



Caio César Silva

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE GRAFENO SOBRE IRÍDIO (111) POR DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS

Campinas
2014



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Caio César Silva

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DE GRAFENO SOBRE IRÍDIO (111) POR DIFRAÇÃO DE
FOTOELÉTRONS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto
de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Abner de Siervo

Este exemplar corresponde à versão final
da dissertação defendida pelo aluno, e
orientada pelo Prof. Dr. Abner de Siervo

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

Si38d Silva, Caio César, 1988-
Determinação estrutural de grafeno sobre Iridio (111) por difração de fotoelétrons / Caio César Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Abner de Siervo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Grafeno. 2. Iridio. 3. Fotoelétrons - Difração. I. Siervo, Abner de, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Structural determination of graphene on iridium (111) by photoelectron diffraction

Palavras-chave em inglês:

Graphene

Iridium

Photoelectrons - Diffraction

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Abner de Siervo [Orientador]

Edmar Avellar Soares

Arnaldo Naves de Brito

Data de defesa: 11-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CAIO CÉSAR SILVA - RA 80870 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM
11 / 08 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Edmar Avellar Soares – ICEX/UFMG

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito – DFA/IFGW/UNICAMP

Resumo

O material bidimensional grafeno possui um conjunto fascinante de propriedades que não são vistas juntas em qualquer outro material. Grafeno pode substituir outros materiais em diversas aplicações existentes, além de abrir uma janela para uma série de novas aplicações. As propriedades do grafeno foram mostradas em amostras sintetizadas através do método de esfoliação, no entanto, este método requer vários passos de litografia durante a preparação da amostra. Por outro lado, grafeno tem sido sintetizado pelo método de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) por grandes áreas e com grande qualidade.

O processo de CVD envolve um substrato metálico que interage com o grafeno, assim, um sistema alternativo que permite o estudo das propriedades do grafeno é o chamado grafeno *quasi-free-standing*, ou seja, grafeno que preserva suas propriedades mesmo quando é suportado por um substrato. Estudos recentes demonstram que Ir(111) permite a preparação de grafeno com alta qualidade estrutural e com estrutura de banda praticamente idêntica à do grafeno puro.

Determinar a topografia da superfície em nível atômico é fundamental para compreender a relação entre a estrutura eletrônica e a estrutura geométrica. O objetivo deste trabalho é determinar a estrutura do grafeno sobre Ir(111) através da técnica experimental de difração de fotoelétrons (XPD). A determinação da estrutura da superfície, com base em uma abordagem de cálculos de espalhamentos múltiplos, será apresentada e os resultados serão comparados às previsões teóricas e a outros resultados experimentais.

Palavras-chave: Grafeno, Ir(111), Difração de fotoelétrons

Abstract

The two-dimensional material graphene has a whole set of fascinating properties which are not seen together anywhere else. Graphene can replace many materials in a great number of existing applications and opens a window to several new applications. The properties of graphene were shown in samples synthesized through exfoliation method, however, this method requires several lithography steps during the graphene production. On the other hand, graphene has been synthesized by chemical vapor deposition method (CVD) through large areas with high quality.

The CVD process involves a metallic substrate which interacts with graphene, thus, an alternative system that allows the study of the properties of graphene is quasi-free-standing graphene, i.e. graphene that preserves its properties even when it is supported by a substrate. Recent studies could demonstrate that Ir(111) does indeed allow for the preparation of extended graphene with high structural quality, and the band structure of graphene on Ir(111) is almost identical to the one of pristine graphene.

Determination of the surface topography down to the atomic level is crucial in understanding the correlation between the electronic and geometric structure. The aim of this work is determine the structure of graphene on Ir(111) using the experimental technique of X-ray photoelectron diffraction (XPD). The surface structure determination based in a comprehensive multiple scattering calculation approach will be presented and the results will be compared with theoretical previsions and other experimental results.

Key-words: Graphene, Ir(111), X-ray photoelectron diffraction

Sumário

1	Introdução	1
2	Grafeno	3
2.1	Propriedades	3
2.1.1	Aspectos Fundamentais	3
2.1.2	Rede <i>Honeycomb</i>	4
2.1.3	Estrutura Eletrônica	6
2.1.4	Efeito Hall Quântico	8
2.2	Preparação de Grafeno	9
2.3	Grafeno em Metais	12
2.3.1	Interação Entre Grafeno e Substrato	13
2.3.2	Sítios de Adsorção e Compatibilidade de Rede	14
2.4	Grafeno sobre Ir(111)	16
2.4.1	Síntese	16
2.4.2	Estrutura	17
2.4.3	Estrutura Eletrônica	19
2.5	Intercalação	20
3	Métodos Experimentais	23
3.1	Espectroscopia de Fotoelétrons	23
3.1.1	Fundamentos físicos do XPS	23
3.1.2	Instrumentação	25
3.2	Difração de Fotoelétrons	29
3.2.1	Fundamentos físicos do XPD	29
3.2.2	Padrão de Difração	31
3.2.3	Simulação	32
3.3	Técnicas Complementares	33
4	Experimentos e Resultados	35
4.1	G/Ir(111)	35
5	Conclusões e Perspectivas	51

Agradecimentos

O trabalho apresentado nesta dissertação não teria acontecido sem o apoio e a ajuda de muitas pessoas. Gostaria de deixar registrado nesta seção minha gratidão a todos aqueles que ajudaram de forma direta, ou indireta, na realização deste trabalho. Listarei os nomes daqueles que foram importantes para a conclusão do trabalho, mesmo sabendo que posso cometer uma injustiça ao esquecer algum nome.

Primeiramente agradeço a minha família, sem a qual nenhuma realização seria possível. Faço um agradecimento especial a minha esposa Priscila, pelo apoio, paciência e dedicação.

Agradeço ao Prof. Abner de Siervo pela orientação. Os conselhos dados pelo professor Abner, desde os tempos da graduação, são parte importante da minha formação profissional e pessoal. Muito obrigado.

Agradeço a todos os integrantes do GFS: Professor Richard Landers, Professor George Kleynman, Rita de Cássia, Terezinha Fazan, Idalício Barrozo, Edson Junior, Guilherme Abreu (atualmente professor na UFPR), Shadi Fatayer, Lucas Barreto e Luís Henrique de Lima. Agradeço pelo carinho e respeito durante todos esses anos. Gostaria de destacar meu agradecimento ao Luís, por toda ajuda durante o trabalho, pelas discussões sobre física e pelas demais discussões também.

Agradeço ao Gustavo Lorencini e a toda a equipe da linha PGM pelo apoio durante os experimentos.

Agradeço ao CNPq pelo auxílio na conclusão deste trabalho.

Por assumir uma cosmovisão teísta, encerro esta seção agradecendo a Deus. Inspiração para minha constante busca por conhecimento.

Lista de Acrônimos e Notação

CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GFS	Grupo de Física de Superfícies
h-BN	<i>hexagonal Boron Nitride</i>
LEED	<i>Low-energy Electron Diffraction</i>
LEEM	<i>Low-energy Electron Microscopy</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
PGM	<i>Planar Grating Monochromator</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
XPD	<i>X-ray Photoelectron Diffraction</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XSW	<i>X-ray Standing Wave</i>

Introdução

Durante muitos anos a comunidade científica tem lidado, de inúmeras formas, com o material bidimensional baseado em átomos de carbono conhecido, atualmente, como grafeno. Quer seja como contaminação da amostra durante ciclos de *annealing* ou como artifício teórico para compreender a estrutura eletrônica do grafite. Nas palavras do próprio A. K. Geim: “*Grafeno tem estado, literalmente, diante de nossos olhos e embaixo de nossos narizes por muitos séculos, mas nunca foi reconhecido por aquilo que ele realmente é.*” [1] (tradução livre). Assim, o trabalho de A. K. Geim e K. S. Novoselov publicado em 2004 [2] se destaca não somente pela observação e isolamento do grafeno, mas por tornar possível a verificação das surpreendentes propriedades eletrônicas deste material. A incrível qualidade eletrônica apresentada pelo grafeno, refletida na mobilidade dos portadores de carga $\mu = 10000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, chamou a atenção de muitos e, assim, houve um crescente interesse neste material. Em seu *Nobel Lecture* [3], K. S. Novoselov ressalta que o grafeno possui um incrível conjunto de propriedades eletrônicas, químicas, mecânicas e ópticas. Portanto, grafeno pode ser usado para substituir outros materiais em aplicações já conhecidas, além de poder ser usado em aplicações completamente novas. O capítulo 2 apresenta uma breve discussão sobre grafeno, evidenciando as principais características deste material.

Através do processo de CVD (*Chemical Vapor Deposition*), grafeno de alta qualidade é produzido por grandes áreas [4]. Este tipo de síntese de grafeno envolve o crescimento epitaxial sobre um substrato metálico, portanto, o grande desafio é encontrar um substrato que não altere as propriedades do grafeno. Este tipo de sistema é conhecido como grafeno *quasi-free-standing*. Por motivos que serão explorados na seção 2.4, grafeno sobre Ir(111) é um forte candidato a ser um sistema de grafeno *quasi-free-standing*. Dessa forma, compreender a estrutura atômica do grafeno crescido sobre Ir(111) é fundamental para determinar as possíveis aplicações deste sistema.

A diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e do Ir(111) ($\sim 9\%$) faz com que o sistema G/Ir(111) seja incommensurável e, conseqüentemente, existam diferentes sítios de adsorção do grafeno em relação a superfície do Ir(111). Assim, a interação com o substrato será diferente

para cada região, resultando em variações da estrutura topográfica do grafeno. Determinar essas variações topográficas da folha de grafeno sobre Ir(111), no nível atômico, é fundamental para compreender a relação entre a estrutura eletrônica e a estrutura geométrica. O objetivo deste trabalho é determinar a estrutura do grafeno crescido por CVD sobre Ir(111), levando em consideração as variações estruturais de cada região do grafeno. Para isto, a técnica de difração de fotoelétrons (XPD) foi utilizada.

A técnica experimental de XPD tem sido utilizada com sucesso para obter informação estrutural de superfícies de sólidos, filmes crescidos epitaxialmente e moléculas adsorvidas. As informações estruturais obtidas por difração de fotoelétrons é comparável aos resultados estruturais obtidos por difração de raios-X ou elétrons, com a vantagem de ser uma técnica elemento-específica e de curto alcance. Recentemente, a técnica de XPD foi utilizada para investigar a estrutura de grafeno crescido epitaxialmente sobre SiC(0001) [5]. A vantagem de ser uma técnica elemento-específica foi fundamental para a determinação estrutural do grafeno e sua *buffer layer*, evidenciando as diferenças estruturais entre as duas camadas. Para o sistema G/Ir(111), os resultados obtidos mostram que a técnica de XPD é eficiente, dentro de suas limitações, para determinar a estrutura do grafeno e suas variações locais. Os detalhes sobre esta técnica experimental serão discutidos no capítulo 3.

O experimento e a discussão dos resultados são apresentados no capítulo 4. Esta discussão dialoga, principalmente, com as previsões teóricas de DFT (*Density Functional Theory*), apresentadas por Busse *et al* [6], e com os resultados experimentais obtidos pela análise do padrão de difração LEED (*Low-energy Electron Diffraction*), apresentados por Hämäläinen *et al* [7]. É importante notar que este trabalho experimental foi publicado durante a conclusão desta dissertação de mestrado e, portanto, não existia comprovação experimental das previsões feitas por DFT no início do nosso trabalho. Apesar disso, os resultados obtidos mostram-se válidos, não somente por confirmar as previsões e resultados anteriores, mas, principalmente, por apresentar uma metodologia de análise estrutural por XPD que será utilizada em trabalhos futuros.

Muito precisa ser feito para que um dia possamos utilizar o grafeno para desempenhar as funções que se esperam deste material, além de utilizá-lo em aplicações que ainda serão pensadas. Desta forma, esperamos que os resultados apresentados nesta dissertação possam contribuir para uma melhor compreensão do sistema G/Ir(111) e, também, para a melhor utilização da técnica experimental de XPD ao responder questões estruturais envolvendo, não somente, grafeno, mas também outros materiais bidimensionais.

Grafeno

2.1 Propriedades

A comunidade científica tem demonstrado na última década um grande interesse no estudo de grafeno. Tal interesse ocorre devido às fascinantes propriedades apresentadas por este material e às possíveis aplicações em diversas áreas, como dispositivos eletrônicos e spintrônicos, membranas para células combustíveis e etc. Apesar dos inúmeros trabalhos existentes relacionados ao grafeno, uma maior compreensão de suas características estruturais e a relação entre a estrutura e suas propriedades trará benefícios, tanto do ponto de vista da ciência básica, como das aplicações.

