrama representativo de uma junção superfície-ponta no STM para uma baixa voltagem.	22
2.5	Representação da ponta esférica da geometria do tunelamento com um raio R e a distancia d entre a superfície e a ponta.	23

2.6	Esquemático dos componentes do STM SPECS Aarhus 150.	25
2.7	Detalhe da ponta do STM e do posicionamento da amostra do SPECS Aarhus 150. . .	26
2.8	Componentes utilizados no STM SPECS Aarhus 150, em (a) temos o pré-amplificador, (b) a eletrônica SPC 260 e em (c) temos controlador de temperatura variável VTC 20.	27
2.9	Câmara de Ultra Alto Vácuo instalada no Laboratório de Interfaces, este sistema contém um microscópio de tunelamento, três evaporadoras (EBE), dois canhões de Sputtering, manipulador de aquecimento, WooblestickK, braço de transferência e uma câmara de introdução de amostras (Load Lock). Na imagem abaixo temos o esquemático da linha de gás instalada no STM representada pela cor verde.	28
2.10	Manipulador do STM-SPECS com a região utilizada para aquecer a amostra na parte inferior e os portas amostras ao longo do manipulador.	29
2.11	Aparato experimental construído para inserir vapor de água dentro da câmara de UHV, na parte inferior temos um esquemático da purga de água do sistema.	30
2.12	Esquemático do sistema de resfriamento do STM, (1) Cilindro Dewar, (2) e (3) válvulas de controle de gás e (4) recipiente de isopor contendo a serpentina de cobre.	31
2.13	Sequência da preparação da superfície. Em (a) temos a superfície com impurezas (cinza), (b) o processo de desbastamento iônico é aplicado na superfície, (c) as impurezas são retidas da superfície juntamente com átomos do substrato, (d) superfície com imperfeições, (e) aquecimento para reorganizar os átomos, e (f) superfície limpa e organizada.	32
2.14	Vista lateral da evaporadora (a) e a vista traseira da evaporadora (b), onde temos a localização do fluxo de água para resfriar a célula, termopar e a conexão de alta voltagem.	34
2.15	Vista interna da evaporadora (a) e um detalhes da célula de Knudsen em (b).	34
2.16	Superfície e planos cristalinos Au(111) gerados no VESTA, onde com suas medidas nas direções x e y são 2,88 Å e 4,99 Å respectivamente e na direção z é aproximadamente de 2,40 Å.	35
2.17	Imagem em resolução atômica da corrugação no substrato de Au(111) juntamente com a posição lateral em relação ao eixo x e y ($V_t = 1,0$ V; $I_t = 0,32$ nA, $2,2 \times 2,2$ nm ²).	36
2.18	Imagem de um degrau atômico do Au(111), onde é possível observar as herringbones. ($V_t = 0,7$ V; $I_t = 1,9$ nA; 70×70 nm ²).	37

2.19	Processo para baixar a temperatura do microscópio em duas etapas: (a) Sistema com nitrogênio gás passando pela serpentina em direção ao dedo frio e (b) Sistema com nitrogênio líquido sendo colocado diretamente no dedo frio.	38
2.20	Gráfico da Temperatura (K) versus Tempo (min), da medida da superfície de Au(111) em baixa temperatura.	39
2.21	Imagem da superfície de Au(111) em temperatura ambiente, juntamente com suas medidas de perfil ($V_t = 0,6\text{V}$; $I_t = 1,6\text{ nA}$; $56 \times 56\text{ nm}^2$).	40
2.22	Imagem da superfície de Au(111) em baixa temperatura e suas medidas de perfil ($V_t = 1,0\text{V}$; $I_t = 1,6\text{ nA}$; $56 \times 56\text{ nm}^2$).	41
2.23	Ilustração de três monocamadas de filme em relação ao substrato.	42
2.24	Representação dos três principais tipos de crescimento, para três monocamadas distintas. Em (a) Frank-van der Merwe (FW), (b) Volmer-Weber (VW) e em (c) Stranski-Krastanov (SK).	43
2.25	Imagens de stm da evaporação de manganês metálico. Em (a) temos a evaporação feita em 5 min ($V_t = 1,4\text{V}$; $I_t = 1,5\text{nA}$; $134 \times 134\text{ nm}^2$), em (b) temos a evaporação ocorrida em 10 min ($V_t = 1,4\text{V}$; $I_t = 1,7\text{nA}$; $134 \times 134\text{ nm}^2$).	44
3.1	Imagem da superfície filme de (1x1) MnO(001)/Au(111), e a altura aparente do filme. ($V_t = -2,9\text{V}$; $I_t = -2,5\text{ nA}$; $70 \times 70\text{ nm}^2$).	46
3.2	Imagens da superfície filme de c(2x2) MnO(001)/Au(111). Em (a) uma imagem da região do filme mostrando as ilhas de MnO ($V_t = 3,8\text{ V}$; $I_t = 0,1\text{ nA}$; $67 \times 67\text{ nm}^2$) e em (b) uma imagem mais detalhada da ilha onde é vista a reconstrução de Au(111) juntamente com o filme de óxido de manganês ($V_t = -2,7\text{ V}$; $I_t = -0,1\text{ nA}$; $37 \times 37\text{ nm}^2$).	47
3.3	Em (a) temos uma imagem do perfil de altura do filme de MnO ($V_t = 2,7\text{ V}$; $I_t = 0,1\text{ nA}$; $17 \times 17\text{ nm}^2$) e em (b) temos o detalhe da célula unitária do MnO ($V_t = 2,7\text{ V}$; $I_t = 0,1\text{ nA}$; $8 \times 8\text{ nm}^2$).	48
3.4	Em (a) temos uma imagem grande da superfície do MnO/Cu ($V_t = 1,4\text{ V}$; $I_t = 2,5\text{ nA}$; $93 \times 93\text{ nm}^2$) e em (b) temos a imagem detalhada com o perfil de linha do óxido de manganês e a região da superfície oxidada ($V_t = 1,4\text{ V}$; $I_t = 2,5\text{ nA}$; $25 \times 25\text{ nm}^2$).	50
3.5	(a) Imagem dos átomos de manganês representados em forma de <i>stripes</i> em uma configuração oblíqua distorcida, juntamente com os gráficos da região lateral da imagem ($V_t = 1,0\text{V}$; $I_t = 1,5\text{nA}$; $4,7 \times 4,7\text{ nm}^2$) e em (b) temos uma representação da rede oblíqua do MnO/Cu construído no VESTA.	51

3.6	Em (a) <i>stripes</i> do MnO/Cu com diversas direções ($V_t = 1,4\text{V}$; $I_t = 0,9\text{nA}$; $40 \times 40 \text{ nm}^2$) e em (b) clusters de óxido de manganês sobre o cobre oxidado. ($V_t = 1,5\text{V}$; $I_t = 1,3\text{nA}$; $40 \times 40 \text{ nm}^2$).	52
3.7	(a) Imagem das ilhas de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ onde as <i>stripes</i> são observadas juntamente com a assinatura da reconstrução do $\text{Au}(111)$ e um perfil de linha com as alturas aparentes do Mn_3O_4 ($V_t = 1,4\text{V}$; $I_t = 1,4\text{nA}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$).	54
3.8	Ilha de Mn_3O_4 (a) em (I) é visto seu perfil de linha e em (II) obtemos o seu perfil de altura ($V_t = 1,2 \text{ V}$; $I_t = 1,5 \text{ nA}$; $37 \times 37 \text{ nm}^2$).	55
3.9	(a) Detalhe das <i>stripes</i> com as distancias interatômicas entre os átomos de manganês, juntamente com seus perfis de linha e em (b) temos a representação da superfície no VESTA do filme ($V_t = 1,2 \text{ V}$; $I_t = 1,5 \text{ nA}$; $9 \times 9 \text{ nm}^2$).	56
3.10	(a) Imagem grande onde as <i>stripes</i> estão representadas no plano ($V_t = 2,1\text{V}$; $I_t = 0,5 \text{ nA}$; $43 \times 43 \text{ nm}^2$) e em (b) apresentamos uma imagem em alta resolução das <i>stripes</i> alinhadas lado a lado com uma periodicidade. ($V_t = 2,0 \text{ V}$; $I_t = 0,4 \text{ nA}$; $10 \times 10 \text{ nm}^2$).	57
3.11	Em (a) e (b) temos imagens de contrastes da imagem da figura 4.7 (b). A simulação utilizada para compreender o estudo da superfície de Mn_3O_4 é visto em (c).	59
3.12	Na imagem (a) apresentamos o filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ já com vapor de água em sua superfície e ao lado temos o seu perfil de altura aparente ($V_t = -1,7 \text{ V}$; $I_t = -1,7 \text{ nA}$; $40 \times 40 \text{ nm}^2$).	61
3.13	Na imagem (a) apresentamos o filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ com a rede oblíqua e resolução atômica, juntamente com seu perfil de linha. Em (b) temos a mesma imagem visualizando a corrugação representada em II, juntamente com seu perfil de linha ($V_t = -1,7 \text{ V}$; $I_t = -1,5 \text{ nA}$; $12,5 \times 12,5 \text{ nm}^2$).	62
3.14	Sequência de imagens de uma mesma região de óxido de manganês em função do tempo.	65
3.15	Imagem inicial da molécula de água em forma de cruz fixada na linhas de átomos Mn^{2+} juntamente com sua altura aparente ($V_t = -1,2 \text{ V}$; $I_t = -1,2 \text{ nA}$; $7,2 \times 7,2 \text{ nm}^2$).	66
3.16	Imagem durante o processo com moléculas de água diferentemente do início e defeitos localizados nas linhas claras de Mn^{3+} ($V_t = -1,7 \text{ V}$; $I_t = -1,5 \text{ nA}$; $18,6 \times 18,6 \text{ nm}^2$).	66
3.17	Imagem durante o processo final com moléculas de água em uma nova forma localizados nas linhas escuras de Mn^{2+} ($V_t = -2,1 \text{ V}$; $I_t = -1,5 \text{ nA}$; $12,4 \times 12,4 \text{ nm}^2$).	67
3.18	Representação da interação de moléculas de água no filme de Mn_3O_4 durante o tempo.	68

3.19	Em (a) apresentamos o filme de óxido de manganês e sua altura aparente ao lado ($V_t = -2,5$ V; $I_t = -1,6$ nA; $40 \times 40 \text{ nm}^2$).	69
3.20	Em (a) temos a superfície do filme com moléculas de água em forma de cruz já observadas em 1L e ao lado apresentamos seu perfil de linha com a altura da molécula de água ($V_t = -2,5$ V; $I_t = -1,6$ nA; $11 \times 11 \text{ nm}^2$).	70
3.21	A superfície no final do processo com moléculas de água dissociadas na superfície do filme, juntamente a altura aparente de uma molécula dissociada ($V_t = -1,7$ V; $I_t = -2,0$ nA; $8 \times 8 \text{ nm}^2$).	70

Lista de Tabelas

2.1	Valores medidos dos eixo x, y e z teóricos, experimentais e o fator de correção. . . .	37
2.2	Comparação entre os valores de temperatura ambiente e baixa temperatura e o fator de correção.	41

Sumário

Introdução	1
1 Revisão Bibliográfica	3
1.1 Estrutura de Superfície	3
1.2 Crescimento de Filme Fino sobre Metais	6
1.2.1 Óxido de Manganês MnO e Mn_3O_4	6
1.3 Moléculas de H_2O Adsorvidas sobre Óxidos Metálicos	12
1.3.1 Óxido de Titânio $\text{TiO}_2(110)$	14
1.3.2 Óxido de Ferro $\text{FeO}(111)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$	14
1.3.3 Óxido de Cobre $\text{Cu}_2\text{O}(111)$	16
2 Metodologia Experimental	17
2.1 Microscopia de Tunelamento (STM)	17
2.1.1 Efeito Túnel	19
2.1.2 Modelo Teórico	23
2.1.3 Microscópio de Tunelamento	25
2.2 Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV)	27
2.3 Preparação das Superfícies	31
2.3.1 Canhão de Íons	32
2.3.2 Tratamento térmico	32
2.4 Evaporadora por Feixe de Elétrons (EBE)	33
2.5 Procedimento Experimental	35
2.5.1 Calibração	35
2.5.2 Experimento em Baixa Temperatura	37
2.5.3 Preparo do Filme de Óxido de Manganês	42
3 Resultados	45
3.1 Crescimento de filmes de $\text{MnO}/\text{Au}(111)$ e $\text{MnO}/\text{Cu}(111)$	45

3.1.1	Introdução	45
3.1.2	Resultados	46
3.2	Crescimento de filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ e $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$	53
3.2.1	Introdução	53
3.2.2	Resultados	53
3.3	Adsorção de $\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$	60
3.3.1	Introdução	60
3.3.2	Resultados	61
4	Conclusão	72
	Referências Bibliográficas	74

Introdução

O óxido de manganês é um material semicondutor, presente em diversas aplicações tecnológicas, como no eletrodo de super - capacitores eletroquímicos, na fabricação de baterias recarregáveis de Li-Mn-O e, em sua forma pura, na produção de ferritas para aplicações eletrônicas [1] [2]. Atualmente há estudos referentes ao processo deste óxido na catálise heterogênea, incluindo a evolução de reações eletrocatalíticas [3]. Este óxido possui duas estequiometrias de destaque: a Magnosia (MnO) e a Hausmanita (Mn₃O₄).

Hausmanita é um dos óxidos mais estáveis possuindo uma variedade de aplicações tais como materiais eletroquímicos, meio de armazenamento magnético de alta densidade, catalisador, troca iônica, adsorção molecular, etc [2]. Também é utilizado como catalisador para diversos processos e ganhou considerável atenção por sua exótica estrutura ferrimagnética inclinada. A Hausmanita tem sido investigado experimentalmente e teoricamente, porém há uma escassez de estudos que tratam das propriedades de superfície deste sistema [4].

Magnosia possui propriedades magnéticas, estruturais e de transporte, sendo um sistema modelo para o estudo teórico das propriedades eletrônicas e magnéticas. Estudos experimentais recentes mostraram comportamento ferromagnético em nanoclusters de MnO, embora o MnO seja antiferromagnético em massa [5].

Uma proposta de estudo é uso de óxido de manganês como fotocatalisador nos processos químicos, principalmente nos processos catalíticos. Há uma diversidade de trabalhos sobre os semicondutores favoráveis aos processos catalíticos dos quais pode-se destacar o óxido titânio (TiO₂), óxido férrico (Fe₃O₄) e óxido cobre (Cu₂O) [6] [7] [8]. Esses materiais quando iluminados por radiação ultravioleta na presença de água em suas vacâncias podem dissociar as moléculas de água, separando-as em H₂ e O₂. Este processo torna os óxidos suscetíveis ao desenvolvimento de sistemas comerciais de armazenamento de energia, sendo possível a conversão de energia solar em elétrica ou química simulando o processo de fotossíntese natural [9].

Diferentemente da Magnosia (MnO), a Hausmanita (Mn₃O₄) possui vacâncias de oxigênio que pode servir como portadora de cargas em sua superfícies representado pelos elétrons da banda de

valência. Esses elétrons são promovidos para a banda de condução gerando pares elétrons-buracos, com uma largura de banda de 1-3 eV [10]. Nesse contexto, há uma oportunidade de estudar este óxido de manganês, possível candidato a ser um fotocatalisador.

Esta tese apresenta o estudo da adsorção e dissociação da água em superfícies de óxido de manganês, através da técnica Microscopia de Tunelamento por Varredura -STM (*Scanning Tunneling Microscopy*). Este procedimento permite estudar a topografia em resolução atômica, auxiliando no encontro de sítios de adsorção e dissociação da água na superfície. Semicondutores, em geral, não são bons condutores, entretanto, apresentam uma condutividade ao limite a ser usada no STM. Nesse contexto, foram crescidos filmes finos do óxido de manganês em temperatura ambiente sobre os substratos de ouro Au(111) e cobre Cu(111).

Por possuírem parâmetros termodinâmicos similares, o primeiro desafio deste trabalho foi diferenciar os filmes de MnO e o Mn_3O_4 nos substratos de Au e Cu. Nos filmes de Mn_3O_4 observou-se duas terminações diferentes, onde suas direções foram (001) e (110), estabelecendo uma rotina de crescimento. Em seguida, foi adicionado vapor de água sobre o filme de Mn_3O_4 no substrato de Cu(111) com variações de dosagens de água para observar como a dissociação e adsorção ocorreriam na superfície. O presente trabalho está dividido em três capítulos. O primeiro capítulo apresenta a revisão bibliográfica por meio de uma breve abordagem sobre estrutura de superfície, crescimento de filme finos em metais e moléculas de água adsorvidas sobre óxido metálicos. O segundo capítulo descreve a metodologia experimental da pesquisa com ênfase na técnica STM, no microscópio utilizado na tese, no sistema de Ultra Alto Vácuo UHV, na preparação da superfície e no procedimento experimental. E o terceiro capítulo evidencia os resultados alcançados com o crescimento dos filmes de MnO(001) sobre Au(111) e Cu(111), Mn_3O_4 (001) sobre Au(111), Mn_3O_4 (110) sobre Cu(111) e vapor de água em temperatura ambiente sobre o filme de Mn_3O_4 (110) sobre Cu(111).

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Os assuntos abordados nesta tese podem ser compreendidos por meio de uma breve revisão bibliográfica sobre os temas referentes à estrutura de superfície, crescimento de filmes finos sobre metais e moléculas de água adsorvidas sobre óxidos metálicos. Para finalizar são apresentados resultados experimentais relacionados à filmes óxidos com moléculas de água adsorvidas, onde serão visitados os óxidos de Titânio, Férrico e Cobre.

1.1 Estrutura de Superfície

A estrutura de superfície pode ser compreendida a partir da investigação do arranjo cristalográfico do sistema que estuda a disposição dos átomos em um sólido. As principais estruturas cristalinas são a Cúbica de Face Centrada (CFC), Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e a Hexagonal Compacta (HC). As direções e os planos dessas estruturas são indicadas pelos índices de Miller que revela as posições dos átomos na rede cristalina.

Superfícies reais são extramente complexas, onde diversos fenômenos podem ser observados em processos físicos e termodinâmicos, proporcionando novas terminações. Os principais eventos observados são: a vicinalidade, vacâncias e moléculas adsorvidas na superfície, como visto na diagramação da figura 1.1 (adaptado [11]).

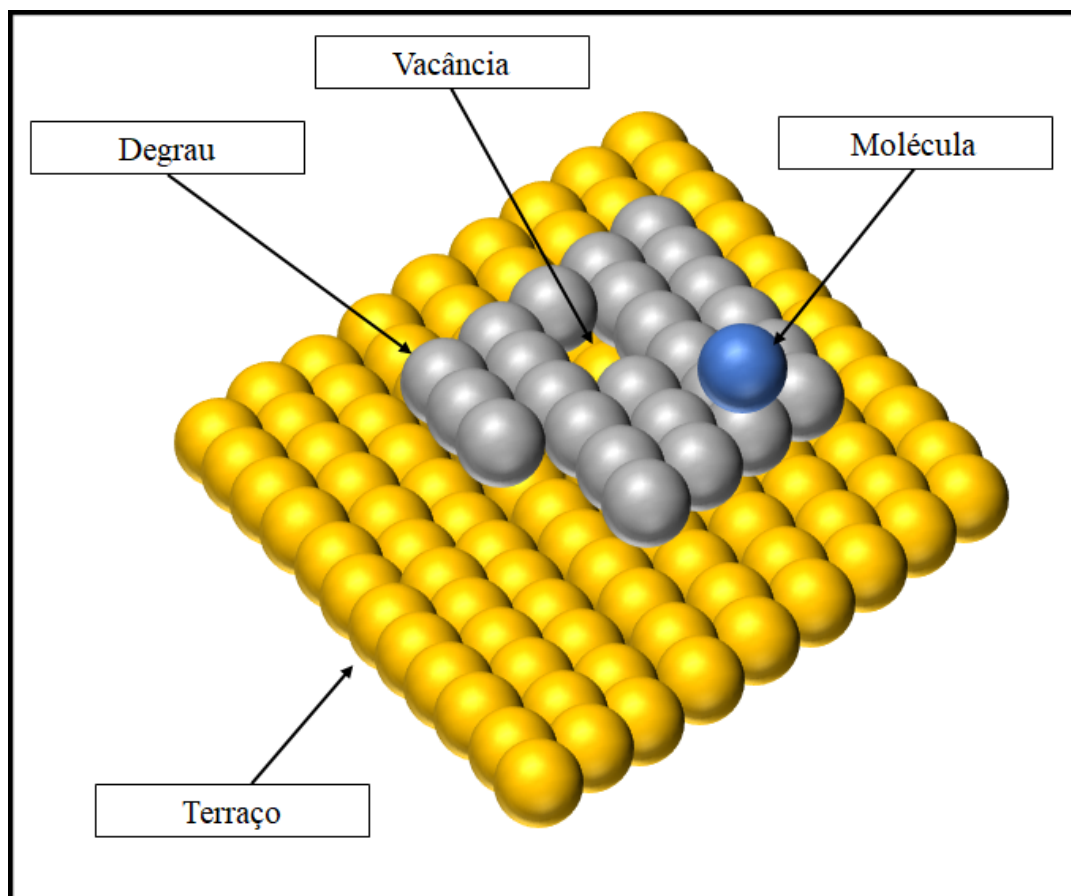


Figura 1.1: Representação dos principais eventos que podem ocorrer na superfície de um cristal.

Quando o cristal é cortado ao longo de um plano, formando um ângulo em relação ao plano do índice de Miller, pode-se observar uma superfície vicinal. Microscopicamente, esta superfície é composta por terraços e degraus.

As vacâncias ocorrem quando alguns átomos são retirados da superfície por desgaste iônico. Os sítios originados a partir das vacâncias podem ser utilizados para o preenchimento de outros elementos químicos, visando o estudo de reações e processos químicos. As moléculas ao serem adicionadas, na forma gasosa ou líquida, apresentam um potencial para interagir com átomos da superfície ou com os sítios originados pela vacâncias [11].

Em um cristal perfeito, as superfícies são obtidas no truncamento da estrutura *bulk*. Este fenômeno ocorre quando o cristal é clivado, isto é, os átomos da superfície perdem a coordenação com os átomos que estão no *bulk*, ficando com uma energia mais alta. Dessa forma, camadas superiores desse cristal conduzem a formação de uma superfície alterando a geometria de ligação, podendo haver alteração em camadas mais profundas do cristal. As alterações nos comprimentos e ângulos das ligações são chamadas de relaxação, onde essa alteração é de alguns porcentos em superfícies planas.

Outro fenômeno que ocorre é reconstrução, que acontece quando há um deslocamento paralelo à superfície podendo alterar a sua periodicidade, no qual, diferentemente da relaxação, a su-

perfície não é alterada em relação ao volume. Existe também a possibilidade de ocorrer simultaneamente a reconstrução e a relaxação, presente na literatura em algumas reconstruções famosas como o GaAs(110) e Si(111) [12]. Essas duas características da superfície estão representadas na figura 1.2 (adptado [12]). Na figura 1.2(a) observa-se a relaxação onde a distância a não é alterada em relação as camadas mais baixas, porém ocorre uma alteração no espaçamento visto em c . Já na figura 1.2(b) nota-se a representação da reconstrução onde na superfície percebe-se uma diferença na distancias entre os átomos de $2a$ em relação ao *bulk*, mas sem alteração no espaçamento.

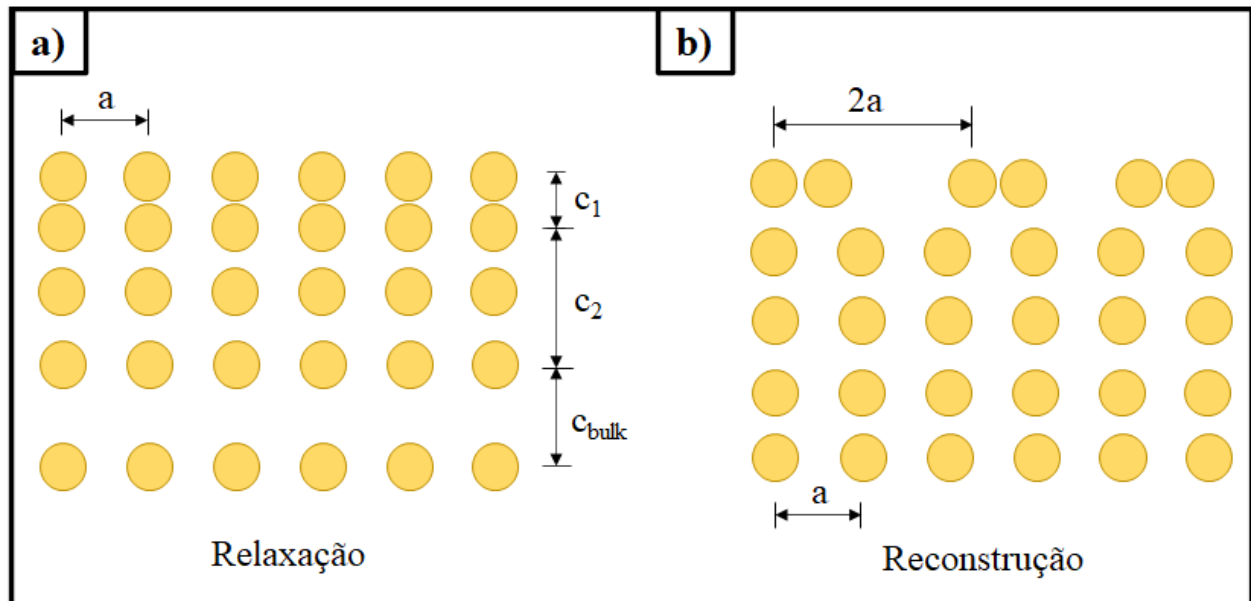


Figura 1.2: Representação das estrutura presentes na superfície, em (a) relaxação e (b) reconstrução.

A exposição de uma estrutura a certos gases pode acarretar na adsorção de partículas sobre a superfície, preparada em Ultra Alto Vácuo. Esse fenômeno é chamado adsorção. Nessa configuração, constata-se um adsorbato, substância que está sendo adsorvida. Novas ligações são formadas na adsorção, levando a diminuição da energia total da superfície. Um exemplo deste processo é quando superfícies de metal limpas absorvem imediatamente o oxigênio da atmosfera. Com a continuidade do processo é possível que o metal possa realizar um processo de oxidação e corrosão.

Nos metais de transição, sólidos covalentes e semicondutores, os estados eletrônicos da superfície são deslocalizados, correlacionando-se pouco com os orbitais desocupados ou parcialmente ocupados centrados em um átomo. Em outros casos, os estados de superfície podem ser localizados, onde esses estados estão associados aos *dangling bond*, que originam orbitas eletrônicos cuja localização se dá num sítio de menor coordenação (primeiros vizinhos) [13].

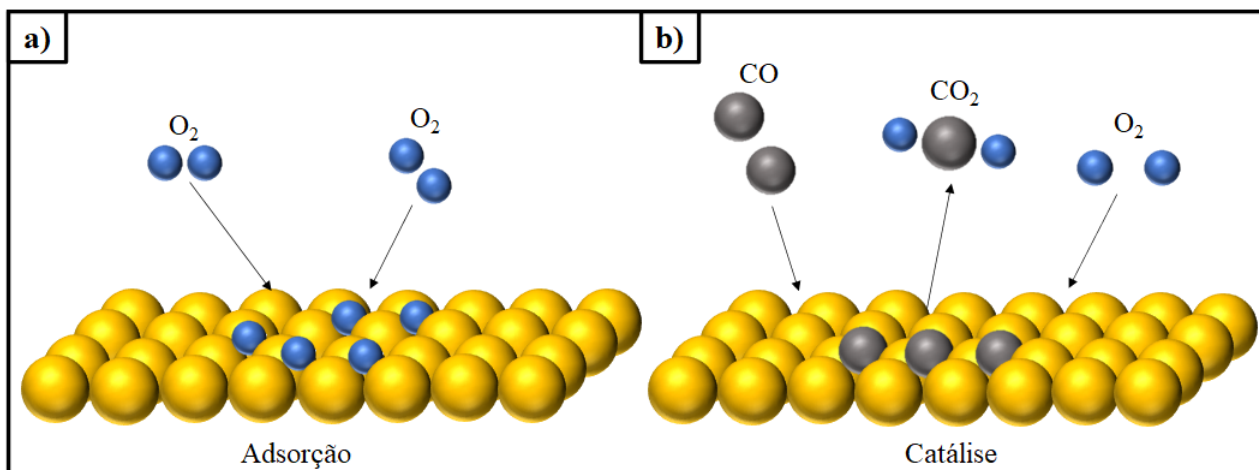


Figura 1.3: Representação de adsorção (a) e catálise (b), fenômenos que podem ocorrer quando a superfície é exposta a um gás.

As moléculas durante a adsorção na superfície mudam suas propriedades eletrônicas e vibracionais devido a ligação externa à superfície, princípio básico da catálise heterogênea. Na representação da figura 1.3 (adptado [14]), é possível observar o processo da catálise e a adsorção, cujas moléculas são adsorvidas pela superfície vistas em (a) e em (b) as moléculas reagem com a superfície originando outra molécula. Para aumentar o poder de adsorção ou melhorar a reação são ajustados pela escolha da superfície adsorvente, ou seja, o "catalisador". Busca-se, então, entender como o óxido de manganês, em suas formas estequiométricas e orientações cristalográficas, se comporta na adsorção de vapor de água [14].

1.2 Crescimento de Filme Fino sobre Metais

1.2.1 Óxido de Manganês MnO e Mn_3O_4

O STM é uma técnica de grande utilidade no estudo de filmes finos de óxido, pois é possível obter imagens da superfície do óxido em resolução atômica. Superfícies, defeitos, domínios, terminações e diferentes orientações cristalográficas podem ser analisadas utilizando esta técnica [15]. Os metais óxidos tem diversas aplicações científicas e tecnológicas, porém o enfoque desse trabalho está nos metais óxidos aplicados como fotocatalisadores no processo de fotodissociação. Óxidos mais estudados como fotocatalisadores são óxidos metálicos de transição, tais como: óxido de zinco, vanádio e titânio, geralmente crescidos na forma de filmes finos sobre suportes metálicos bem orientados, como ouro, platina e prata [16] [17] [18]. Essa configuração faz com que a corrente de tunelamento possa penetrar o filme óxido a partir de um metal condutor, gerando imagens de superfícies com baixa con-

ductância. Dessa forma, é possível estudar a dissociação da água em superfícies oxidas onde moléculas de água são adsorvidas sobre esses óxidos.

Como já foi dito, o STM pode ser utilizado em superfícies condutoras, pois a banda de energia dos metais é limitada pela energia de Fermi. Os oximetálicos possuem um banda do nível de Fermi mais alto, o que torna potencialmente mais difícil o fluxo de elétrons para banda de condução, gerando uma limitação da resolução espacial devido a baixa condutividade. Em vista disso, há uma inibição do processo de tunelamento para tensões baixas de polarização, sendo necessário, nesses casos, aumentar a tensão de polarização [19].

No caso de um crescimento de um filme ultrafino em torno de 5 – 10 Å de espessura ou este não completar a superfície do metal é possível trabalhar com tensões baixas de polarização, pois esta estrutura facilita o transporte de elétrons da ponta para a amostra. Percebe-se uma baixa condutividade quando parte da tensão de polarização se concentra na ponta, gerando um campo elétrico induzido. Nestas condições, filmes muito espessos da ordem de 50 Å devem ser estudados com uma alta tensão próximo ao regime de emissão de campo, porém não haverá uma boa resolução espacial [19].

O óxido de manganês é um semicondutor que possui diversas estequiometrias [20], duas delas são abordadas nesse tese, a Magnosita (MnO) e Hausmanita (Mn_3O_4). Suas ligações químicas são de origem covalente, onde há compartilhamento de elétrons na última camada. A Magnosita possui largura de banda de energia na faixa de 3,6 eV sendo moldada de uma estrutura tipo *Rock-Salt* (CFC). Uma representação da célula unitária de MnO em (a), juntamente com seus planos cristalinos onde suas principais direções são: (110), (100) e (111) em (b), são visualizados na figura 1.4.

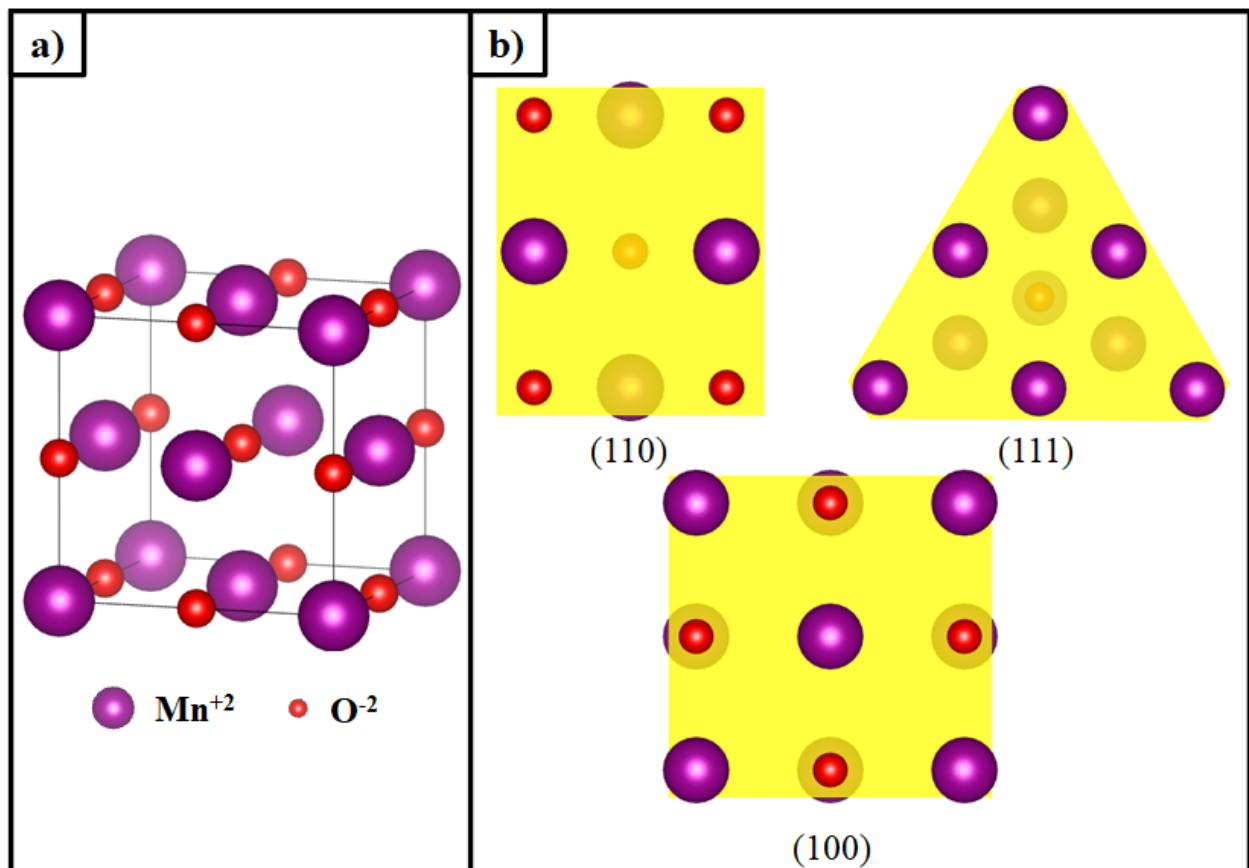


Figura 1.4: Representação do cristal de MnO com seus planos cristalográficos em: (110), (100) e (111). A distância entre os átomos de Mn-Mn é de 3,14 Å e seu parâmetro de rede é de 4,44 Å.

A Hausmanita possui a estrutura de uma mistura entre *Rock-Salt* (CFC) e *Zinc-Blende* com uma distorção de Jahn Teller, no qual os cátions Mn^{2+} estão na posição tetraédrica e os Mn^{3+} estão na posição octaédrica e possui uma largura de banda de energia na faixa de 2,5 eV. Seus planos cristalográficos estão nas direções (111), (001) e (110). As principais direções dos planos de crescimento de Mn_3O_4 são direção (001) e (110) que podem ser vistos na figura 1.5, na qual em (a) é representada por uma célula unitária de Mn_3O_4 , em (b) constata-se a direção (001), e em (c) a direção (110) com as terminações distintas com cátions de Mn^{2+} e Mn^{3+} .