2.1.1 Aspectos Fundamentais

Grafeno é um material composto por átomos de carbono com hibridização sp^2 . Este tipo de hibridização acontece devido à superposição do orbital s com duas componentes do orbital p (p_x e p_y), assim, a representação desta hibridização no espaço de coordenadas mostra uma separação de 120° entre os orbitais. Conhecido desde o século XVI, o grafite (3D) é o mais famoso dos materiais compostos por carbono sp^2 . Com o passar dos anos, o desenvolvimento de novas técnicas de síntese e caracterização possibilitou o conhecimento de novos materiais baseados em carbono com hibridização sp^2 como, por exemplo, o fulereno (0D) e os nanotubos de carbono (1D) [8, 9]. O grafeno é a forma bidimensional (2D) dos átomos de carbono sp^2 arranjados em uma rede *honeycomb* e pode ser imaginado como o material base na construção dos outros materiais tipo-grafite. Assim, pode-se pensar o fulereno como um pedaço da folha de grafeno embrulhado, os nanotubos de carbono como grafeno enrolado e o cristal de grafite como camadas de grafeno empilhadas (Figura 2.1) [10].

De fato, o modelo teórico do grafeno aparece na literatura científica desde o final da década de 40, como, por exemplo, o trabalho realizado por P. R. Wallace, em 1947, que utilizou o

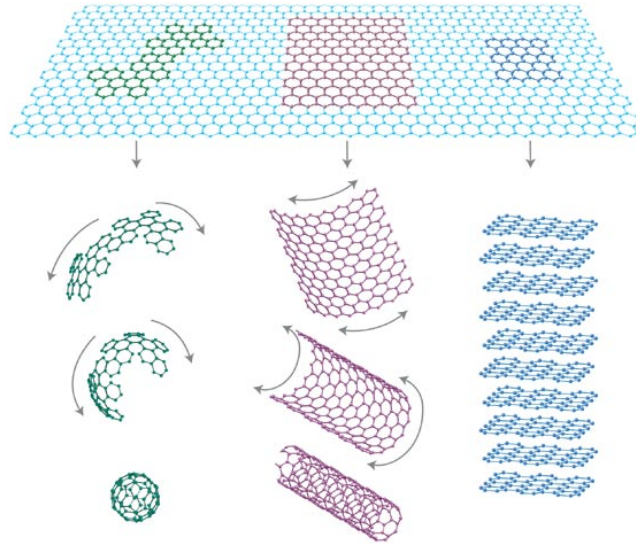


Figura 2.1: Grafeno como base para os materiais com outras dimensionalidades. Retirado da referência [10].

conceito de uma rede bidimensional de carbono sp^2 para calcular a estrutura de banda do grafite através da aproximação *tight binding* [11]. Embora apareça na literatura como um artifício teórico, a síntese de uma estrutura cristalina bidimensional com uma única camada atômica foi considerada impossível devido à grande instabilidade termodinâmica apresentada por este tipo de material. Este conceito foi primeiramente demonstrado por Landau e Peierls (década de 30) e posteriormente foi estendido por Mermin (teorema de Mermin-Wagner)[12], destacando que redes cristalinas com baixa dimensionalidade apresentam flutuações térmicas divergentes para qualquer temperatura finita, provocando deslocamentos nos átomos e tornando a rede instável. Assim, o filme seria decomposto ou segregado em ilhas e, conseqüentemente, seria impossível obter uma rede cristalina bidimensional de longo alcance. Essa previsão durou até 2004 quando foi obtido o grafeno suspenso (*free-standing*) [2] e, posteriormente, outros materiais com uma única camada atômica bidimensional, por exemplo, o h-BN [13].

2.1.2 Rede *Honeycomb*

Grafeno possui a rede cristalina no formato *honeycomb*, isso acontece devido à hibridização sp^2 . Como não há equivalência entre os sítios vizinhos, a rede *honeycomb* não é considerada uma rede de Bravais. Porém, esta rede pode ser imaginada como a sobreposição de duas redes triangulares ou como uma rede triangular com dois átomos na base.

A Figura 2.2 mostra uma rede *honeycomb* representada como a sobreposição de duas redes triangulares (A e B). As redes triangulares são expandidas pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e o módulo destes vetores é dependente da distância entre átomos de carbono vizinhos. Esta distância é de $\sim 1,42$ Å para o caso do grafeno. Assim, os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são dados por

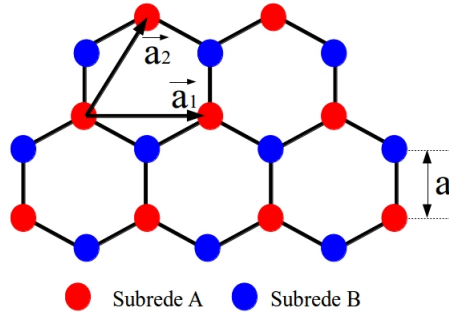


Figura 2.2: Rede *honeycomb* como sobreposição de duas redes triangulares, A e B (Vermelho e Azul). Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores base de expansão da rede triangular A e a representa a distância carbono-carbono.

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3}a\hat{e}_x \quad e \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2} (\hat{e}_x + \sqrt{3}a\hat{e}_y) \quad (2.1)$$

A partir dos vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , pode-se calcular os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 que definem a rede recíproca. Assim, temos

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(\hat{e}_x - \frac{\hat{e}_y}{\sqrt{3}} \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3a} \hat{e}_y \quad (2.2)$$

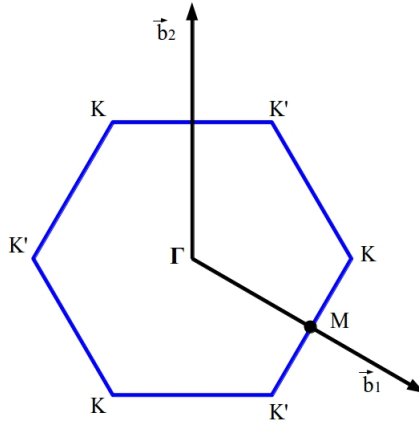


Figura 2.3: Vetores primitivos da rede recíproca e a primeira zona de Brillouin (delimitada em azul).

A Figura 2.3 apresenta os vetores da rede recíproca definida a partir da rede de Bravais triangular (Figura 2.2). A região delimitada em azul é conhecida como primeira zona de Brillouin, com centro no ponto Γ , pontos K e K' nos vértices e o ponto cristalográfico M no centro da borda da zona de Brillouin. Os pontos K e K' também são chamados de Pontos de Dirac e possuem as seguintes posições

$$K = \left(\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad e \quad K' = \left(-\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad (2.3)$$

Os demais vértices podem ser obtidos a partir da translação pelos vetores primitivos da rede recíproca.

2.1.3 Estrutura Eletrônica

As propriedades do grafeno que chamaram a atenção da comunidade científica estão relacionadas com sua estrutura eletrônica. Materiais compostos por carbono com hibridização sp^2 possuem três elétrons por átomo de carbono envolvidos na ligação covalente σ e um elétron envolvido na ligação π . Como os elétrons σ formam bandas de energia longe da energia de Fermi, as propriedades eletrônicas para baixas energias estão relacionadas aos elétrons da banda π . O trabalho de P. R. Wallace, realizado em 1947 [11], mostra que a estrutura da banda π do grafeno pode ser resolvida de forma analítica através da aproximação *tight binding*. Neste tipo de aproximação, as autofunções do Hamiltoniano da rede são escritas como uma combinação linear de funções de onda atômicas. Dessa forma, as autofunções podem ser escritas como

$$\psi^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} [c^A(\vec{k})\phi(\vec{r} - \vec{R}_j^A) + c^B(\vec{k})\phi(\vec{r} - \vec{R}_j^B)] \quad (2.4)$$

onde N é o número de células unitárias e $\phi(\vec{r})$ são as funções de onda do orbital p_z . O vetor \vec{R}_j define a posição da célula unitária, sendo $\vec{R}_j = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores base de expansão da rede triangular e os números n e m são inteiros. Seguindo a definição feita na Figura 2.2, temos

$$\vec{R}_j^A = \vec{R}_j \quad e \quad \vec{R}_j^B = \vec{R}_j + a\hat{y} \quad (2.5)$$

\vec{R}_j^A e \vec{R}_j^B definem a posição dos átomos do tipo A e B, respectivamente, e a é a distância entre carbonos vizinhos. Os coeficientes c^A e c^B são escolhidos de tal forma que $\psi^k(\vec{r})$ seja uma autofunção de \mathcal{H} , hamiltoniano da rede, onde

$$\mathcal{H} = -t \sum_{i,j} |\phi_j^A\rangle \langle \phi_i^B| + |\phi_i^B\rangle \langle \phi_j^A| \quad (2.6)$$

onde t está relacionado com o salto entre sítios vizinhos (diferentes subredes). Assim, através da avaliação dos coeficientes c^A e c^B , é possível determinar os autovalores de energia $\mathcal{E}(\vec{k})$. Para maiores detalhes do cálculo ver a referência [14]. Os autovalores de energia são dados por

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}k_x a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{3k_y a}{2}\right)} \quad (2.7)$$

Os sinais de mais e menos estão relacionados com a banda superior π^* e com a banda inferior π , respectivamente. Cálculos incluindo saltos entre átomos da mesma subrede (*next*

nearest-neighbor) podem ser considerados. No entanto, tal consideração causa uma assimetria entre as bandas π^* e π [15].

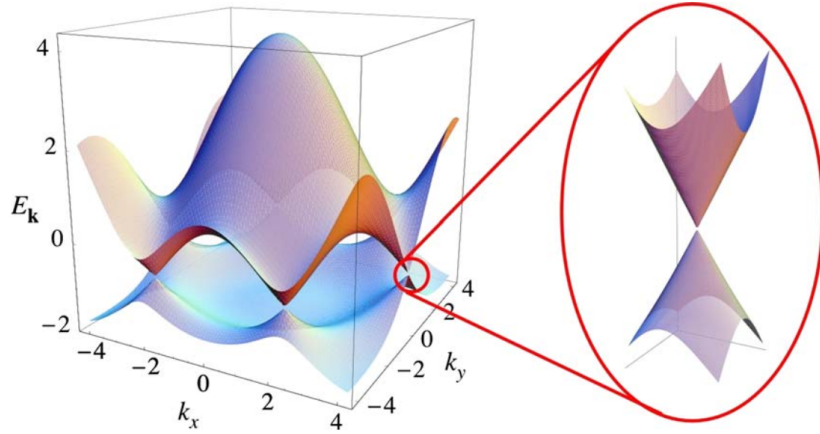


Figura 2.4: Estrutura da banda π do grafeno e Cone de Dirac no ponto K em destaque. Figura retirada da referência [15].

A Figura 2.4 apresenta a estrutura de banda do grafeno, considerando a assimetria entre as bandas. A estrutura de banda próximo ao ponto de Dirac (pontos K e K' na zona de Brillouin) aparece em destaque, mostrando os chamados Cones de Dirac. É possível notar que a densidade de estados é nula na região do nível de Fermi e que não existe um *gap* entre as bandas. A banda inferior (π) é completamente preenchida e a banda superior (π^*) é vazia, portanto, o grafeno é considerado um semicondutor de *gap* zero. A dispersão de energia próximo ao ponto de Dirac é linear e pode ser calculada expandindo (2.7) em torno do ponto K para $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, onde \vec{q} é o momento e \vec{K} é dado por (2.3). Dessa forma, para uma aproximação de primeira ordem, temos

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm v_F |\vec{q}| \quad (2.8)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e é dada por $v_F = 3ta/2$. Elétrons com este tipo de dispersão são chamados de férmions relativísticos de Dirac e são descritos pela equação de Dirac para partículas relativísticas, onde a velocidade de Fermi faz o papel da velocidade da luz c . De fato não existe nada de relativístico nos elétrons, porém, a forma como eles interagem com o potencial da rede *honeycomb* do grafeno faz com que sejam melhores descritos pela equação de Dirac. Como consequência, os portadores de carga apresentam uma alta mobilidade ($\sim 15000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [10].

A estrutura eletrônica do grafeno é alterada quando existe a presença de um potencial externo, como por exemplo um potencial decorrente de uma superestrutura (corrugações presentes em grafeno crescido epitaxialmente sobre substratos com parâmetro de rede incompatível com o do grafeno). Nestes casos, ocorre a formação de réplicas dos cones de Dirac [16].

2.1.4 Efeito Hall Quântico

Uma consequência direta da descrição relativística dos elétrons da banda π do grafeno próximo ao ponto K está relacionada à observação do efeito Hall Quântico (EHQ). Este fenômeno apresenta diferenças significativas para o grafeno em relação a outros materiais. Diferentemente do grafeno, em outros materiais a quantização da resistência Hall possui índices inteiros e a observação do EHQ está restrito à amostras com baixas temperaturas ($\sim 4\text{ K}$). As características únicas do EHQ apresentado pelo grafeno são consequências do caráter relativístico de seus portadores de carga.

O EHQ é caracterizado pela quantização da resistência Hall (R_H) de elétrons (ou buracos) em sistemas bidimensionais em função da variação do campo magnético (B) aplicado perpendicularmente à superfície. Os degraus desta quantização possuem o seguinte valor

$$R_H = \frac{h}{\nu e^2} \quad (2.9)$$

onde h é a constante de Plank, e a carga do elétron e ν é um número inteiro. Além da quantização de R_H , outra característica do EHQ é que o valor da magnetoresistência (R_M) é nulo para os mesmos valores de B em que se encontram os degraus de R_H . Um método alternativo para verificar a quantização de R_H é manter o campo magnético fixo e variar V_g (*gate voltage*). A Figura 2.5 apresenta, do lado esquerdo, os valores de R_H (vermelho) e R_M (azul) em função de B e, do lado direito, a variação de R_H em função de V_g . No gráfico de $R_H(B)$ podemos ver a formação de dois degraus bem definidos com valores de $(2e^2/h)^{-1}$ e $(6e^2/h)^{-1}$, além da formação de um terceiro degrau com valor de $(10e^2/h)^{-1}$ [17].

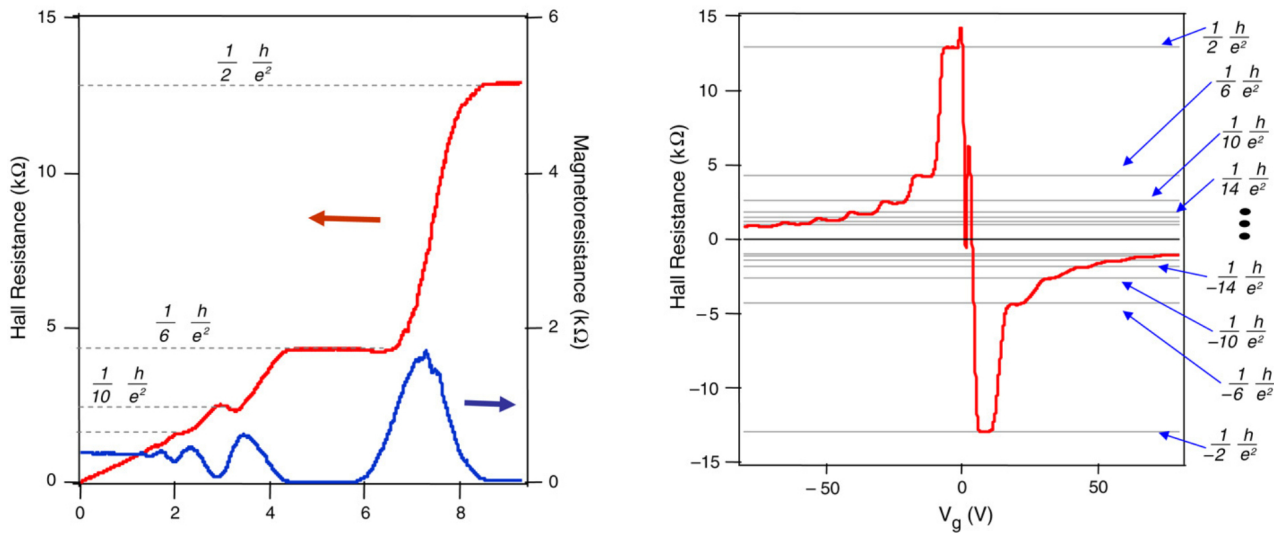


Figura 2.5: Lado esquerdo: Quantização de R_H (vermelho) em função de B . Lado direito: Quantização de R_H mantendo B fixo e variando V_g . Figura retirada da referência [17].

A Figura 2.5, do lado direito, apresenta uma série de estados quantizados de R_H , incluindo

os valores referentes aos buracos (valores negativos). Estes estados obedecem a seguinte relação de quantização

$$(R_H)^{-1} = \pm 4 \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{h} \quad (2.10)$$

onde n é um número inteiro não negativo e \pm indica se o estado quântico pertence ao buraco (+) ou ao elétron (-). Logo, comparando (2.10) e (2.9), temos:

$$\nu = \pm 4 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.11)$$

Assim, diferentemente de outros materiais, o EHQ no grafeno apresenta um deslocamento na condição de quantização por um fator semi-inteiro. Esta característica anômala do EHQ no grafeno está relacionada ao caráter relativístico dos seus portadores de carga. Na presença de um campo magnético normal ao plano do grafeno, os elétrons (ou buracos) apresentam energias quantizadas nos níveis de Landau. Porém, como os elétrons (buracos) são tratados como partículas relativísticas, os níveis de Landau devem ser tratados usando a analogia da eletrodinâmica quântica. Assim, os valores de energia (níveis de Landau) são dados por

$$E_n = \text{sgn}(n) \sqrt{2e\hbar v_F^2 |n| B} \quad (2.12)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ e v_F é a velocidade de Fermi. Portanto, a partir da relação (2.12), vemos que o deslocamento de energia entre dois níveis de Landau pode ser dado por $\Delta E \approx 400 K \sqrt{B}$. Para altos valores de campo magnético (por exemplo 45 T) o *gap* de energia é maior que 2500 K, sendo portanto, maior que a energia térmica ($k_B T$) a temperatura ambiente. Assim, o grafeno apresenta EHQ mesmo em temperatura ambiente, desde que o valor do campo magnético seja suficientemente grande [17]. Por outro lado, experimentos utilizando espectroscopia Terahertz indicam que os índices de Landau permanecem na presença de campos magnéticos baixos ($\sim mT$) a temperatura de 25 K [18].

2.2 Preparação de Grafeno

Como citado na subseção 2.1.1, o artigo publicado em 2004 por A. Geim e K. Novoselov [2] é tido como um marco para a abertura de uma nova área da física da matéria condensada: cristais bidimensionais. Embora seja possível identificar a presença de grafeno em vários trabalhos antes de 2004 [1], o artigo publicado pelo grupo de Manchester se destaca por mostrar uma rota de preparo do grafeno com grande qualidade, onde foi possível realizar as medidas necessárias para observar as surpreendentes propriedades apresentadas por este material. Portanto, preparar a amostra com alta qualidade é tão importante quanto os métodos de caracterização utilizados. Nesta seção serão discutidas os principais métodos utilizados no preparo de grafeno.

O cristal de grafite pode ser visto como folhas de grafeno empilhadas de forma ordenada. Como a ligação entre os átomos de carbono no plano (ligações covalentes) são muito mais fortes que as interações entre camadas (ligações de van der Waals), uma das formas de se obter camadas isoladas de grafeno seria através da esfoliação mecânica do cristal de grafite.

A técnica consiste basicamente em friccionar a superfície de um cristal de HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) contra outra superfície, deixando uma grande quantidade de pedaços (*flakes*) presos à superfície. Entre esses pedaços existem alguns que possuem uma única camada atômica [13]. Apesar de ser um processo bastante simples, a grande dificuldade está na seleção das estruturas bidimensionais entre os distintos *flakes*. Assim, os *flakes* são depositados sobre a superfície de SiO_2 onde podem ser selecionados por microscopia óptica. A visibilidade do grafeno está relacionada à grande modulação na amplitude de reflexão da interface ar-grafeno- SiO_2 [19]. Este método foi utilizado não apenas para preparar amostras de grafeno, mas também outros materiais bidimensionais. A Figura 2.6 mostra imagens de microscopia óptica destes materiais.

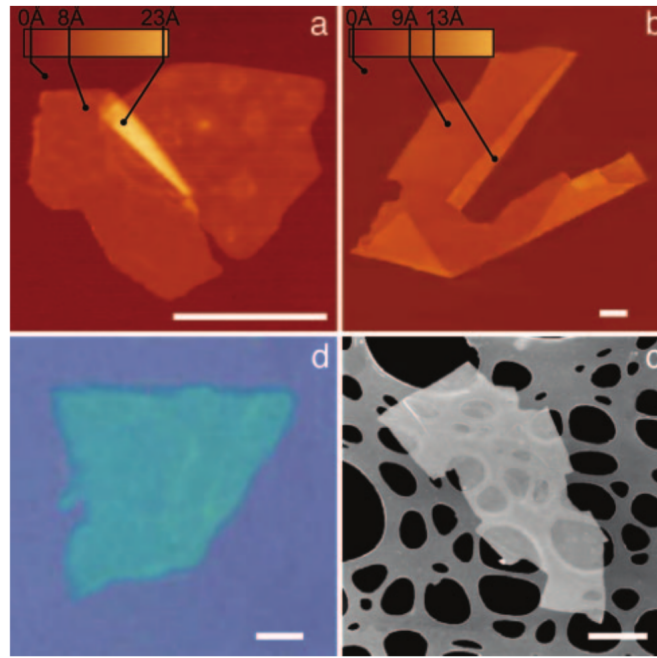


Figura 2.6: Cristais bidimensionais sobre SiO_2 . a) NbSe_2 b) grafeno c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ d) MoS_2 . Figura retirada da referência [13].

Devido as dificuldades encontradas na produção e seleção de boas amostras de grafeno através da esfoliação, percebeu-se a necessidade de encontrar um método alternativo de preparo de grafeno. A grafitização da superfície do cristal de SiC é conhecida desde a década de 60 [20] e em 2006, após o renascimento do grafeno, C. Berger *et al* demonstraram que a camada ultrafina de grafite, resultante da grafitização do SiC, possui as mesmas propriedades eletrônicas do grafeno suspenso [21].

O procedimento para crescer grafeno epitaxialmente em SiC começa pelo tratamento do cristal. Existem diferentes tipos de empacotamento para o cristal, sendo o 4H-SiC e o 6H-SiC, onde a letra H denota um empacotamento hexagonal e o número está relacionado com o empilhamento das camadas (ABCB e ABCACB, respectivamente), os mais utilizados. Inicialmente o cristal é limpo, em seguida é feito um tratamento térmico na presença de hidrogênio e, posteriormente, o cristal é aquecido (*annealing*) em ultra-alto vácuo (UHV) ou em uma atmosfera inerte. A grafitização da superfície acontece em aproximadamente 1100 °C, quando ocorre a sublimação do Si. Nestas condições o grafeno cresce sobre uma camada de interface chamada *buffer layer*. Esta camada é o estágio inicial da grafitização da superfície do SiC e possui estrutura similar à do grafeno, porém, com propriedades eletrônicas diferentes [5].

O sistema grafeno sobre SiC possui a vantagem de ter o grafeno sobre um substrato não metálico e, portanto, não existe grandes alterações nas propriedades eletrônicas do grafeno. Porém, do ponto de vista da qualidade da amostra, o método de crescimento epitaxial sobre SiC apresenta limitações no que diz respeito ao controle do número de camadas de grafeno produzido e da homogeneidade da amostra. A técnica experimental LEED tem sido empregada no controle do crescimento de grafeno sobre SiC *in situ*, mas estudos adicionais serão necessários para se obter amostras de melhor qualidade [22].

Outra técnica de preparação de grafeno é o CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Dentre as técnicas de síntese, esta pode ser considerado aquela que produz amostras com maior qualidade e grandes áreas de grafeno. Cientistas de superfície conhecem esse fenômeno desde o final da década de 60 [23, 24], porém, tal fenômeno era visto como contaminação da amostra durante o aquecimento. Recentemente, este método foi aplicado ao crescimento de grafeno sobre metais de transição em grandes áreas [4, 25].

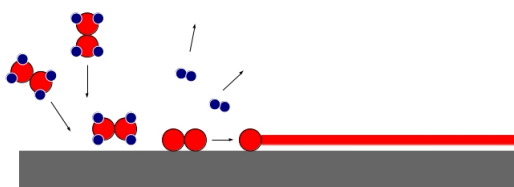


Figura 2.7: Representação do processo de CVD. Átomos de carbono representados pela cor vermelho e átomos hidrogênio representados pela cor azul.

No processo de CVD, um gás precursor, geralmente um hidrocarboneto, é utilizado como fonte de carbono e o substrato metálico aquecido age como um catalisador na dissociação do gás. A temperatura do substrato durante o processo é definida pelo metal utilizado, podendo variar de 720 K, para o Co(0001), até 1500 K, para o Ir(111) [26]. O metal aquecido é exposto a uma atmosfera de hidrocarboneto que pode variar de 10^{-8} a 10^{-5} , permitindo, assim, a formação de uma única camada de grafeno com alta qualidade. Por ser um processo catalítico, o crescimento é auto-limitado até a cobertura completa da superfície e para coberturas inferiores a 1 ML

(*Monolayer*) o crescimento pode ser controlado pela pressão do gás precursor e pelo tempo de exposição do substrato à atmosfera de gás. A Figura 2.7 mostra uma representação do processo de CVD.