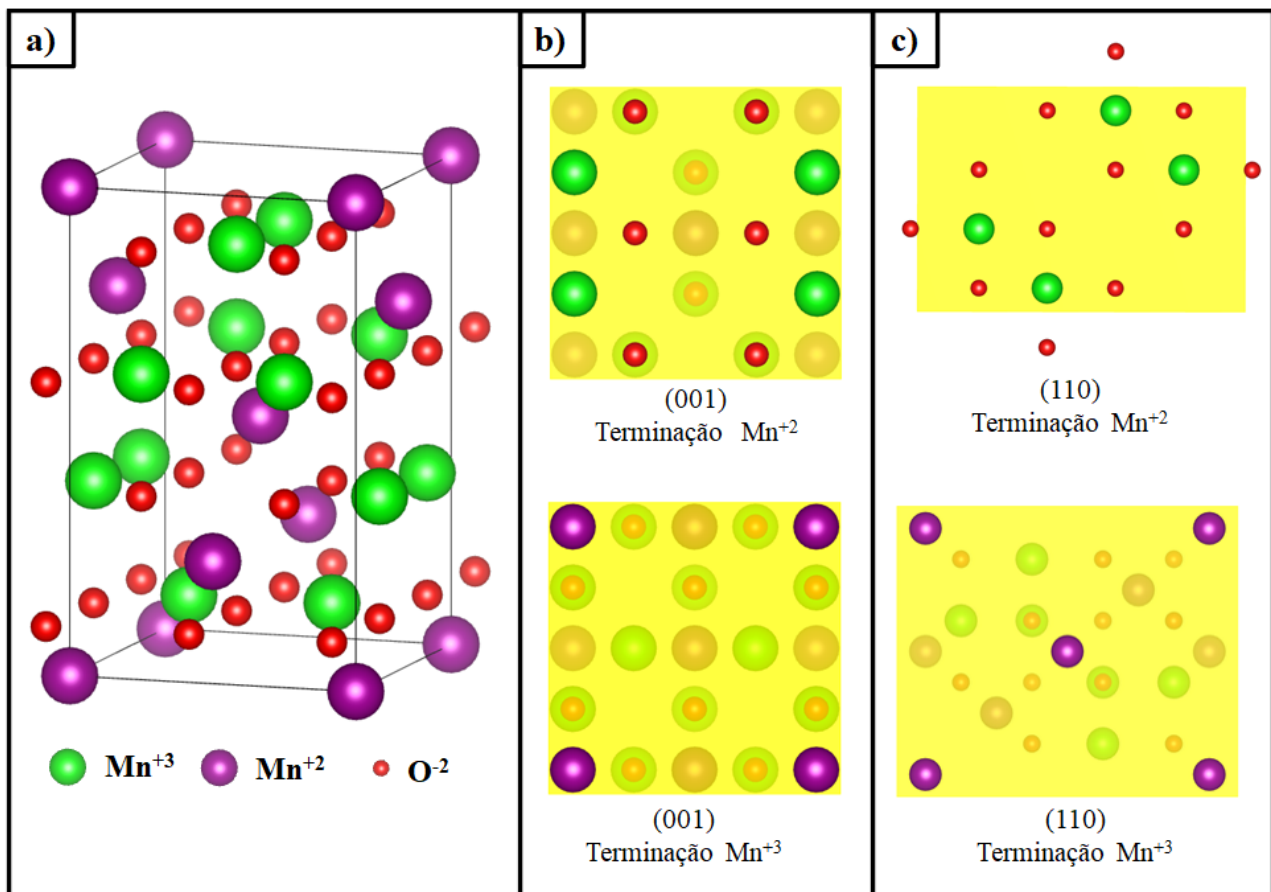


Figura 1.5: Representação do cristal de Mn_3O_4 com seus planos cristalinos mais recorrentes em: (110) e (001). Na direção [001] e [110] temos duas terminações Mn^{3+} (roxo) e Mn^{2+} (verde). Seu parâmetro de rede é de 9,43 Å e meia célula unitária na terminação Mn^{2+} tem 5,76 Å de altura.

A formação das estequiometrias de MnO e Mn_3O_4 são dependentes da temperatura e da proporção da pressão parcial de oxigênio. O diagrama de fase desse óxido, figura 1.6 (adpatado [21]), mostra que para formar MnO é necessário obter baixas pressões de oxigênio na faixa de 10^{-8} Torr em altas temperaturas. Geralmente, para obter Mn_3O_4 é preciso promover altas pressões de oxigênio na faixa de 10^{-7} Torr com baixas temperaturas [22].

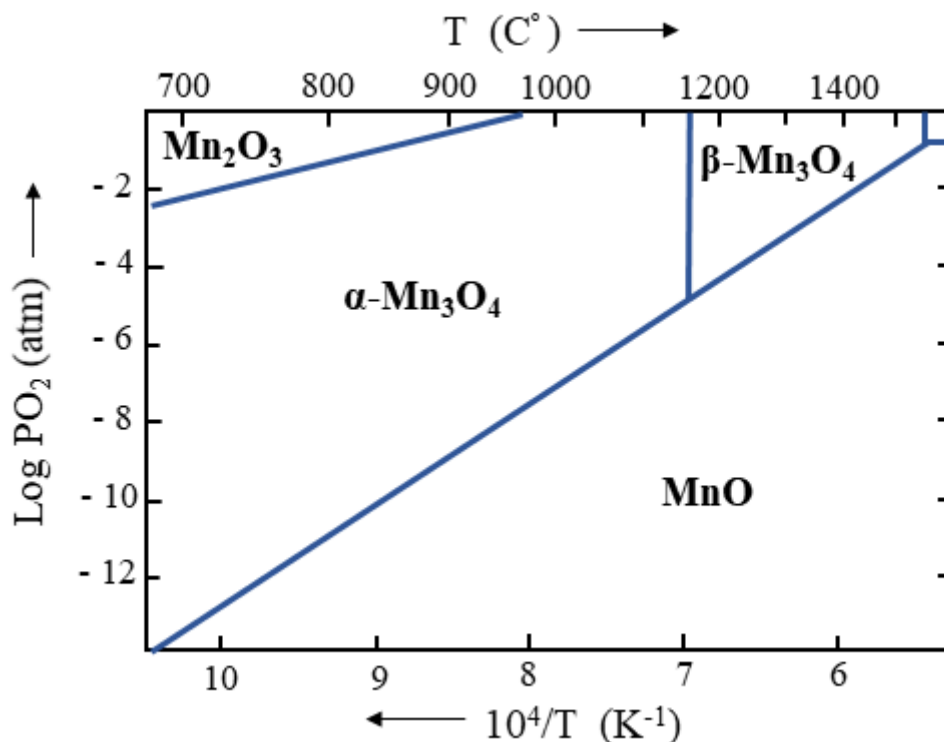


Figura 1.6: Diagrama de fase referente a formação das estequimetrias de óxido de manganês que dependem da pressão de vapor de oxigênio e temperatura .

Comparando as representações das figuras 1.4 e 1.5 é possível observar diferenças entre as estruturas cristalinas de MnO e Mn₃O₄. A Hausmanita possui uma complexidade diferente da Magnosia, onde sua estrutura cristalina proporciona direções de crescimento. Terminações diferentes podem ser obtidas dependendo da altura da célula unitária.

O MnO vem sendo estudado com diversas técnicas de superfície dos quais é possível destacar, (STM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), Low-Energy Electron Diffraction(LEED) e RESPES. Esses filmes finos são obtidos sobre os substratos de Ag(001) [23–28], Pd(100) [29–31], Rh(100) [32] e Pt(111) [33]. No substrato de Ag(001) foi crescido um filme de MnO(001)-2 × 1 coberto com 0,3 ML (*Monolayer*), na direção [110]. Os átomos de MnO se moldaram ao substrato de Ag em forma de tiras "*Stripes*" retas cobrindo todo o substrato e livre de defeitos. Acredita-se que essa formação sem defeitos ocorre devido ao crescimento pelo método de Deposição Física por Vapor (PVD) [28].

Um dos objetivos deste trabalho é estudar a estrutura anisotrópica, que ocorre quando a superfície de MnO possui certas propriedades físicas que dependem da direção do filme crescido. Foi observado que o MnO tem uma pré-disposição para o processo de anisotropia em uma superfície de Ag(100) com um padrão em forma de quadrado. É sugerida uma difusão simétrica da superfície com um crescimento do óxido bidimensional [28].

A assimetria estrutural de uma fase da superfície de Mn, estabilizada de forma metaestável e cinética, causa uma assimetria nas energias de fixação e na mobilidade das bordas através de mecanismos de difusão não convencionais. Isto acarreta a formação de nanofaixas, que podem ser chamadas de "*Stripes*". O crescimento anisotrópico é intercedido pelo transporte de átomos e moléculas durante a construção de formação de nanoestruturas de baixo para cima de forma uniaxial. Sua aplicação pode ser direcionada para a fabricação de guias de onda, sensores e sistema dispositivos [28].

No substrato de Pd(100) foram formados filmes com espessuras entre 0,75-1,0 ML em temperaturas entre 600 - 700 K com baixa pressão de oxigênio $5,0 \times 10^{-8}$ Torr e 700 -800 K, e altas pressões de oxigênio $5,0 \times 10^{-6}$ Torr e obtiveram um diagrama de fase. A finalidade deste trabalho foi verificar os domínios cristalográficos que dependem essencialmente da pressão e da temperatura. Em altas pressões foram obtidas fases hexagonais distorcidas com pressão intermediária onde observou-se "*Stripes*" tipo Chevron I e II e para baixas pressões foram encontrados estruturas com células unitárias complexas com um padrão próximo ao encontrado na fase intermediária [29].

A ligação Ródio - Manganês foi estudada visando a aplicação em catálise, em que a hidrogenação de catalisadores de CO sobre Rh podem produzir vários produtos químicos dependendo das condições da reação. Neste estudo foi crescido um filme de óxido de manganês sobre Rh(100) com a seguinte razão entre *monolayers* de átomos: 0,8 ML para Mn e 0,68 ML para o O. Durante o experimento, foram observadas ilhas hexagonais com altura entre 50 - 100 Å. A formação do filme de óxido de manganês hexagonal indica que o filme cresceu no plano (111) e as distâncias entre os átomos de Mn observados com o STM e o LEED vão de encontro ao valor teórico de 3,11 Å, assim, o filme possui uma célula unitária. Dois domínios hexagonais rodados a 90° foram vistos nas imagens de STM e um desses domínios tinha a mesma direção do vetor do substrato de Rh(100). Portanto, foi proposto que esses filmes devem ter crescido nas direções [011] e [01 $\bar{1}$] [32].

Foram feitos trabalhos em relação ao bulk de Mn₃O₄ e poucos sobre a sua superfície, em que suas terminações ainda não foram elucidadas completamente [4]. Em estudos comparativos de filmes de MnO e Mn₃O₄ crescidos sobre Ag(001), constata-se uma rotação de 45° no filme de MnO/Ag(001) e em Mn₃O₄/Ag(001) observa-se que este cresce paralelamente ao plano [110], subjacente ao MnO(001). Deste modo, foram crescidos 28 subcamadas, isto é, 3.5 células unitárias de Mn₃O₄/Ag(001) na qual essas superfícies foram investigas utilizando STM em 1,12 e 15 subcamadas. Em todos os estágios de crescimento foram obtidas estruturas c (2x1) na direção [110], sendo uma das direções da Ag(001) [34].

Recentemente, o grupo *Interface Research Group* (IRG) iniciou novos estudos de MnO sobre Au(111) e Cu(111) combinando todas essas técnicas, entretanto, nessa tese o foco será o STM. Nas pesquisas realizadas pelo IRG com ênfase nos filmes de óxido de manganês sobre o substrato de

Au(111) e foi apresentada uma competição entre as estequiometrias do MnO e do Mn₃O₄, dependente da pressão de oxigênio, onde foram feitas análises de XPS, LEED e STM. No crescimento desses filmes foi observado que se a espessura do filme for fina da ordem de 2,0 Å, não é possível distinguir as estequiometrias do óxido de manganês. Assim, para distinguir os filmes foi crescido aproximadamente 10 Å, representando uma célula unitária de Mn₃O₄, e nas imagens de STM foram observadas estruturas em forma de "Stripes" no plano (001) para o Mn₃O₄ e rede quadrada no plano (001) para o MnO [20].

1.3 Moléculas de H₂O Adsorvidas sobre Óxidos Metálicos

Existem interações entre átomos e moléculas de fase sólida, líquida ou gasosa com uma superfície sólida ou líquida. O processo físico-químico observado nestas interações é denominado adsorção. Quanto maior for a ocupação das moléculas na superfície, mais favorável é a adsorção.

Um fator importante é que as moléculas na superfície podem, além de se espalhar, sofrer atrações desiguais, reações químicas dependentes da cinética e da termodinâmica do processo. O processo de adsorção é muito complexo, sendo dividido em três passos: adsorção, difusão, que pode ser dissociativa ou associativa, e dessorção.

A cobertura do *adsorbato* na superfície é expressa em *monolayer* (ML), em que 1ML representa uma molécula por unidade de sua célula unitária ideal sem reconstruções. Já no caso do *adsorvente*, a própria superfície é uma cobertura com orientação definida no plano cristalino ou reconstruída [35]. Quando as moléculas aderem na superfície podem ocorrer duas interações, a fisissorção e a quimissorção.

A fisissorção refere-se quando a interação de polarização é do tipo força de *Van Der Waals* possuindo uma energia de ligação fraca da ordem de 10 – 100 meV. Este processo é uma adsorção exotérmica, isto é, as moléculas perdem energia ao interagir com a superfície, sendo estabilizada e reversível. Após um aquecimento geralmente a superfície do *adsorvente* retorna a sua forma original [35].

A quimissorção ocorre quando há uma ligação química forte da ordem de 1 – 10 eV entre as moléculas e a superfície, sendo essa ligação covalente ou iônica. Pelo fato de a adsorção ser forte, a interação pode causar mudanças significativas na superfície como formação de novos *adsorbatos*. Podem ocorrer mudanças na estrutura do substrato, como variações de relaxamento entre os espaçamentos, entre as camadas e a reconstrução do mesmo na superfície da estrutura atômica. Em relação as moléculas, é possível que ocorra fenômenos como dissociação e difusão das moléculas na superfície [35].

A formação de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 podem acontecer em virtude da ligação de átomos de oxigênio entre os átomos da superfície e do substrato. Também os átomos de hidrogênio podem ocupar sítios da superfície em razão do seu pequeno tamanho [11]. Foi observada interação de (H_2O) em superfície complexas como o $\text{SrTiO}_3(110) - (4 \times 1)$, cujo STM foi utilizado para compreender a interação de (H_2O) em temperatura ambiente. Nesse material é mostrado que a H_2O não é adsorvida e nem dissocia na superfície estequiométrica, porém dissocia-se nas vacâncias de oxigênio [36].

Outro óxido estudado é o MgO , que mesmo sendo inerte para muitas moléculas, é possível promover atividade catalítica para nanopartículas. A investigação de filmes de MgO crescido sobre $\text{Ag}(100)$ indica uma alta reatividade. A posição de $\text{Ag}(100)$ pode ser alinhada dependendo da espessura do filme, com os sítios do ânion oxigênio ou do cátion magnésio na superfície dos filmes de MgO . As moléculas de água dissociadas raramente foram observadas em filmes de MgO em $\text{Ag}(100)$, o que indica que a dissociação espontânea de monômeros de água isolados em filmes ultrafinos de MgO , sem defeitos, é termodinamicamente desfavorável [37].

Moléculas de água adsorvidas na superfície de óxidos podem ser estudadas utilizando o STM. A partir de modificações no contraste da imagem, oriundas da corrente de tunelamento é possível observar, onde as moléculas de água foram dissociadas ou associadas à diversos sítios de adsorção na superfície. Deste modo, é possível investigar mecanismos de transporte de elétrons entre o material do filme e o sítio adsorvido com água, acarretando uma contribuição para a compreensão dos processos de transferência de elétrons que podem ser observado na dissociação da água [38].

Há uma gama de trabalhos relacionados às moléculas de água em contato com superfícies de óxidos em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. Os estudos apontam esses óxidos como possíveis fotocatalisadores. Uma de suas vantagens é que a reatividade da superfície desses óxidos é dominada por locais, em sua maioria, composta por defeitos que auxiliam na adsorção de moléculas de água na superfície.

Com a superfície fria na faixa de 4K, a água adere na superfície com uma geometria plana. Para temperaturas maiores de 20K, as moléculas de água se agregam formando redes ligadas por hidrogênio. Em ambiente de UHV, a água contida na superfície se transforma em gelo na faixa de 180K e as estruturas água/hidroxila ficam estáveis por volta de 220K. Em experimentos com temperatura abaixo de 200K o vapor de água se torna desprezível, isto é, para uma baixa temperatura é possível utilizar vapor de água na faixa de $10^{-8} - 10^{-9}$ Torr [39].

1.3.1 Óxido de Titânio $\text{TiO}_2(110)$

O $\text{TiO}_2(110)$ é um material simples de manusear experimentalmente, cuja contribuição para a fotocatalise envolve o estudo como suporte de nanopartículas de Au. Agindo como um suporte é possível catalisar reações de oxidação a baixas temperaturas. Quando irradiado com luz ultravioleta induz hidrofiliabilidade útil para revestimentos e pode ser utilizado para a produção fotoquímica de hidrogênio a partir de H_2O [40]. Sua superfície foi caracterizada utilizando STM, para verificar a relaxação entre os átomos e defeitos. Na adsorção de moléculas sobre a superfície, os defeitos desempenham um papel importante no estudo da superfície de óxido de titânio [41].

A adsorção de $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2(110)1\times2$ nas vagas de oxigênio na superfície, foi observada duas formas distintas no STM. A primeira foi uma exposição de H_2O a temperatura ambiente de 300K colhendo imagens em quatro momentos diferentes de exposição de água com 0L; 0,3L; 3L e 180L (1 Langmuir = 1.0×10^{-6} Torr.s). A segunda forma foi resfriar a uma temperatura de 110K antes da exposição de água com uma dosagem de 0,04L. Nesse experimento o $\text{TiO}_2(110)1\times2$ foi exposto há uma luz ultravioleta (UV) para criar defeitos e observar se haveria alguma interação com as moléculas de H_2O . Foi concluído que em temperatura na faixa de 300 K as moléculas de água preferem as linhas de TiO_2 , já em baixas temperaturas na faixa de 110K, foi observado uma exposição muito baixa e não houve interação dos defeitos criados com luz UV em H_2O [42].

Imagens de STM sobre a dissociação da água em $\text{TiO}_2(110)1\times1$ foram obtidas variando a temperatura entre 150 - 300K. As moléculas de água foram dissociadas nas superfícies gerando a adsorção de moléculas de Ti coordenadas em fileiras a 150K com 3,5L, onde resultados teóricos reforçam que a água fica no topo dos átomos de Ti em suas fileiras. Aquecendo o óxido a uma temperatura de 290K e camada de 0,7ML de H_2O resultou na formação de 0,08ML de pontes de OH. A dissociação em locais de rede resulta em uma terminação em OH e em ponte, indicando que a água dissocia em locais de vacância na forma de pontes de oxigênio, segundo cálculos teóricos realizado pelos autores [43].

Para investigar a interação da água com a superfície de $\text{TiO}_2(110)$ foram feitos estudos a base de DFT e STM, revelando geometrias de ligação e os caminhos para as reações químicas, também foram obtidos resultados teóricos e experimentais sobre a adsorção e difusão da água nas tiras do átomo de Ti, dissociação de água nas vacâncias de oxigênio [44].

1.3.2 Óxido de Ferro $\text{FeO}(111)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

O óxido de ferro possui duas estequiometrias mais difundidas que são o FeO e Fe_3O_4 estudadas no processo de catálise e utilizadas em pesquisas relativas a adsorção e dissociação de água na superfície. Este óxido se destaca em trabalhos de adsorção de água, pois há a possibilidade de estudar terminações

diferentes e fases que coexistem em sua superfície [45].

O mecanismo da adsorção de água em óxido de ferro ainda não está completamente elucidado, pois há dificuldade em compreender as reações. Há estudos propostos utilizando STM e DFT para a compreensão deste processo. Em DFT foi proposto um modelo de molécula de H_2O em superfície de Fe_3O_4 e revelou evidências de que há reações e dissociações de $OH + H$, mas sem nenhuma informação da taxa cinética deste processo. Aplicando STM, a adsorção de água foi estudada sobre Fe_3O_4 com temperaturas acima de 235 K. Entre as temperaturas de 235 - 245K foi observada uma mudança na superfície, onde as moléculas de água estavam intactas e haviam grupos de hidroxilas ligados no topo dos cátions de Fe^{3+} que terminam a superfície [46].

Foram realizados estudos em $FeO(111)/Pt(111)$, onde há formação de padrões Morié imposta pela periodicidade da variação da estrutura entre a $Pt(111)$ e o $FeO(111)$. Nesse padrão Morié são encontradas três estruturas de alta simetria em domínios de Fe na face da estrutura CFC em relação aos átomos de Pt. Investigações das moléculas adsorvidas na superfície de $FeO(111)$ utilizando STM mostrou que o óxido de ferro é quimicamente inerte sob UHV, em que ocorre uma interação significativa apenas com os átomos de hidrogênio [47].

Nesse contexto, foram realizados estudos das propriedades estruturais e químicas de uma monocamada de $FeO(111)/Pt(111)$ exposto ao ar, água e vapor de d'água em UHV com uma combinação de espectroscopia de infravermelho, XPS e STM. Foi observado que o filme de $FeO(111)/Pt(111)$ é inerte ao vapor d'água, no entanto ocorre uma co-absorção de oxigênio e água que transforma o filme em uma camada dupla de hidroxila $Pt-O-Fe-OH$. O contato de $FeO(111)/Pt(111)$ com o ar gera um filme de camada dupla e preserva a ordem de longo alcance mesmo em água líquida. Este filme de camada dupla, segundo os resultados do diagrama de fase na faixa dos potenciais químicos do oxigênio e da água, mostra que a formação dessa camada dupla se origina no potencial químico do oxigênio [47].

Um recente trabalho propôs estudar o ordenamento de água sobre a superfície de $Fe_3O_4(111)/Pt(111)$ e $Fe_3O_4(001)/Pt(001)$ empregando as técnicas LEED, TPD, STM e AFM. Os resultados obtidos pelo STM e AFM ocorreram em temperatura de 110K exposto a 100L de água em $Fe_3O_4(001)$. Foi obtido uma célula $c2 \times 2$ do $Fe_3O_4(001)$ - $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) 45^\circ$, já observada no LEED. A imagem de STM possui linhas na direção (110) consistentes com as moléculas sendo adsorvidas nos cátions de Fe na superfície. As protusões das moléculas de água possuem um espaçamento relacionado com a célula obtida, assim, os autores sugerem que a estrutura do layer da água é definida pela reconstrução da superfície. No plano (111) foi mostrado que as tiras do óxido relacionada com as protusões da água dobram constantemente a rede da superfície. Já foi visto neste trabalho as saliências das moléculas de água sobre a superfície de Fe de forma periódica em temperatura ambiente [48].

Portanto, criou-se um modelo em que a água é colocada em regiões características sendo visualizados os estágios iniciais da adsorção. Relacionado os resultados experimentais com DFT, obtidos nas coberturas mais altas, é possível observar moléculas de água que se coordenam sem formar ligações com o substrato. Deste modo, a estrutura ordenada observada é metaestável e intermediária entre os filmes de água em monocamada e multicamada, formada a partir das ligações de hidrogênio, que dominam o processo da interação água-superfície [48].

1.3.3 Óxido de Cobre Cu₂O(111)

O óxido de Cobre, Cu₂O(111), é outro material estudado como um possível fotocatalisador cuja banda de energia encontra-se na faixa de 2,15 eV, e possui um fotoativação no comprimento de onda visível. Sua formação é dependente da temperatura e da pressão parcial de oxigênio, onde esta possui duas reconstruções de superfície cristalina. As reconstruções são chamadas de estruturas '44' e '29', e ocorrem sequencialmente com uma pressão parcial de oxigênio de $5,0 \times 10^{-7}$ Torr e temperatura de 600K [49].

Por ser um material amplamente estudado para a fotocatalise, foram feitas pesquisas em DFT para verificar se há benefício na dissociação da água sobre sítios de íon de átomos de Cu e se pode ser utilizado como local de adsorção. Assim, a superfície de Cu₂O(111) foi submetida a uma temperatura de 100 K e sendo exposta a D₂O (água pesada), com variações de 0,3L; 1,0L; 1,8L; 4,5L e 6,0L; aplicando a técnica Espectroscopia de Dessorção Termal (TDS). Nas imagens de STM, verificou-se a formação de aglomerados que parecem se agrupar nessas imagens formando ilhas bidimensionais que crescem continuamente em função da dosagem [50].

Um estudo em STM, TDS e FTIR foi elaborado utilizando D₂O na superfície de Cu₂O(111) sobre Au(111), cuja adsorção foi feita na superfície resfriada a 90 K. Os resultados mostram que as moléculas de água se ligam a superfície do óxido, onde na primeira camada o D₂O apresenta uma adesão mais forte devido às ligações na interface do hidrogênio. Filmes de água amorfa aparecem em coberturas mais altas e condensam-se na superfície de Cu₂O(111), cujo resultado também é visto na superfície de Au(111). Na superfície do substrato não há nenhuma evolução de ligação de D₂O, em que os esquemas de ligação da água refletem um caráter hidrofílico para o Cu₂O(111) e hidrofóbico para o Au(111) [51].

Capítulo 2

Metodologia Experimental

A metodologia experimental desta tese visa aprofundar a técnica STM na qual sua demonstração teórica é pautada no efeito túnel e modelo de Tersoff e Hammann. Adiante será apresentado o sistema de Ultra Alto Vácuo comissionado para a obtenção dos resultados, que possui canhões de íons, um manipulador com tratamento térmico, evaporadoras e *leak valves* para a dosagem de gás e água. Por fim, é apresentado o procedimento experimental que foi aplicado nesta pesquisa.

2.1 Microscopia de Tunelamento (STM)

O STM foi desenvolvido em 1982 por Gerd Binnig e Heninrich Rohrer [52]. Com este equipamento é possível obter imagens da topografia em resolução atômica. Esse microscópio é composto por uma ponta metálica fina posicionada utilizando cerâmicas piezoelétricas, que permite varrer a superfície com pulsos de tensão gerando deflexões no piezoelétrico, a uma certa distância da ponta/superfície. Em um de seus modos de operação, a ponta é controlada por um sistema de *Feedback* que mantém uma corrente de tunelamento constante, permitindo mapear a topografia das superfícies na faixa de angstrom e nanômetros. A topografia da superfície é gerada a partir da interpretação de uma altura, onde há uma variação da ponta durante a varredura na amostra, e a escala atômica da estrutura eletrônica local está relacionada com a estrutura cristalina de superfície. Na figura 2.1 é possível observar o esquema de um microscópio de tunelamento.

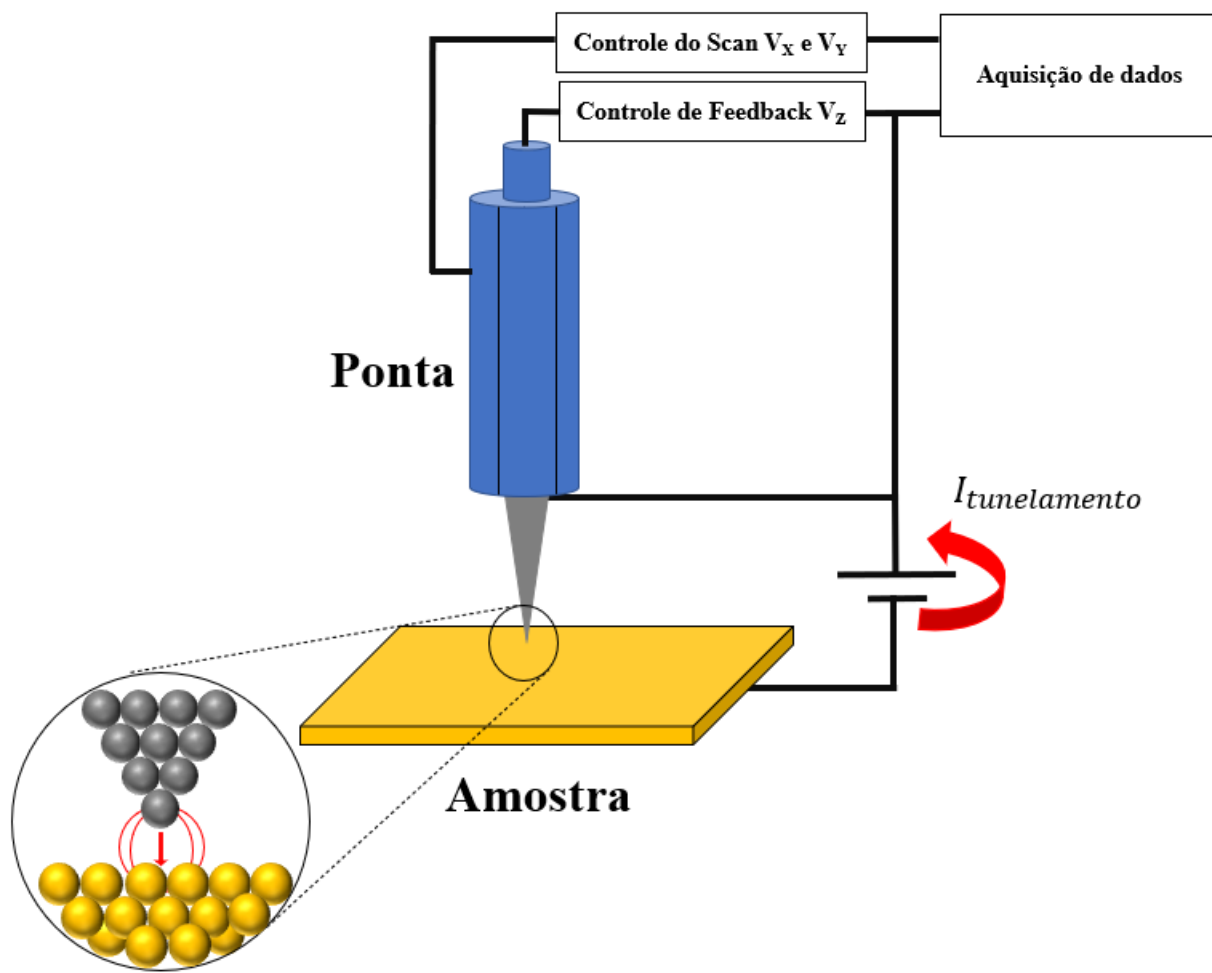


Figura 2.1: Esquemático do princípio básico de um microscópio de tunelamento. No detalhe há interação entre a ponta (cinza) e a superfície da amostra (amarelo) gerando uma corrente de tunelamento. O controle do piezoelétrico no eixo x e y e o controle de Feedback na direção z são mostrados no esquema.

O STM possui dois modos de operação representados na figura 2.2. O modo altura constante, representado em (a), no qual o piezoelétrico que movimenta a ponta, é fixada em dada distância ponta-amostra e a medida é realizada monitorando as variações de corrente túnel. No modo corrente constante, apresentado em (b), a superfície da amostra é varrida onde, este modo é utilizado para obter resultados em relação a topografia da amostra. Nesta trabalho, os resultados foram obtidos utilizando o modo corrente constante, onde o estudo da topografia do filme auxilia na compreensão dos eventos que ocorrem na superfície.

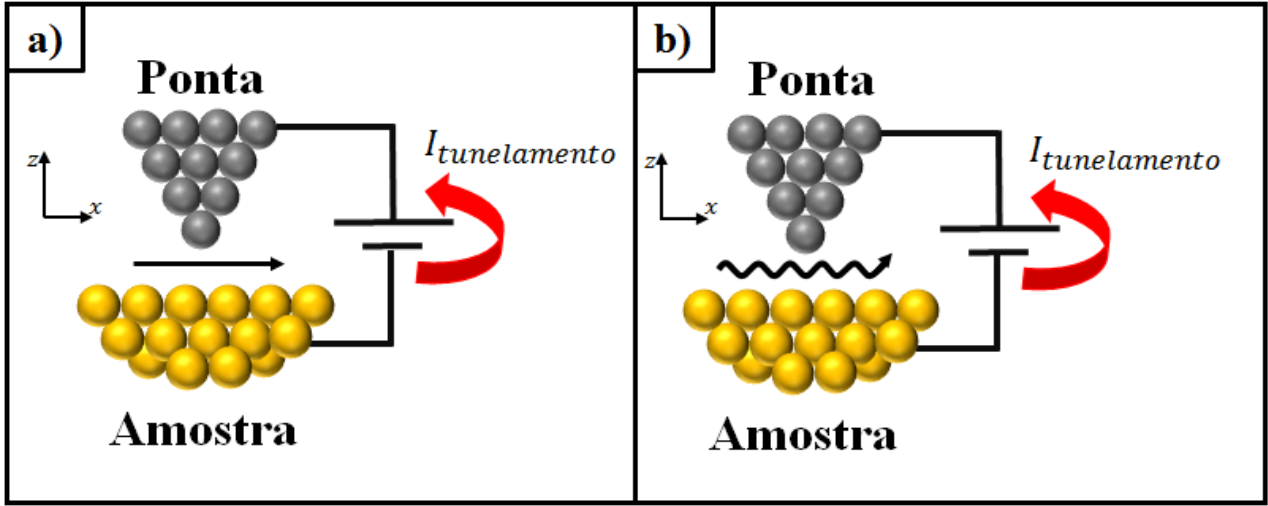


Figura 2.2: Representação dos modos de funcionamento do microscópio de tunelamento. Em (a) modo altura constante (a) e em (b) modo corrente constante.

2.1.1 Efeito Túnel

O efeito túnel é o fenômeno onde os elétrons são transportados através de uma barreira de potencial (espaço entre a ponta-amostra) até outro condutor, fenômeno este possível pela natureza quântica do elétron. Considerando uma barreira de potencial unidimensional, o potencial da barreira $V(x)$ pode ser expresso por: (I) $V(x) = 0$, para $x < 0$; (II) $V(x) = V_0$ para $0 < x < a$ e (III) $V(x) = 0$, para $x > a$, em que o elétron se propaga em uma dimensão, como visto na figura 2.3. Nesta caso, a sua solução para o caso unidimensional é escrito pela equação de Schrödinger [52].

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi \quad (2.1)$$

Nas regiões I e III, observadas na figura 2.3, a solução da equação de Schrödinger é dada por pelas equações 2.2 e 2.3, onde $K = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ e A,B,C e D são constantes.

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (x < 0) \quad (2.2)$$

$$\Psi(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx} \quad (x > a) \quad (2.3)$$

Analisando a região II delimitada por $0 < x < a$ no potencial $V(x) = V_0$ observado na figura 2.3, a solução da equação de Schrödinger na região da barreira é dada pela equação 2.4, onde F e G são constantes e $K = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$.

$$\Psi(x) = Fe^{Kx} + Ge^{-Kx} \quad (0 < x < a) \quad (2.4)$$

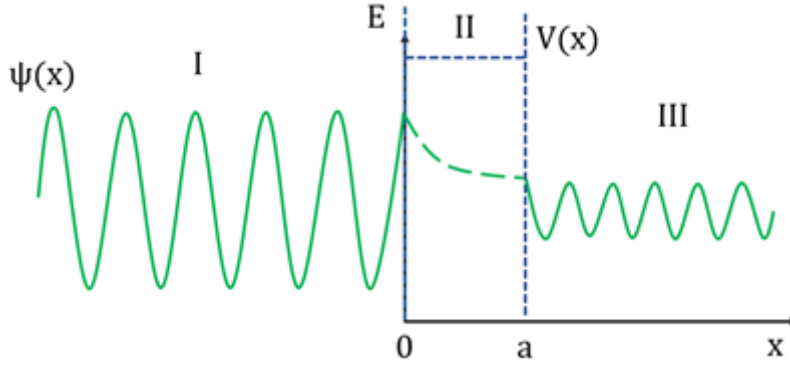


Figura 2.3: Esquemático do comportamento da função de onda de um elétron que tunelam através de uma barreira de potencial unidimensional.

Relacionando as equações 2.2, 2.3 e 2.4 e suas constantes A, B, C, F, e G podemos encontrar soluções nas condições de continuidade de $\Psi(x)$ e de suas derivadas nos pontos $x = 0$ e $x = a$ que podem ser vistas nas equações 2.5 e 2.6 respectivamente.

$$\begin{aligned} A + B &= F + G \\ ik(A - B) &= K(F - G) \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} Ce^{ika} &= Fe^{ka} + Ge^{-ka} \\ ikCe^{ika} &= K(Fe^{ka} - Ge^{-ka}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Com as equações 2.5, 2.6 e utilizando as condições de continuidade e trabalhando com a função de onda transferida através da barreira é possível obter o coeficiente de transmissão expressa pela equação 2.7.

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \left[1 + \frac{(k^2 + K^2)^2 \sinh(Ka)}{4k^2 K^2} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

No limite em que $K_a \gg 1$, o coeficiente de transmissão pode ser simplificado para a equação 2.8. Onde há uma relação entre a exponencial negativa e a largura da barreira de forma que a dependência da probabilidade de encontrar o elétrons do outro lado da barreira pode ser representado graficamente pela figura 2.3.

$$T = \frac{16k^2K^2}{(k^2K^2)^2} e^{-2Ka} \quad (2.8)$$

O STM é utilizado no regime de baixas voltagens, que permite que a barreira de potencial se aproxime de um trapézio e possui resultados significativos no estudo de superfícies metálicas e semicondutores [53]. Assim, no caso do microscópio de tunelamento, para baixas voltagens, pode-se ilustrar a barreira de potencial na qual sua altura da barreira é descrita como a função trabalho ϕ da ponta ϕ_p e da superfície ϕ_s , juntamente com a energia de Fermi E_f que é a energia do nível ocupado mais energético de um sistema. Tomando o nível de vácuo como referência, os elétrons fluirão da superfície para a ponta, isto é, ocorrerá o tunelamento dos estados ocupados da superfície para os estados desocupados da ponta, como visto na figura 2.4.

No microscópio de tunelamento é possível que ocorra a polarização positiva e negativa em relação a ponta. Se a superfície for polarizada negativamente em relação a ponta ($V_{bias} < 0$), os elétrons tenderão a fluir de estados ocupados da superfície para estados desocupados da ponta. Na polarização positiva em relação a ponta, ($V_{bias} > 0$), os elétrons tenderão a fluir de estados ocupados da ponta para estados desocupados da superfície.

escolhida fora do intervalo do *gap* do semiconductor, onde as camadas contribuem para o processo de tunelamento [56].

2.1.2 Modelo Teórico

O princípio físico do STM pode ser tratado de forma mais sofisticada utilizando o modelo de Tersoff e Hamann [57] [58]. Esta teoria assume uma forma característica para função de onda da ponta, que pode ser aproximado por uma função esférica, representado pela figura 2.5, e a corrente de tunelamento é proporcional a densidade $\rho_s(E_f)$ local dos estados (LDOS) da superfície no nível de Fermi.

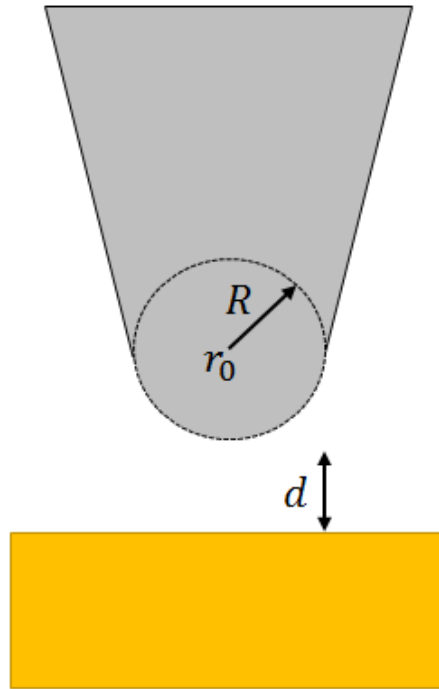


Figura 2.5: Representação da ponta esférica da geometria do tunelamento com um raio R e a distância d entre a superfície e a ponta.

Quando uma tensão é aplicada na superfície acontece um deslocamento de elétrons acima do nível de Fermi da ponta em que há tunelamento dos estados ocupados da superfície para os estados desocupados da ponta. O modelo de Tersoff e Hamann é baseado na aproximação do hamiltoniano de Bardeen, que possui uma expressão que relaciona a corrente de tunelamento e a voltagem entre condutores separados por um isolante. A corrente de tunelamento, neste caso, é dada pela equação 2.10.

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_f - eV + \epsilon) - f(E_f + \epsilon)] \rho_s(E_f - eV + \epsilon) \rho_p(E_f + \epsilon) M^2 d\epsilon \quad (2.10)$$

Onde $f(E)$ é a função de Fermi, ρ_s, ρ_p são as densidades de estado da superfície e da ponta respectivamente e M são os elementos da matriz de transição. Bardeen mostra que a matriz de tunelamento M_{sp} é formada por funções de onda da ponta Ψ_p e da superfície Ψ_s , deste modo, o problema pode ser resolvido separadamente de acordo com a equação 2.11.

$$M_{sp} = \frac{\hbar}{2m} \int_{S_f} \left(\Psi_s^* \frac{\partial \Psi_p}{\partial Z} - \Psi_p^* \frac{\partial \Psi_s}{\partial Z} \right) dS \quad (2.11)$$

Resolvendo a equação 2.10 para baixas voltagens observa-se que:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_s(E_f - eV + \varepsilon) \rho_p(E_f + \varepsilon) M^2 d\varepsilon \quad (2.12)$$

Para uma ponta fina, ρ_p é constante e a corrente de tunelamento depende apenas da amostra, logo:

$$I_t \propto V \rho_s(E_f - eV) \quad (2.13)$$

A corrente de tunelamento é proporcional a voltagem e a densidade de estados (LDOS) da superfície no nível de Fermi, de modo, o STM permite o estudo da densidade de estado local da amostra. Isto é, uma imagem de STM representa a convolução da densidade de estados (LDOS) entre a ponta e a superfície, e não representam os átomos, mas sim a probabilidade de localização dos seus estados eletrônicos. Resumindo, quando uma imagem de STM é adquirida sob corrente constante, ela pode ser interpretada como um contorno da região com a mesma LDOS, ou seja, mesma densidade de “carga” [11].

Na equação 2.13, a tensão aplicada pode ser escolhida no regime de mV para metais, no qual existe um intervalo de energia em comparação ao nível de Fermi. Nos materiais metálicos e semicondutores, a distribuição de “carga” ou de elétrons é, geralmente, fortemente localizada nos orbitais eletrônicos, seguindo a posição dos átomos na rede cristalina. Portanto, uma imagem de STM no nível atômico desses materiais adquiridos à baixas tensões, representa a posição dos átomos na superfície do material [59].

2.1.3 Microscópio de Tunelamento

O microscópio de tunelamento deste trabalho é oriundo do fabricante SPECS Modelo *Aarhus 150*. Na figura 2.6 é apresentado um desenho esquemático deste microscópio, que possui um design compacto que mantém as massas inerciais e frequências de ressonância baixas, facilitando a contenção de vibrações externas.

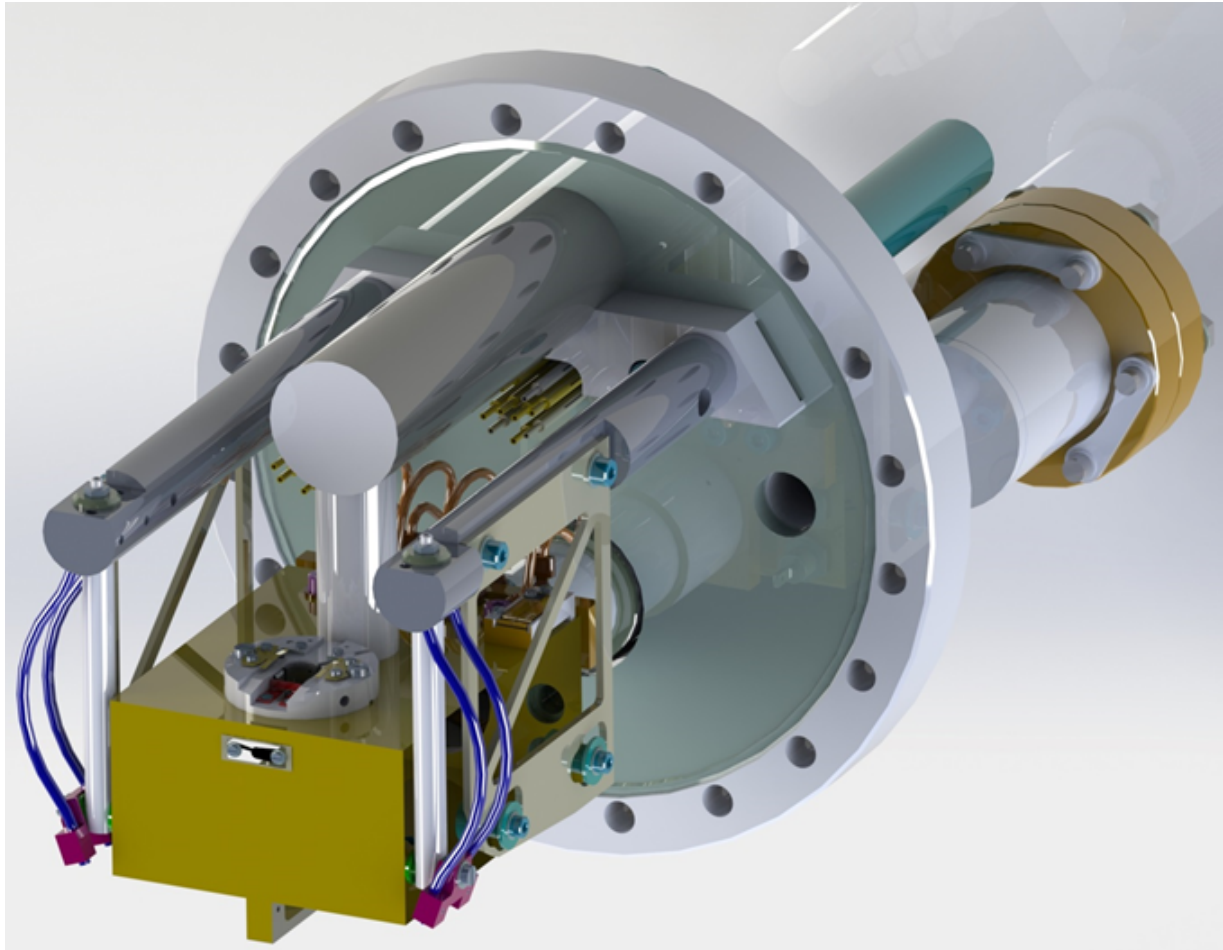


Figura 2.6: Esquemático dos componentes do STM SPECS Aarhus 150.

Seus componentes principais são: a ponta, geralmente, feita de tungstênio (1), localizada embaixo do local de posicionamento da amostra (2), sendo montada em cima de um suporte, observada no detalhe da figura 2.7, tubo do scanner piezoelétrico que se movimenta nas direções x, y e z, de acordo com a tensão aplicada. Sua estrutura externa que possui uma mola de suspensão que durante a varredura têm uma frequência de ressonância baixa ($< 3\text{Hz}$), amortecendo efetivamente as vibrações de alta frequência provenientes do lado de fora [59].

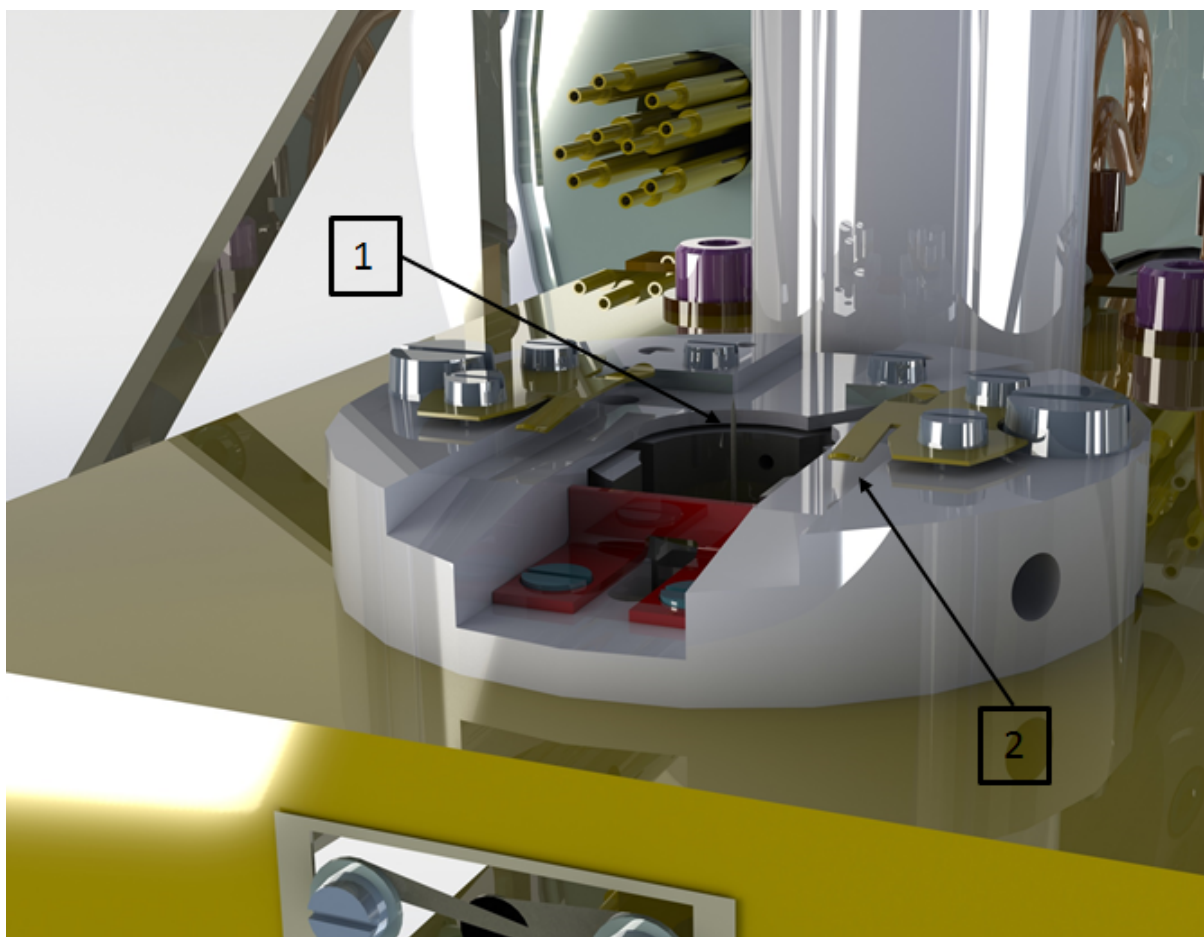


Figura 2.7: Detalhe da ponta do STM e do posicionamento da amostra do SPECS Aarhus 150.

O tubo do scanner piezoelétrico é dividido em quatro seções iguais, cada segmento é isolado dos outros na parte externa e interconectado na parte interna. Se uma tensão for aplicada no eletrodo interno em relação aos quatro segmentos externos, todo o tubo é contraído e a separação da superfície da ponta também é ajustável em uma escala sub-angstrom. Assim, uma corrente constante de tunelamento é alcançada durante a varredura ajustando continuamente a polarização do eletrodo interno do tubo do scanner. Este tubo é colado em uma haste, que passa por outro dispositivo piezoelétrico do tubo. Este segundo tubo é um motor linear, chamado *inchworm*, sendo usado para a aproximação da ponta à superfície. Este motor consiste em três seções, onde as seções, superior e inferior simplesmente prendem e desenroscam a haste, enquanto o centro da seção se expande ou contrai facilitando assim um movimento da haste. No microscópio de tunelamento é possível obter imagens em baixas temperaturas, com o objetivo de observar e analisar superfície com diferentes temperaturas. No caso o microscópio Aarhus 150 possui sistema constituído de um “dedo frio” e nitrogênio líquido sendo possível baixar a temperatura do microscópio até $\approx 110\text{K}$ [59].

O Microscópio Aarhus 150 possui um pré-amplificador, eletrônica SPC 260 e um controlador de temperatura variável VTC 20 que podem ser observados na figura 2.8. A alteração da corrente de

tunelamento na faixa de nA e converte para tensões na faixa de 1-10 volts é feita pelo pré-amplificador, o sistema de *feedback* para o controle da corrente túnel é realizado pela eletrônica SPC 260 e o controlador de temperatura monitora e controla do microscópio em baixas temperaturas [60].

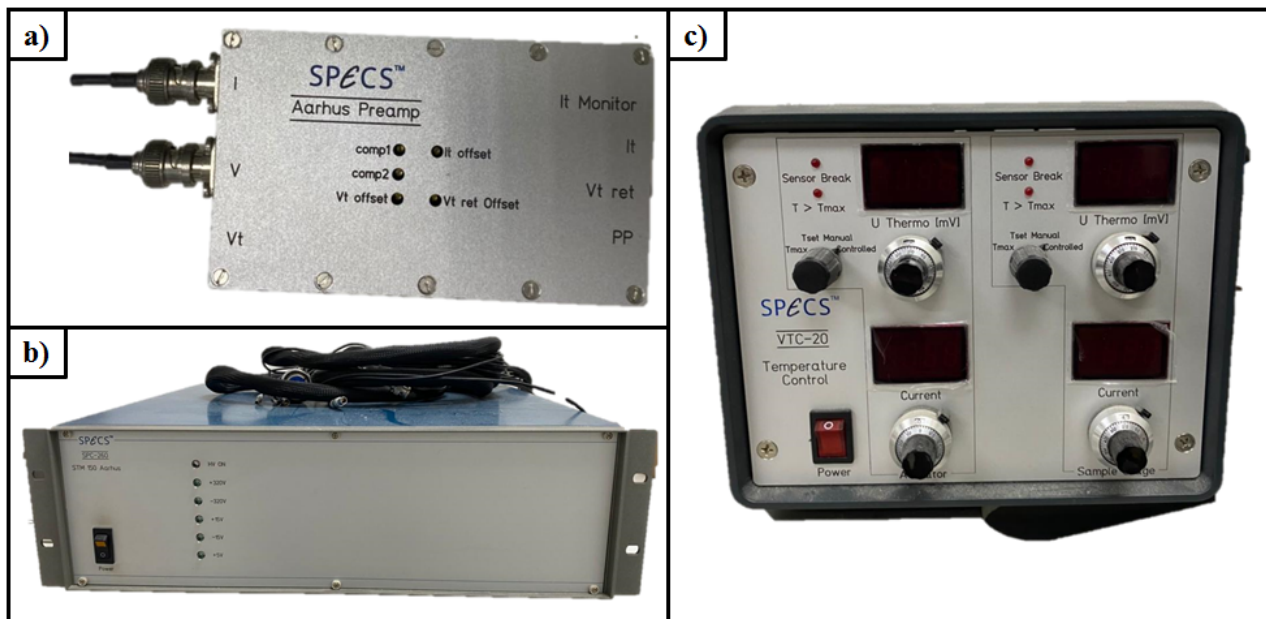


Figura 2.8: Componentes utilizados no STM SPECS Aarhus 150, em (a) temos o pré-amplificador, (b) a eletrônica SPC 260 e em (c) temos controlador de temperatura variável VTC 20.

2.2 Sistema de Ultra Alto Vácuo (UHV)

O Sistema Ultra Alto Vácuo é formado por câmaras de aço inox fechadas hermeticamente para impedir que as impurezas entrem em contato com a superfície, suportando pressões na faixa de 10^{-10} torr. A câmara de UHV utilizada nesta tese foi construída e adaptada no laboratório, seus componentes foram testados e podem ser observados na figura 2.9.

A câmara apresenta uma geometria esférica com flanges modelo *conflat* CF aplicadas em UHV. Possui dozes flanges CF 35, duas CF 63, uma CF 150 e CF16, três evaporadoras, as quais foram preenchidas com pedaços dos metais de manganês, prata e cobalto, todas CF 35 e dois canhões de feixe de íons CF 35 um deles para limpar a superfície da amostra e outro para afinar a ponta do STM.

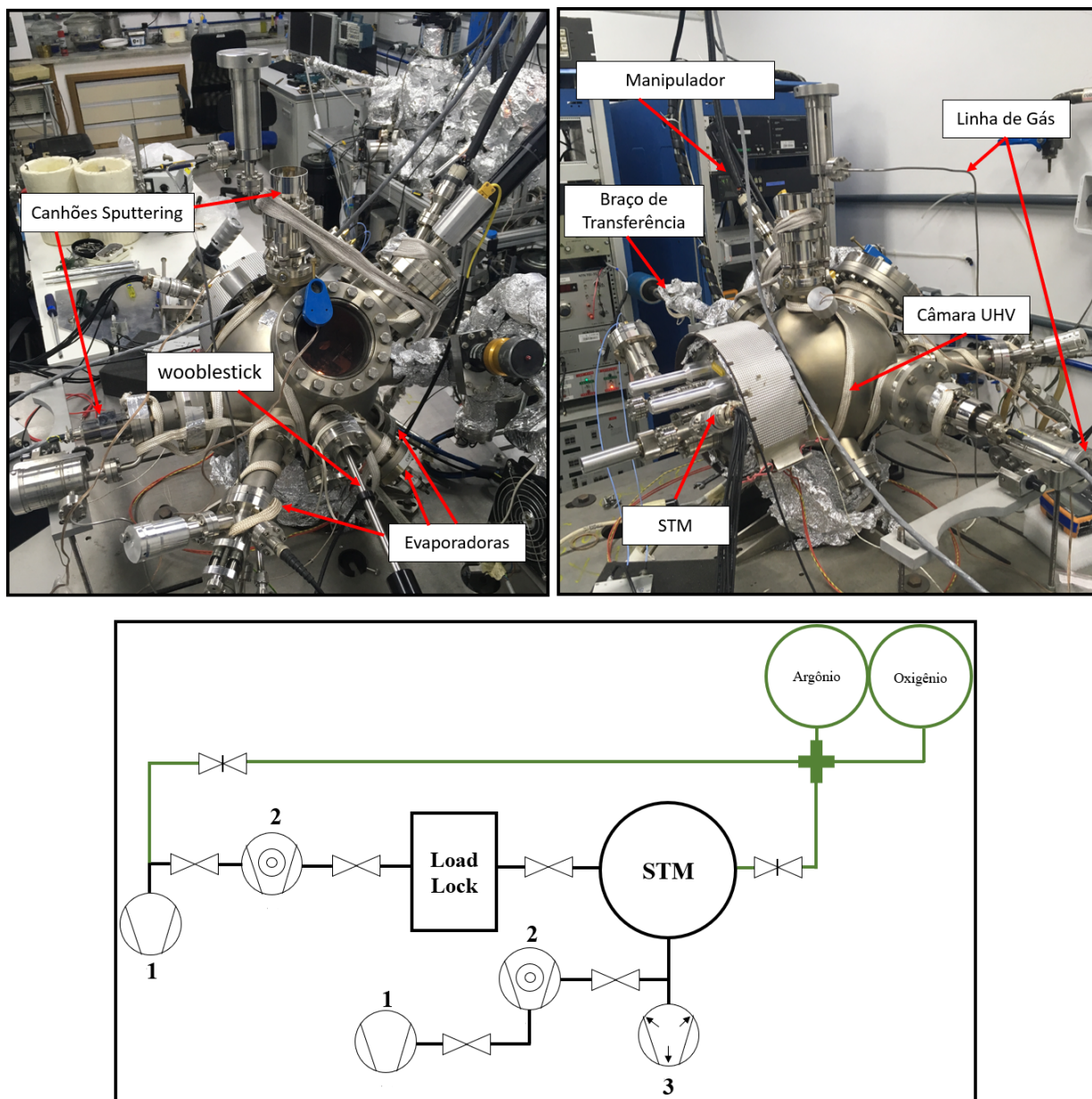


Figura 2.9: Câmara de Ultra Alto Vácuo instalada no Laboratório de Interfaces, este sistema contém um microscópio de tunelamento, três evaporadoras (EBE), dois canhões de Sputtering, manipulador de aquecimento, Wooblestick, braço de transferência e uma câmara de introdução de amostras (Load Lock). Na imagem abaixo temos o esquemático da linha de gás instalada no STM representada pela cor verde.

Está câmara contém um manipulador, no detalhe da figura 2.10, utilizado para aquecer a amostra, da fabricante SPECS, um microscópio de tunelamento e uma câmara de introdução de amostras (*Load Lock*). O STM é acoplado na parte frontal, geometricamente oposto ao *Wooblestick* que é manipulador de transferência de amostra e perpendicular ao braço de transferência, auxiliando na manipulação da amostra em vácuo.

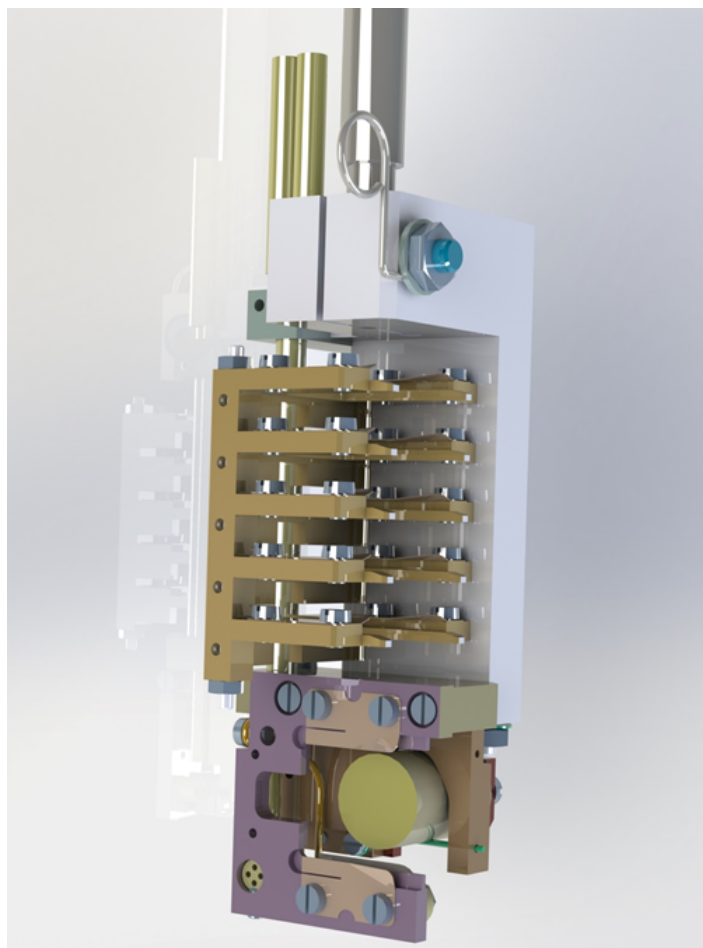


Figura 2.10: Manipulador do STM-SPECS com a região utilizada para aquecer a amostra na parte inferior e os portas amostras ao longo do manipulador.

Pressões na faixa de 10^{-10} Torr são ideais para o estudos de crescimento de filmes. Dessa forma, para obter tal pressão o sistema possui um conjunto de bombas de vácuo (mecânicas, turbomoleculares e iônica), que pode ser visto na parte inferior da figura 2.9 em um diagrama esquemático. A bomba mecânica que permite um bombeamento na faixa de $10^{-2} - 10^{-3}$ Torr (1). São duas bombas, a primeira é utilizada na câmara principal no STM e a outra é dedicada para fazer vácuo na linha de gás mantendo a linha limpa durante o processo de purga. Este processo faz com que não haja impurezas dentro da câmara quando são adicionados argônio e oxigênio, esses gases são utilizados para a limpeza e crescimentos de filmes. As bombas turbomoleculares (2) participam do segundo estágio de pressão com um bombeamento na faixa de $10^{-3} - 10^{-9}$ Torr, uma delas é dedicada a câmara *Load Lock* e a outra bomba é conectada diretamente no STM. Para alcançar pressões na faixa de $10^{-7} - 10^{-11}$ Torr, é empregada uma bomba iônica (3).

Para adicionar vapor de água dentro da câmara de UHV, foi necessário desenvolver um aparato experimental. O sistema constitui de uma válvula CF 16 *Leak Valve* acoplada na câmara principal próximo ao STM, esta válvula está conectada a um tubo de ensaio contendo água mili-Q interligada

a uma válvula esfera que faz a ligação para a bomba mecânica. Esta configuração é montada visando que apenas permaneça vapor de água na linha de gás retirando qualquer impureza que permaneça na linha. Observa-se na figura 2.11 o aparato montado na câmara de UHV e na parte inferior da imagem, um esquema de válvulas utilizados para realizar a purga no sistema.

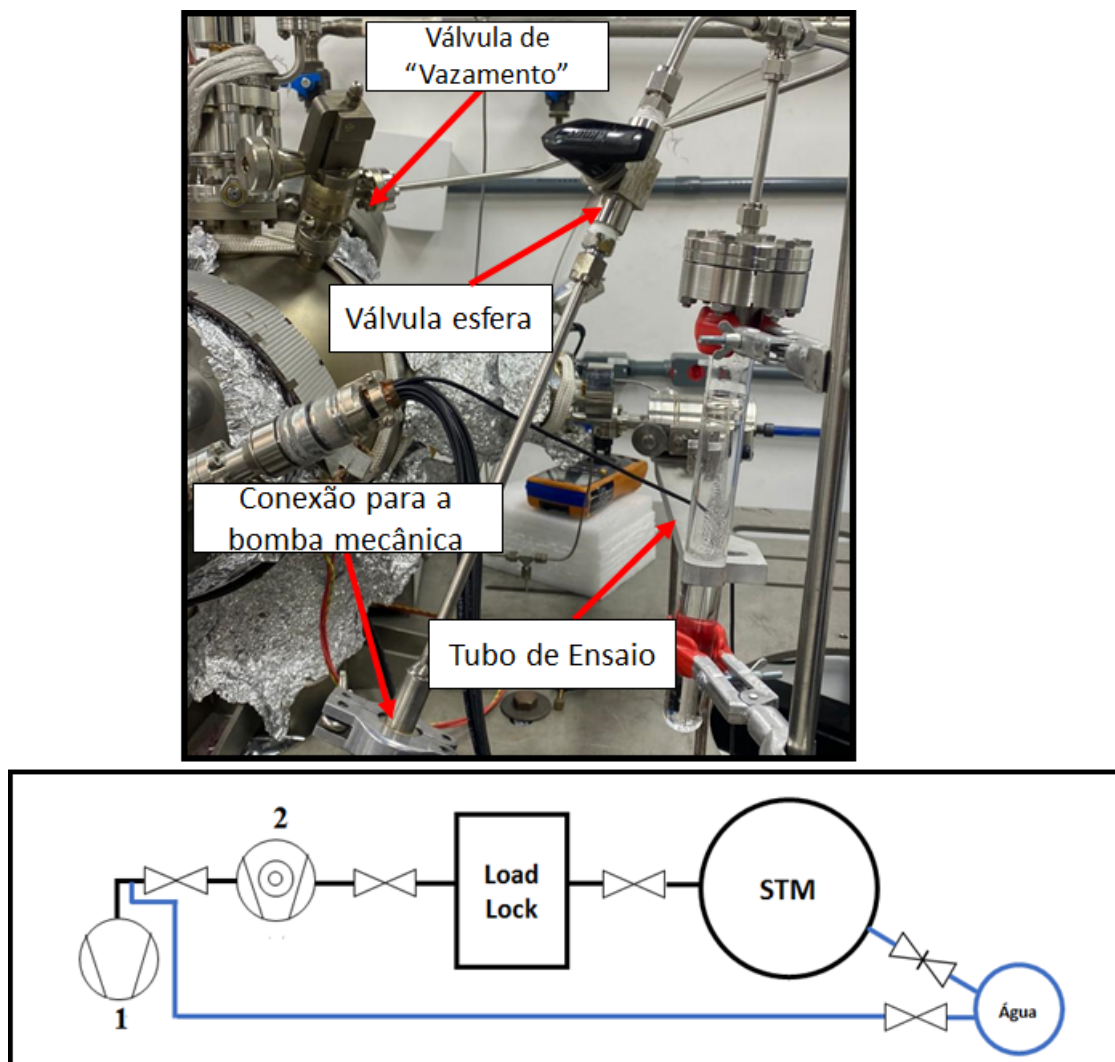


Figura 2.11: Aparato experimental construído para inserir vapor de água dentro da câmara de UHV, na parte inferior temos um esquemático da purga de água do sistema.

O STM possui um sistema de resfriamento baseado no "dedo frio", constituído de um tubo de entrada e saída onde o gás entra com o "dedo frio" em contato apenas com o STM resfria todo o sistema. O resfriamento se inicia com o nitrogênio na forma gasosa, sendo liquefeito passando por uma serpentina de cobre imersa em nitrogênio líquido. O nitrogênio é utilizado na forma gasosa para que haja uma pressão que o gás que se tornou líquido dentro da serpentina, o fazendo percorrer toda tubulação resfriando o dedo frio e simultaneamente o microscópio. Para este resfriamento o nitrogênio inicia o processo de forma gasosa e termina na forma líquida, pois pelo fato de ter resfriado a tubulação por onde passa durante o processo. Esse gás, antes de chegar ao STM, passa por uma serpentina de

cobre dentro de um balde de isopor com nitrogênio líquido.

Um esquemático do processo de resfriamento é mostrado na 2.12, o cilindro *Dewar* contendo o nitrogênio gás é aberto na válvula (3) e com a válvula (2) fechada o gás passa pela serpentina com nitrogênio líquido para resfriar o STM. Para fazer uma purga no sistema de resfriamento, a válvula (3) é fechada e a válvula (2) é aberta, onde o gás é levado para o STM sem passar pela serpentina e pelo nitrogênio líquido. A válvula (2) é utilizada no resfriamento do microscópio, onde nela é passada o gás para purga o sistema e evitar possíveis condensações de água.

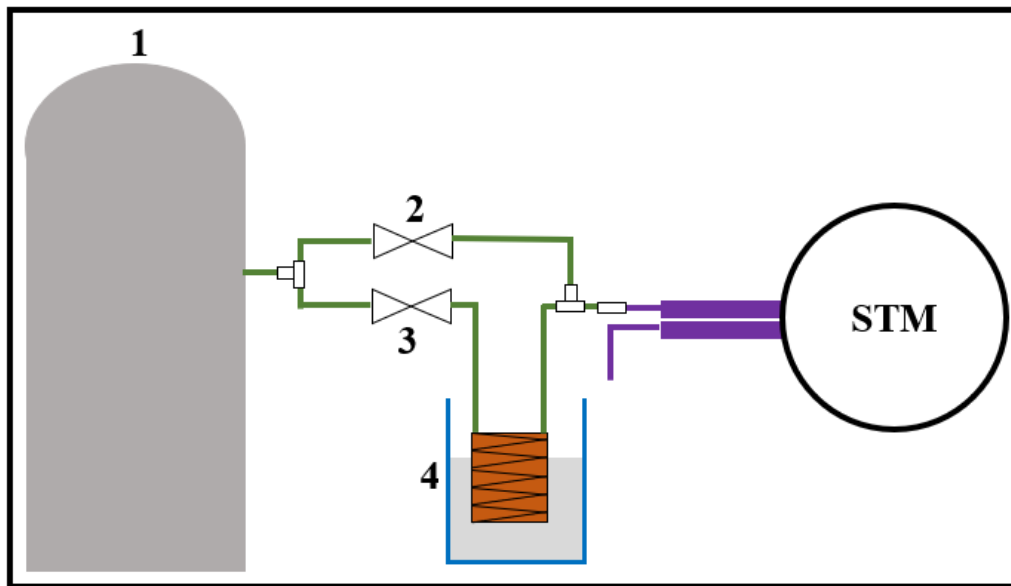


Figura 2.12: Esquemático do sistema de resfriamento do STM, (1) Cilindro Dewar, (2) e (3) válvulas de controle de gás e (4) recipiente de isopor contendo a serpentina de cobre.