2.3 Grafeno em Metais

Nesta seção será abordado o sistema de grafeno crescido sobre um substrato metálico. As principais características desta interação serão discutidas, assim como as diferentes classificações. As alterações ocorridas nas propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno, devido a presença do substrato metálico, serão enfatizadas.

Ti carbide	V	Cr	Mn	Fe	Co ^s d=2.1 ^e c=0 π =?	Ni ^s d=2.1 ⁿ c=0 π = 2 eV ^o	Cu ^M d=3 (3.3) ⁱ c=? π = intact ^u
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru ^s d=2.1-3.6 ^{b,c} c=1.5 ^b (0.82) ^c π = 2.6 eV ^d	Rh ^s d=2.2-3.8 ^f c=1.6 ^g π =?	Pd ^M d=2.5 ^p c=? π =?	Ag d=3.3 ^v c=? π = intact ^w
Hf carbide	Ta carbide	W carbide	Re ^s d=2.1-3.8 ^a c=1.6 ^a π =?	Os	Ir ^{S/M} d=3.4-4 ^{n,k} c=0.3 ^l π =intact ^m	Pt ^M d=3.3 ^{q,r} c=? π = intact ^s	Au ^M d=3.3 ^x c=? π = intact ^y

Figura 2.8: Metais utilizados como substrato para o crescimento epitaxial de grafeno. Os detalhes da tabela estão no texto. Figura retirada da referência [27].

Grafeno pode ser crescido sobre metais de transição através do processo de CVD. Os metais utilizados como substrato possuem empacotamento hcp (*hexagonal close-packed*) ou fcc (*face-centered cubic*) no plano (111), pois cristais com empacotamento fcc na direção cristalográfica [111] possuem simetria hexagonal na última camada atômica. A Figura 2.8 apresenta um resumo dos metais utilizados como substrato. Os metais apresentados em azul interagem com os átomos de carbono formando carbetos. Isso impede a formação de grafeno diretamente no metal, entretanto, grafeno pode ser crescido sobre o carbetto. Um exemplo disso é o crescimento de grafeno sobre WC(0001) [28]. Os metais apresentados em vermelho possuem interação “forte” com o grafeno e os metais apresentados em amarelo possuem interação “fraca”. Os detalhes deste tipo de classificação serão discutidos a seguir. A tabela apresentada na Figura 2.8 também mostra resultados experimentais, obtidos através de diferentes técnicas, para valores da distância entre grafeno e substrato (d), corrugação (c), situação da banda π do grafeno após a interação com o substrato (π) e formação de grafeno com uma única orientação em relação ao substrato, ou

múltiplas orientações (S ou M no canto superior direito de cada elemento da tabela, respectivamente). Maiores informações a respeito de grafeno crescido sobre metais podem ser encontradas nas referências [26, 27, 29].

2.3.1 Interação Entre Grafeno e Substrato

Os metais apresentados em vermelho na tabela da Figura 2.8 são classificados como substratos de interação forte com o grafeno. Este tipo de classificação (também chamada de quimissorção) é definida pela alteração da estrutura de banda do grafeno, especialmente no que diz respeito à banda π , nas proximidades do ponto de Dirac. Assim, devido à forte hibridização entre os estados da banda π do grafeno e os estados da banda de valência do metal, o formato típico da banda π em torno do ponto K para o grafeno *free-standing* (Cone de Dirac) é completamente alterado. Um exemplo amplamente estudado na literatura é o G/Ni(111) (grafeno crescido sobre Ni(111)). Neste sistema, a hibridização dos orbitais C $2p_z$ e Ni $3d_{3z^2-r^2}$ resulta em uma forte ligação covalente entre a camada de grafeno e a superfície do Ni, causando um deslocamento de $\sim 2,5$ eV da banda π para valores mais altos de energia de ligação, além da completa destruição do formato cônico da banda π^* [30].

Os aspectos estruturais dos sistemas onde o grafeno é crescido sobre um substrato metálico influenciam na variação da estrutura eletrônica. A proximidade entre a camada de grafeno e a superfície do metal é um parâmetro importante na definição da interação existente. No caso do G/Ni(111), a distância entre o grafeno e a superfície do Ni(111) é de $\sim 2,1$ Å [31]. Esta distância é menor que a distância entre as camadas de grafeno no cristal de grafite ($\sim 3,4$ Å) e, portanto, provoca a hibridização entre as bandas de valência do grafeno e do Ni. Outra característica da estrutura eletrônica do grafeno no G/Ni(111) é a abertura de um *gap* entre as bandas π^* e π . Este *gap* é resultado da assimetria que ocorre entre os átomos de carbono em cada subrede do grafeno. No caso do G/Ni(111) um átomo de carbono pertencente a uma subrede está localizado sobre um átomo da primeira camada de Ni e o átomo de carbono pertencente a outra subrede está localizado sobre um átomo da segunda camada de Ni (sítio fcc, ver Figura 2.9). Esta quebra de simetria resulta na abertura do *gap* entre as bandas π^* e π , assim como acontece no grafeno sobre SiC [32]. Por ser fortemente ligado ao substrato, a folha de grafeno apresenta uma única orientação com relação a rede do metal.

Os metais apresentados em amarelo na tabela da Figura 2.8 são classificados como substratos de interação fraca com o grafeno (ou fisissorção). Em oposição aos metais de forte interação, neste caso, a estrutura eletrônica é pouco alterada em relação ao grafeno *free-standing* e possui, como principal característica, a forma linear da dispersão de energia nas proximidades do ponto de Dirac. A distância entre o grafeno e o substrato é maior que a distância interplanar do cristal de grafite e a camada de grafeno costuma exibir regiões com diferentes orientações com relação ao substrato. Um exemplo de sistema de fraca interação é o G/Ir(111). Este sistema

será descrito detalhadamente na seção 2.4.

2.3.2 Sítios de Adsorção e Compatibilidade de Rede

Ao ser adsorvido pela superfície do substrato, os átomos de carbono presentes na rede *honeycomb* do grafeno podem assumir diferentes posições com relação aos átomos do metal. Cada região dessas é chamada de sítio de adsorção. Estes sítios de adsorção são classificados, levando em consideração a posição dos átomos do substrato em relação ao centro do anel do grafeno, da seguinte forma:

- **Região top:** Nesta região um átomo da primeira camada do metal está posicionado no centro do anel de grafeno.
- **Região hcp:** Nesta região um átomo da segunda camada do metal está posicionado no centro do anel de grafeno.
- **Região fcc:** Nesta região um átomo da terceira camada do metal está posicionado no centro do anel de grafeno.
- **Região bridge:** Nesta região as ligações entre carbonos estão sobre os átomos da primeira camada do metal.

A Figura 2.9 mostra os diferentes sítios de adsorção. Alguns trabalhos existentes na literatura adotam outra classificação para as diferentes regiões de adsorção, porém nesta dissertação será adotado a classificação descrita nesta seção e apresentada na Figura 2.9.

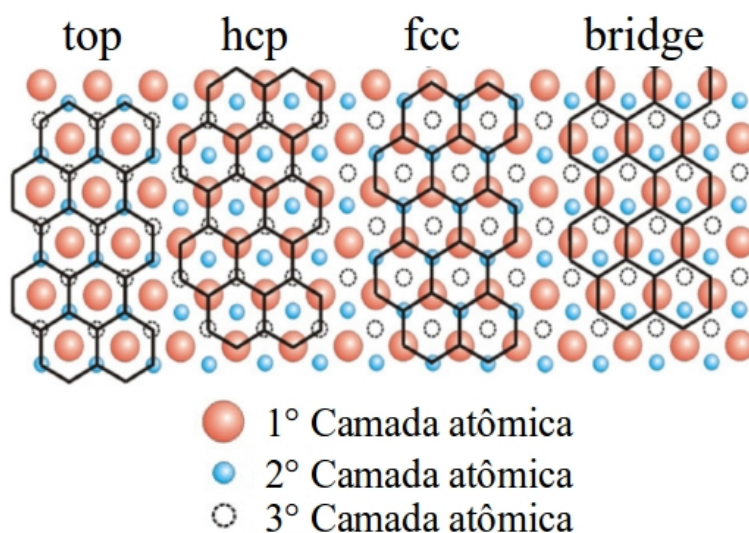


Figura 2.9: Sítios de adsorção de grafeno crescido sobre metais, levando em consideração a posição dos átomos do substrato em relação ao centro do anel do grafeno. Figura adaptada da referência [27].

Um fator importante decorrente da interação entre grafeno e substrato é a compatibilidade entre o parâmetro de rede do grafeno ($\sim 2,4 \text{ \AA}$) e o parâmetro de rede do metal. Quando existe essa compatibilidade, o sistema, é chamado de comensurável. Um exemplo de sistema comensurável é o G/Ni(111), pois o parâmetro de rede do Ni(111) é de $\sim 2,49 \text{ \AA}$. Assim, os resultados de LEED e STM (*scanning tunneling microscope*) mostram que os átomos de carbono apresentam uma estrutura comensurável (1x1) sobre o Ni(111) [33]. Por outro lado, quando não existe compatibilidade entre os parâmetros de rede, o sistema é chamado de incomensurável. Este tipo de sistema apresenta uma superestrutura causada exatamente pela diferença entre os parâmetros de rede, chamada superestrutura Moiré.

A superestrutura Moiré é amplamente conhecida para outros sistemas de crescimento epitaxial [34, 35]. A Figura 2.10 apresenta o exemplo de duas redes unidimensionais e seus respectivos vetores no espaço recíproco, \vec{K}_1 e \vec{K}_2 . Neste exemplo, a rede 2 possui o vetor no espaço recíproco maior que a rede 1 (portanto o parâmetro de rede no espaço real é menor) e, também, possui uma rotação em relação a rede 1. Assim, o vetor referente à superestrutura Moiré é a diferença entre os vetores das redes, $\vec{K}_{moiré} = \vec{K}_2 - \vec{K}_1$ [36].

Portanto, a periodicidade da superestrutura Moiré é maior que as redes do grafeno e do metal. A compatibilidade entre as redes não está relacionada com a força da interação entre grafeno e substrato. Por exemplo, G/Ir(111) e G/Ru(0001) são sistemas incomensuráveis, porém, a interação entre grafeno e Ir(111) é fraca e a interação entre grafeno e Ru(111) é forte. As consequências do potencial relativo a superperiodicidade do padrão Moiré será discutido na seção 2.4 para o G/Ir(111).

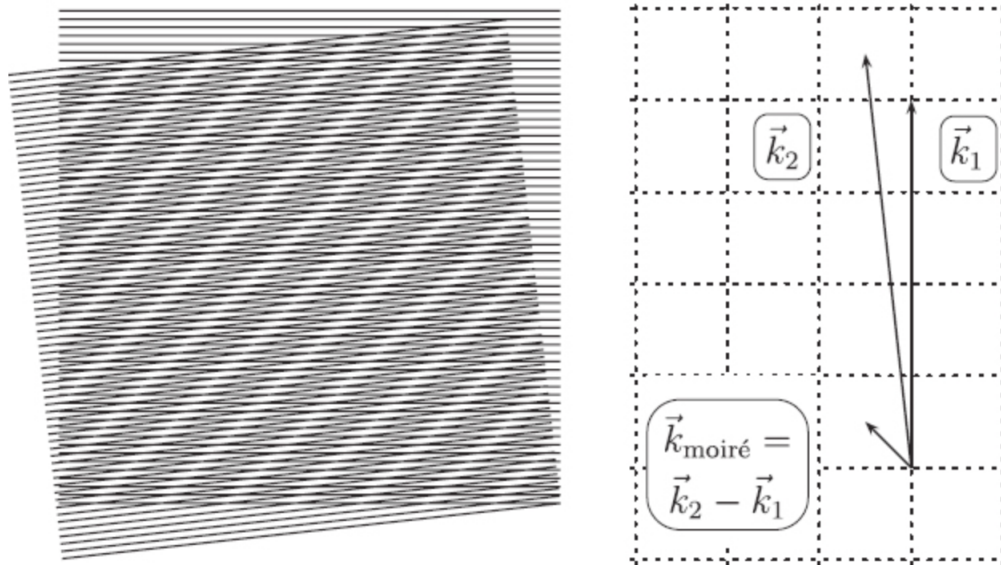


Figura 2.10: Formação da superestrutura Moiré. Figura retirada da referência [36].