2.3 Preparação das Superfícies

Uma superfície sem impurezas e organizada pode ser obtida por meio de técnicas de preparação de superfície. Existem diversas técnicas para prepara-las: a clivagem, processo químico, o aquecimento e o desbaste iônico (*sputtering*) [61]. Para a preparação de superfície foram utilizados o desbaste iônico e o tratamento térmico, onde a combinação das duas técnicas contribuem para uma superfície organizada. Uma representação dos dois processos podem ser visto na figura 2.13.

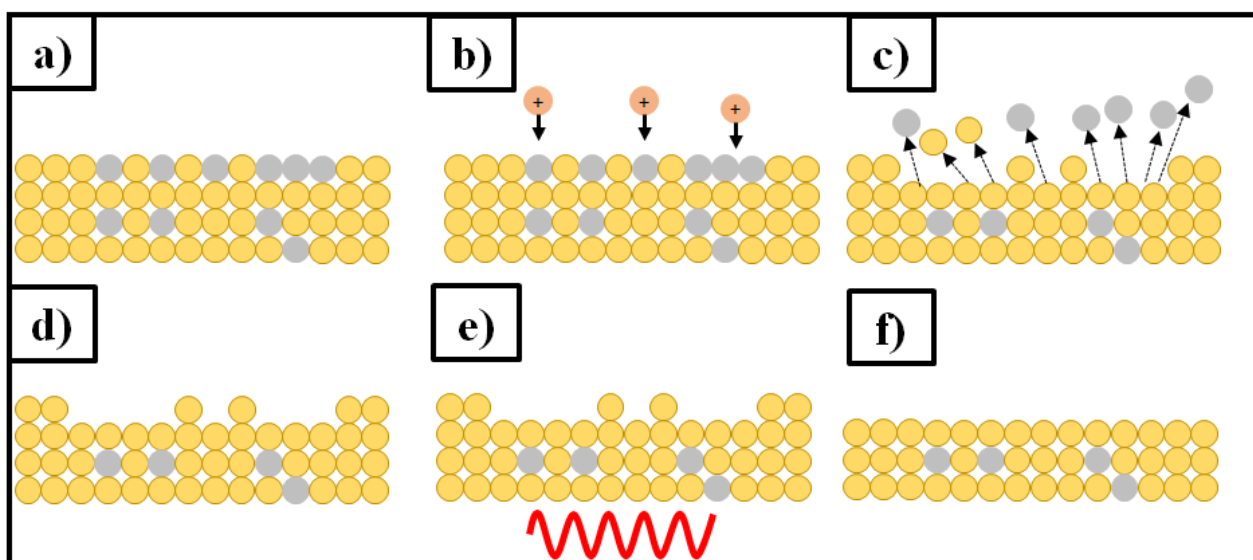


Figura 2.13: Sequência da preparação da superfície. Em (a) temos a superfície com impurezas (cinza), (b) o processo de desbastamento iônico é aplicado na superfície, (c) as impurezas são retidas da superfície juntamente com átomos do substrato, (d) superfície com imperfeições, (e) aquecimento para reorganizar os átomos, e (f) superfície limpa e organizada.

2.3.1 Canhão de Íons

O processo de desbaste iônico (*sputtering*) ocorre quando o gás de argônio é colocado dentro da câmara de vácuo, e consequentemente no filamento dentro do canhão de íons, por uma válvula agulha até uma pressão parcial de 10^{-6} Torr. Quando o filamento é aquecido, ele acaba emitindo elétrons que em contato com gás de argônio acaba se ionizando. Consequentemente, uma voltagem é aplicada no canhão de íons, que acelera esses íons com uma energia entre (0,2 - 5KeV) até a superfície da amostra fazendo com que ocorra o desbaste [12].

2.3.2 Tratamento térmico

Em alguns casos, em virtude do desbaste iônico, a superfície encontra-se desorganizada. Assim, para reorganizar a superfície é utilizado um processo de tratamento térmico, *annealing*, que ocorre com o aquecimento, geralmente, de um filamento de tungstênio acoplado a um potencial de alta voltagem. Nesse cenário, o filamento é aquecido e ocasiona a emissão dos elétrons que são acelerados em direção a amostra [12]. É importante ressaltar que esse processo deve ser operado com uma corrente de emissão aumentada gradativamente para não prejudicar a orientação do cristal.

2.4 Evaporadora por Feixe de Elétrons (EBE)

Filmes finos, podem ser obtidos em superfície por deposição em evaporação térmica. Este processo ocorre quando uma substância é aquecida a altas temperaturas. Átomos e moléculas adquirem energia suficiente para quebrar as ligações criando um fluxo de átomos que nesse substrato que vão em direção a amostra. O fluxo de átomos pode ser obtido de acordo com a teoria cinética dos gases segundo a equação 2.14.

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (2.14)$$

Relacionando a equação acima com o processo de deposição de filmes, verifica-se que a distância entre o material que será evaporado e a superfície é L , sendo $p(T)$ a pressão de equilíbrio de vapor de pressão e A é área da região do material a ser evaporado, é possível obter a equação 2.15, que nos apresenta a relação do fluxo com as condições da evaporadora. Geralmente, o fluxo de deposição é de $0,1 - 1$ ML/min, a distância L é de 10cm e a área é de $0,5\text{cm}^2$. O vapor de pressão depende do material que será evaporado, no caso de manganês é na faixa de 10^{-6} Torr [61].

$$I = \frac{P(T)A}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (2.15)$$

Existem várias técnicas para realizar deposição de material metálico em superfícies, tais como: deposição por filamento, *sputtering* e por célula de *Knudsen* [61]. Os filmes de óxido de manganês foram obtidos utilizando a deposição física na fase vapor, operando uma evaporadora por feixe de elétrons (EBE) comercial da *FOCUS EFM4:GmbH*. Um esquema desta evaporadora é representado na figura 2.14.

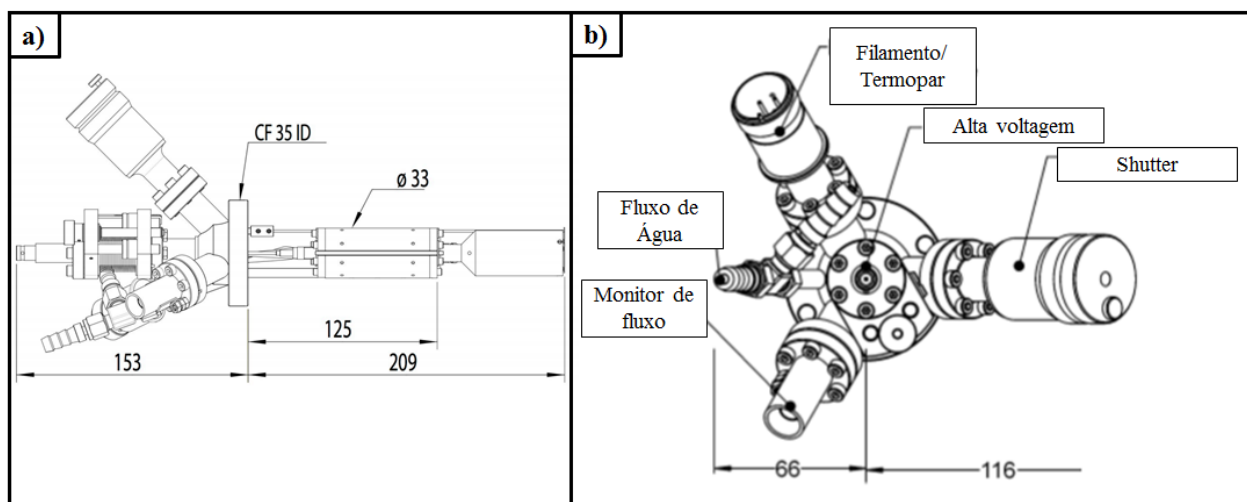


Figura 2.14: Vista lateral da evaporadora (a) e a vista traseira da evaporadora (b), onde temos a localização do fluxo de água para resfriar a célula, termopar e a conexão de alta voltagem.

Esta evaporadora utiliza o sistema por célula de *Knudsen*, onde há um "cadinho", geralmente, feito de tungstênio, com o material que será evaporado. Em volta da célula há um filamento sendo aplicada alta tensão que aquece esse "cadinho", fazendo com que o material chegue no ponto de fusão e possa ser evaporado. A célula de *Knudsen* possui um sistema de resfriamento que auxilia na manutenção da corrente do filamento proporcionando uma evaporação constante e um sistema de monitoramento da temperatura de aquecimento do material. Na figura 2.17 é mostrada em (a) a vista interna da evaporadora com seus componentes e em (b) temos uma representação da célula de *Knudsen* utilizada para aquecer o material.

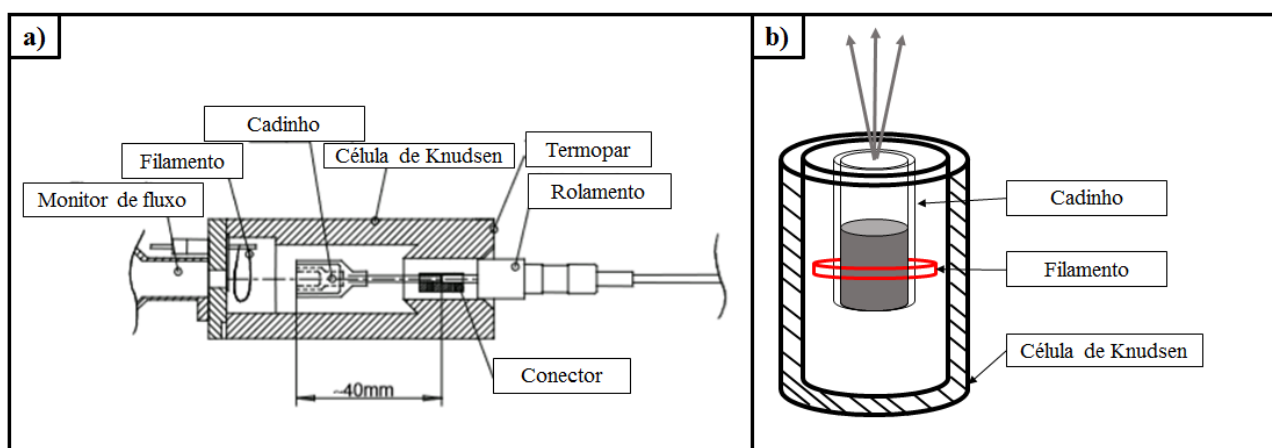


Figura 2.15: Vista interna da evaporadora (a) e um detalhes da célula de Knudsen em (b).

A câmara de UHV ainda possui mais duas evaporadoras, uma com cobalto e outra com prata. A evaporadora de cobalto foi construída no laboratório, tendo um "cadinho" para colocar o cobalto metálico, mas sem o resfriamento. A evaporadora de prata possui uma construção simples, onde

filamento é enrolado em um pedaço de prata e quando aquecido até a fusão é condensado no substrato.

2.5 Procedimento Experimental

2.5.1 Calibração

As cerâmicas piezoelétricas auxiliam na obtenção da imagem de STM, onde o tamanho da região depende da voltagem aplicada. Essas cerâmicas têm seu comprimento alterado quando submetidos a uma tensão seu comprimento devido seu comportamento piezoelétrico. No decorrer da obtenção das imagens, o efeito piezoelétrico passa pelo processo de despolarização, pois não está em seu estado de equilíbrio. Essa despolarização acontece quando há componentes com variação de temperatura como o recozimento feitos na câmara de Ultra Alto Vácuo (UHV) e alta tensão quando há variação de polaridade que é recorrente neste STM. Nesse contexto é necessário calibrar o microscópio com o passar do tempo. Para a calibração foi utilizado um cristal de Au(111) em temperatura ambiente, este cristal possui uma grande variedade de informações na literatura e foi utilizado na tese para crescer os filmes de óxido de manganês. A calibração nas direções $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$ foram obtidas com uma imagem em resolução atômica. Para a altura aparente a calibração foi realizada com um degrau atômico do cristal de Au(111). Para a comparação entre a literatura e o experimento foi construída imagens utilizando o software VESTA, visto na figura 2.16, onde as distâncias interatômicas desse cristal são para o plano $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$ são 2,88 Å e 4,99 Å respectivamente. Para a direção $\hat{z}$, a medida é aproximadamente de 2,40 Å representa um degrau atômico no plano (111).

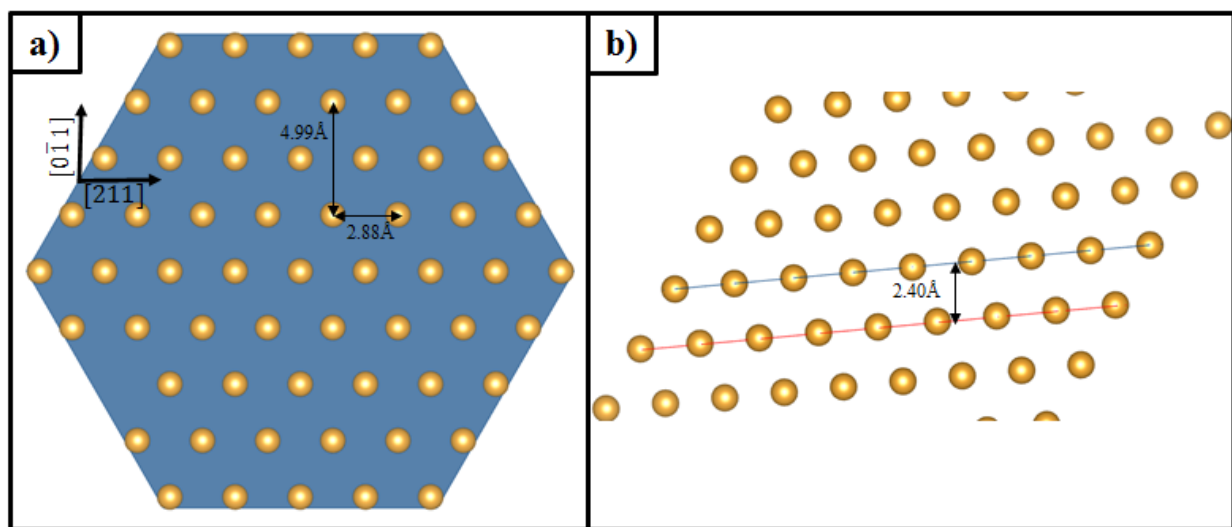


Figura 2.16: Superfície e planos cristalinos Au(111) gerados no VESTA, onde com suas medidas nas direções x e y são 2,88 Å e 4,99 Å respectivamente e na direção z é aproximadamente de 2,40 Å.

A partir de vários ciclos de limpeza na superfície do Au(111) foi possível obter uma imagem com resolução atômica vista em (a) figura 2.19, presentes nos perfis de linha nas direções $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$. Analisando os perfis de linhas nos planos foi possível obter as medidas de 2,09 Å e 3,78 Å. Confrontando essas medidas com as encontradas na literatura pode-se adquirir fatores de correção da imagem nas direções $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$.

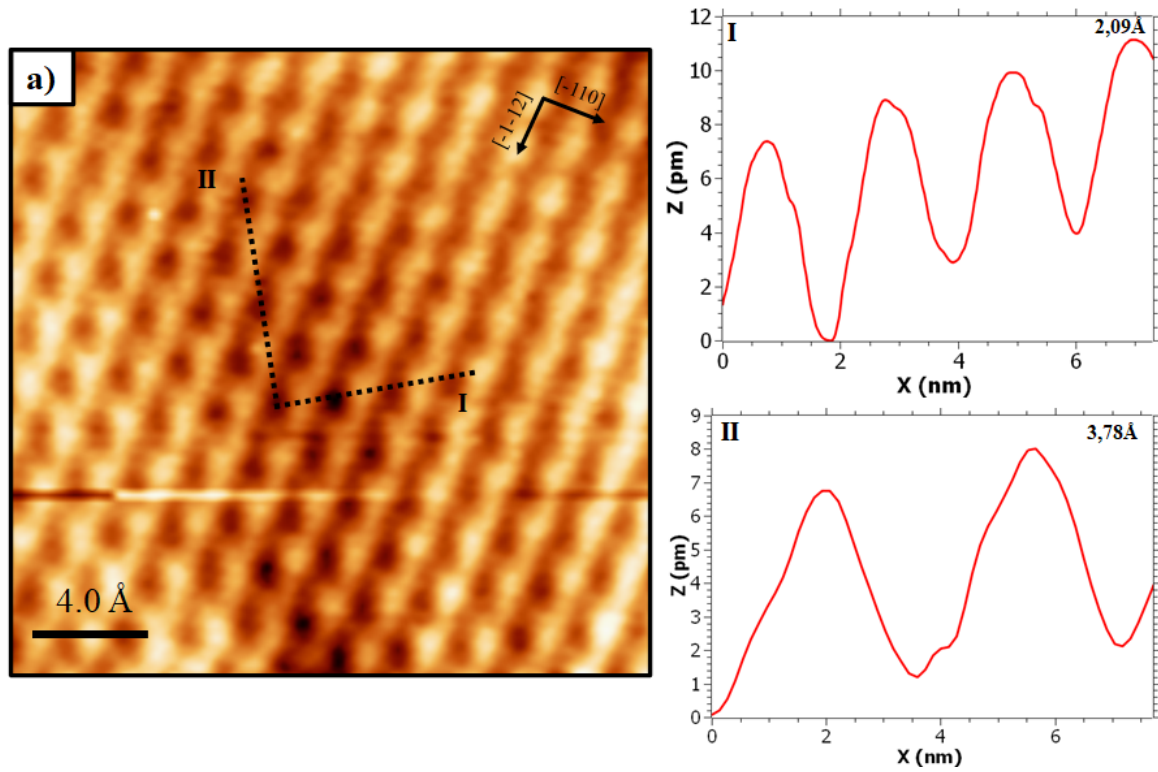


Figura 2.17: Imagem em resolução atômica da corrugação no substrato de Au(111) juntamente com a posição lateral em relação ao eixo x e y ($V_t = 1,0$ V; $I_t = 0,32$ nA, $2,2 \times 2,2$ nm²).

A relação da medida na direção $\hat{z}$ pode ser observada na figura 2.18. Nesta imagem, nota-se um degrau atômico de Au(111), em que é possível observar a reconstrução *herringbone* como visto em na figura 2.18(a). Também é apresentada um perfil da altura desta imagem cuja medida de $\approx 1,83$ Å. Comparando este valor com o obtido na literatura é possível obter um parâmetro de correção para a direção $\hat{z}$.

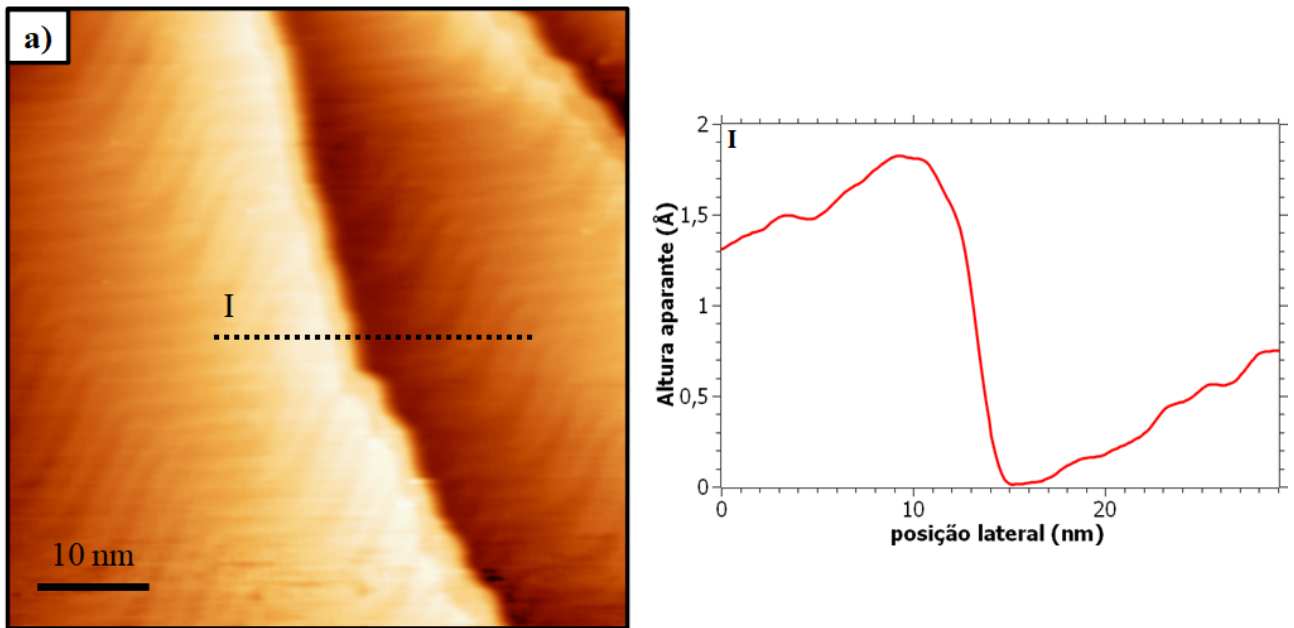


Figura 2.18: Imagem de um degrau atômico do Au(111), onde é possível observar as herringbones. ($V_t = 0,7V$; $I_t = 1,9 \text{ nA}$; $70 \times 70 \text{ nm}^2$).

Com os dados obtidos, foi construída uma tabela contendo os valores das direções $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$ e da altura aparente, teóricos e experimentais, juntamente com seus fatores de correção. Na tabela observa-se que há uma diferença no fator de correção entre as direções $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$, essa diferença proporciona uma pequena distorção na imagem que prejudica a análise de dados. Deste modo, para evitar essa distorção foi feito uma média entre os valores da correção nas direções $[\bar{2}11]$ e $[1\bar{1}0]$, obtendo um fator de correção de 1,34 e para a altura um fator de 1,31.

Tabela 2.1: Valores medidos dos eixo x, y e z teóricos, experimentais e o fator de correção.

Direções	Valores Teóricos (Å)	Valores Experimentais (Å)	Fator de Correção
$[\bar{2}11]$	2,88	2,09	1,37
$[1\bar{1}0]$	4,99	3,78	1,32
Altura Aparente	2,40	1,83	1,31

2.5.2 Experimento em Baixa Temperatura

Foram realizados experimentos preliminares a baixa temperatura utilizando o STM Aarhus 150, para estabelecer um procedimento adequado para a operação do microscópio em baixa temperatura. Para tal experimento, foi usado o cristal de Au(111), que possui uma assinatura na sua reconstrução no plano (111) chamada *herringbone*. Isto auxilia na calibração do microscópio, já que em um ambiente frio o piezoelétrico sofre alterações em seus movimentos nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ sendo possível

estabelecer uma calibração para futuros experimentos em baixas temperaturas.

Primeiramente, a superfície do Au(111) foi limpa utilizando ciclos de limpeza de *sputtering* e *annealing*, sendo obtida uma imagem da superfície do Au(111) limpo. Após o microscópio resfriado, o nitrogênio líquido e gasoso foi retirado de um *Dewar* e foi conectado ao "dedo frio" do microscópio fazendo com que a temperatura descresça em função do tempo. O processo de descida de temperatura ocorreu em duas etapas, como visto na figura 2.19.

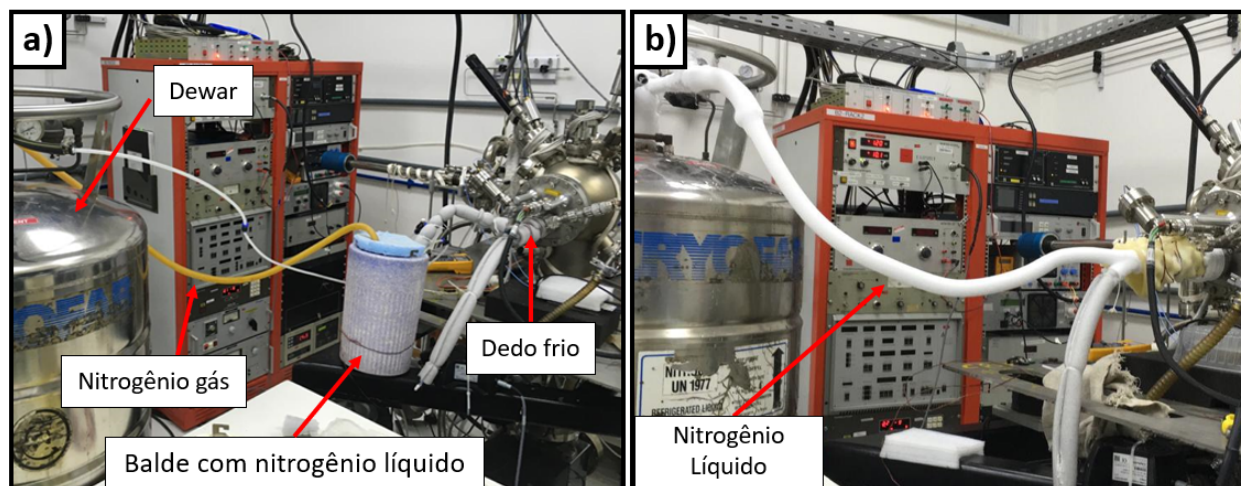


Figura 2.19: Processo para baixar a temperatura do microscópio em duas etapas: (a) Sistema com nitrogênio gás passando pela serpentina em direção ao dedo frio e (b) Sistema com nitrogênio líquido sendo colocado diretamente no dedo frio.

Na primeira etapa o *Dewar* é acoplado a uma serpentina com um balde de isopor contendo o nitrogênio líquido, onde passava nitrogênio gás pela serpentina e resfriava o microscópio. As partes que são resfriadas do microscópios são o bloco (*Sample Stage*) e a ponta (*Actuador*). Quando os dois alcançam as temperaturas de 90K e 190K ,respectivamente, ocorre a mudança para o nitrogênio líquido. Na segunda etapa, com as temperaturas de 189K *Actuador* e 96K no *Sample Stage*, observado na figura 2.20, visto em (1), a serpentina é retirada e o *Dewar* é conectado direto ao microscópio, onde o nitrogênio líquido otimiza a diminuição da temperatura chegando aos 110K.

O STM *Aarhus 150* possui um controlador variável de temperatura VTC 20, este faz com que a temperatura da ponta (*Actuador*) e do bloco (*Sample Stage*) sejam controladas de forma simultânea. É importante ressaltar que se a temperatura da ponta for muito diferente da temperatura do bloco há um prejuízo na obtenção das imagens à baixa temperatura. Assim, esse controlador é aplicado para manter a temperatura a ponta próxima ao do bloco.

As etapas do resfriamento podem ser representadas em um gráfico da figura 2.20, onde há relação entre a temperatura e o tempo de resfriamento. Em (1) nota-se a mudança do nitrogênio gás para líquido, (2) a ponta (*Actuador*) começa a ser controlada pela eletrônica, (3) a amostra de Au(111) é

colocada no STM para que ocorra o resfriamento por contato térmico, (4) o sistema de resfriamento é desligado, pois há um ruído mecânico gerado pelo nitrogênio líquido que passa por dentro do "dedo frio", (5) início da medida e (6) final da medida.

É importante observar que a amostra fica em contato com o bloco (*Sample Stage*) gelado durante uma hora e meia, fazendo com que a amostra também fique fria por contato térmico. A medida ocorre em média de uma hora, pois com o microscópio solto sua temperatura rapidamente começa a subir. Assim, para este tipo de medida é preciso um tempo limite de exposição da amostra gelada. Durante a medida, o Au(111) ficou com uma temperatura entre 97K - 105K.

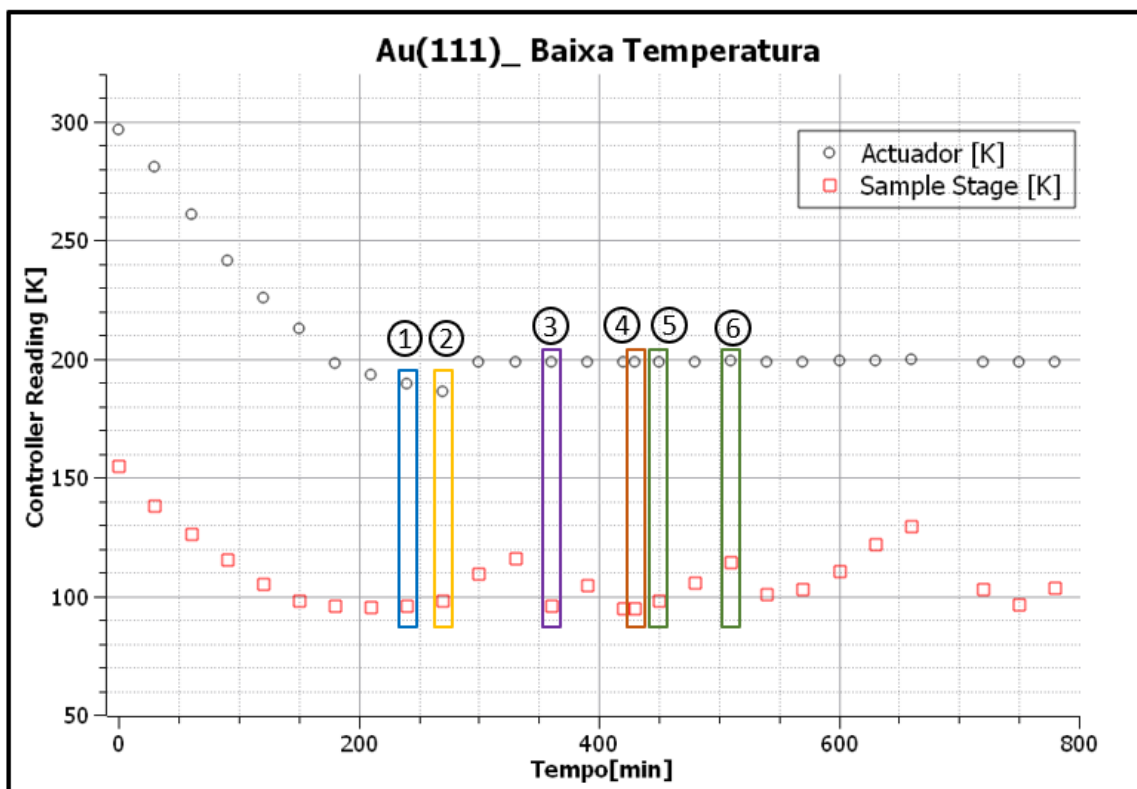


Figura 2.20: Gráfico da Temperatura (K) versus Tempo (min), da medida da superfície de Au(111) em baixa temperatura.

Como já foi dito, para esse experimento em baixa temperatura foi utilizado um cristal de Au(111). Este cristal é manipulado para realizar calibrações do microscópio de tunelamento nos eixos x e y em virtude da sua reconstrução *herringbone* [62]. Esta reconstrução ocorre quando uma célula unitária, $(22\sqrt{3})$ com seus 22 átomos, é sobrepostos sobre 23 átomos de ouro. Este fenômeno causa uma compressão ao longo da direção $[1\bar{1}0]$, onde a sequência de emplilhamento realiza uma peridiocidade de Cúbica de Face Centred (FCC) para Hexagonal Compacta (HCP), com uma distancia entre si de 6,3 nm [63] na direção $[\bar{1}12]$. É possível obter a medida aproximada na direção $[1\bar{1}0]$ com um valor de 29 nm que é a distancia entre dois vales da *herringbone* [64].

Na figura 2.21 é apresentada a imagem da superfície do Au(111) em temperatura ambiente na faixa de 300K, a distancia entre o emplilhamento é de 6,3 nm e 29 nm nas direções $[\bar{1}\bar{1}2]$ e $[1\bar{1}0]$ respectivamente. A imagem da superfície do Au(111) na faixa de temperatura de 101K é observada na figura 2.22, a distancia entre os emplilhamentos é de 9,8 nm e 46 nm nas direções $[\bar{1}\bar{1}2]$ e $[1\bar{1}0]$ respectivamente.

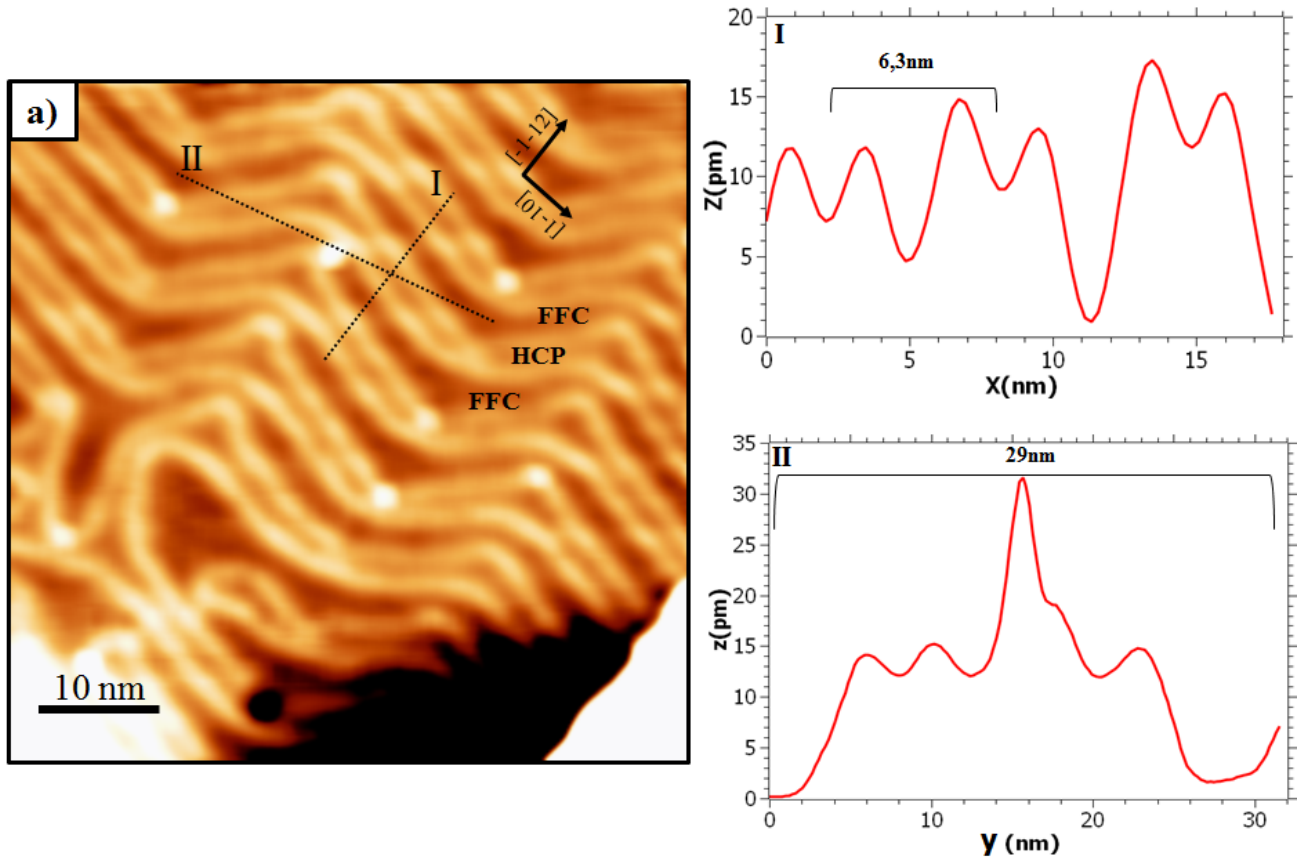


Figura 2.21: Imagem da superfície de Au(111) em temperatura ambiente, juntamente com suas medidas de perfil ($V_t = 0,6V$; $I_t = 1,6 \text{ nA}$; $56 \times 56 \text{ nm}^2$).

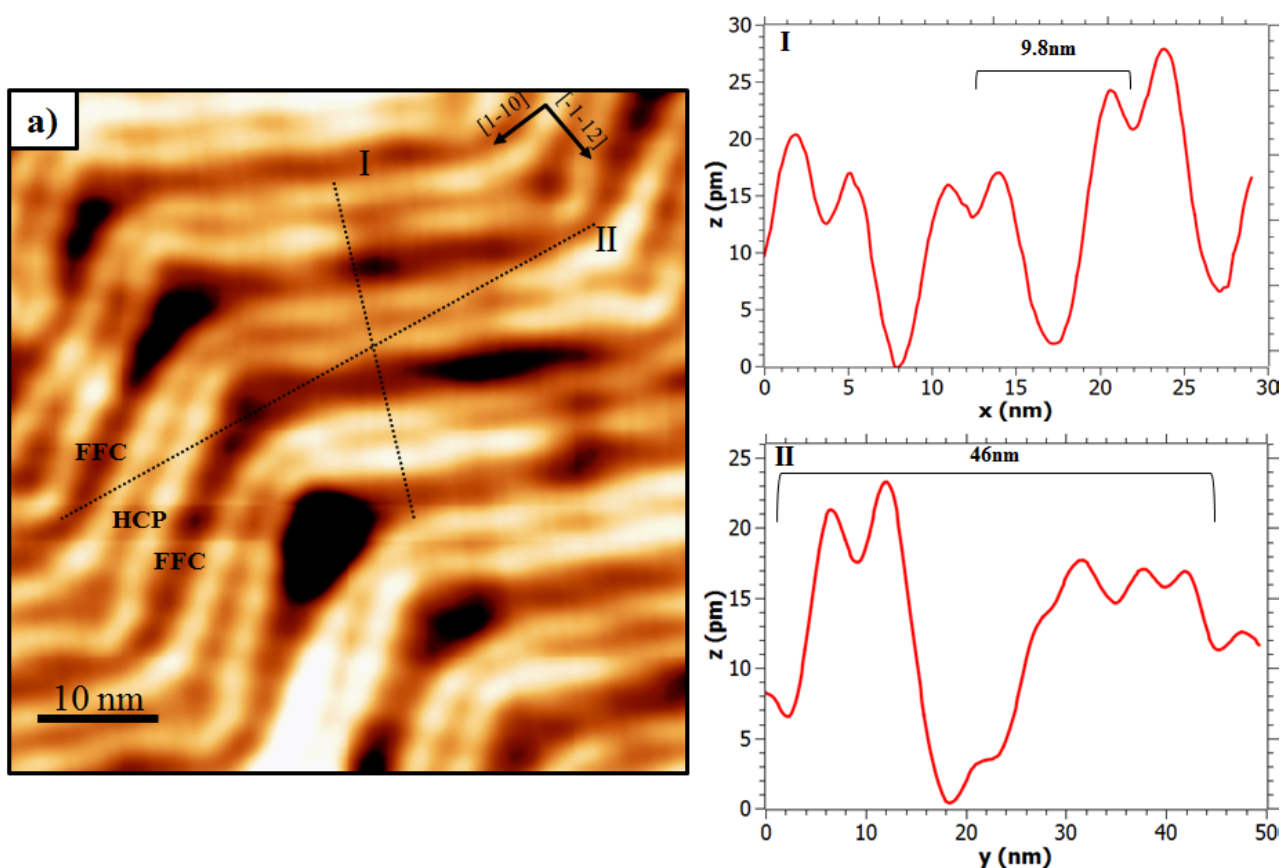


Figura 2.22: Imagem da superfície de Au(111) em baixa temperatura e suas medidas de perfil ($V_t = 1,0V$; $I_t = 1,6 \text{ nA}$; $56 \times 56 \text{ nm}^2$).

Com as imagens em temperatura ambiente e em baixa temperatura é possível construir uma tabela com os valores nas direções $[\bar{1}\bar{1}2]$ e $[1\bar{1}0]$ em temperatura ambiente e baixa temperatura obtendo um fator de calibração. Este fator de correção auxiliara a obtenção de medidas em baixa temperatura.

Tabela 2.2: Comparação entre os valores de temperatura ambiente e baixa temperatura e o fator de correção.

Direções	Temperatura Ambiente (nm)	Temperatura Baixa (nm)	Fator de Correção
$[\bar{1}\bar{1}2]$	6,3	9,8	0,64
$[1\bar{1}0]$	29	46	0,63

Na situação do microscópio Aarhus 150, a configuração para baixas temperaturas depende de um Dewar e as medidas são realizadas com o microscópio solto para evitar ruídos mecânicos. Assim, como observado no gráfico 2.20 temos que a medida ocorreu durante 1h e a temperatura do bloco aumenta aproximadamente 9K em 30 minutos, essa pequena diferença faz com que haja distorções nas imagens em baixa temperatura. Em trabalhos relacionados com a calibração do STM em baixas temperaturas, isto já foi observado onde uma alteração na temperatura, influi funcionamento do

piezoelétrico fazendo com que sua varredura seja mais lenta durante o processo [65] [66]. Nesse contexto, as medidas de adsorção de água na superfície do óxido de manganês foram realizadas em temperatura ambiente.

2.5.3 Preparo do Filme de Óxido de Manganês

Os filmes de óxido de manganês sobre as superfícies metálicas foram realizados pelo processo de crescimento epitaxial. A orientação cristalográfica da camada depositada é determinada pelo plano cristalino do substrato, onde o crescimento completo é relacionado pela forma que a camada depositada se ajusta ao plano do substrato. Se um substrato formado por um cristal único, as camadas depositadas crescerão como um único cristal em condições específicas [67]. O crescimento do filme se dá algumas camadas atômicas. Essa quantidade é chamada de *monolayer* (ML) que é definida como uma molécula de adsorvato para cada célula unitária 1x1 da superfície ideal. Na figura 2.23, observa-se uma representação das monocamadas em relação ao substrato [35].

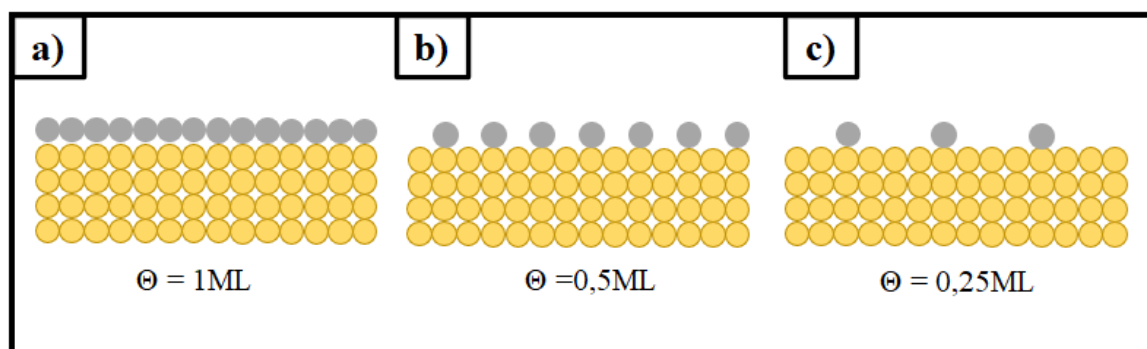


Figura 2.23: Ilustração de três monocamadas de filme em relação ao substrato.

Em (a) $\Theta = 1$ ML, representa que o filme cobriu toda a superfície do substrato com uma camada atômica. Quanto menos filme há na superfície mais o substrato fica aparente, no qual é observando quando temos em (b) $\Theta = 0,50$ ML e (c) $\Theta = 0,25$ ML. É possível com o STM calcular, aproximadamente, a quantidade de monocamadas em um filme, sabendo do fluxo de deposição da evaporadora e possuindo imagens de STM do filme é possível obter uma proporção de filme depositado.

Encontra-se na literatura três métodos de crescimento epitaxial que são linha por linha chamado de *Frank-van der Merwe* (FW), crescimento por ilhas chamado de *Volmer-Weber* (VW) e o crescimento por linha e ilhas chamado de *Stranski-Krastanov* (SK). É importante ressaltar que o crescimento depende de alguns fatores tais como: a quantidade de camada depositada, a temperatura de crescimento, a energia de adesão e o descasamento entre o substrato e o filme [67].

Na figura 2.24, mostra-se a representação dos tipos de crescimento em função de monocamadas. Em (a) *Frank-van der Merwe*, o crescimento se dá em camadas onde o seu aumento gera um em-

pilhamento, (b) *Volmer-Weber* crescimento por ilhas em que o substrato fica amostra ,geralmente, nesse crescimento são obtidos nanopartículas em (c) temos *Stranski-Krastanov* no qual há uma mistura dos dois crescimentos anteriores. Com a STM é possível caracterizar esses tipos de crescimento. Nesta tese, os filmes foram crescido no método *Frank-van der Merwe* onde o estudo da adsorção de moléculas na superfície se torna favorável, pois há uma maior organização do filme.

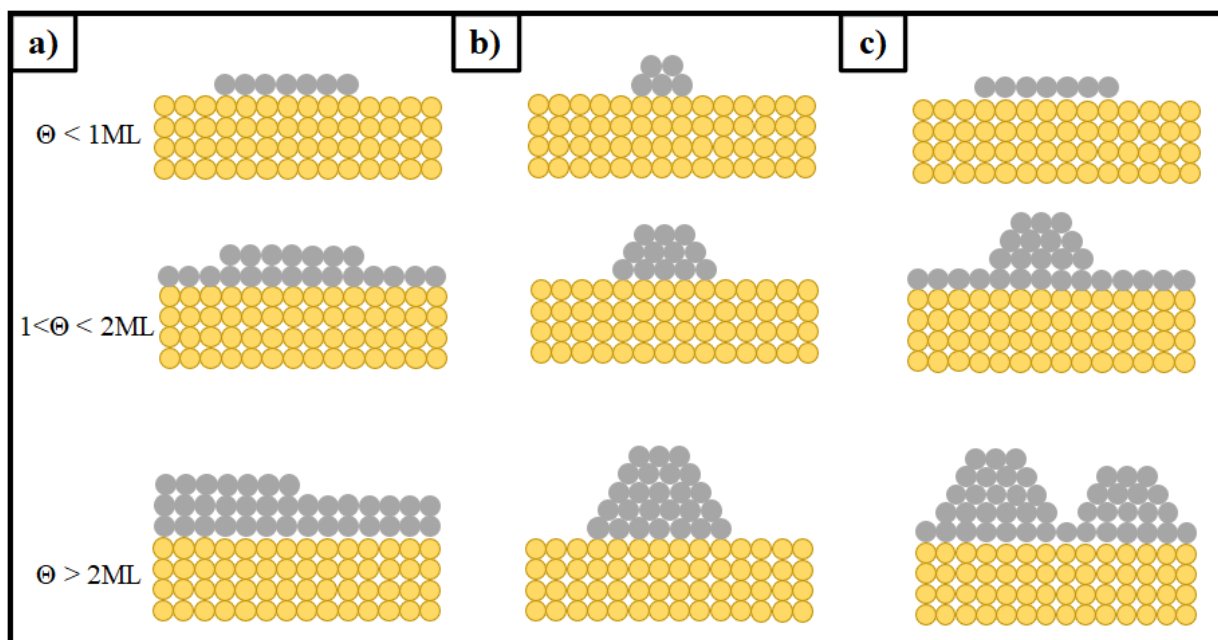


Figura 2.24: Representação dos três principais tipos de crescimento, para três monocamadas distintas. Em (a) *Frank-van der Merwe* (FW), (b) *Volmer-Weber* (VW) e em (c) *Stranski-Krastanov* (SK).

Filmes óxidos, geralmente, são maus condutores dificultando a obtenção de imagens por microscopia de tunelamento. Para contornar este empecilho foram crescidos filmes na faixa de $1 < \Theta < 2\text{ML}$. Para obter um filme fino é necessário conhecer previamente parâmetros como fluxo, corrente de emissão e tempo de evaporação que podem, ser obtidos por meio de uma calibração. O fluxo da evaporação foi calibrado adicionando manganês metálico sobre Au(111) que não reage quimicamente com o manganês, em temperatura ambiente sem aquecimento e mantendo um fluxo constante. Neste caso, foram obtidas imagens de STM de uma evaporação de manganês metálico durante 5 minutos e 10 minutos, com o objetivo de obter um parâmetro para o crescimento do filme de óxido de manganês.

Na figura, 2.25 em (a) verifica-se uma imagem do manganês metálico sobre a superfície de ouro com um fluxo de 5 minutos. É possível ver a reconstrução do Au(111) sobre o manganês metálico que estão representados pelas regiões claras. Utilizando o software WXSMM nota-se a quantidade de região que a superfície foi coberta, onde apenas 20,90 % da superfície foi coberta pelo manganês metálico. Isto significa que para uma evaporação de 5 minutos necessita-se uma quantidade de 0,23 ML de manganês metálico sobre o substrato.

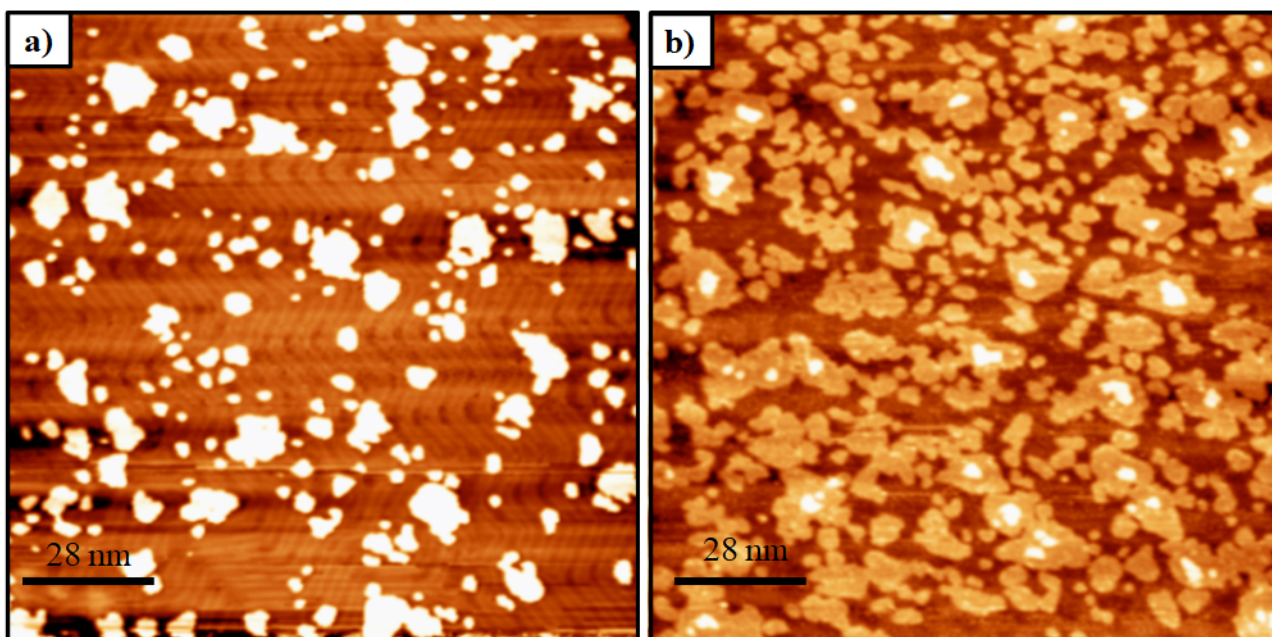


Figura 2.25: Imagens de stm da evaporação de manganês metálico. Em (a) temos a evaporação feita em 5 min ($V_t = 1,4V$; $I_t = 1,5nA$; $134 \times 134 \text{ nm}^2$), em (b) temos a evaporação ocorrida em 10 min ($V_t = 1,4V$; $I_t = 1,7nA$; $134 \times 134 \text{ nm}^2$).

Para uma evaporação de 10 minutos observou-se a imagem de STM vista em (b), onde o substrato é menos visível e as regiões mais claras são maiores em relação ao obtido durante 5 minutos. Realizando o mesmo cálculo, foi visto que durante a evaporação em 10 minutos a região ocupada foi de 50,35 % ,isto é, aproximadamente 0,50 ML sendo, o dobro do obtido com 5 minutos. Os cálculos das monocamadas apenas com o manganês mostra uma boa aproximação da quantidade de filme que pode ser crescido sobre o substrato. Sabendo que o filme de óxido de manganês é um mau condutor, é possível estimar o tempo de evaporação que não prejudique a medida obtida pela imagem de STM.

Capítulo 3

Resultados

O arranjo dos átomos dos filmes de MnO e Mn₃O₄ foram obtidos em dois substratos diferentes Au(111) e Cu(111) empregando o microscópio de tunelamento. Estes resultados auxiliam na identificação da formação dos dois óxidos e abre uma oportunidade para realizar uma discussão sobre sua morfologia, cristalografia e domínios. Foram obtidos filmes de óxido de manganês em condições termodinâmicas diferentes, pois para o cobre um dos objetivos era observar a interação do cobre oxidado com o filme de óxido de manganês. Em artigos publicados pelo grupo foi observado que essas condições de crescimento contribuem para filmes estáveis o suficiente para serem observados por STM [68] [69]. Um dos escopos deste trabalho foi estudar a interação de moléculas de água adsorvidas nos filmes de Mn₃O₄ no substrato de cobre e discutir a adsorção, dessorção e ligações químicas das moléculas de água interagindo com o filme fino.

3.1 Crescimento de filmes de MnO/Au(111) e MnO/Cu(111)

3.1.1 Introdução

Em estudos recentes foram observadas dificuldades de diferenciar as terminações dos filmes de MnO e Mn₃O₄ sobre Au(111) onde os resultados mostram uma competição na formação da superfície entre as duas estruturas [20]. Também na literatura, os filmes crescidos de MnO sobre Ag(001) possuem reconstrução características em sua superfície chamada *stripes* que são linhas de átomos de Mn²⁺ espaçadas com a mesma distância interatômicas [28]. Em filmes de MnO crescidos sobre Pd(100) a reconstrução do filme originou terminações das *stripes* com um padrão geométrico formado por linhas quebradas que formam alternadamente ângulos agudos [29]. Foram crescidos filmes de MnO/Au(111) com pressão parcial de oxigênio na faixa de 10⁻⁸ torr e um pós aquecimento em oxigênio de 750K. Para o filme de MnO/Cu(111) foi utilizada a pressão parcial de oxigênio na faixa

de 10^{-8} torr e o aquecimento para organizar o filme foi obtido na faixa de temperatura de 550K.

3.1.2 Resultados

MnO/Au(111)

O substrato de Au(111) possui uma reconstrução conhecida como *herringbone* [62] que auxilia na observação do filme óxido e determinação do seu parâmetro de rede. O primeiro filme obtido foi um filme de MnO na reconstrução (1x1) e no plano (001) onde a preparação e as condições de crescimento foram obtidas usando as mesmas condições reportadas em [68]. Uma imagem do filme de MnO pode ser visto na figura 3.1, a altura deste filme foi de $\approx 0,4$ nm ou seja algumas camadas de filme de MnO, não foi possível obter imagens bem resolvidas atômicamente provavelmente isto ocorreu devida a baixa condutividade do filme.

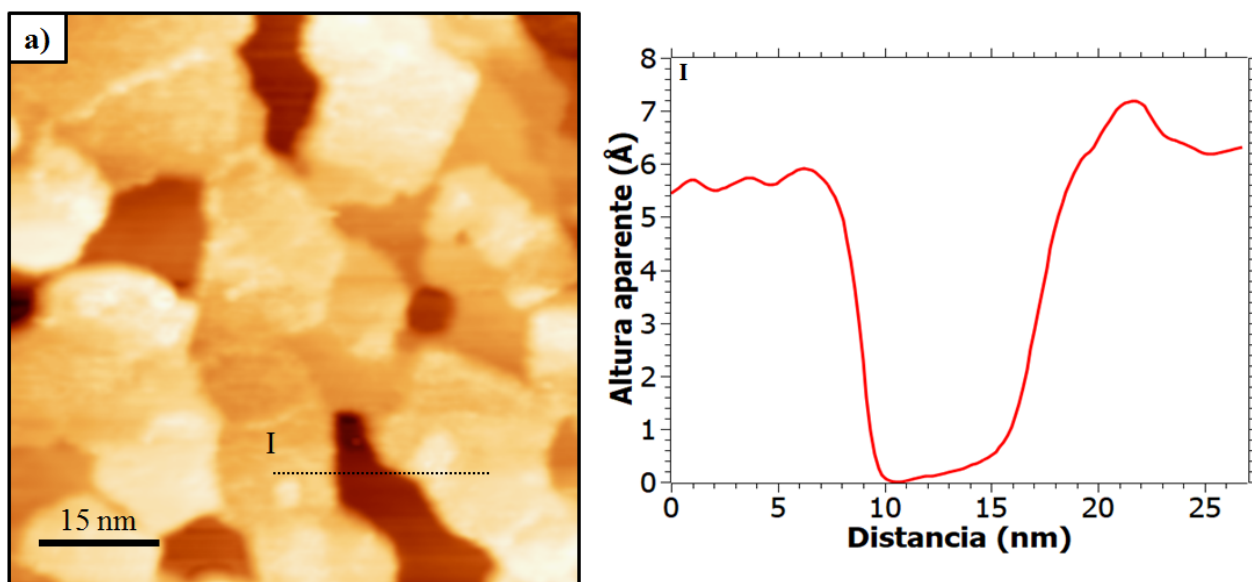


Figura 3.1: Imagem da superfície filme de (1x1) MnO(001)/Au(111), e a altura aparente do filme. ($V_t = -2,9V$; $I_t = -2,5$ nA; 70×70 nm²).

O segundo filme foi crescido com os parâmetros termodinâmicos que produzem o padrão LEED [68], sua espessura é de aproximadamente < 1 nm. O filme é caracterizado por ilhas cristalinas expondo sua superfície com uma estrutura atômica periódica ajustada com a reconstrução (2x2) MnO(001) onde e sua densidade na superfície depende fortemente das condições de aquecimento. Na figura 3.2 se observa uma imagem em (a) do tamanho grande de 67×67 nm² das ilhas cristalinas do filme de MnO e em (b) uma ampliação da imagem em (a) onde é possível observar que a reconstrução *herringbone* coexiste com o filme cristalino de MnO.

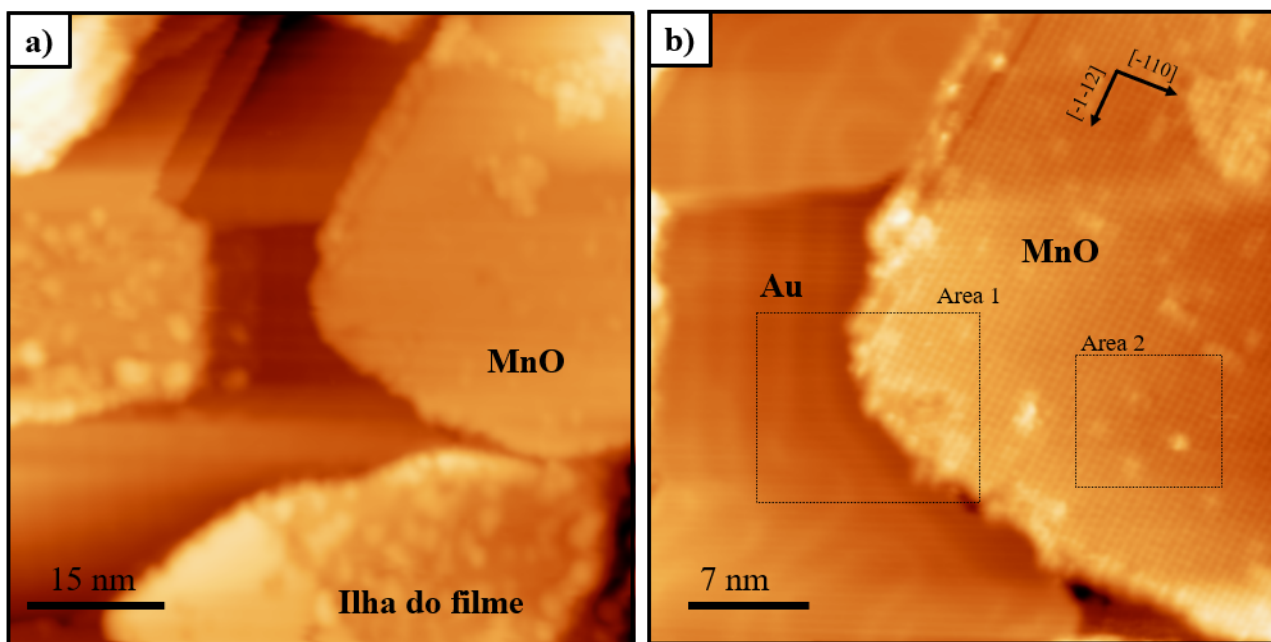


Figura 3.2: Imagens da superfície filme de $c(2 \times 2)$ $\text{MnO}(001)/\text{Au}(111)$. Em (a) uma imagem da região do filme mostrando as ilhas de MnO ($V_t = 3,8$ V; $I_t = 0,1$ nA; 67×67 nm²) e em (b) uma imagem mais detalhada da ilha onde é vista a reconstrução de $\text{Au}(111)$ juntamente com o filme de óxido de manganês ($V_t = -2,7$ V; $I_t = -0,1$ nA; 37×37 nm²).

Selecionando duas áreas 1 e 2, da figura 3.2 (b), é possível distinguir as regiões e determinar o perfil de altura e a estrutura atômica. Na figura 3.3, em (a) é observado a imagem e seu perfil de altura de $\approx 0,4$ nm e em (b) temos a estrutura atômica da superfície da ilha caracterizada por uma simetria quadrada com a distância da sua célula unitária de $\approx 5,8$ Å, e terminada pelos átomos de Mn^{2+} . Os resultados obtidos para este filme entram em acordo, com estudos feitos de óxidos de manganês crescido sobre $\text{Au}(111)$ [20].

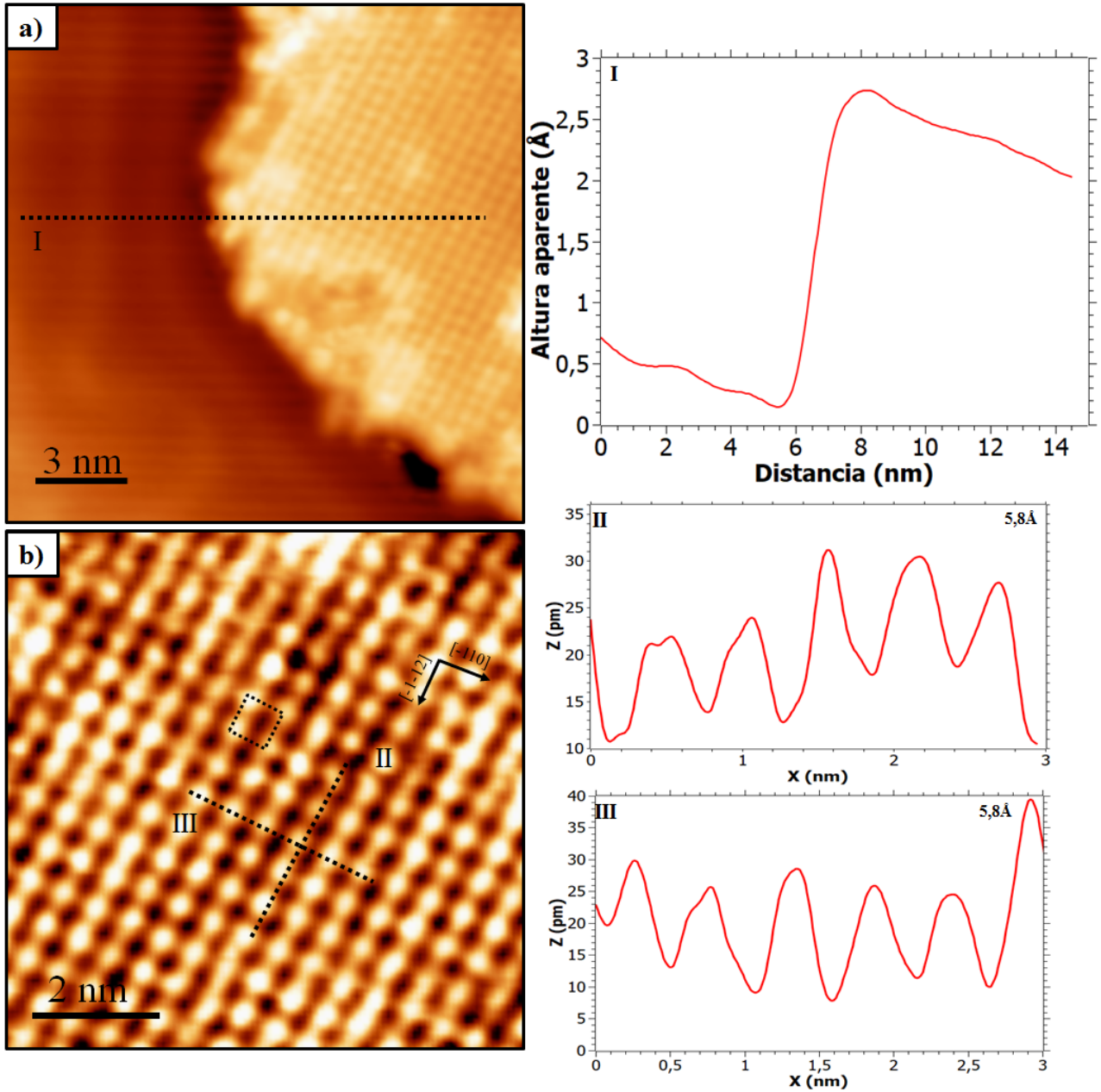


Figura 3.3: Em (a) temos uma imagem do perfil de altura do do filme de MnO ($V_t = 2,7$ V; $I_t = 0,1$ nA; 17×17 nm²) e em (b) temos o detalhe da célula unitária do MnO ($V_t = 2,7$ V; $I_t = 0,1$ nA; 8×8 nm²).

Nesse contexto, os filmes de MnO/Au(111) resultam em estruturas de superfície (1×1) ou $c(2 \times 2)$, dependendo principalmente da espessura do filme e com as condições de oxidação. Em ambos os casos, a superfície é caracterizada por uma simetria quadrada com periodicidade de $\approx 0,32$ nm para (1×1) ou $\approx 0,58$ nm para $c(2 \times 2)$. A medida relacionada a simetria (1×1) está relacionado à formação de um filme contínuo em grande espessura ≈ 2 nm caracterizado por grandes terraços e estrutura tipo *bulk* no interior do filme. À medida que a espessura do filme diminui para ≈ 1 nm, filmes relativamente descontínuos são obtidos, caracterizados por uma grande porção de átomos de terraço e

relativamente menos átomos internos em massa, bem como uma pequena porção de átomos de borda localizados nos locais de etapa e de torção da superfície do filme.

No regime para baixa espessura do filme, a estabilidade termodinâmica do tipo *bulk* de MnO(001) ainda é alcançada e nenhuma reconstrução da superfície é observada [27]. A formação de filmes descontínuos caracterizados por ilhas cristalinas são observados, onde há pequenas diminuições adicionais na espessura do filme e mudanças nas condições de preparação resultam na formação da estrutura de superfície MnO(001) $c(2 \times 2)$ [31] [70] [71].

MnO/Cu(111)

O filme de MnO/Cu é mostrado na figura 3.4, com uma grande região da superfície do filme. Em (a) é visto que o filme de MnO não cobriu completamente a superfície do cobre. Pela baixa temperatura de aquecimento em ambiente de oxigênio e a interação com a superfície de cobre oxidado formou-se *clusters* com formato geométrico padronizados na sua superfície. Para obter um perfil de altura do filme foi selecionada uma área representada em 1 na figura 3.4 (a) que pode ser observada em (b).

Nesta imagem é possível observar quatro regiões duas delas com uma terminação em *stripes* e outras duas terminações sem uma definição. As alturas (I) $\approx 2,5 \text{ \AA}$ e (III) $\approx 4,5 \text{ \AA}$ são meia célula e uma célula unitária de MnO e as alturas (II) $\approx 2,6 \text{ \AA}$ e (IV) $\approx 5,0 \text{ \AA}$ são superfície de cobre oxidada. É importante ressaltar que na superfície de cobre oxidada não formou Cu_2O , provavelmente porque o filme foi crescido na faixa de pressão de oxigênio de 10^{-8} Torr e baixa temperatura este óxido não foi obtido. Para obter uma superfície de Cu_2O é necessário uma pressão na faixa de 10^{-6} Torr com uma temperatura de 600°C [72].

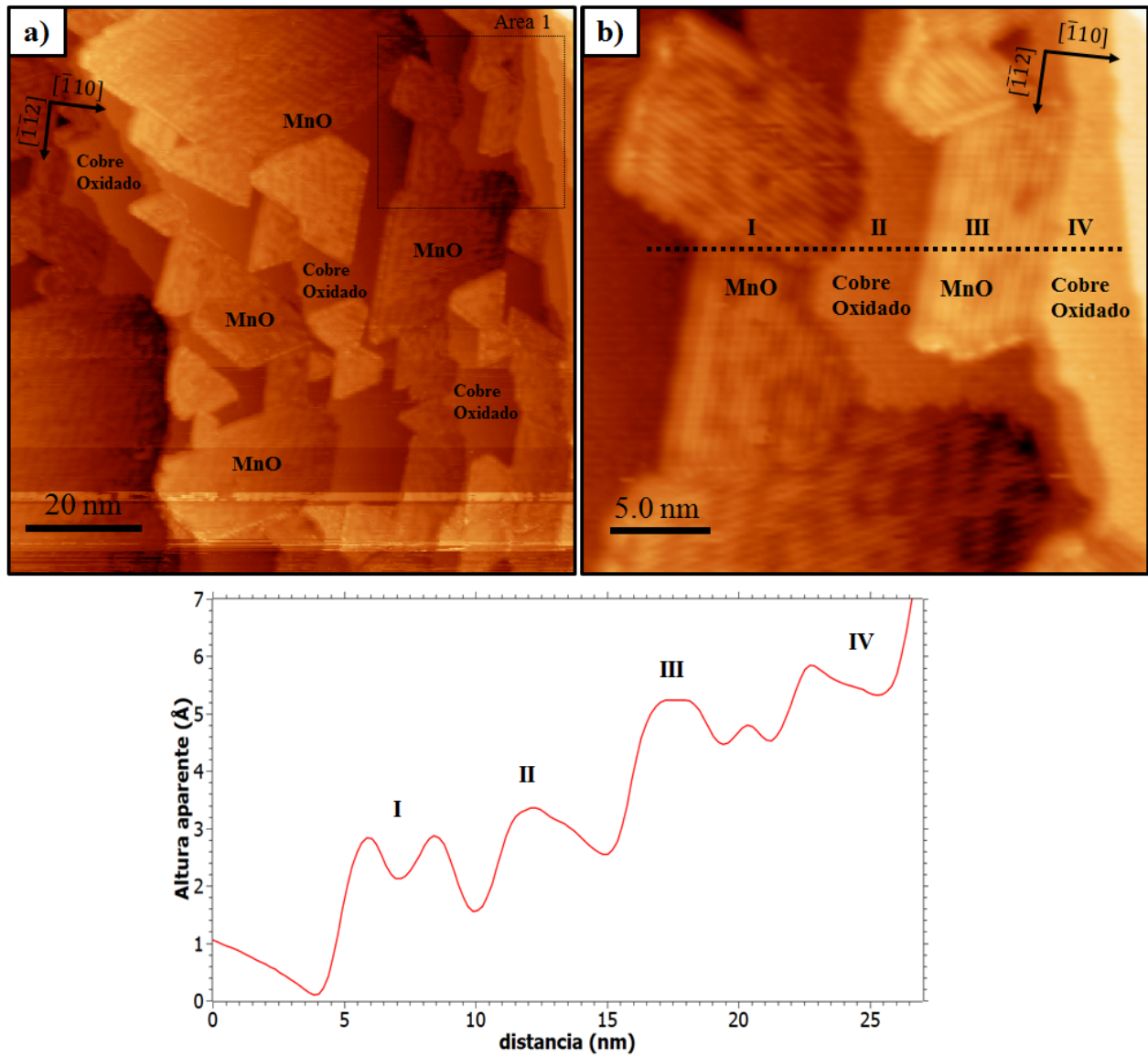


Figura 3.4: Em (a) temos uma imagem grande da superfície do MnO/Cu ($V_t = 1,4$ V; $I_t = 2,5$ nA; 93×93 nm²) e em (b) temos a imagem detalhada com o perfil de linha do óxido de manganês e a região da superfície oxidada ($V_t = 1,4$ V; $I_t = 2,5$ nA; 25×25 nm²).