2.4 Grafeno sobre Ir(111)

Entre os sistemas de grafeno crescido sobre metais, G/Ir(111) aparece como um dos mais explorados. Um dos motivos pode ser encontrado na análise da tabela apresentada na Figura 2.8. O Ir(111) é apresentado com um substrato de fraca interação com o grafeno, entretanto, este é o único substrato deste tipo onde é possível crescer grafeno com uma única orientação com relação a rede do substrato metálico. Assim, G/Ir(111) pode ser obtido com grande qualidade estrutural, por grandes áreas e com estrutura eletrônica similar à do grafeno *free standing*.

2.4.1 Síntese

Grafeno pode ser crescido sobre Ir(111) por CVD. Dessa forma, um parâmetro que merece especial atenção durante o processo de crescimento é a temperatura do substrato. Hattab *et al* [37] mostraram que para se obter grafeno cujo os vetores da rede estão alinhados com os vetores do substrato no plano em um único domínio é necessário manter a temperatura do substrato em aproximadamente 1500 K. Este domínio é chamado de R0. Em temperaturas inferiores à 1500 K, a camada de grafeno apresenta múltiplos domínios e isso pode ser constatado pela presença de arcos no padrão de difração LEED, semelhante ao padrão de difração para policristais (ver Figura 2.11), ou por regiões com diferentes contrastes nas imagens de LEEM (*Low-energy Electron Microscopy*). Nestes casos, a orientação azimutal da folha de grafeno em relação a superfície do Ir(111) é rodada em diferentes ângulos. [37, 38]. Outros métodos foram aplicados para se obter grafeno em uma única orientação em temperaturas inferiores a 1500 K, como por exemplo ciclos alternados de CVD e exposição do substrato à uma atmosfera de O_2 e preadsorção do gás precursor a temperatura ambiente [39]. Porém estes métodos demandam muito tempo. O uso de temperaturas elevadas para crescer grafeno em uma única orientação contribui para a formação de defeitos unidimensionais na folha de grafeno (“dobras”, *wrinkles*). Tal defeito está associado com a tensão de compressão que ocorre na rede do grafeno durante o resfriamento da amostra devido a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do grafeno e do substrato. Assim, as dobras existentes na folha de grafeno sobre Ir(111) são inevitáveis e independentes dos parâmetros utilizados no processo de CVD em altas temperaturas [40, 41].

Além da formação do grafeno em múltiplos domínios e das dobras na folha de grafeno, outro problema relacionado à temperatura é a contaminação da amostra. Existe uma dificuldade experimental em manter a temperatura da amostra elevada sem aumentar demasiadamente a pressão na câmara de UHV. Os gases adsorvidos no porta amostra podem, em altas temperaturas, se desprender da superfície e, eventualmente, contaminar o substrato metálico. Outra possível fonte de contaminação é a impureza encontrada no gás precursor utilizado no processo de CVD. Assim, métodos experimentais que diminuam os defeitos estruturais e eventuais contaminações devem ser levados em consideração para se obter uma amostra de alta qualidade.

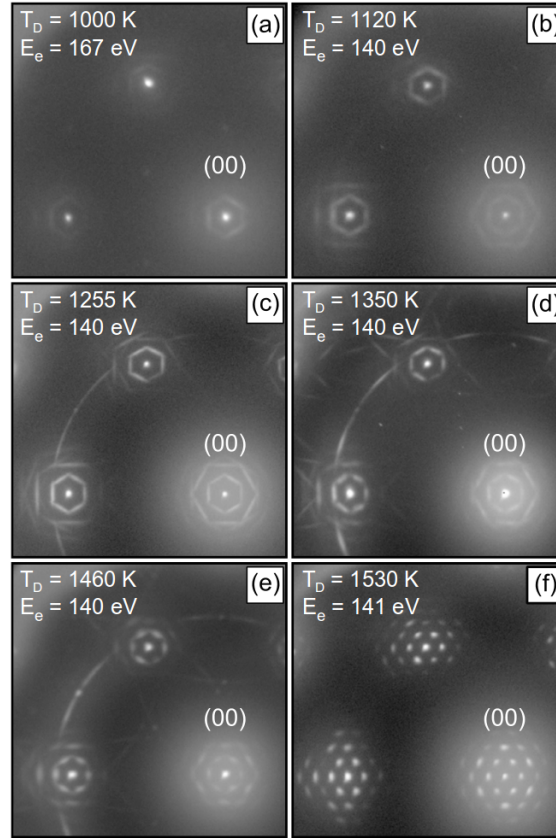


Figura 2.11: Padrão de difração LEED para amostras de G/Ir(111) crescidas com diferentes temperaturas durante o CVD. Os arcos presentes nas figuras c), d) e e), estão relacionados com a distribuição aleatória de grafeno em diferentes domínios. Figura retirada da referência [37].

2.4.2 Estrutura

Grafeno crescido sobre Ir(111) possui grande coerência estrutural. Assim, a estrutura do grafeno permanece inalterada independentemente das variações que ocorrem na superfície do substrato. Os pequenos desvios que ocorrem nas linhas relacionadas com a estrutura de rede do grafeno estão relacionados com deslocamentos de borda causados pela formação de pares pentágono-heptágono, e portanto, não existe influência dos degraus presentes no substrato [42]. Tais defeitos são minimizados quando o crescimento de grafeno ocorre em temperaturas elevadas (~ 1500 K).

Como dito anteriormente, G/Ir(111) é um exemplo de sistema incomensurável. Logo, existe a formação da superestrutura Moiré, que para este caso, possui célula unitária com periodicidade de ~ 25 Å [36]. O padrão Moiré pode ser usado como *template* para a deposição ordenada de *clusters* metálicos, possibilitando o estudo de matrizes monodispersas de *clusters* e seus efeitos catalíticos [43]. A rede do padrão Moiré é identificada pela presença de pontos satélites no padrão LEED (ver Figura 2.11f) e pelo contraste nas imagens de STM. Esse contraste existente nas imagens de STM evidencia as diferentes distâncias entre os átomos de carbono na folha do

grafeno e a superfície do Ir(111) para cada região do grafeno (sítios de adsorção). Como essa variação influencia na estrutura eletrônica do G/Ir(111) (ver subseção 2.4.3), vários estudos teóricos e experimentais têm sido empregados para determinar a estrutura deste sistema.

Busse *et al* apresentaram um estudo da estrutura do G/Ir(111) através de experimentos de XSW (*X-ray Standing Wave*) e simulação teórica utilizando *ab initio* DFT [6]. Os resultados obtidos por XSW mostram que a distância média entre o grafeno e a superfície do Ir(111) é de $3,38 \pm 0,04$ Å. Este valor é coerente com o fato do Ir(111) ser um substrato de fraca interação com o grafeno, pois esta grande separação impede que haja uma forte interação (capaz de destruir o cone de Dirac) entre a banda de valência do metal e a banda π do grafeno. Além disso, essa distância é fundamental para que a estrutura do G/Ir(111) seja coerente e, portanto, não sofra desvios ao passar sobre os degraus presentes na superfície do Ir(111). Em complemento aos resultados experimentais, o trabalho de Busse *et al* apresenta previsões teóricas para as distâncias entre grafeno e substrato para cada sítio de adsorção. Assim, a maior distância é prevista para o sítio top, com 3,62 Å, e para os sítios hcp e fcc, 3,27 Å e 3,29 Å, respectivamente.

Os valores previstos por DFT foram comparados a resultados obtidos por LEED. Hämäläinen *et al* apresentam uma análise quantitativa de LEED I(V) para definir a estrutura do G/Ir(111) [7]. Os valores encontrados para os sítios hcp e fcc coincidem com as distâncias previstas por DFT (3,27 Å e 3,29 Å, respectivamente). A separação entre grafeno e substrato para a região top é de 3,71 Å. Este valor é ligeiramente maior que o valor previsto teoricamente (3,62 Å). Assim, a distância média entre a folha de grafeno e a superfície de Ir(111) obtida pela análise quantitativa de LEED I(V) é $3,39 \pm 0,03$ Å, valor compatível com o resultado de XSW. A estrutura da folha de grafeno foi inicialmente considerada plana e, então, foi otimizada para os valores encontrados.

Outro fenômeno relacionado à superestrutura formada em sistemas incomensuráveis é a corrugação da folha de grafeno. No caso de G/Ru(0001), sistema de forte interação entre grafeno e substrato, a periodicidade do padrão Moiré provoca uma grande corrugação no grafeno ($\sim 1,5$ Å) [44, 45]. Para o caso do G/Ir(111), resultados de STM mostram que a corrugação é menor que no caso do G/Ru(0001). O valor encontrado foi de $\sim 0,3$ Å [38]. Este resultado é compatível com o cálculo de DFT (0,35 Å) e com o resultado obtido a partir da análise de LEED I(V) ($0,43 \pm 0,09$ Å) [6, 7]. Esta corrugação está relacionada com as variações estruturais existentes no G/Ir(111), ou seja, as diferentes distâncias entre grafeno e substrato para os diferentes sítios de adsorção. Assim, a força da interação entre grafeno e substrato, também reflete no tamanho da corrugação da folha de grafeno. Além da grande corrugação, sistemas com substratos de forte interação apresentam variação no parâmetro de rede do grafeno para cada região de adsorção. Este tipo de variação foi vista no G/Ru(0001) [45], porém, não existem previsões teóricas ou resultados experimentais que mostrem este tipo de variação para o caso do G/Ir(111). Para este sistema o parâmetro de rede do grafeno, em temperatura ambiente, permanece constante e igual a $2,45 \pm 0,04$ Å [36].

2.4.3 Estrutura Eletrônica

As principais propriedades do grafeno estão relacionadas à estrutura eletrônica deste material [10]. Uma preocupação recorrente na abordagem de sistemas de grafeno crescido epitaxialmente sobre metais, como o G/Ir(111), é a alteração da estrutura de banda do grafeno devido à presença do substrato metálico. Como foi visto na seção 2.3, em sistemas de forte interação entre grafeno e substrato existe uma forte hibridização entre as bandas do metal e do grafeno, fazendo com que a estrutura eletrônica deste material seja completamente alterada em relação ao seu estado *free-standing*.

A despeito da interação entre grafeno e Ir(111) ser considerada fraca, a estrutura de banda do G/Ir(111) apresenta alterações em relação à do grafeno *free-standing*. Estas alterações são dependentes da orientação do grafeno em relação ao substrato, sendo que para a variante R0, ocorre uma forte hibridização entre o orbital C $2p_z$ e o orbital Ir $5d_{3z^2-r^2}$ próximo ao nível de Fermi, conferindo um caráter metálico ao grafeno nesta região [46]. Como consequência dessa hibridização, é possível notar a abertura de um *gap* entre a banda π e a banda π^* no ponto K. Além do *gap* devido à forte hibridização, existe um *gap* relacionado com a quebra de simetria existente entre as subredes do grafeno. O valor deste *gap* é da ordem de 70 meV [47]. Estes resultados mostram que a relação entre grafeno e Ir(111) não é apenas de fisissorção, mas também de quimissorção, pois nos sítios hcp e fcc, onde o átomo de carbono está localizado sobre o átomo de Ir da última camada, ocorre a transferência de carga do grafeno para o substrato [6].

Apesar da hibridização, o caráter linear da dispersão de energia próximo ao ponto K permanece para o G/Ir(111). Porém, é possível notar a presença de cones de Dirac replicados e a abertura de *minigaps* na intersecção entre o cone de Dirac principal e os cones replicados [48]. Esta perturbação na estrutura de banda do grafeno ocorre devido a presença de um potencial periódico proveniente da superestrutura Moiré. A Figura 2.12 mostra uma representação da primeira zona de Brillouin do grafeno (vermelho) e da superfície do Ir (azul). Os vetores no espaço recíproco para a rede do grafeno (\vec{b}_1 , \vec{b}_2 , vermelhos) e para a rede do Ir(111) (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 , azuis) são apresentados, assim como os vetores referentes à superestrutura Moiré (\vec{c}_1 , \vec{c}_2). Em torno do ponto K da rede do grafeno, pode-se notar a mini-zona de Brillouin referente à rede recíproca da reconstrução (preto) e as posições dos cones de Dirac replicados (círculos pretos). O tamanho da mini-zona de Brillouin é tal que seu ponto K deve sempre ser coincidente com o ponto K da rede do Ir. Assim, para que esta condição seja satisfeita, os átomos de carbono se movem sobre a superfície do Ir(111) através da corrugação na folha do grafeno, aprimorando a força da superestrutura e alinhando os cones de Dirac com o ponto de sela da banda do Ir [46]. A Figura 2.13 apresenta as imagens de ARPES (*Angle-resolved Photoemission Spectroscopy*) onde são mostradas a banda π do grafeno, onde é possível notar o cone de Dirac principal. Os cones de Dirac replicados são vistos nas figuras 2.13 b), 2.13 c) e 2.13 d), assim como os *minigaps* [48].