A reconstrução do filme de MnO/Cu proporcionou uma organização dos átomos de manganês em forma de *stripes*, essa estrutura já foi observada em trabalhos referentes ao MnO [28] [29]. As distâncias interatômicas são de 5,4 Å e 2,7 Å e podem ser observadas em (a) na figura 3.5, essas distancias são distorcidas cerca de 10% em comparação ao (1x2)MnO(001) onde suas distancias interatômicas são de 6,2 Å e 3,1 Å. Essa distorção pode ser explicada ao observar que a rede é oblíqua distorcida como célula unitária semelhante a uma rede retangular (1x2) características do plano (001). A simulação representando esta distorção da rede está representado em (b), onde os círculos azuis representam a superfície do Cu(111), os círculos roxos representam o Mn^{2+} e os círculos vermelhos são os átomos de oxigênio.

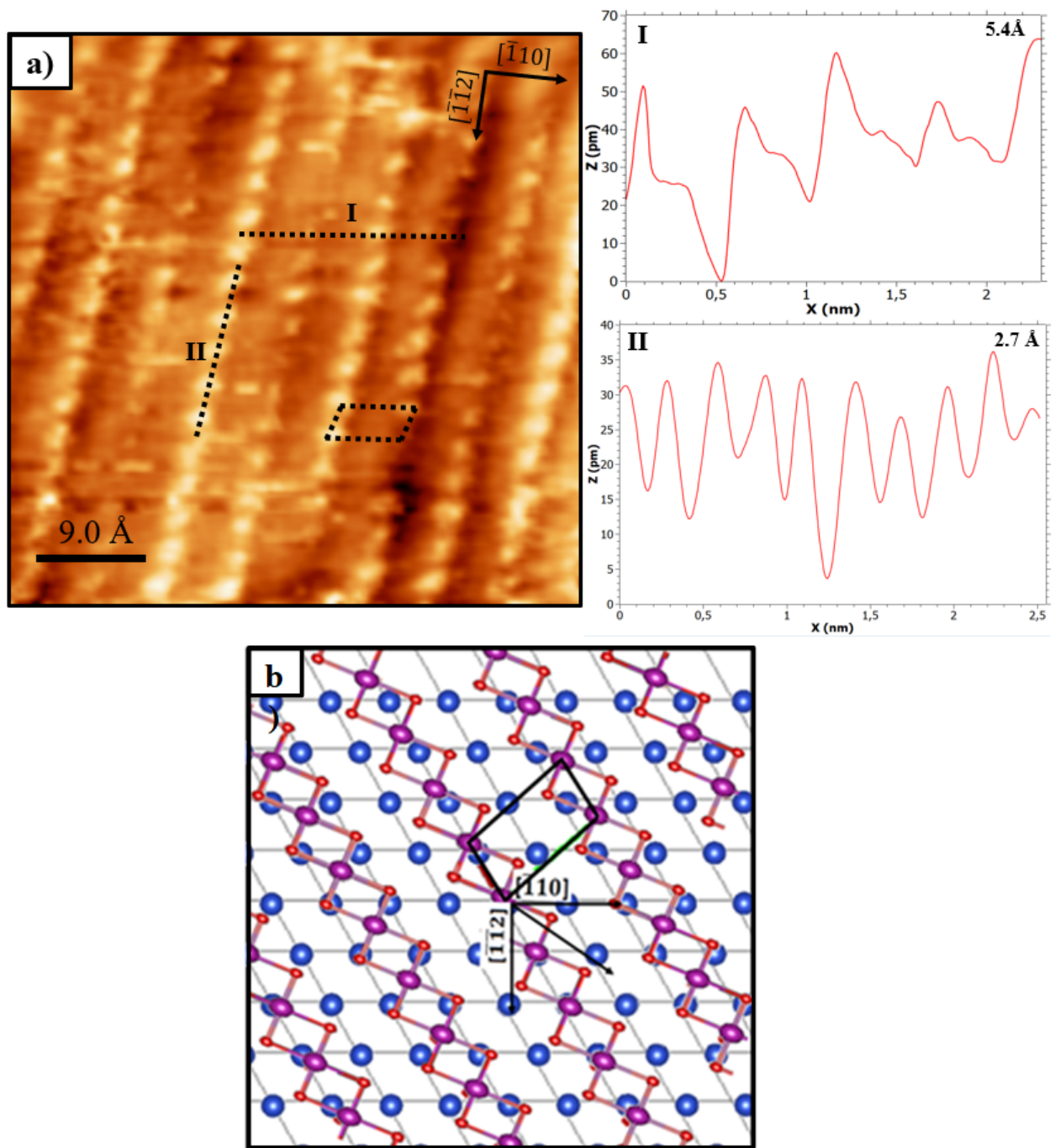


Figura 3.5: (a) Imagem dos átomos de manganês representados em forma de stripes em uma configuração oblíqua distorcida, juntamente com os gráficos da região lateral da imagem ($V_t = 1,0\text{V}$; $I_t = 1,5\text{nA}$; $4,7 \times 4,7 \text{ nm}^2$) e em (b) temos uma representação da rede oblíqua do MnO/Cu construído no VESTA.

A figura 3.6 mostra duas imagens com as *stripes* reconstruídas na superfície estão orientadas na direção $[\bar{1}\bar{1}2]$ e $[11\bar{2}]$. Portanto, a superfície de óxido de manganês possui as direções do plano cristalino referente ao cobre indicando uma grande interação entre o filme e o substrato.

Em (a) as direções de crescimento do MnO(001)/Cu(111) se encontram ao longo dos vetores $[\bar{2}11]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[11\bar{2}]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$. Também é possível ver que as *stripes* estão representadas como uma

estrutura tipo *chevron*, que podem ser geradas a partir de uma simples extensão dos vetores da célula unitária. Este tipo de reconstrução já foi observada no crescimento de MnOx/Pd(100) c(4×2) em uma pressão de oxigênio intermediária [29]. Acreditamos que a reconstrução do MnO/Cu na estrutura oblíqua (1×2) tenha contribuído para a formação da estrutura *chevron* na superfície.

Em (b) podemos observar *clusters* de óxido de manganês presente na superfície de cobre nas regiões de (I) a (VIII) e no centro temos uma região com o cobre oxidado. Esses *clusters* formaram figuras geométricas na superfície, em trabalhos sobre filmes óxidos temos que esse tipo de formato é concebido quando é crescido um metal sobre uma superfície oxidada [73] [74].

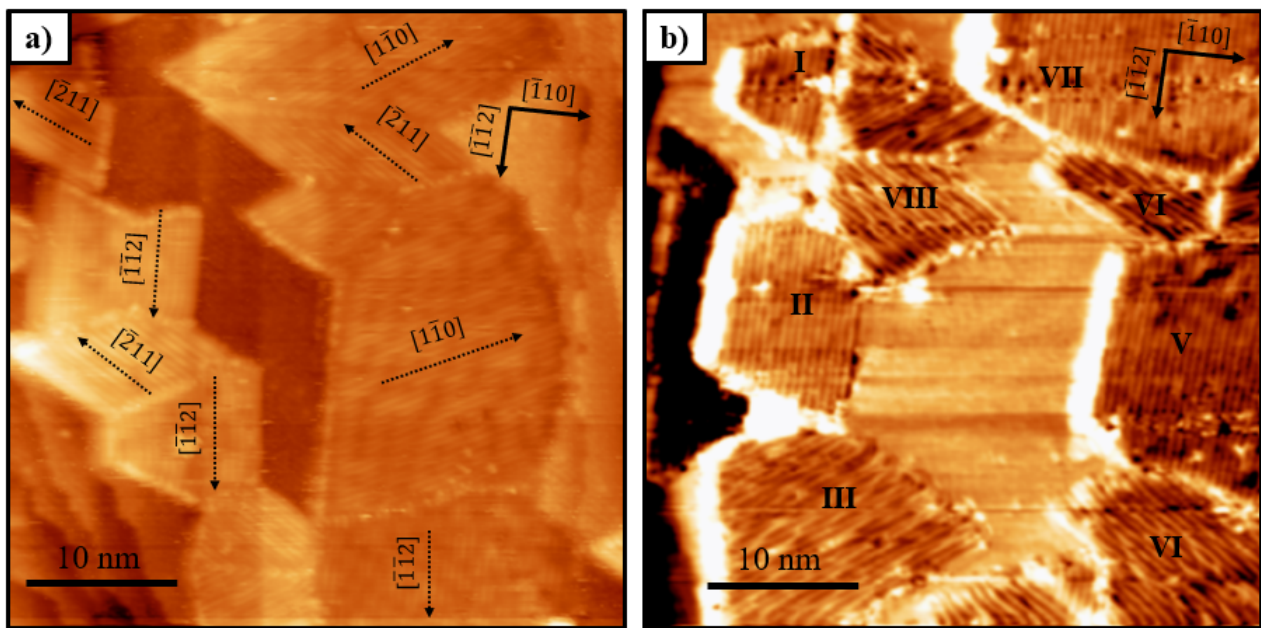


Figura 3.6: Em (a) stripes do MnO/Cu com diversas direções ($V_t = 1,4V$; $I_t = 0,9nA$; $40 \times 40 \text{ nm}^2$) e em (b) clusters de óxido de manganês sobre o cobre oxidado. ($V_t = 1,5V$; $I_t = 1,3nA$; $40 \times 40 \text{ nm}^2$).

Assim podemos sugerir que o óxido de manganês foi crescido sobre o cobre oxidado formando esses *clusters* geométricos. No substrato Au(111), os filmes de MnO formaram ilhas com uma geometria indefinida já no substrato de Cu(111) foram observados *clusters* com uma geometria definida. Uma das possíveis causas para a diferença da geometria é que como o cobre é um bom oxidante e o filme de MnO possa ter sido crescido sobre o cobre oxidado, fato que não ocorreu no Au(111) pois há uma dificuldade de oxidação.

3.2 Crescimento de filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ e $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$

3.2.1 Introdução

Para obter uma compreensão do crescimento dos filmes de óxido de manganês e estudar a adsorção de água foram crescidos filmes de Mn_3O_4 crescidos sobre $\text{Au}(111)$ e $\text{Cu}(111)$. A formação desse filmes nessa direção depende diretamente das condições termodinâmicas e da espessura do filme [75]. Nos filmes de Mn_3O_4 são esperados que a reconstruções sejam similares as encontradas no MnO , como já observado em trabalhos recentes [20]. Também acreditamos que a reconstrução tenha alguma rotação em relação ao substrato, como observados em trabalhos de filmes crescidos sobre $\text{Ag}(001)$ [34]. Os filmes crescidos de Mn_3O_4 sobre Au e Cu possuem uma espessura fina na faixa de $\approx 5,7 \text{ \AA}$, isto é, meia célula unitária de Mn_3O_4 . Deste modo é importante observar se o substrato influi na reconstrução do filme.

3.2.2 Resultados

$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$

Com o objetivo de estudar a terminação do filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}$ foram exploradas condições de crescimento de filme em função da pressão parcial de oxigênio na faixa de 10^{-6} Torr. Porém, houve dificuldades de visualização da imagem no STM, onde acreditamos que a superfície esteja com uma grande quantidade de átomos de oxigênio em sua superfície dificultando a obtenção das imagens.

Nesse contexto, a solução encontrada foi crescer o filme de Mn_3O_4 na pressão parcial de oxigênio de 10^{-7} Torr e realizar o aquecimento em oxigênio na faixa de 10^{-6} Torr. É importante ressaltar que para o crescimento de MnO/Au foi utilizada a mesma pressão parcial de oxigênio, deste modo obter esses filmes de Mn_3O_4 nos auxilia em desenvolver uma receita para o crescimento de óxido de manganês sobre ouro.

Na imagem obtida na figura 3.7 podemos observar ilhas de Mn_3O_4 onde temos o padrão de *stripes* que já são estruturas recorrentes nos filmes de óxido de manganês e também podemos ver a reconstrução *herringbone* abaixo das ilhas de óxido de manganês. As alturas aparentes obtidas são características do Mn_3O_4 que possuem as medidas de (I) $\approx 4,2 \text{ \AA}$; (II) $\approx 3,4 \text{ \AA}$ e (III) $\approx 4,5 \text{ \AA}$.

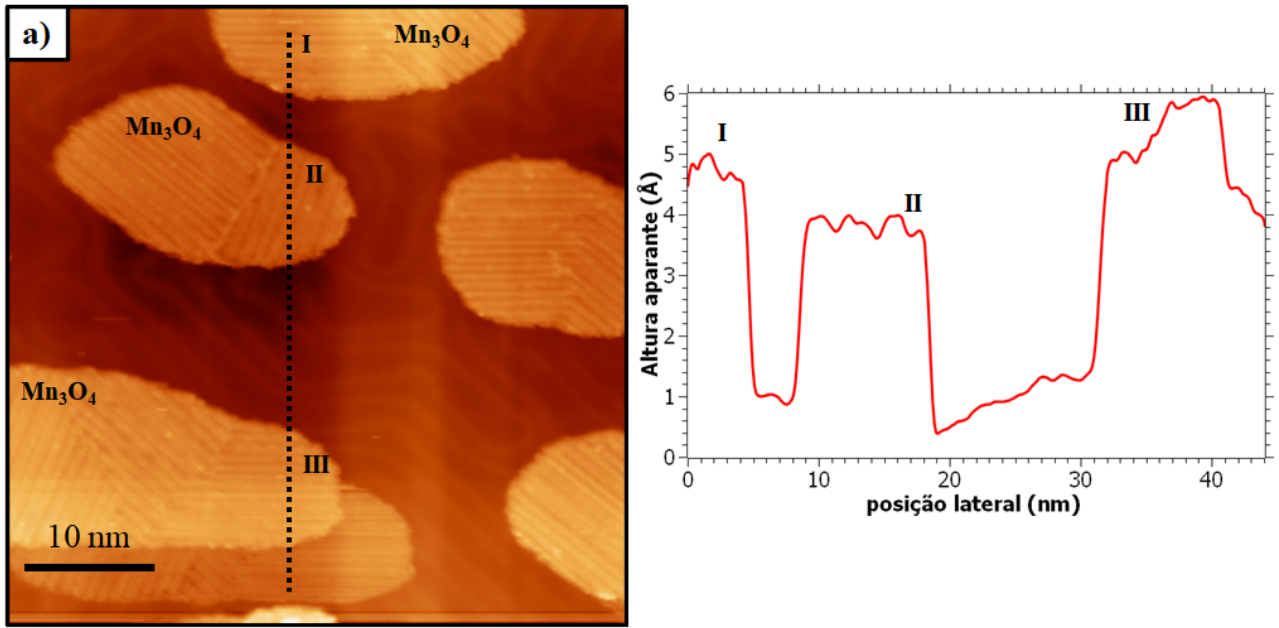


Figura 3.7: (a) Imagem das ilhas de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ onde as stripes são observadas juntamente com a assinatura da reconstrução do $\text{Au}(111)$ e um perfil de linha com as alturas aparentes do Mn_3O_4 ($V_t = 1,4\text{V}$; $I_t = 1,4\text{nA}$; $50 \times 50 \text{ nm}^2$).

Analisando em detalhe a ilha na imagem da figura 3.8, observamos em (a) no perfil (I) que a altura aparente é de $\approx 3,4 \text{ \AA}$ que representa menos de uma célula unitária de Mn_3O_4 e em (II) apresentamos um perfil de linha que apresenta as *stripes*, ou seja formação de linhas atômicas alinhadas e paralelas.

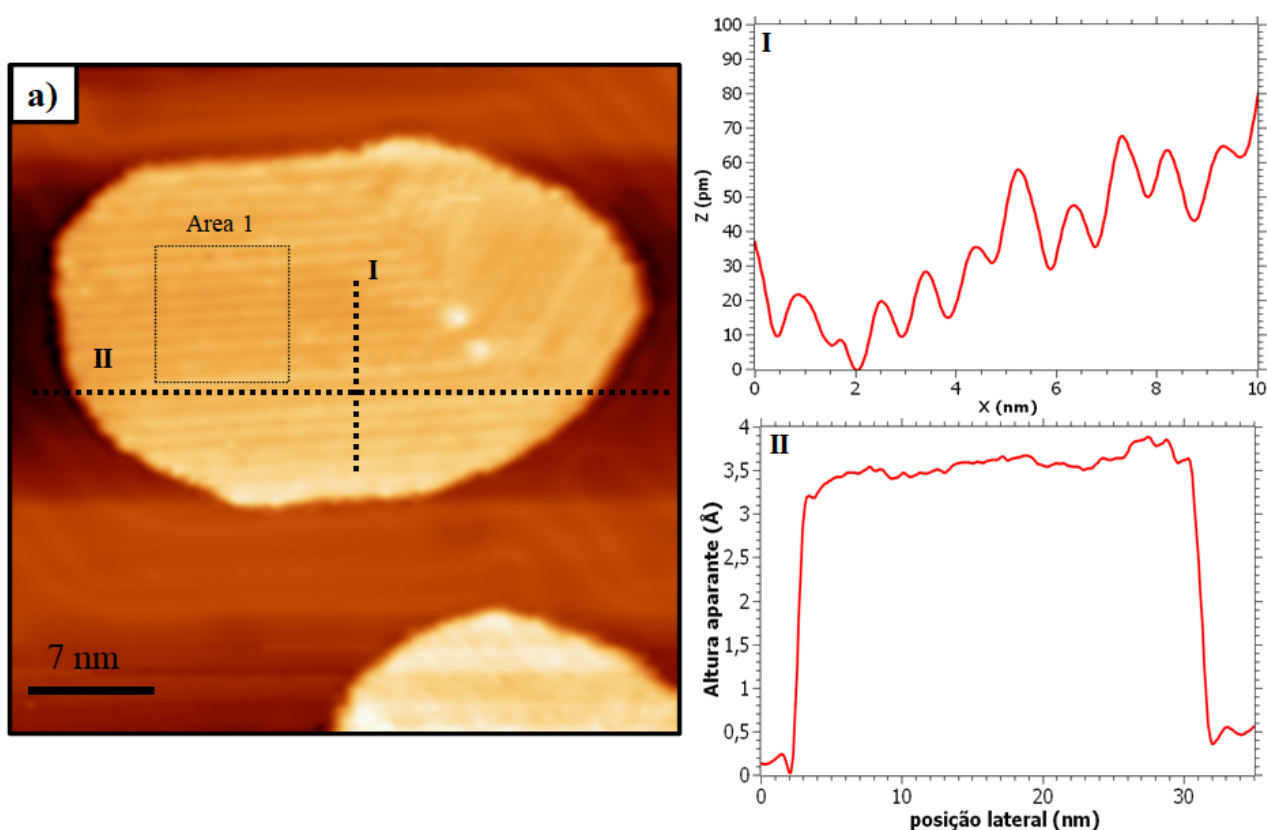


Figura 3.8: Ilha de Mn_3O_4 (a) em (I) é visto seu perfil de linha e em (II) obtemos o seu perfil de altura ($V_t = 1,2 \text{ V}$; $I_t = 1,5 \text{ nA}$; $37 \times 37 \text{ nm}^2$).

O zoom da figura 3.8 representado na figura 3.9 mostra as distancias entre os átomos de manganês de $\approx 4,8 \text{ \AA}$ e $\approx 9,6 \text{ \AA}$ ao longos dos perfis desenhados em (a). A reconstrução desta superfície é obliqua com uma pequena distorção. A figura 3.9 (b) representa uma ilustração desta superfície no VESTA [76], com as distancias de $2,8 \text{ \AA}$ e $5,6 \text{ \AA}$. Essa distorção pode ter sido ocorrida pela espessura fina do filme que é menos que meia célula unitária de Mn_3O_4 . Relacionando as imagens com a simulação no VESTA o filme deveria ser uma reconstrução obliqua (2×2) no plano (001).

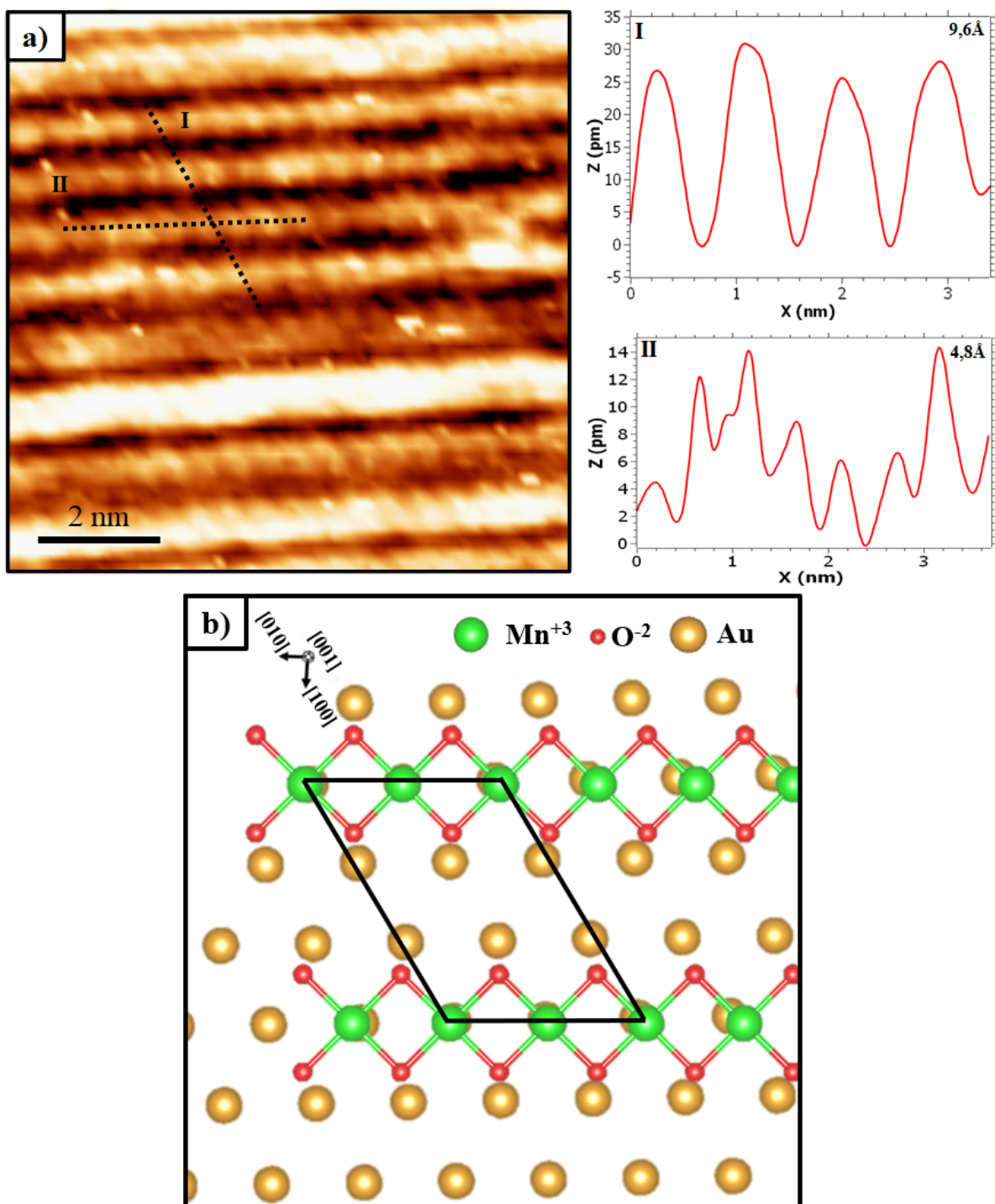


Figura 3.9: (a) Detalhe das stripes com as distancias interatômicas entre os átomos de manganês, juntamente com seus perfis de linha e em (b) temos a representação da superfície no VESTA do filme ($V_t = 1,2$ V; $I_t = 1,5$ nA; 9×9 nm²).

O filme de Mn₃O₄ no plano (001) possui uma reconstrução (2x2). A terminação na direção (001) possuem átomos de Mn³⁺ – O, porém não foi possível observar os átomos de oxigênio. As stripes no plano (001) apresentam um padrão de linhas que já foram observados nas imagens de MnO e em trabalhos recentes com crescimento de filmes de Mn₃O₄/Au [20].

$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$

O filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ foi crescido na pressão parcial de oxigênio em aproximadamente $2,0 \cdot 10^{-7}$ Torr e na temperatura de 550K com uma espessura de 1-2 nm. A figura 3.10 (a) apresenta uma superfície regular e plana com uma estrutura com um padrão de tiras e o zoom da imagem apresentada em (b), uma alta resolução onde é possível identificar um padrão entre as linhas alinhadas lado a lado por um ressalto de tamanho atômico. O perfil mostrando da imagem da figura 3.10 (b) mostra a periodicidade e as diferenças de alturas identificadas com os cátions Mn^{2+} e Mn^{3+} nas linhas atômicas [69].

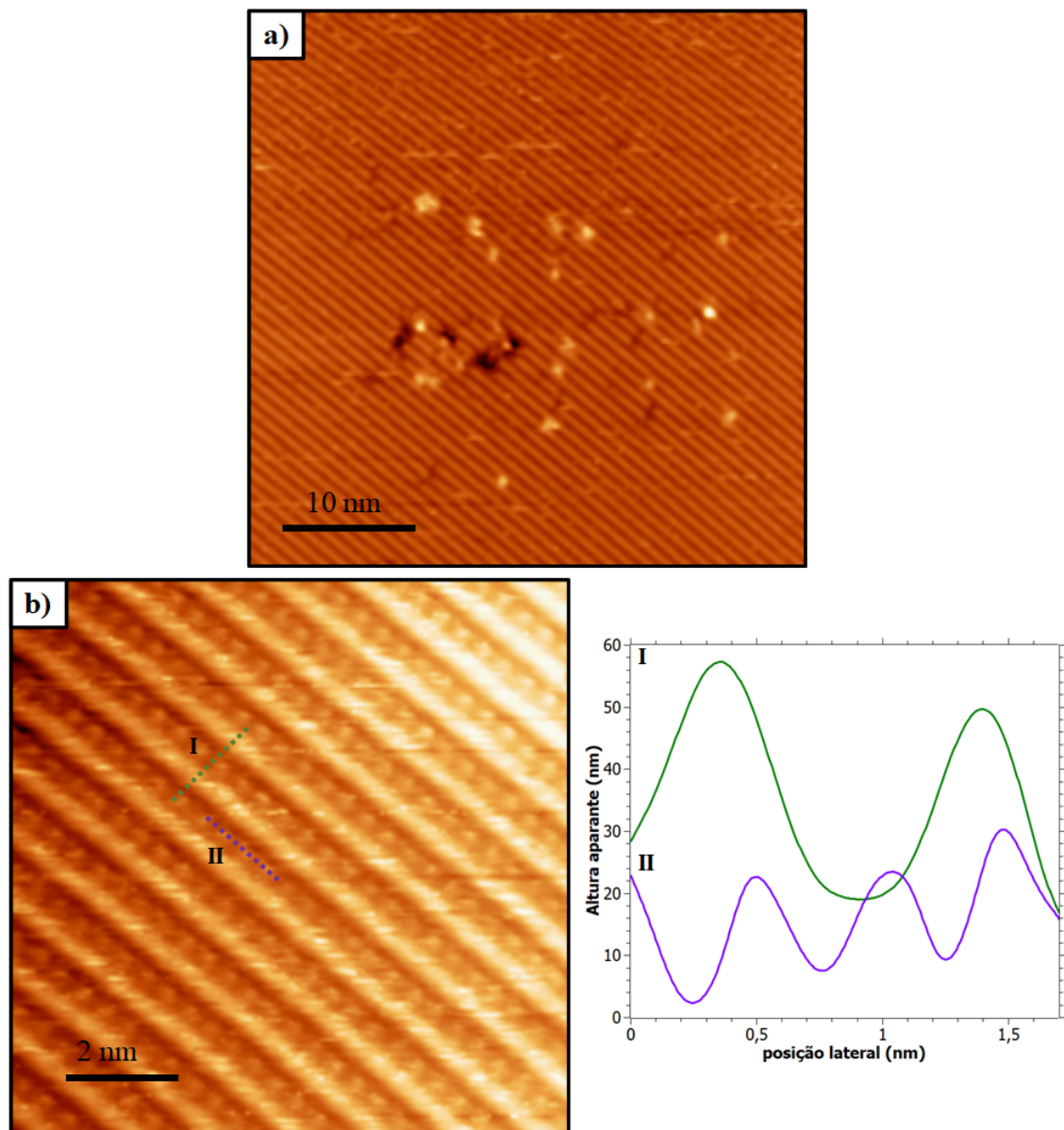


Figura 3.10: (a) Imagem grande onde as stripes estão representadas no plano ($V_t = 2,1\text{V}$; $I_t = 0,5\text{ nA}$; $43 \times 43\text{ nm}^2$) e em (b) apresentamos uma imagem em alta resolução das stripes alinhadas lado a lado com uma periodicidade. ($V_t = 2,0\text{ V}$; $I_t = 0,4\text{ nA}$; $10 \times 10\text{ nm}^2$).

Estudando a reconstrução do filme é possível observar uma periodicidade entre as linhas de $\approx 0,32$ nm e $\approx 0,65$ nm, identificadas no perfil de altura relativa entre as duas tiras dada por ≈ 35 pm. A superfície de óxido de manganês é truncada na direção (110) caracterizado por camadas de $\text{Mn}^{3+} - \text{O}$ e Mn^{2+} separados por $\approx 0,1$ nm. A superfície em questão possui uma rede oblíqua, como visto no $\text{MnO/Cu}(111)$ com dois tipos de terminação $\text{Mn}^{3+} - \text{O}$ possui uma peridiocidade de 0,31 nm e 0,62 nm enquanto no Mn^{2+} de 0,62 nm e 0,62 nm.

As alturas das fileiras atômicas de Mn^{2+} e Mn^{3+} diferem de 0,035 nm em vez de 0,1 nm visto em simulações no VESTA, é possível que estejam ligadas as relaxações internas da superfície e, principalmente, à dependência da estrutura eletrônica dos perfis de altura STM. Essas observações podem ser vista na figura 3.11 onde é mostrado um contraste das imagens. A estrutura interna do padrão de listras estão destacadas com círculos azuis, a separação entre esses átomos é de $\approx 0,32$ nm, quando o esperado para o Mn^{2+} é de 0,62 nm. Isto se correlaciona bem com as distâncias interatômicas para átomos de oxigênio coordenados à camada de cátions Mn^{2+} , ou seja, espera-se que o oxigênio ligado ao Mn^{2+} no óxido truncado em massa ideal seja separado por 0,312 nm.

Dessa forma, o contraste difuso encontrado nas imagens STM sugere que a superfície provavelmente será totalmente terminada em oxigênio, como esperado das condições de crescimento altamente oxidantes usadas para filmes de Mn_3O_4 . Nessa imagem é possível observar diferenças na simetria de ligação de oxigênio para cada sítio de manganês. Onde os átomos de oxigênio de superfície de baixa coordenação ligados ao Mn^{2+} são esperados na camada superficial mais alta, enquanto os orbitais O 2p são projetados na direção do filme $[1\bar{1}2]$. Porém, espera-se que os átomos de oxigênio coordenados ao Mn^{3+} subjacente exibam orbitais O 2p paralelos à direção do filme $[110]$. Portanto, a natureza de simetria dos orbitais de oxigênio rege, o contraste da imagem STM da superfície, incluindo aquelas espécies de oxigênio limitadas à camada subsuperficial de Mn^{3+} . Uma compreensão dessas considerações podem ser observadas no modelo esquemático vistos em (c) da figura 3.11.

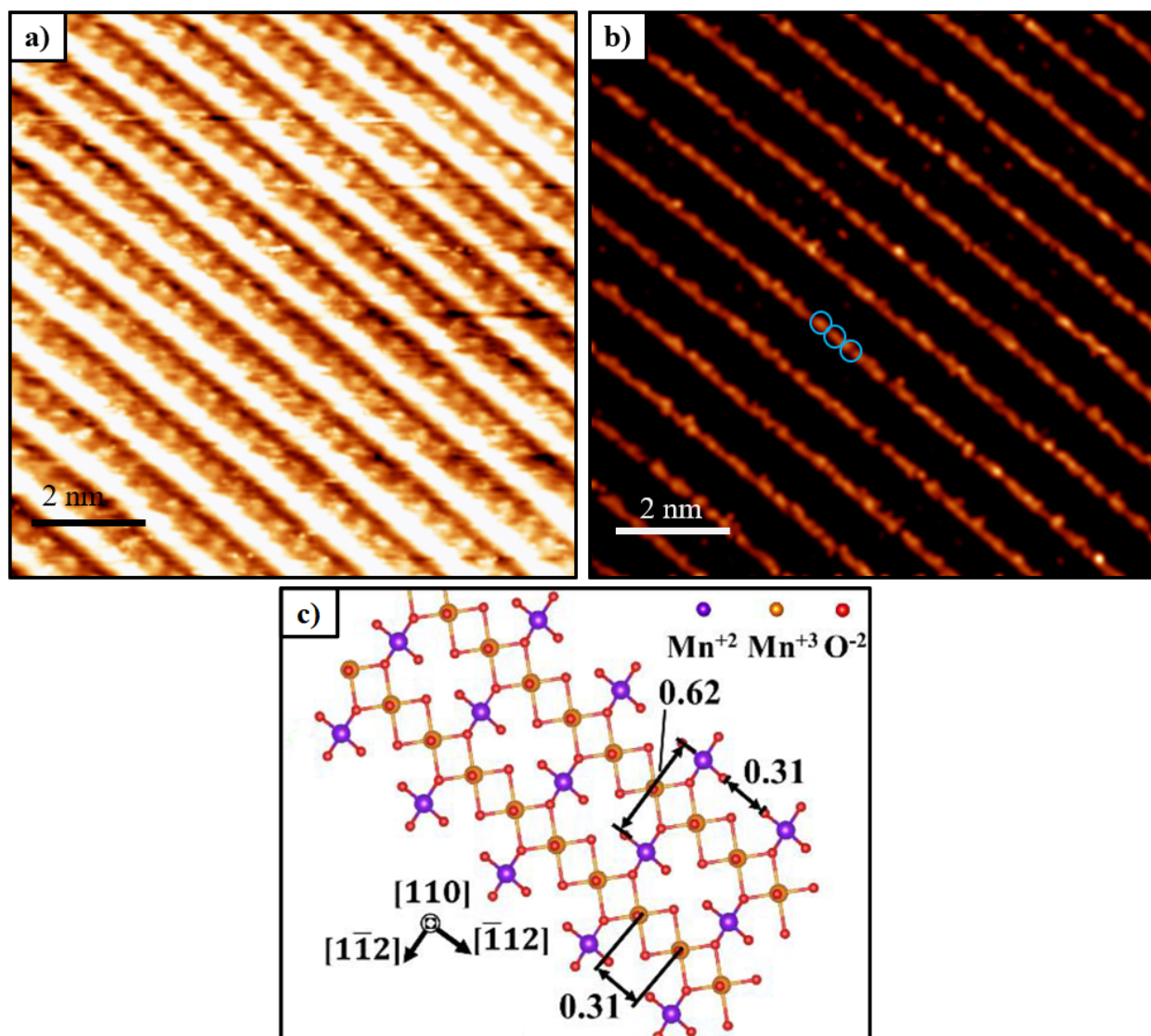


Figura 3.11: Em (a) e (b) temos imagens de contrastes da imagem da figura 4.7 (b). A simulação utilizada para compreender o estudo da superfície de Mn_3O_4 é visto em (c).

No filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)/\text{Au}$ obtemos uma reconstrução (2x2) dependendo diretamente da espessura e da pressão de oxigênio, fato já ocorrido com os filmes de MnO/Au . Para o $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ na pressão de 10^{-7} Torr obtemos um plano (110) na reconstrução (1x1) com uma terminação trucada onde é possível ver a corrugação dos átomos de oxigênio. No filme Mn_3O_4 é possível ter planos cristalinos e terminações apenas dependendo da pressão de oxigênio e temperatura, onde o substrato tem um papel bem definido gerar uma padrão de terminação (110), pois o cobre acaba oxidado diferentemente do substrato de ouro.

3.3 Adsorção de $\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$

3.3.1 Introdução

Nos resultados apresentados anteriormente foram investigadas questões sobre o crescimento de filmes de MnO e Mn_3O_4 e sobre $\text{Au}(111)$ e $\text{Cu}(111)$. Há diversos estudos que mostram a interação de moléculas de água em óxidos metálicos, tais como o Óxido Titânio (TiO_2) e Óxido Férrico (Fe_3O_4), onde esses estudos foram direcionados para uma análise em temperatura ambiente [77] [78], visando observar transformações na superfície ocasionadas pelas moléculas de água. Em trabalhos feitos com TiO_2 foi observado que as moléculas de água são adsorvidas nas vagas de oxigênio em temperatura ambiente e com uma variação de temperatura podem ser dissociadas em fileiras de Ti [42] [43]. Já em Fe_3O_4 no plano (110) as moléculas de água foram adsorvidas nos cátions de Fe^{3+} [48]. Por fim, sobre Cu_2O foram formados aglomerados de água sem ligações químicas com os átomos de Cobre [51].

O filme de Mn_3O_4 nos apresenta uma situação onde podemos obter filmes com terminações de átomos de Mn^{3+} e Mn^{2+} , gerando uma possibilidade de estudos da superfície com óxido de manganês. Como discutido na sessão anterior, foi obtido um filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4(110)/\text{Cu}$ com uma terminação em Mn^{2+} e átomos de oxigênio formando uma estrutura de interesse abrindo a possibilidade da compreensão da interação com este plano cristalino.

Nesse contexto, os experimentos foram construídos para observar a interação da água no filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4(110)/\text{Cu}(111)$. Para obter os resultados foi construído um aparato para adicionar vapor de água dentro da câmara de UHV, apresentado na figura 2.8. Com o aparato funcionando, foram feitos testes com algumas dosagens para observar o comportamento da superfície óxida no STM. Também foi necessário padronizar a dosagem, pois uma dosagem muito alta dificulta o tunelamento tornando extremamente difícil aquisição da imagem.

Para elucidarmos a interação das moléculas de água foram crescidos filmes de $(110)\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}$, com dosagens de 1L e 3L de H_2O . A dosagem foi realizada na pressão de 10^{-7} Torr durante 10s e 30s. É importante ressaltar que pelo fato de ser um filme óxido e o experimento ter sido realizado em temperatura ambiente, não foi possível realizar dosagens mais altas de água, pois a superfície se torna menos condutora dificultando as análises por STM. Nesse cenário nosso objetivo é responder algumas questões abertas sobre a adsorção de água no filme de óxido de manganês, sobre a adsorção, forma da molécula, evolução do sistema e interação da molécula com a superfície do filme.

3.3.2 Resultados

O filme fino de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ foi obtido na pressão de oxigênio na faixa de 10^{-7} Torr durante 20 min de deposição seguido de um aquecimento durante 30 min na mesma pressão de oxigênio. Na imagem da figura 3.12 é possível visualizar uma região de óxido de manganês, com as *stripes* e esta região possui $\approx 3,5$ Å de altura aparente.

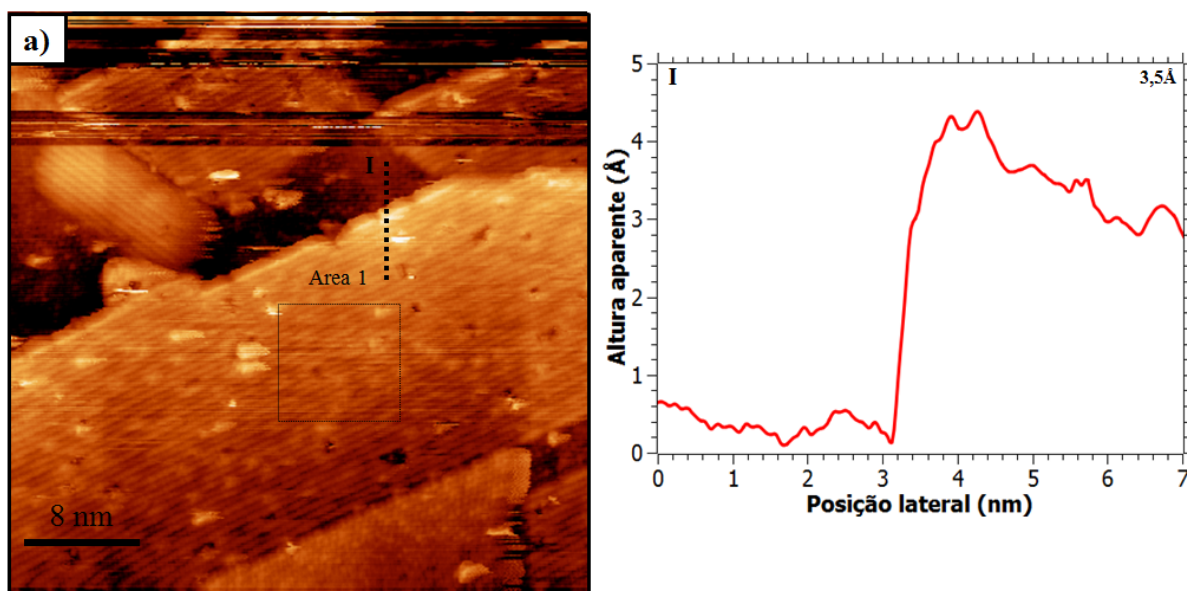


Figura 3.12: Na imagem (a) apresentamos o filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ já com vapor de água em sua superfície e ao lado temos o seu perfil de altura aparente ($V_t = -1,7$ V; $I_t = -1,7$ nA; 40×40 nm²).

Realizando um zoom na imagem acima representada pela área I, podemos ver um detalhe das características morfológicas da superfície e da estrutura detalhada. Na imagem (a) da figura 3.13, podemos observar a corrugação dos átomos de manganês, com uma reconstrução oblíqua (1x1) com uma distância de $\approx 5,8$ Å. Em (b) temos a mesma imagem com um contraste diferente para podermos quantificar a distâncias entre os átomos na direção das *stripes* que são de $\approx 3,7$ Å.

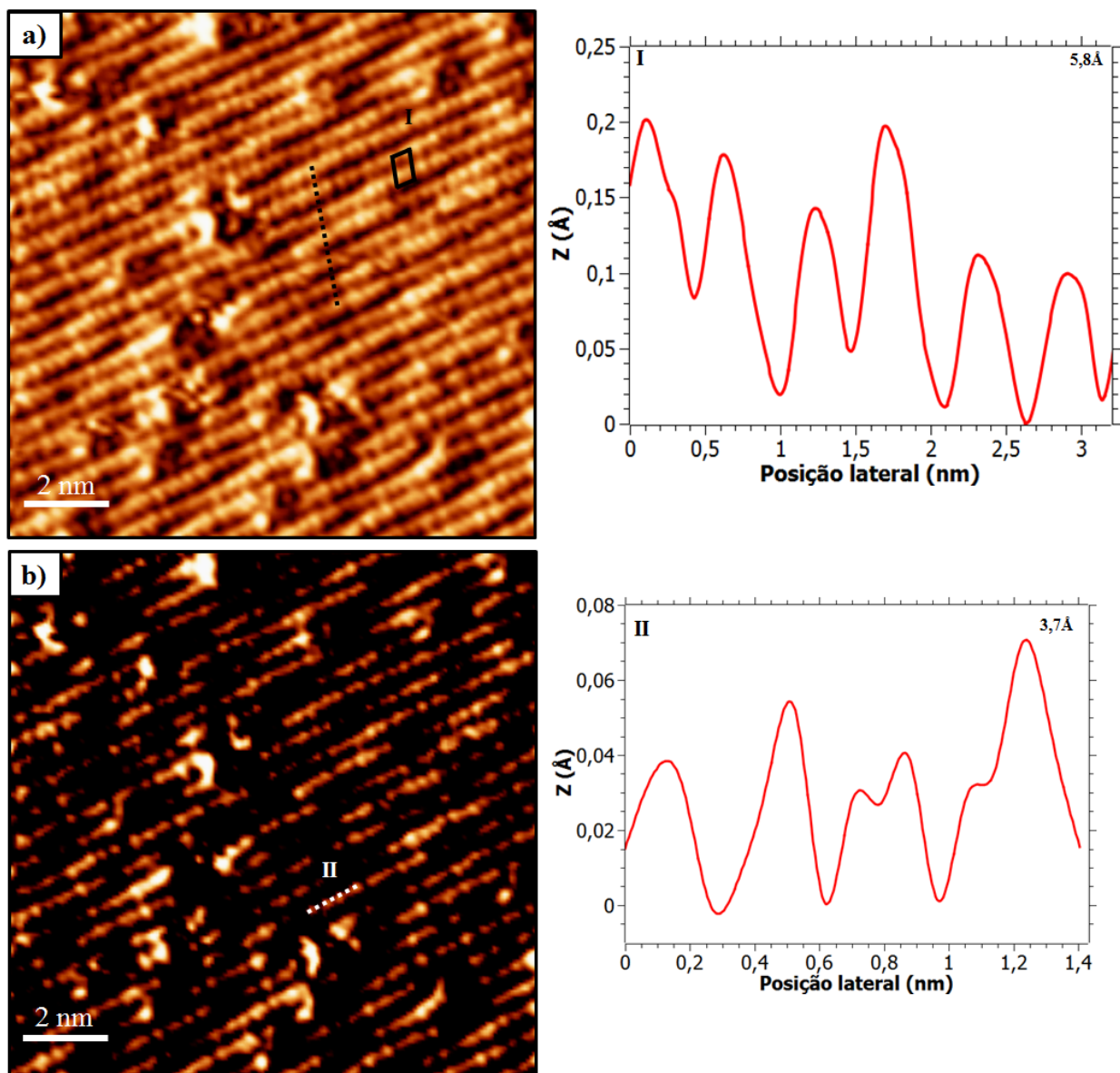


Figura 3.13: Na imagem (a) apresentamos o filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Cu}(111)$ com a rede oblíqua e resolução atômica, juntamente com seu perfil de linha. Em (b) temos a mesma imagem visualizando a corrugação representada em II, juntamente com seu perfil de linha ($V_t = -1,7$ V; $I_t = -1,5$ nA; $12,5 \times 12,5$ nm²).

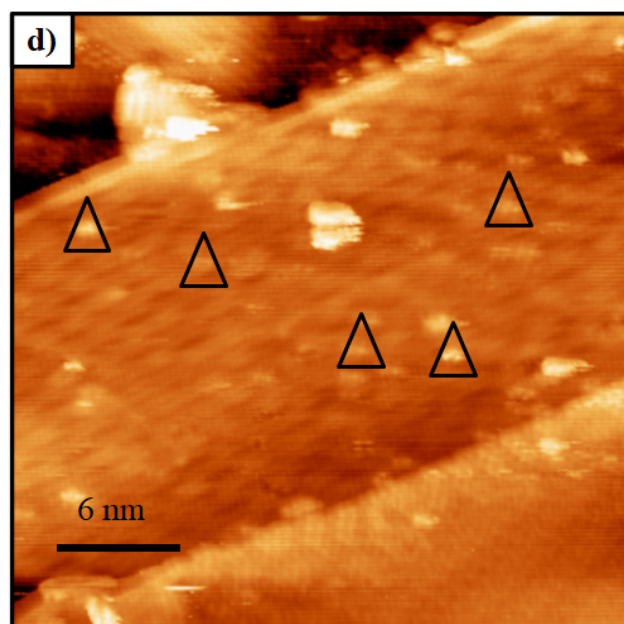
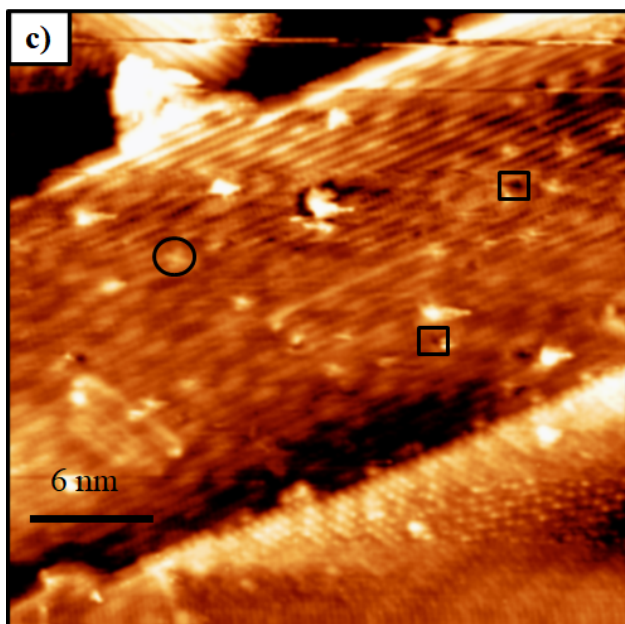
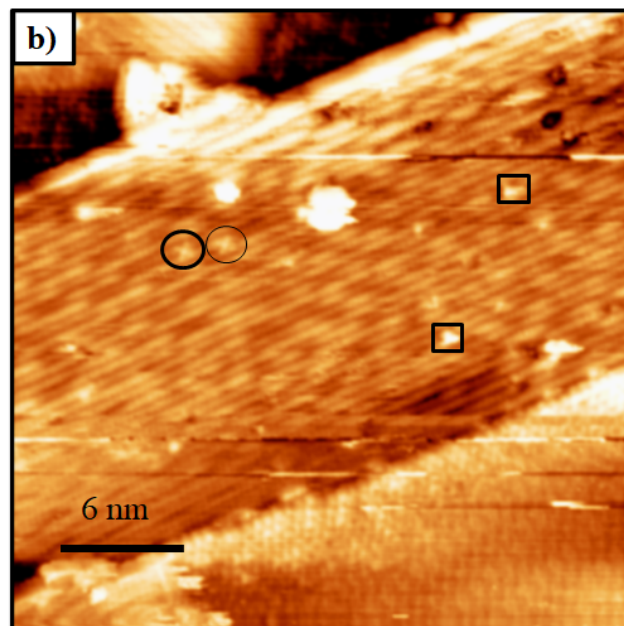
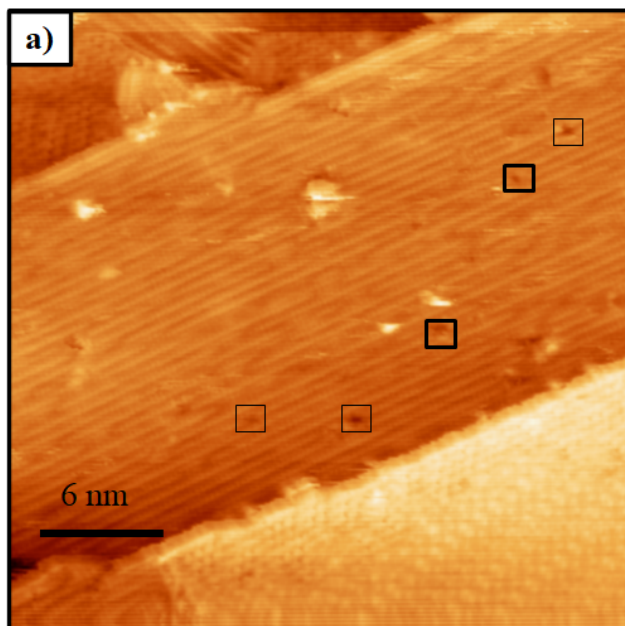
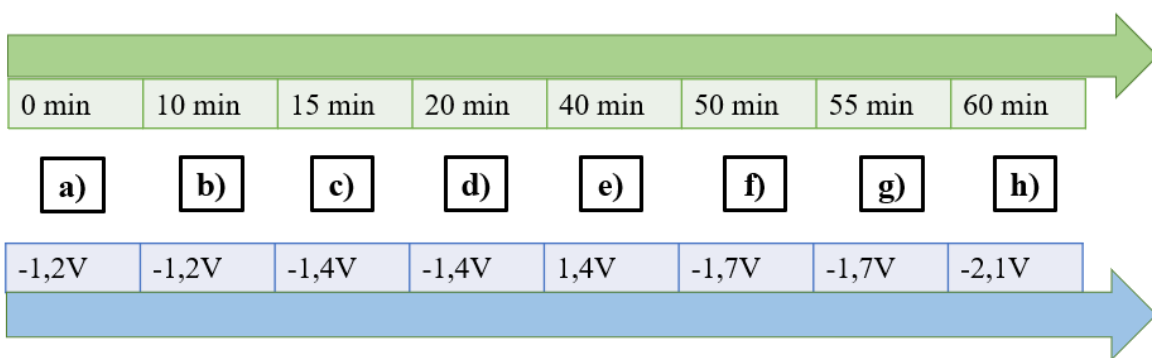
A terminação deste já foi discutida nesta tese, onde no capítulo anterior foi mostrado um filme de $\text{Mn}_3\text{O}_4(110)/\text{Cu}(111)$. Na terminação anterior, as medidas possuem um bias positivos e nas medidas com moléculas de água temos um bias negativo. A variação do Bias nos apresenta o contraste da imagem revelando se a terminação possui átomos de Mn^{2+} e Mn^{3+} . Na imagem da figura 3.13 (a) apresentamos os átomos da terminação Mn^{3+} são as linhas claras e os átomos de Mn^{2+} serão as linhas escuras. A terminação possui medidas diferentes, isto pode ser explicado pelo fato da fina espessura do filme em comparação com o obtido anteriormente faz com que os átomos de Mn^{3+} da superfície não consigam se adequar na superfície.

Após, analisar a terminação do filme de Mn_3O_4 , foi colocado vapor de água sobre a superfície. Os parâmetros utilizados foram a pressão de vapor de água na faixa de 10^{-7} Torr durante 10s. Para estabelecer uma primeira compreensão sobre as transformações das moléculas de água e sua interação com o filme de óxido de manganês foi realizado medidas de uma mesma região em função do tempo de uma hora. Nessas medidas com um bias aproximado foi possível ver a interação das moléculas com a superfície. Na imagem da figura 3.14 é mostrado uma sequência de oito imagens mostrando a evolução temporal da adsorção de água na superfície do óxido de manganês. As imagens foram obtidas com polaridade negativa que obtive maior estabilidade durante a medida.

Em (a) no início da medida a superfície possui alguns defeitos que estão representados pelos quadrados e dois quadrados mais escuros que podem ser vistos em (a) e (b). Na imagem (b) já se passaram 10 minutos de medida e podemos observar duas moléculas de água caracterizadas por uma cruz, elas estão circuladas, também temos dois quadrados porém com moléculas de água. Nessa situação acreditamos que os defeitos foram ocupados por moléculas de água nesse processo que já foi observado em [79], onde as moléculas de água interagem com os defeitos na superfície do filme.

Em (c) a molécula em forma de cruz ainda está no filme e os dois defeitos vistos em (a) reaparecem em (c), onde podemos inferir que, as moléculas interagiram com esses defeitos e depois saíram da superfície. Em (d) e (e) temos duas imagens com moléculas representadas por triângulos e as moléculas já não estão em forma de cruz, assim acreditamos que com o passar do tempo há uma dissociação das moléculas de água e o que observamos são esses pontos brancos na superfície do filme.

Em (f) temos mais defeitos na superfície em comparação com o início em (a) os defeitos novos estão representados pelos triângulos azuis. Em (g) apresentamos mais defeitos que vistos em (g) e (a) porém temos alguns resquícios de moléculas de água representados pelos retângulos que também são vistos em (h). Nessas duas imagens finais podemos observar que há um aumento de defeitos e algumas moléculas de água dissociadas em estágio final, assim podemos concluir que há uma interação do filme com as moléculas de água e que no fim do processo temos defeitos algumas moléculas que permaneceram na superfície.



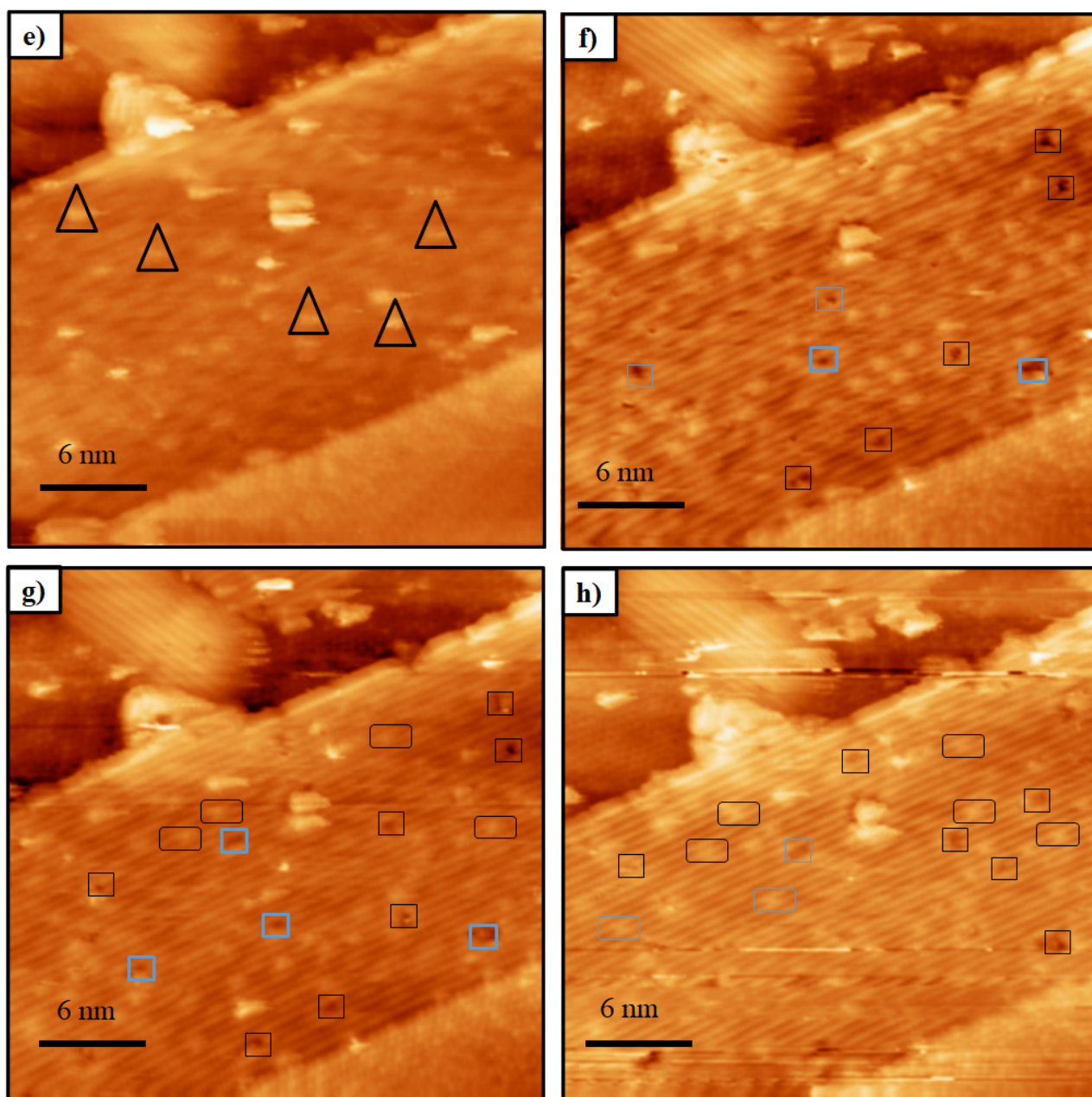


Figura 3.14: Sequência de imagens de uma mesma região de óxido de manganês em função do tempo.

Realizando um zoom nas imagens (b), (f) e (h) podemos investigar como se comportam as moléculas de água durante o processo. Na imagem da figura 3.15 apresentamos a molécula de água no estágio inicial, onde ela está na forma de uma cruz visto pelas setas pretas. Ela está fixada com sua maior região na linha escura de Mn^{2+} e as pontas estão sobre as linhas claras de Mn^{3+} , sua altura é de $\approx 1,4 \text{ \AA}$. Utilizando a terminação já proposta nesta tese para o $\text{Mn}_3\text{O}_4(110)/\text{Cu}(111)$, observamos que os átomos de Mn^{3+} possui uma terminação em oxigênio diferentemente dos átomos de Mn^{2+} . Assim baseando-se no modelo, temos duas moléculas de água onde os átomos de oxigênio se fixam nas linhas de Mn^{2+} e os átomos de hidrogênio se fixam nas linhas de oxigênio que estão em cima dos

átomos de Mn^{3+} .

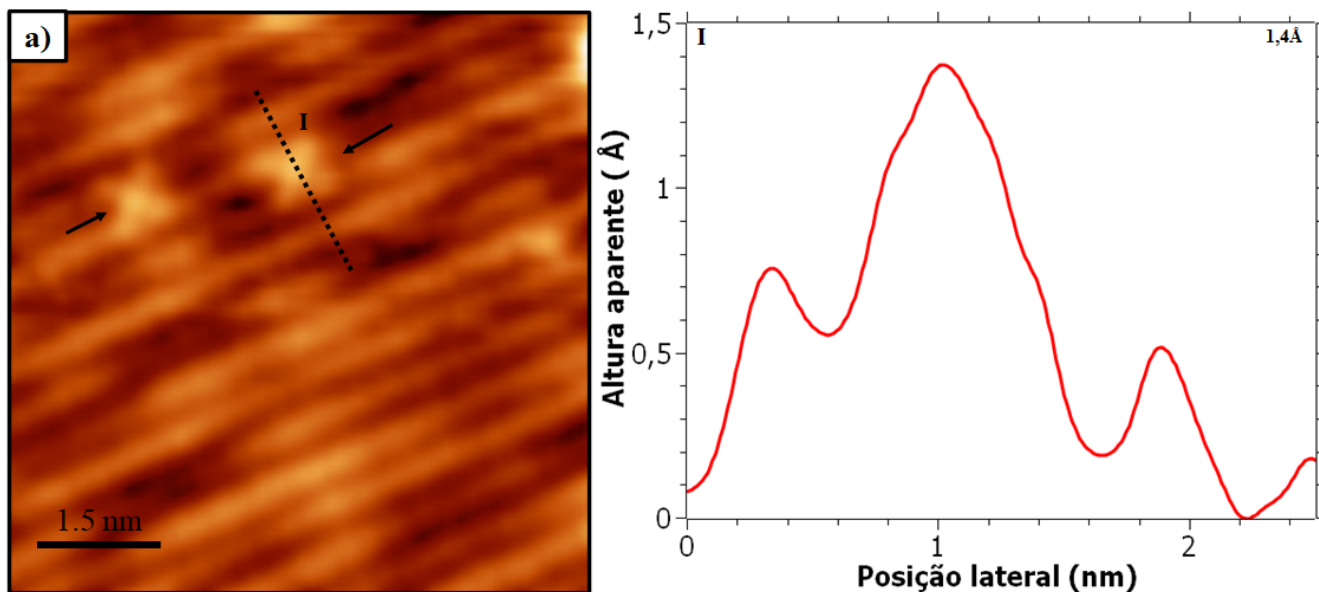


Figura 3.15: Imagem inicial da molécula de água em forma de cruz fixada na linhas de átomos Mn^{2+} juntamente com sua altura aparente ($V_t = -1,2$ V; $I_t = -1,2$ nA; $7,2 \times 7,2$ nm²).

No meio do processo foi observado moléculas de água diferentemente do início e os defeitos que começaram a surgir na superfície do filme, representados nas setas pretas. Na imagem da figura 3.16 observamos defeitos na superfície localizados nas linhas claras de Mn^{3+} , onde um dos defeitos medidos possui uma profundidade de $\approx 1,35$ Å.

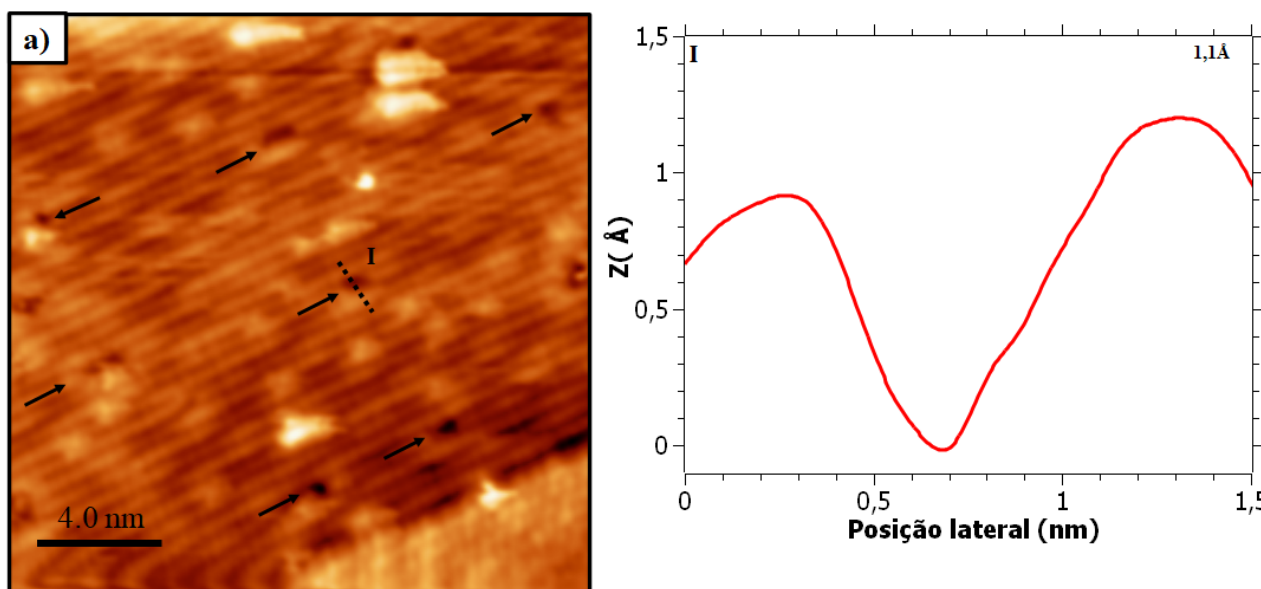


Figura 3.16: Imagem durante o processo com moléculas de água diferentemente do início e defeitos localizados nas linhas claras de Mn^{3+} ($V_t = -1,7$ V; $I_t = -1,5$ nA; $18,6 \times 18,6$ nm²).

No final do processo observamos as moléculas de água em uma estrutura diferente do inicial visto

na imagem da figura 3.17, onde a molécula em forma de cruz é desfeita dando lugar a uma molécula distribuída entre as linhas de Mn^{2+} e Mn^{3+} . Realizando um perfil de altura temos que essas moléculas possuem $\approx 1,4 \text{ \AA}$, isto é a mesma altura da molécula inicial. Esta situação pode ser elucidada pelo fato da combinação do hidrogênio da molécula de água com o oxigênio ligado ao átomo de Mn^{3+} ter uma ligação mais fraca do que a ligação do oxigênio com o átomo de Mn^{2+} , assim com o tempo esta ligação é desfeita restando a ligação do oxigênio com o átomo de Mn^{2+} .

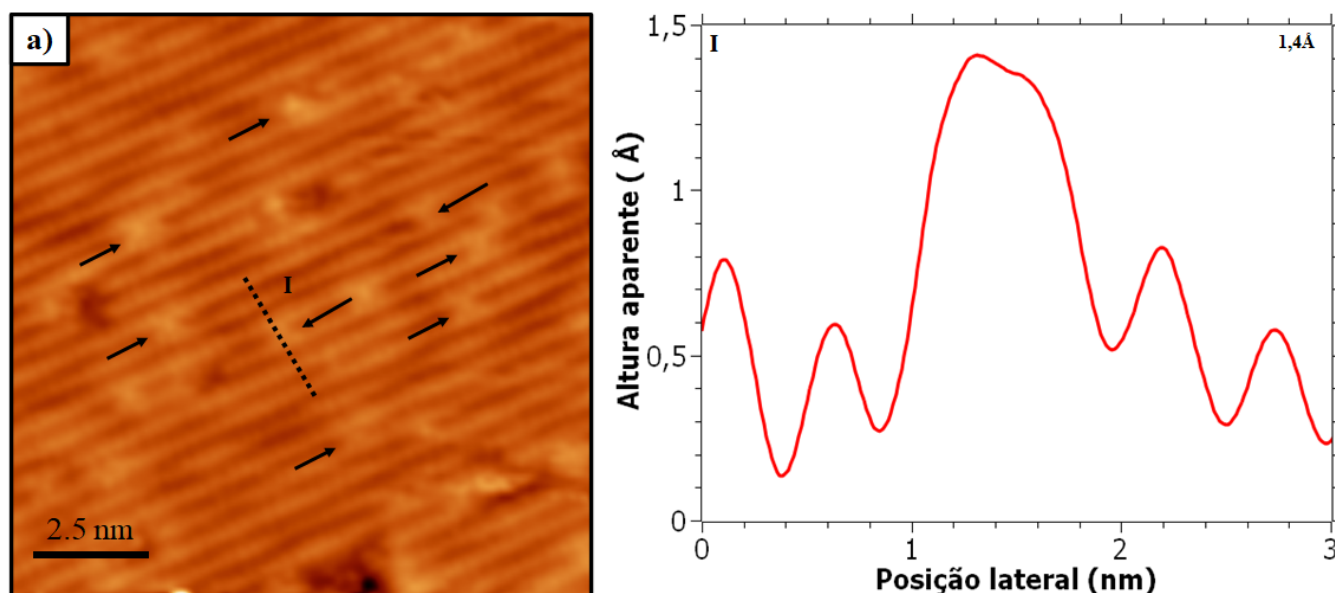


Figura 3.17: Imagem durante o processo final com moléculas de água em uma nova forma localizados nas linhas escuras de Mn^{2+} ($V_t = -2,1 \text{ V}$; $I_t = -1,5 \text{ nA}$; $12,4 \times 12,4 \text{ nm}^2$).

Utilizando um modelo visto na figura 3.18, podemos tentar compreender o que acontece com a molécula de água na superfície do óxido de manganês durante um certo tempo. Em (a) apresentamos a superfície do filme sem as moléculas de água e como estão distribuídos os átomos de Mn^{2+} e Mn^{3+} .

Pela imagem da figura 3.15 parece que obtemos uma molécula de água, porém os átomos de Mn^{2+} estão próximos devido a reconstrução da superfície, assim no caso possuímos duas moléculas de água se fixam nas linhas dos átomos de Mn^{2+} e Mn^{3+} .

Em (b) onde temos ligações das moléculas de água com os átomos de oxigênio conectados ao Mn^{3+} e os átomos de Mn^{2+} ganham uma ligação com átomos de oxigênio. Em (c) com o passar do tempo a ligação dos átomos de hidrogênio é desfeita e o restante são átomos de oxigênio que decoram a superfície, como observado na figura 3.17 em que apresentamos pontos brancos entre as linhas escuras de Mn^{2+} .