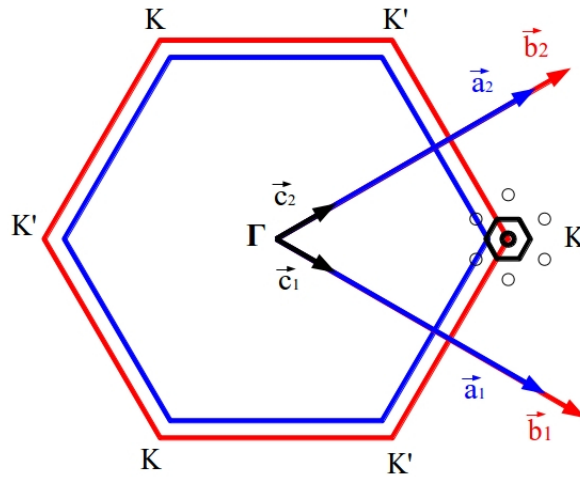


Figura 2.12: Primeira zona de Brillouin para a rede do grafeno (vermelho) e do Ir(111) (azul). Os vetores no espaço recíproco para as redes do grafeno, Ir e da superestrutura Moiré também são apresentados ((\vec{b}_1, \vec{b}_2) , (\vec{a}_1, \vec{a}_2) e (\vec{c}_1, \vec{c}_2) , respectivamente). A figura também apresenta a mini-zona de Brillouin e as posições dos cones de Dirac replicados (círculos pretos).

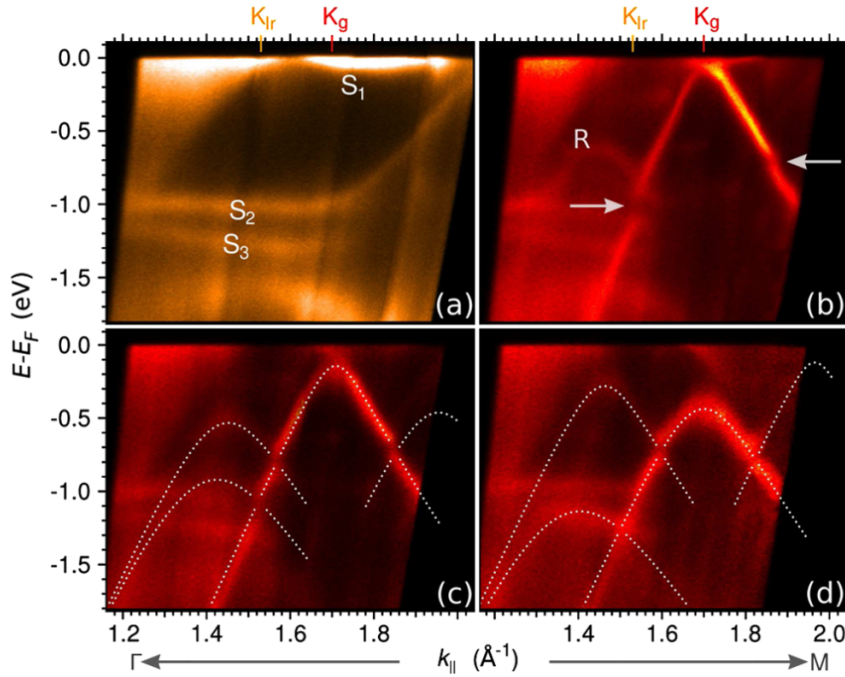


Figura 2.13: Imagem de ARPES para a estrutura de banda do a) Ir(111) limpo e b) G/Ir(111). c) e d) mostram as imagens de ARPES para $\varphi = 1,4^\circ \pm 0,1^\circ$ e $\varphi = 3,0^\circ \pm 0,1^\circ$, respectivamente. Figura retirada da referência [48].

2.5 Intercalação

Controlar as propriedades do grafeno crescido epitaxialmente sobre um substrato metálico é necessário para que este sistema possa ser usado em dispositivos eletrônicos. Uma forma utilizada para realizar este controle das propriedades é a inserção de outros materiais (átomos

ou moléculas) entre a folha de grafeno e o substrato original. Este método é conhecido como intercalação. Uma das principais aplicações para o método de intercalação, é tentar anular a influência do substrato sobre a folha de grafeno através de um desacoplamento e, conseqüente, redução da interação entre grafeno e substrato. Este processo tem sido utilizado para produzir o chamado *quasi free-standing* grafeno, cujo as propriedades são mantidas mesmo quando suportado por um substrato. Assim, pode-se, por exemplo, produzir grafeno *quasi free-standing* sobre SiC ou G/Ni(111) através da intercalação de hidrogênio e Au, respectivamente [49, 50]. Como foi descrito na subseção 2.4.3, a estrutura eletrônica do G/Ir(111) apresenta cones de Dirac replicados e abertura de *minigaps* próximo ao nível de Fermi. Estas perturbações podem ser eliminadas através da intercalação de oxigênio e, desta forma, pode-se produzir grafeno com estrutura eletrônica muito similar ao caso *free-standing* [51, 52].

Além de ser usado para desacoplar o grafeno de seu substrato, o método de intercalação é frequentemente utilizado para alterar as propriedades do grafeno crescido epitaxialmente. Um bom exemplo é a indução de um momento magnético líquido no grafeno através da intercalação de ferro no sistema G/Ni(111), onde o momento magnético induzido é alinhado à magnetização do Ni 3d e do Fe 3d [53]. Outra questão interessante envolvendo magnetismo é a influência do grafeno sobre os materiais ferromagnéticos. Um dos poucos trabalhos que lidam com essa questão mostra que o grafeno promove uma anisotropia magnética perpendicular em filmes de Co intercalados em G/Ir(111). Assim, a energia de anisotropia é relativamente maior para a interface grafeno/Co do que para a superfície livre de Co [54]. Além disso, para o sistema G/Fe/Ni(111), a folha de grafeno impede o metal intercalado de sofrer oxidação [55]. Desta forma, os estudos em sistemas de grafeno epitaxial intercalado por metais ferromagnéticos 3d são de grande importância para futuras aplicações de grafeno em dispositivos spintrônicos.

Apesar de sistemas intercalados serem amplamente explorados, o mecanismo de intercalação, do ponto de vista da cinética química e dos detalhes atomísticos, não é completamente conhecido. Em trabalho publicado recentemente, Petrović *et al* mostram que, para o sistema G/Cs/Ir(111), os defeitos de dobra do grafeno (*wrinkles*, ver subseção 2.4.1) atuam como sítios de penetração para o átomos de Cs [56]. Este mecanismo, porém, pode ser particular para este sistema. Logo, faz-se necessário estudos adicionais para se obter um maior conhecimento sobre o mecanismo de intercalação para outros sistemas.

Métodos Experimentais

Os sistema G/Ir(111) foi analisado a partir de dados experimentais obtidos, principalmente, por XPS e XPD. Técnicas experimentais, como LEED e STM, foram utilizadas para verificar a qualidade da amostra. Neste capítulo, os aspectos fundamentais de cada técnica utilizada serão abordados, com ênfase na técnica de difração de fotoelétrons (XPD). Uma abordagem detalhada de cada técnica experimental foge ao escopo desta dissertação, para tanto, o leitor será apresentado às devidas referências.

3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons

A espectroscopia de fotoelétrons é uma das técnicas experimentais de análise química mais utilizadas em ciência de superfícies. Neste trabalho, a energia dos fótons utilizados para excitar os elétrons da amostra está na região espectral dos raios X moles e ultravioleta. Assim, o acrônimo XPS será utilizado para designar esta técnica.

3.1.1 Fundamentos físicos do XPS

As primeiras observações do fenômeno de fotoemissão foram feitas em meados da década de 1880 por Heinrich Hertz [57]. Hertz observou que a capacidade de se criar faíscas em objetos metálicos eletricamente isolados, em ambiente de vácuo, era aprimorada após a incidência de luz ultravioleta sobre este objeto. Tal fenômeno ficaria conhecido como “efeito Hertz” e, mais tarde, seria popularizado pelo nome de efeito fotoelétrico. Em 1905, Albert Einstein publicou um artigo apresentando a explicação teórica para o efeito fotoelétrico [58], utilizando os conceitos de quantização da energia da luz desenvolvidos por Max Planck em 1900. Einstein recebeu o prêmio Nobel, em 1921, em reconhecimento à este trabalho, além de suas contribuições em física teórica. Porém, a utilização dos fotoelétrons em análise química de superfícies foi possível somente no final da década de 60, após o desenvolvimento da instrumentação necessária por Kai Siegbahn [59]. Por este trabalho, Siegbahn ganhou o prêmio Nobel de física em 1981.

A incidência de fótons sobre uma superfície metálica pode resultar em três fenômenos: fotoemissão, emissão de elétrons Auger e Fluorescência. Podemos entender o fenômeno de fotoemissão como o resultado da interação entre um elétron ligado a um átomo e um fóton incidente, resultando na emissão deste elétron para fora da amostra (fotoelétron). Os fótons são considerados como pacotes de energia sem massa (massa de repouso igual a zero) e sem carga, assim, após a interação com o elétron, ocorre a completa aniquilação do fóton através da transferência de toda a energia deste para o elétron. Quando esta energia é maior que a energia de ligação do elétron (*binding energy*, E_b) e a função trabalho do material (diferença entre o nível de vácuo e o nível de Fermi, φ), o elétron é emitido da amostra. Portanto, segundo a equação de conservação de energia de Einstein para o efeito fotoelétrico, a energia cinética do fotoelétron é dada por

$$E_c = h\nu - \varphi - E_b \quad (3.1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente. A técnica experimental de XPS consiste em incidir fótons sobre a amostra e medir a energia cinética dos elétrons emitidos. A energia cinética E_c possui natureza discreta (consequência da posição dos elétrons em estados estacionários) e é dependente de E_b , que é uma grandeza de especificidade elementar e química. O resultado de uma medida de XPS é apresentado na forma de um espectro de energia dos fotoelétrons. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da técnica de XPS, onde a posição da amostra com relação ao analisador de elétrons é dada pelos ângulos θ e ϕ , que representam o ângulo polar e o ângulo azimutal, respectivamente.

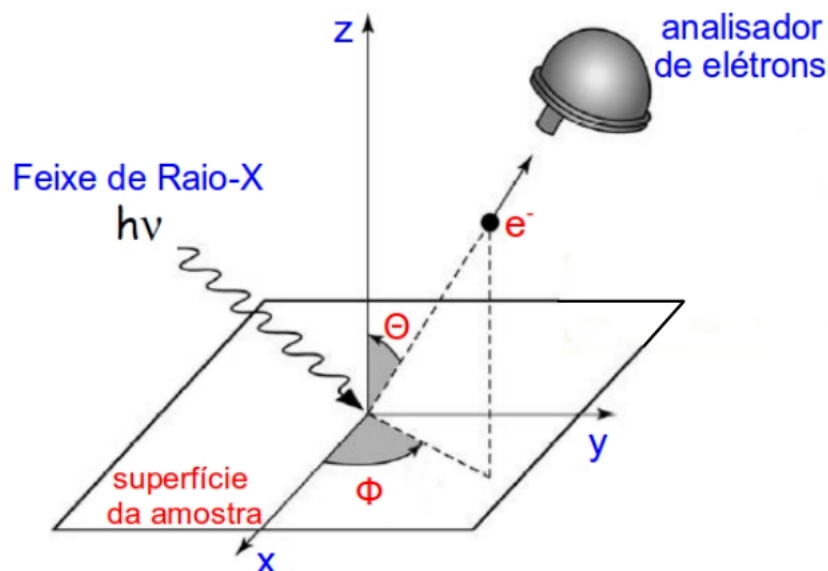


Figura 3.1: Representação esquemática da técnica de XPS. Os ângulos θ e ϕ representam o ângulo polar e azimutal, respectivamente.

Como citado anteriormente, a medida da energia cinética dos elétrons emitidos, que é dependente da energia de ligação, faz com que o XPS possua duas características fundamentais:

especificidade elementar e especificidade química. Assim, é possível distinguir não somente de qual elemento químico é o átomo emissor, mas também qual é o ambiente químico deste átomo, ou seja, quais são os átomos que estão ao seu redor. Somado a estas duas características, está o fato de que o valor do livre caminho médio inelástico para elétrons no interior do sólido é baixo (em geral em torno de 100 Å). Apesar da penetração dos fótons na amostra ser da ordem de micrômetros, a energia dos fotoelétrons produzidos além de 100 Å abaixo da superfície desaparece dentro do *background* do espectro de energia. Portanto, o sinal discreto que permanece é proveniente apenas das primeiras camadas atômicas da amostra, fazendo com que a técnica de XPS seja extremamente sensível à superfície [60]. Uma visão geral sobre o fenômeno de fotoemissão e suas aplicações pode ser encontrada na referência [61].

3.1.2 Instrumentação

Nesta subseção será analisada a instrumentação necessária para o experimento de XPS. Esta instrumentação também é utilizada em experimentos de XPD.

Vácuo

Dois fatores importantes devem ser considerados durante a condução de um experimento de XPS: os fotoelétrons emitidos da amostra precisam atravessar a região entre a amostra e o analisador sem sofrer perdas consideráveis de energia e a amostra não pode sofrer alterações durante o processo de análise. Dessa forma, o experimento de XPS precisa, necessariamente, ser realizado em um ambiente de UHV. Portanto, toda a instrumentação utilizada deve garantir que a amostra não permaneça em uma atmosfera com pressão superior a $\sim 10^{-10}$ mbar, evitando, assim, contaminações da amostra e interferências no sinal de XPS.

Os experimentos de XPS realizados nesta dissertação foram conduzidos na câmara de UHV pertencente ao Grupo de Física de Superfícies (GFS) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), Unicamp. Esta câmara permite a preparação, limpeza, crescimento e caracterização da amostra. As condições de UHV do sistema são garantidas por meio de duas bombas turbo-moleculares Pfeiffer de 512 l/s e 256 l/s, e de uma bomba iônica Balzers de 700 l/s. A pressão na câmara pode chegar a valores da ordem de 10^{-11} mbar. A Figura 3.2a apresenta uma imagem externa da câmara de UHV utilizada e a Figura 3.2b apresenta uma imagem interna. Os instrumentos acoplados à câmara de UHV são:

- Óptica LEED da Vacuum Generator.
- Analisador de elétrons Omicron modelo HA-125.
- Canhão de íons de argônio Perkin-Elmer.
- Evaporadoras MBE (*Molecular Beam Epitaxy*).

- Manipulador com movimentação em X, Y, Z, θ e ϕ , além da possibilidade de resfriamento, aquecimento e transferência da amostra.

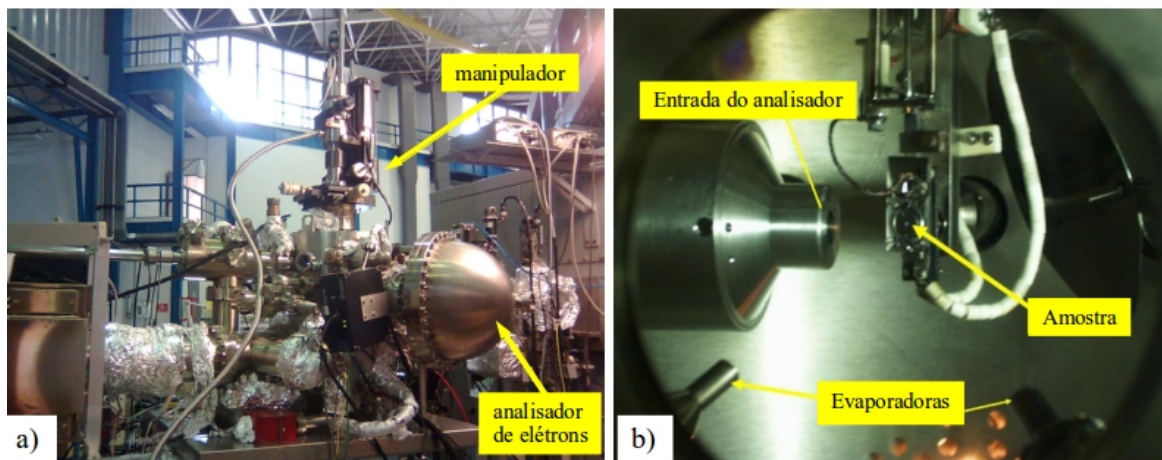


Figura 3.2: a) e b) mostram uma imagem externa e interna da câmara de UHV, respectivamente.

Linha PGM

Uma vez garantido a condição de UHV, uma das partes principais em um sistema de XPS é a fonte de radiação. As instrumentações comerciais de XPS costumam ser utilizadas com dois tipos de fonte: tubos de raios X e fonte de luz síncrotron. Os experimentos de XPS e XPD realizados no estudo do sistema G/Ir(111) foram conduzidos utilizando-se de fonte de luz síncrotron como fonte de radiação. Assim, uma descrição detalhada sobre os tubos de raios X não faz parte deste trabalho, podendo, porém, ser encontrado na referência [60].

A produção de radiação síncrotron acontece quando elétrons com altas velocidades (no regime relativístico) são acelerados dentro de um anel de armazenamento. Este anel é mantido em regime de UHV e os elétrons são defletidos de sua trajetória retilínea por campos magnéticos. Ao serem defletidos, os elétrons emitem radiação. A radiação síncrotron também pode ser produzida através de dispositivos de inserção como *Wigglers* e Onduladores. Tais dispositivos são constituídos de vários dipolos magnéticos dispostos em paralelo, com polaridades opostas entre si, e distribuídos ao longo das seções retas do anel de armazenamento.

As medidas de XPS e XPD realizadas neste trabalho foram conduzidas na linha PGM (*Planar Grating Monochromator*) do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). A linha PGM utiliza a radiação produzida no EPU (*Elliptically Polarizing Undulator*). Este ondulador, aliado com o sistema óptico, permite que o feixe de elétrons de alta energia que circula no anel de armazenamento emita um intenso e bem colimado feixe de luz, com energia dos fótons ajustável na região espectral do ultravioleta aos raios X moles (100 eV à 1000 eV) e com fluxo que pode chegar a ordem de 10^{13} fótons/s. Outra característica da linha é a alta resolução, aproximadamente 0,1 eV, atingindo valores mais baixos para fótons com baixa energia (próximo a

100 eV). Além disso, a linha PGM fornece luz síncrotron com polarização elíptica, linear ou circular. Maiores informações sobre a linha PGM podem ser obtidas na referência [62].

Analizador de Elétrons

Em um experimento de XPS, o analisador de elétrons precisa possuir alta resolução em energia e uma alta transmissão. A configuração de analisador de elétrons utilizada neste trabalho é a CHA (*Concentric Hemispherical Analyzer*). O modelo utilizado foi um Omicron HA-125. A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática de um analisador CHA.

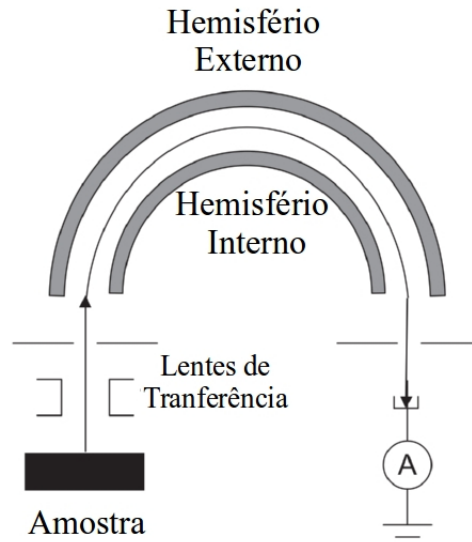


Figura 3.3: Esquema de um analisador de elétrons CHA.

Este tipo de configuração consiste em dois hemisférios concêntricos com raios R_{in} e R_{ex} . A aplicação de potenciais específicos nesses hemisférios (V_{in} e V_{ex}) resulta em uma superfície equipotencial na região intermediária com potencial V_0 dado por

$$V_0 = \frac{1}{2R_0} \left(\frac{V_{in}}{R_{in}} + \frac{V_{ex}}{R_{ex}} \right) \quad (3.2)$$

onde R_0 é dado pela média entre R_{in} e R_{ex} . Dessa forma, somente elétrons com energia cinética $E_0 = eV_0$ são detectados, pois elétrons com outros valores de energia são defletidos e, portanto, não são contabilizados pelo detector. O modo de operação utilizado foi o modo CAE (*Constant Analyzer Energy*). Neste modo, a energia E_0 é mantida fixa através da escolha de V_{in} e V_{ex} na equação (3.2). Este valor de energia é conhecido como energia de passagem. Os elétrons emitidos da amostra chegam ao analisador com energia cinética dada por (3.1) e são, então, desacelerados por meio de lentes de transferência (eletrostáticas) posicionadas na entrada do analisador. Além de desacelerar os elétrons, as lentes também aumentam a transmissão do analisador. Os elétrons que, após serem desacelerados, possuírem energia cinética igual a energia de passagem serão

detectados. Assim, através do conhecimento das tensões aplicadas nas lentes de transferência, pode-se criar um espectro de energia de todos os elétrons que foram detectados.

O modo de operação CAE foi escolhido por possuir resolução em energia independente da energia cinética dos fotoelétrons. Dessa forma a resolução do analisador pode ser dada por

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{d}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (3.3)$$

Neste caso E_0 é a energia de passagem, d é a largura da abertura do analisador e α é a metade do ângulo de aceitação das lentes. Através da equação (3.3), pode-se perceber que a resolução é melhor (baixos valores de ΔE) para valores menores de energia de passagem e para valores maiores de R_0 (hemisférios com raios maiores).

Em um experimento de XPS a amostra e os instrumentos são postos em contato elétrico e, dessa forma, a energia cinética dos fotoelétrons (3.1) não depende da função trabalho da amostra (φ), mas passa a depender da função trabalho do analisador. Portanto, a função trabalho da amostra não é levada em consideração na criação de um espectro de XPS. Como a função trabalho do analisador é contabilizada automaticamente pelo programa que constroi os espectros de XPS, podemos analisar a energia cinética de um fotoelétron, a partir de um espectro, da seguinte forma

$$E_c = h\nu - E_b \quad (3.4)$$

Detectores

Um espectro de XPS fornece a relação entre energia e intensidade. A energia é fornecida pelo analisador e a intensidade pelos detectores. Assim, os detectores constituem uma parte importante na instrumentação de XPS. O detector deve ser capaz de contar elétrons individuais, na unidade de contagens por segundo. No entanto, os contadores de pulsos eletrônicos não são sensíveis à carga de um único elétron. Assim, o detector deve exibir um ganho no qual o sinal original seja multiplicado por um fator, tipicamente, de 10^7 .

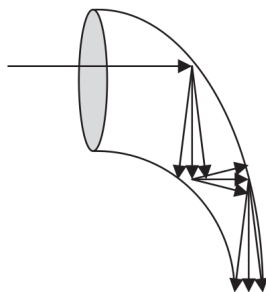


Figura 3.4: Esquema de um detector do tipo *channeltrons*.

O detector utilizado neste trabalho foi um multiplicador eletrônico do tipo *channeltrons*. Este tipo de configuração possui estrutura em forma de chifre revestido por um material com alta emissividade eletrônica. A Figura 3.4 mostra a representação de um detector deste tipo. Assim, o fotoelétron atinge este revestimento e gera uma cascata de elétrons que são acelerados dentro do detector devido à diferença de potencial existente entre as terminações. Os detectores do tipo *channeltrons* exibem ganho de até 10^8 e podem ser posicionados lado a lado formando uma matriz de aquisição de dados simultâneos.

3.2 Difração de Fotoelétrons

A estrutura do sistema G/Ir(111) foi analisada através da técnica experimental de difração de fotoelétrons. Esta seção possui caráter introdutório à técnica, abordando os aspectos experimentais, aquisição de dados e interpretação comparativa através de simulação. O acrônimo XPD será utilizado para designar a técnica experimental de difração de fotoelétrons.

3.2.1 Fundamentos físicos do XPD

A técnica de XPD é baseada na análise de padrões de difração de elétrons. O diferencial do XPD é que os elétrons são gerados no interior do sólido a ser estudado. Estes são gerados a partir do fenômeno de fotoemissão (ver subseção 3.1.1) e, em seguida, são espalhados nos átomos vizinhos ao átomo emissor. Assim como no caso do XPS, a técnica de XPD possui a vantagem da especificidade elementar e química.

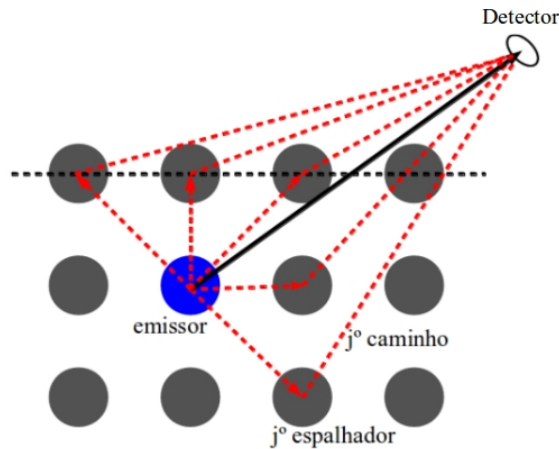


Figura 3.5: Representação de fotoelétrons sofrendo um único espalhamento.