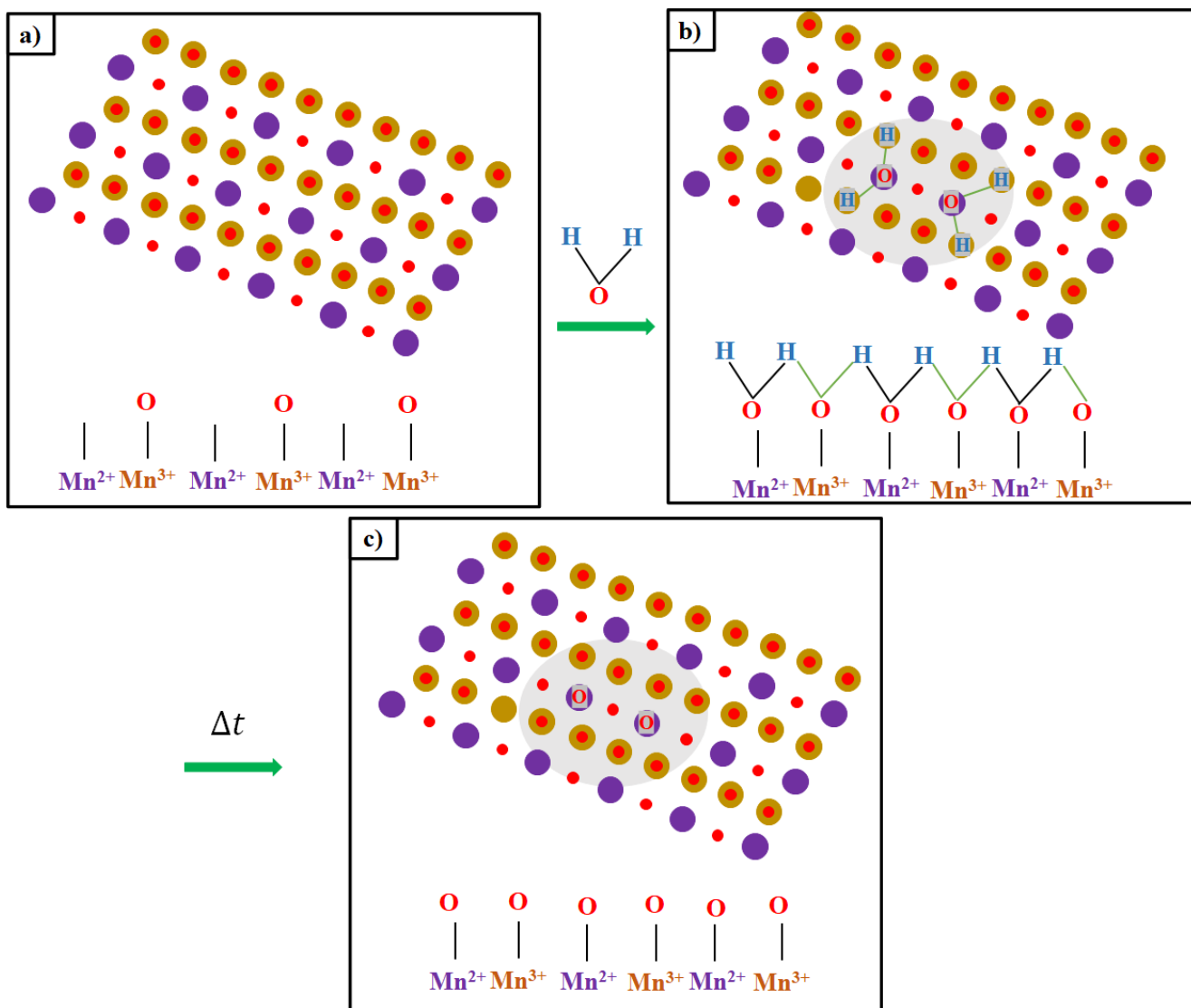


Figura 3.18: Representação da interação de moléculas de água no filme de Mn_3O_4 durante o tempo.

Nesse contexto, acreditamos que as moléculas de água interagem com os átomos de Mn^{2+} (linhas escuras) e Mn^{3+} (linhas claras), porém os átomos de Mn^{2+} possui mais carga efetiva do que os átomos de Mn^{3+} . Nesta situação, a molécula de água que é polar, poderia se aproximar dos sítios de Mn^{2+} e se neutralizar nos sítios de Mn^{3+} , assim há uma ligação mais intensa entre a molécula de água com os sítios de Mn^{2+} do que os do sítio de Mn^{3+} . Este tipo de processo já foi observado em trabalhos com o óxido de titânio [79]. Como há uma ligação menos intensa dos átomos de Mn^{2+} , durante o intervalo de tempo as moléculas saem e os defeitos permanecem na superfície como observado na figura 3.17.

Para observar se uma maior quantidade de moléculas de água interagem com a superfície do filme, foi crescido um filme de $Mn_3O_4(110)/Cu(111)$ com uma dosagem de 3L de vapor de água. Na imagem da figura 3.19 obtemos uma região do filme, onde é possível observar o óxido de manganês, o cobre

oxidado e moléculas de água em sua superfície. Foi extraída uma medida da altura aparente relativa a área 1, onde essa altura é $\approx 1,5 \text{ \AA}$. Relacionando a altura aparente com o filme de $(110)\text{Mn}_3\text{O}_4$ temos que a terminação dos átomos de manganês são de Mn^{2+} (escuras) Mn^{3+} (claros).

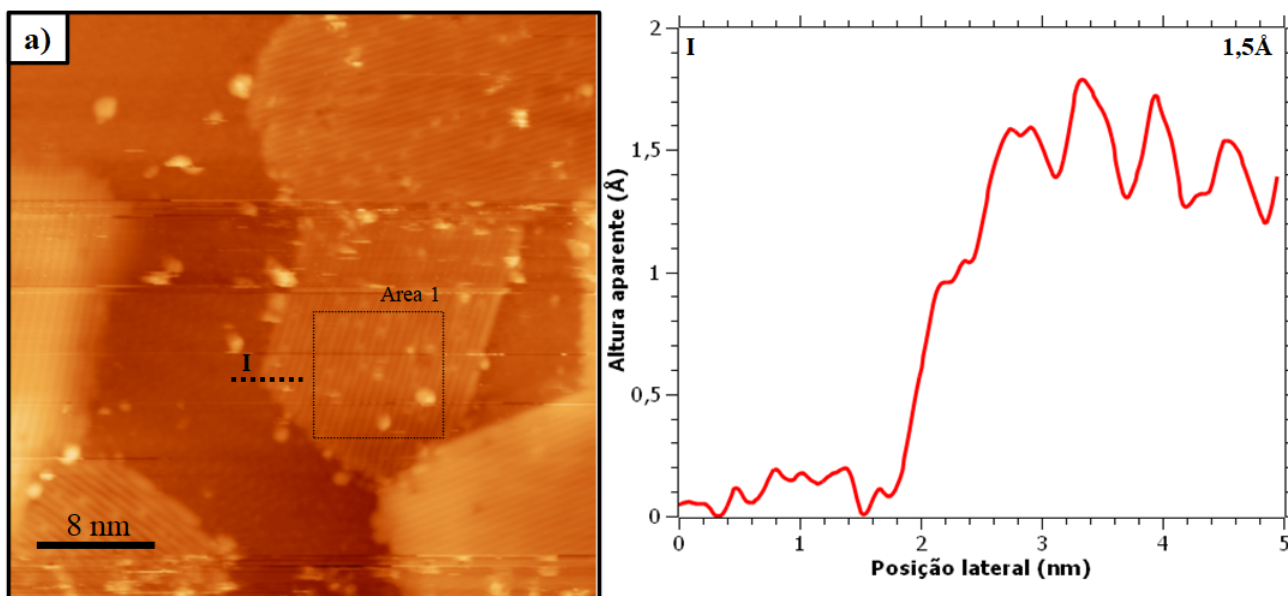


Figura 3.19: Em (a) apresentamos o filme de óxido de manganês e sua altura aparente ao lado ($V_t = -2,5 \text{ V}$; $I_t = -1,6 \text{ nA}$; $40 \times 40 \text{ nm}^2$).

Foram selecionadas imagens durante um período de tempo para verificar se acontecia o mesmo processo com uma dosagem de 3L. Selecionando a área 1, podemos observar na imagem da figura 3.20 em (a) que as moléculas de água se formam como uma cruz, representadas pelas setas pretas, com uma altura aparente de $\approx 1,4 \text{ \AA}$. Esta situação foi a mesma ocorrida para a dosagem de 1L onde a molécula está centralizada nas linhas dos átomos de Mn^{2+} (escuras) e os átomos de hidrogênio estão posicionados nas linhas de Mn^{3+} (claros).

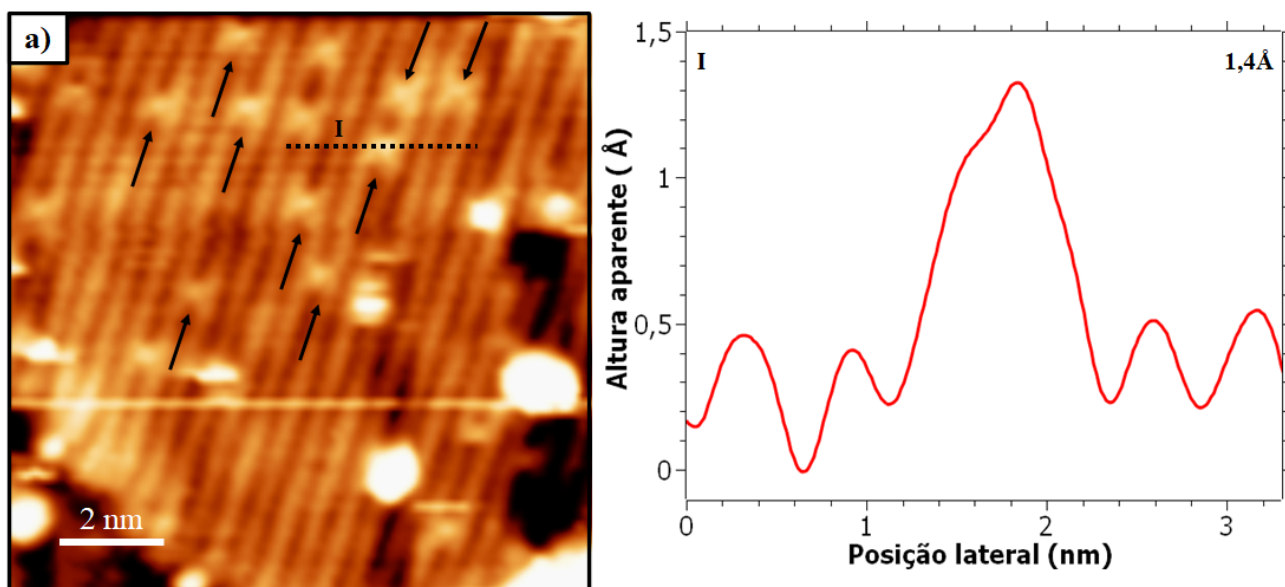


Figura 3.20: Em (a) temos a superfície do filme com moléculas de água em forma de cruz já observadas em 1L e ao lado apresentamos seu perfil de linha com a altura da molécula de água ($V_t = -2,5$ V; $I_t = -1,6$ nA; 11×11 nm²).

No final do processo apresentamos a imagem da figura 3.21 onde as moléculas se dissociam apenas ficando concentradas nas linhas de Mn^{2+} representadas pelas setas pretas. Este processo também foi observado nas medidas com a dosagem de 1L além dos defeitos visto na superfície. A altura aparente da estrutura remanescente é de ≈ 70 pm é provável que com o passar do tempo e em temperatura ambiente as moléculas se dissociam em comparação com a molécula em forma de cruz.

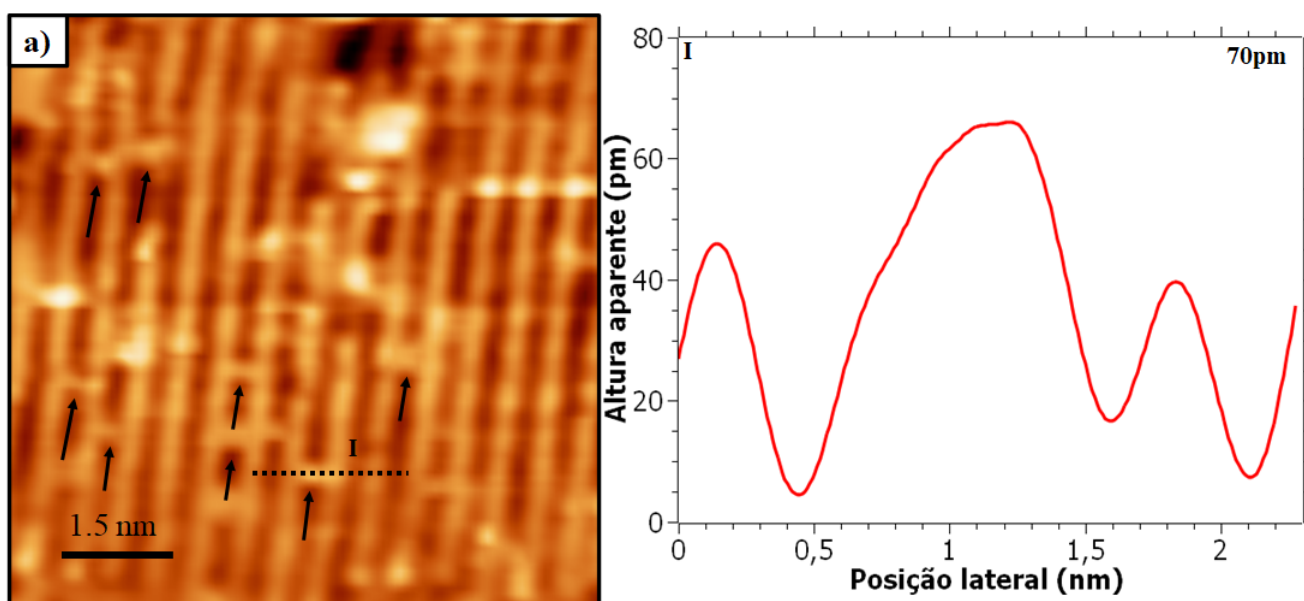


Figura 3.21: A superfície no final do processo com moléculas de água dissociadas na superfície do filme, juntamente a altura aparente de uma molécula dissociada ($V_t = -1,7$ V; $I_t = -2,0$ nA; 8×8 nm²).

Analisando os resultados experimentais referentes aos filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4(110)/\text{Cu}(111)$ com exposição de moléculas de água, percebemos que ocorre interação das moléculas de água na superfície do filme óxido como vistos nas literaturas [42] [78] [36]. Nas imagens de STM podemos observar que no início as moléculas de água formam uma cruz vistas em 1L e 3L. A disposição dessas moléculas se assemelha ao já visto em [80] [81] porém não podemos afirmar que são dímeros pois as moléculas de água não estão ligadas por um hidrogênio. No nosso caso, pelo fato de obtermos uma superfície com terminação em oxigênio é provável que sejam duas moléculas de água ligadas apenas nos átomos de Mn^{2+} .

Finalizando, podemos elucidar que foi possível observar moléculas de água na superfície do filme de óxido de manganês, elas se dissociam em função do tempo e por estarem em temperatura ambiente, defeitos surgem na superfície com o passar do tempo indicando uma interação com a superfície terminada em oxigênio. Também foi possível mostrar que há uma interação maior com os átomos de Mn^{2+} do que com os átomos de Mn^{3+} , onde com o passar do tempo as ligações com os átomos de Mn^{2+} resistem com o tempo de exposição. Todos os fenômenos ocorrem também em dosagens de 3L mostrando que as moléculas de água na superfície no plano (110) interagem independentemente da dosagem, onde esta interação deve ocorrer pela fina espessura do filme e sua terminação.

Capítulo 4

Conclusão

O objetivo desta tese foi estudar o crescimento de filmes finos de óxido de manganês MnO e Mn₃O₄ crescidos sobre o substrato de Au(111) e Cu(111) e adicionar vapor de água no filme de Mn₃O₄. A adsorção de água foi feita em temperatura ambiente sobre o filme crescido em Cu(111) no plano (110) em duas dosagens de 1L e 3L, com objetivo de entender como as moléculas de água se comportam nesse filme. Todos esses resultados foram obtidos utilizando a técnica de microscopia de Tunelamento (STM) onde é possível estudar a estrutura atômica da superfície do filme, sendo possível obter a terminação desses filmes.

O Microscópio foi comissionado no laboratório de superfícies e interfaces, assim foi necessário realizar calibrações do microscópio, da evaporadora de manganês e testes em baixa temperatura para compreender o limite do equipamento. Nestes testes, foram observados que este modelo de microscópio não estabiliza na temperatura necessária para realizar medidas com água em baixa temperatura. O STM possui um pleno funcionamento em superfícies metálicas, porém no caso de filmes óxidos e água adsorvida há um aumento da complexibilidade do trabalho.

Os filmes de MnO foram crescidos nos substratos de Au(111) e Cu(111) com o objetivo de estudar suas terminações em substratos diferentes, onde se verificou-se que no substrato de Cu(111) os átomos de Mn²⁺ se estruturam como linhas de acordo com a orientação cristalina do substrato de Cu(111). Nos filmes crescidos sobre Au(111) foi possível observar uma rede quadrada dos átomos de Mn²⁺ e não foi observado uma interação entre o substrato e o filme. Para os filmes de Mn₃O₄ crescidos sobre Au(111) foi visto uma terminação oblíqua de superfície reconstruída, onde átomos de manganês Mn³⁺ estão alinhados em tiras em ilhas crescidas sobre o Au(111). No filme de Mn₃O₄ crescidos sobre Cu(111) foi visto uma terminação de superfície reconstruída truncada com uma visualização dos átomos de oxigênio e os átomos de Mn³⁺.

Nos resultados apresentados observamos que os filmes Mn₃O₄ cresceram no plano (110) e foi

possível desenvolver um procedimento para a realização de estudos de adsorção de água. O procedimento utilizado foi anexar um tubo com água dentro da câmara de UHV juntamente com uma válvula líquida, que quando aberta adiciona vapor de água dentro da câmara. Com a amostra dentro do microscópio orientada para cima, quando aberta a válvula durante um rápido intervalo as moléculas entram em contato com a superfície do filme.

Os resultados relacionadas a adsorção de moléculas de água foram obtidos nos filmes de $\text{Mn}_3\text{O}_4(110)/\text{Cu}(111)$ nas dosagens de 1L e 3L onde em 1L foi observado uma mesma região em função do tempo e em 3L obtemos a relação apenas em função do tempo. Foi observado que moléculas de água interagem com as linhas de átomos de Mn^{2+} e Mn^{3+} , porém com o passar do tempo as moléculas se dissociam fixadas nas linhas de Mn^{2+} nas dosagens de 1L e 3L. Nas duas dosagens observou-se que no início do processo as moléculas de água formam uma cruz, isto representa duas moléculas de água conectadas pelos átomos de Mn^{2+} da superfície do filme. Durante a exposição de água defeitos surgiram na superfície, onde alguns deles foram ocupados por moléculas de água na exposição de 1L e depois as moléculas de água saíram deixando os defeitos.

É interessante notar que, obter os resultados obtidos para a dosagem de água no plano (110) com duas dosagens distintas auxilia na compreensão inicial de como as moléculas de água aderem e/ou interagem em diferenciados sítios da superfície do filme. Onde podemos concluir que as moléculas interagem com o filme quando os átomos são terminados em Mn^{2+} que possui menos átomos de oxigênio próximos, auxiliando na interação. Por isso, é importante mencionar que distintas terminações de Mn_3O_4 , seja ela rica em Mn^{2+} ou Mn^{3+} , podem e devem ser potencialmente investigadas com respeito a sua propriedade e interação com a água.

Para as perspectivas futuras deste trabalho, temos o interesse de investigar as interações das moléculas de água no $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Au}(111)$ e em outras terminações do Mn_3O_4 com o objetivo de observar se a interação depende do substrato e do plano cristalino. Também pretendemos adicionar dopantes aos óxidos para melhorar sua condutividade e interagir esses filmes dopados com moléculas de água.

Referências Bibliográficas

- [1] Feng Jiao and Peter G. Bruce. Mesoporous crystalline β -MnO₂ - A reversible positive electrode for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 19(5):657–660, mar 2007.
- [2] D. P. Dubal, D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, S. M. Pawar, and C. D. Lokhande. A novel chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 256(14):4411–4416, 2010.
- [3] David M. Robinson, Yong Bok Go, Michelle Mui, Graeme Gardner, Zhijuan Zhang, Daniel Mastrogiovanni, Eric Garfunkel, Jing Li, Martha Greenblatt, and G. Charles Dismukes. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: Structural requirements for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9):3494–3501, 2013.
- [4] Veronika Bayer, Raimund Podloucky, Cesare Franchini, Francesco Allegretti, Bo Xu, Georg Parteder, Michael G. Ramsey, Svetlozar Surnev, and Falko P. Netzer. Formation of Mn₃O₄ (001) on MnO(001): Surface and interface structural stability. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16):1–10, 2007.
- [5] Masoud Salavati-Niasari. Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides. *International Journal of Nanoparticles*, 2(1-6):270–275, 2009.
- [6] Yan Liu, Zhe Li, Michael Green, Michael Just, Yang Yang Li, and Xiaobo Chen. Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(19), 2017.
- [7] Xuemei Zhou, Hongchao Yang, Chenxuan Wang, Xiaobo Mao, Yinshu Wang, Yanlian Yang, and Gang Liu. Visible light induced photocatalytic degradation of rhodamine B on one-Dimensional iron oxide particles. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(40):17051–17061, 2010.
- [8] Negar Dasineh Khiavi, Reza Katal, Saeideh Kholghi Eshkalak, Saeid Masudy-Panah, Seeram Ramakrishna, and Hu Jiangyong. Visible light driven heterojunction photocatalyst of CuO-Cu₂O thin films for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanomaterials*, 9(7), 2019.

- [9] James Barber. Photosynthetic energy conversion: Natural and artificial. *Chemical Society Reviews*, 38(1):185–196, 2009.
- [10] F. Stavale and J. Simmchen. Artificial Photosynthesis Inspired by PSII: Water Splitting on Heterogeneous Photocatalysts. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pages 327–333. Elsevier, 2018.
- [11] Kurt W Kolasinski. *Surface Science : Foundations of Catalysis and Nanoscience Second Edition*. West Chester, Pennsylvania, John Wiley edition, 2008.
- [12] Hans Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. 2010.
- [13] Friedhelm Bechstedt. Advanced texts in physics principles of surface physics. *Surfaces (Physics) I. Title. II. Series. QC173*, 144:17–21, 2003.
- [14] Klaus Wandelt and Surface. *Surface and Interface Science*, volume 5. 2013.
- [15] M. R. Castell. *STM and STS of oxide ultrathin films*. Number 001. Elsevier Inc., 2018.
- [16] Tina F.R. Shen, Ming Hong Lai, Thomas C.K. Yang, I. Ping Fu, Nai Yun Liang, and Wen Tung Chen. Photocatalytic production of hydrogen by vanadium oxides under visible light irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1):95–101, 2012.
- [17] Yasunori Taga. Titanium oxide based visible light photocatalysts: Materials design and applications. *Thin Solid Films*, 517(10):3167–3172, 2009.
- [18] C. Sushma and S. Girish Kumar. Advancements in the zinc oxide nanomaterials for efficient photocatalysis. *Chemical Papers*, 71(10):2023–2042, 2017.
- [19] Niklas Nilius. Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy. *Surface Science Reports*, 64(12):595–659, 2009.
- [20] C. Möller, J. Barreto, F. Stavale, and N. Nilius. Manganese Oxide Thin Films on Au(111): Growth Competition between MnO and Mn₃O₄. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(13):7665–7672, 2019.
- [21] R. Metselaar, R. E.J. Van Tol, and P. Piercy. The electrical conductivity and thermoelectric power of Mn₃O₄ at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 38(3):335–341, 1981.

- [22] Jade Barreto. Dissertação de Mestrado Estudo do crescimento de filmes finos de MnO e Mn₃O₄ sobre substrato de Au (111). 2018.
- [23] F. Müller, R. De Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, and K. Stöwe. Epitaxial growth of MnO/Ag(001) films. *Surface Science*, 520(3):158–172, 2002.
- [24] M. Nagel, I. Biswas, H. Peisert, and T. Chassé. Interface properties and electronic structure of ultrathin manganese oxide films on Ag(001). *Surface Science*, 601(18):4484–4487, 2007.
- [25] A. Chassé, Ch Langheinrich, M. Nagel, and T. Chassé. Photoelectron diffraction studies of Ag(001), MnO(001) and epitaxial MnO films. *Surface Science*, 605(3-4):272–281, 2011.
- [26] Ch Langheinrich, F Mu, and S Hu. Growth and structure of thin MnO films on Ag (001) in dependence on film thickness. 602:597–606, 2008.
- [27] E. A. Soares, R. Paniago, V. E. De Carvalho, E. L. Lopes, G. J.P. Abreu, and H. D. Pfannes. Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO(100) films grown on Ag(100). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(3):1–7, 2006.
- [28] T. Obermüller, W. Steurer, S. Surnev, G. Barcaro, L. Sementa, A. Stroppa, A. Fortunelli, and F. P. Netzer. Kinetic asymmetry in the growth of two-dimensional Mn oxide nanostripes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(23):2–6, 2013.
- [29] F. Li, G. Parteder, F. Allegretti, C. Franchini, R. Podloucky, S. Surnev, and F. P. Netzer. Two-dimensional manganese oxide nanolayers on Pd(100): The surface phase diagram. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(13):1–24, 2009.
- [30] F Allegretti, C Franchini, V Bayer, M Leitner, G Parteder, B Xu, A Fleming, M G Ramsey, R Podloucky, S Surnev, and F P Netzer. Epitaxial stabilization of MnO (111) overlayers on a Pd (100) surface. (111):1–8, 2007.
- [31] C. Franchini, R. Podloucky, F. Allegretti, F. Li, G. Parteder, S. Surnev, and F. P. Netzer. Structural and vibrational properties of two-dimensional Mn_xO_y layers on Pd(100): Experiments and density functional theory calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(3):1–12, 2009.
- [32] H. Nishimura, T. Tashiro, T. Fujitani, and J. Nakamura. Surface structure of MnO/Rh(100) studied by scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(4):1460–1463, 2000.

- [33] Ch Hagendorf, S. Sachert, B. Bochmann, K. Kostov, and W. Widdra. Growth, atomic structure, and vibrational properties of MnO ultrathin films on Pt(111). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(7):1–9, 2008.
- [34] Konrad Gillmeister, Michael Huth, Roman Shantyr, Martin Trautmann, Klaus Meinel, Angelika Chassé, Karl-Michael Schindler, Henning Neddermeyer, and Wolf Widdra. Mn₃O₄(001) film growth on Ag(001) - a systematic study using NEXAFS, STM, and LEED. 4(001):1–16, 2015.
- [35] *Surface Science An Introduction*. 2003, New York, springer-v edition.
- [36] Zhiming Wang, Xianfeng Hao, Stefan Gerhold, Zbynek Novotny, Cesare Franchini, Eamon McDermott, Karina Schulte, Michael Schmid, and Ulrike Diebold. Water adsorption at the tetrahedral titania surface layer of SrTiO₃(110)-(4 × 1). *Journal of Physical Chemistry C*, 117(49):26060–26069, 2013.
- [37] Rentao Mu, Zhi Jian Zhao, Zdenek Dohnálek, and Jinlong Gong. Structural motifs of water on metal oxide surfaces. *Chemical Society Reviews*, 46(7):1785–1806, 2017.
- [38] J. Freund, J. Halbritter, and J. K H Hörber. How dry are dried samples? Water adsorption measured by STM. *Microscopy Research and Technique*, 44(5):327–338, 1999.
- [39] Olle Björneholm, Martin H. Hansen, Andrew Hodgson, Li Min Liu, David T. Limmer, Angelos Michaelides, Philipp Pedevilla, Jan Rossmeisl, Huaze Shen, Gabriele Tocci, Eric Tyrode, Marie Madeleine Walz, Josephina Werner, and Hendrik Bluhm. Water at Interfaces. *Chemical Reviews*, 116(13):7698–7726, 2016.
- [40] Ulrike Diebold, Shao-Chun Li, and Michael Schmid. Oxide Surface Science. *Annual Review of Physical Chemistry*, 61(1):129–148, 2010.
- [41] G. Teobaldi, W. A. Hofer, O. Bikondoa, C. L. Pang, G. Cabailh, and G. Thornton. Modelling STM images of TiO₂(1 1 0) from first-principles: Defects, water adsorption and dissociation products. *Chemical Physics Letters*, 437(1-3):73–78, 2007.
- [42] P. Maksymovych, S. Mezhenny, and J. T. Yates. STM study of water adsorption on the TiO₂(110)-(1 × 2) surface. *Chemical Physics Letters*, 382(3-4):270–276, 2003.
- [43] I. M. Brookes, C. A. Muryn, and G. Thornton. Imaging water dissociation on TiO₂(110). *Physical Review Letters*, 87(26):266103–1–266103–4, 2001.

- [44] B. Hammer, S. Wendt, and F. Besenbacher. Water adsorption on TiO₂. *Topics in Catalysis*, 53(5-6):423–430, 2010.
- [45] Martin Sterrer, Niklas Nilius, Shamil Shaikhutdinov, Markus Heyde, Thomas Schmidt, and Hans Joachim Freund. Interaction of water with oxide thin film model systems. *Journal of Materials Research*, 34(3):360–378, 2019.
- [46] Kwang Taeg Rim, Daejin Eom, Siu Wai Chan, Maria Flytzani-Stephanopoulos, George W. Flynn, Xiao Dong Wen, and Enrique R. Batista. Scanning tunneling microscopy and theoretical study of water adsorption on Fe₃O₄: Implications for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46):18979–18985, 2012.
- [47] Franziska Ringleb, Yuichi Fujimori, Hui Feng Wang, Hiroko Ariga, Esther Carrasco, Martin Sterrer, Hans Joachim Freund, Livia Giordano, Gianfranco Pacchioni, and Jacek Goniakowski. Interaction of water with FeO(111)/Pt(111): Environmental effects and influence of oxygen. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(39):19328–19335, 2011.
- [48] Eman Zaki, Zdenek Jakub, Francesca Mirabella, Gareth S. Parkinson, Shamil Shaikhutdinov, and Hans Joachim Freund. Water Ordering on the Magnetite Fe₃O₄ Surfaces. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(10):2487–2492, 2019.
- [49] Fan Yang, Jesús Graciani, Jaime Evans, Ping Liu, Jan Hrbek, Javier Fdez Sanz, and José A. Rodriguez. CO oxidation on inverse CeO_x/Cu(111) Catalysts: High catalytic activity and ceria-promoted dissociation of O₂. *Journal of the American Chemical Society*, 133(10):3444–3451, 2011.
- [50] Christoph Johannes Moeller and Niklas Nilius. Water Adsorption on Cu₂O(111) Surfaces – A Scanning Tunneling Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, (111):acs.jpcc.7b06996, 2017.
- [51] C. Möller, J. Barreto, F. Stavale, H. Tissot, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, and N. Nilius. Water Adsorption to Crystalline Cu₂O Thin Films: Structural and Vibrational Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(4):2195–2199, 2018.
- [52] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 1983.
- [53] Rafael Lopes De Souza. Desenvolvimento De Um Microscópio De Varredura Por Tunelamento Operado Em Ultra Alto Vácuo. page 115, 2013.

- [54] Mark T. Greiner, Lily Chai, Michael G. Helander, Wing Man Tang, and Zheng Hong Lu. Transition metal oxide work functions: The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies. *Advanced Functional Materials*, 22(21):4557–4568, 2012.
- [55] Hanna Fedderwitz. Preparation and characterization of cuprous oxide thin films using low-temperature scanning tunneling microscopy. 2016.
- [56] Jan Jerratsch. Investigation and Manipulation of Thin Oxide Films Supported on Metal Single Crystals. 2011.
- [57] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2):805–813, jan 1985.
- [58] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 50(25):1998–2001, 1983.
- [59] Ebbe Kruse Vestergaard. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Model Systems Relevant to Catalysis. *Astronomy*, (February), 2004.
- [60] SPECS. STM150_Aarhus 150.
- [61] *Surface Science An Introduction*. 2003, New York, springer-v edition.
- [62] Hairong Wu, Kai Soththewes, Peter M. Schön, G. Julius Vancso, and Harold J.W. Zandvliet. Ordering and dynamics of oligo(phenylene ethynylene) self-assembled monolayers on Au(111). *RSC Advances*, 5(52):42069–42074, 2015.
- [63] Felix Hanke and Jonas Björk. Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87(23):1–6, 2013.
- [64] D. Chauraud, J. Durinck, L. Vernisse, S. Smalley, M. Drouet, and C. Coupeau. External stress as a way to control Au(111) reconstruction. *Surface Science*, 714(May):121908, 2021.
- [65] Alexander Groot. Calibration of the LT-STM with stepped gold surfaces. *MSc Thesis*, 2007.
- [66] Micol Alemani. *Low Temperature STM Investigation of Molecular Manipulation, Decoupling and Switching*. PhD thesis, 2007.
- [67] Filipe André Peixoto Oliveira. Raman Spectroscopy Studies of $\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}$ and ZnO: Mn Semiconductor Solid Solutions. (November):300, 2017.

- [68] Jade Barreto, Rubem Caetano, Maria I Ramos, Astrid Alí, F Guilherme, Emilia Annese, Niklas Nilius, Hans-joachim Freund, Braulio S Archanjo, Carlos A Achete, Paul S Bagus, and Fernando Stavale. Core-level binding energy shifts between interior , terrace and edge atoms in MnO (001) thin films. *Surface Science*, 725(July):8–13, 2022.
- [69] Rubem Caetano, Astrid Alí, Jade Barreto, Guilherme Félix, Maria I. Ramos, Braulio S. Archanjo, Carlos A. Achete, Emilia Annese, and Fernando Stavale. The structure of Mn₃O₄ (110) thin films. *Surface Science*, 720(February), 2022.
- [70] J. Schoiswohl, S. Agnoli, B. Xu, S. Surnev, M. Sambi, M. G. Ramsey, G. Granozzi, and F. P. Netzer. Growth and thermal behaviour of NiO nanolayers on Pd(1 0 0). *Surface Science*, 599(1-3):1–13, 2005.
- [71] K. Heinz and L. Hammer. Epitaxial cobalt oxide films on Ir(100) - The importance of crystallographic analyses. *Journal of Physics Condensed Matter*, 25(17), 2013.
- [72] Dahlang Tahir and Sven Tougaard. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(17), 2012.
- [73] T Worren, F Besenbacher, and I Stensgaard. Copper clusters on Al₂O₃/NiAl(110) studied with STM. *Surface Science*, 477:8–16, 2001.
- [74] Thomas Risse, Shamil Shaikhutdinov, Niklas Nilius, Martin Sterrer, and Hans Joachim Freund. Gold supported on thin oxide films: From single atoms to nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 41(8):949–956, 2008.
- [75] E. Annese, A. Alí, J. Barreto, G. Felix, and F. Stavale. Unraveling hausmannite (Mn₃O₄) thin films surface structure by X ray linear dichroism. *Applied Surface Science*, 578(June 2021):151944, 2022.
- [76] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [77] Szymon Godlewski, Antoni Tekiel, Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Janusz Budzioch, Andre Gourdon, and Marek Szymonski. Adsorption of organic molecules on the TiO₂(011) surface: STM study. *Journal of Chemical Physics*, 134(22), 2011.
- [78] Gareth S. Parkinson, Zbyněk Novotný, Peter Jacobson, Michael Schmid, and Ulrike Diebold. Room temperature water splitting at the surface of magnetite. *Journal of the American Chemical Society*, 133(32):12650–12655, 2011.

- [79] Z. Zhang, O. Bondarchuk, Bruce D. Kay, J. M. White, and Z. Dohnálek. Imaging water dissociation on $\text{TiO}_2(110)$: Evidence for inequivalent geminate OH groups. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(43):21840–21845, 2006.
- [80] Wei Fang, Ji Chen, Philipp Pedevilla, Xin Zheng Li, Jeremy O. Richardson, and Angelos Michaelides. Origins of fast diffusion of water dimers on surfaces. *Nature Communications*, 11(1):1–9, 2020.
- [81] Rentao Mu, David C. Cantu, Vasiliki Alexandra Glezakou, Igor Lyubinetsky, Roger Rousseau, and Zdenek Dohnálek. Deprotonated Water Dimers: The Building Blocks of Segmented Water Chains on Rutile $\text{RuO}_2(110)$. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(41):23552–23558, 2015.