A Figura 3.5 apresenta fotoelétrons que sofrem apenas um espalhamento antes de serem detectados. A intensidade do sinal de fotoemissão é dada pela função de onda do estado final após a interação com o fóton. Portanto [63],

$$I = |\Psi(\vec{k})|^2 \quad (3.5)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron e $\Psi(\vec{k})$ é a função de onda do estado final. Esta função inclui o resultado da interação entre os fotoelétrons que vão para o detector sem sofrer espalhamento e os que sofrem espalhamento nos átomos vizinhos. Assim, considerando apenas espalhamentos simples, podemos escrever a intensidade da seguinte forma:

$$I = \left| \Psi_0(\vec{k}) + \sum_j \Psi_j(\vec{k}) \right|^2 \quad (3.6)$$

onde $\Psi_0(\vec{k})$ representa a função de onda dos fotoelétrons que não sofrem espalhamento e $\Psi_j(\vec{k})$ representa a função de onda dos fotoelétrons que sofrem um espalhamento no j -ésimo centro espalhador. A partir do desenvolvimento de (3.6), temos

$$I \approx \left| \Psi_0(\vec{k}) \right|^2 + \sum_j (\Psi_0^*(\vec{k}) \Psi_j(\vec{k}) + \Psi_0(\vec{k}) \Psi_j^*(\vec{k})) + \sum_j \sum_k \Psi_j(\vec{k}) \Psi_k^*(\vec{k}) \quad (3.7)$$

onde o primeiro termo contabiliza a intensidade dos fotoelétrons que não sofreram espalhamento, o segundo termo contabiliza a intensidade da interação entre os fotoelétrons que não sofreram espalhamento e os que sofreram espalhamento simples, e o terceiro termo considera, apenas, os fotoelétrons que sofreram espalhamento simples. Através de (3.7) pode-se perceber que a intensidade do estado final é dependente das interferências entre as funções de onda dos fotoelétrons espalhados e não espalhados. Tais interferências podem ser do tipo construtiva ou destrutiva, assim, a intensidade irá variar para cada tipo de interferência. Os tipos de interferência variam de acordo com a posição (θ, ϕ) onde os fotoelétrons são detectados. A Figura 3.6 mostra de forma representativa a situação onde a função de onda de um elétron emitido do átomo A interfere com a função de onda de um elétron espalhado no átomo B. É possível notar que a intensidade é variável para cada posição de detecção. Esta variação da intensidade é chamada de difração de fotoelétrons. Como as interferências são dependentes das posições entre os átomos emissores e seus vizinhos, a técnica de difração de fotoelétrons é utilizada em análises estruturais de superfície.

As funções $\Psi_j(\vec{k})$ contêm, de maneira implícita, o amortecimento causado pelo livre caminho médio inelástico. Além disso, parâmetros que caracterizam propriedades do material são levados em consideração na função de onda do estado final ($\Psi(\vec{k})$). Estes parâmetros são a amplitude de espalhamento ($f_j(\Theta_j)$) e o deslocamento de fase ($\Phi_j(\Theta_j)$), onde Θ_j é o ângulo de espalhamento do fotoelétron no j -ésimo centro espalhador (diferente do ângulo polar θ). Estes parâmetros são dependentes da energia cinética dos fotoelétrons, assim, para valores baixos de energia (~ 100 eV) os sinais de retroespalhamento (*backscattering*, $\Theta_j \sim 180^\circ$) precisam ser levados em consideração, enquanto que para valores altos de energia, existe predominância em

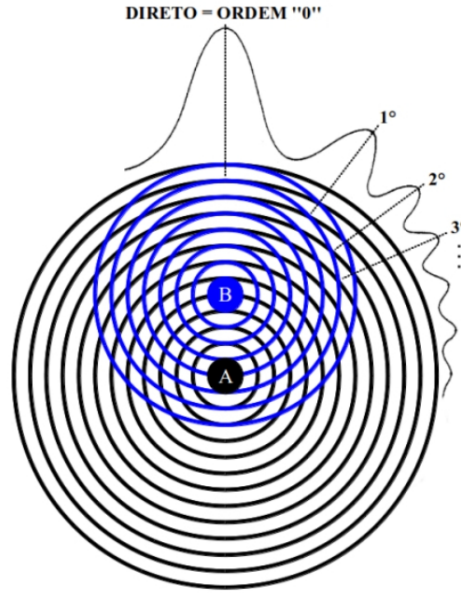


Figura 3.6: Representação das interferências entre as funções de onda dos elétrons emitidos em A e espalhados em B.

espalhamentos diretos (*forwardscattering*, $\Theta_j \sim 0^\circ$). Maiores detalhes sobre a técnica de XPD podem ser encontrados nas referências [63, 64].

3.2.2 Padrão de Difração

Como dito anteriormente, a difração de fotoelétrons está associada com a variação da intensidade no espectro de fotoemissão para elétrons emitidos de um determinado estado de caroço. Em um experimento de XPD a posição da amostra é variada com relação ao analisador através da variação dos ângulos θ e ϕ (ver seção 3.1.1). Para cada par (θ, ϕ) , um espectro de XPS do estado de interesse é coletado. Tipicamente a variação do ângulo polar θ é de 3° até 83° , com passos de 3° . Para cada valor de θ , a variação do ângulo azimutal ϕ foi de 0° à 360° , com passos de 3° . Assim, após o experimento de XPD foram coletados mais de 3000 espectros de XPS. Para cada valor do ângulo polar θ é obtido um gráfico da variação da intensidade em função de ϕ . O padrão de difração é formado a partir da intensidade normalizada dada por

$$\chi(k, \theta, \phi) = \frac{I(k, \theta, \phi) - I_0(k, \theta, \phi)}{I_0(k, \theta, \phi)} \quad (3.8)$$

onde $I(k, \theta, \phi)$ é a variação da intensidade em função de ϕ para cada θ e $I_0(k, \theta, \phi)$ está relacionado com intensidade que não sofre interferência (primeiro termo em (3.7)). Portanto, o padrão de difração é a projeção das intensidades normalizadas $\chi(k, \theta, \phi)$ em um diagrama onde os valores de θ formam o eixo radial e os valores de ϕ formam o eixo azimutal. É importante notar que os padrões de difração XPD não são resultados diretos do experimento (como o padrão

de difração LEED), mas são matematicamente construídos a partir da análise dos espectros de XPS.

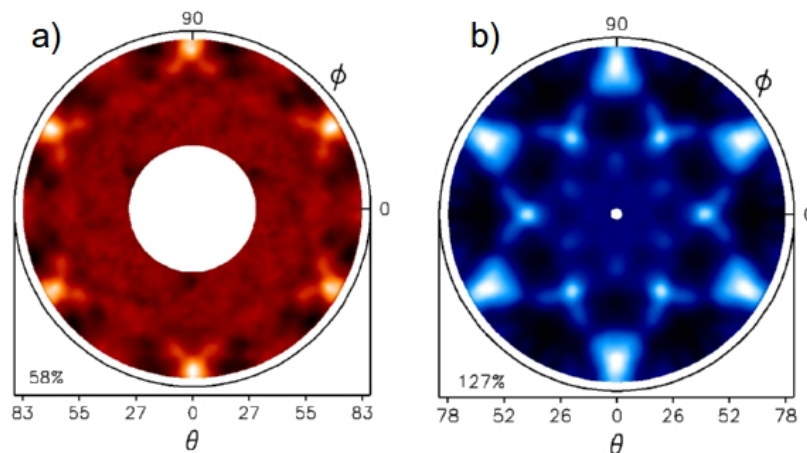


Figura 3.7: Padrão de difração a) fotoelétrons do estado C 1s excitados por fótons de Mg $\kappa\alpha$ b) fotoelétrons do estado C 1s excitados por fótons de 400 eV produzidos na linha PGM.

A Figura 3.7 apresenta dois padrões de difração. O primeiro padrão (Figura 3.7a) é referente à elétrons provenientes do estado de caroço C 1s para uma amostra de G/Ir(111). É possível notar a simetria hexagonal, característica da rede do grafeno, no padrão de difração. Os elétrons foram excitados com fótons produzidos por meio de uma fonte convencional de raios X com energia de $\sim 1253,5$ eV (Mg $\kappa\alpha$). Como a energia de ligação dos elétrons no estado C 1s é de 284,5 eV, a energia cinética dos fotoelétrons provenientes deste estado, neste caso, é de 969 eV (equação 3.4). Existe predominância dos espalhamentos diretos (*forwardscattering*) para fotoelétrons com este valor de energia cinética, logo, o padrão de difração apresenta informação (pontos intensos) apenas para valores altos de θ . O outro padrão de difração (Figura 3.7b) também apresenta a variação da intensidade do pico C 1s do G/Ir(111). Porém, neste caso os elétrons foram excitados com fótons produzidos na linha PGM com energia igual a 400 eV. Assim, a energia cinética dos fotoelétrons é de 115,5 eV. Nesta região de energia, os efeitos de retroespalhamento (*backscattering*) e espalhamentos múltiplos devem ser levados em consideração, por isso, o padrão de difração XPD apresenta pontos intensos para valores menores de θ , além dos pontos intensos para valores altos de θ referentes aos espalhamentos diretos.

3.2.3 Simulação

Como foi citado anteriormente, a técnica de XPD é utilizada para determinar a estrutura do sistema de interesse. Assim como em outras técnicas de análise estrutural por difração, para se obter informação da estrutura no espaço real por XPD é necessário criar uma estrutura modelo e, através de simulações computacionais, calcular o padrão de difração para o modelo e comparar com o padrão de difração do experimento. O padrão XPD teórico é comparado ao

padrão experimental por meio de um fator confiabilidade, o fator R_a . Tal parâmetro é obtido da seguinte forma

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_i^e - \chi_i^t)}{\sum_i (\chi_i^e)^2 + (\chi_i^t)^2} \quad (3.9)$$

onde χ_i^e e χ_i^t representam a intensidade normalizada (equação 3.8) experimental e teórica, respectivamente. Dessa forma, o caso de total concordância entre modelo e experimento seria para fator $R_a = 0$. Portanto, a determinação estrutural por XPD acontece através de um processo de tentativa e erro que resulta na minimização do fator R_a . Modelos com $R_a \leq 0,2$ são considerados de boa concordância com a estrutura real.

Os modelos estruturais que serão apresentados nesta dissertação foram obtidos através do programa MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*) que foi desenvolvido por Y. Chen *et al* [65, 66]. Este programa é baseado no formalismo de Rehr-Albers, que foi inicialmente desenvolvido para tratar dados de XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) mas também é usado para calcular espalhamentos múltiplos de fotoelétrons [67]. A simulação é feita a partir de um *cluster* de átomos com formato parabólico cujas dimensões de raio e profundidade são definidas de forma que não haja distorções no padrão XPD teórico causadas por efeitos de borda.

Alguns parâmetros foram encontrados através do processo de busca utilizando algoritmo genético. Este processo de busca é baseado na teoria da evolução biológica das espécies [68]. As estruturas testadas são como indivíduos dentro de uma determinada geração. Dessa forma, o fator R_a funciona como um parâmetro que indica o grau de adaptabilidade deste indivíduo. Os parâmetros do modelo, como distâncias entre átomos na mesma camada atômica, distâncias entre camadas atômicas, ou aspectos termodinâmicos, são análogos aos genes e mantidos para as próximas gerações nos casos de indivíduos com menor fator R_a . Assim, os mínimos locais são evitados.

3.3 Técnicas Complementares

As técnicas experimentais LEED e STM foram utilizadas, de forma complementar, para analisar a qualidade estrutural da amostra de G/Ir(111) nesta dissertação. Os resultados obtidos por estas técnicas servem como apoio para os resultados obtidos através do XPD. A óptica LEED está acoplada à mesma câmara de UHV utilizada na obtenção dos dados de XPD, já o STM está localizado em outro sistema também pertencente ao GFS.

Na técnica LEED, elétrons com energia cinética muito precisa são acelerados diretamente sobre a superfície da amostra. Estes elétrons são espalhados pelos átomos da amostra formando um padrão de difração LEED que carrega informação a respeito do arranjo atômico. Neste trabalho a técnica LEED foi utilizada de forma qualitativa para obter informação a respeito da simetria do substrato após a limpeza do mesmo e para verificar o crescimento de grafeno

através do conhecido padrão LEED para G/Ir(111) [36]. No caso do STM, uma ponta metálica (geralmente W ou liga Pt-Ir) é acoplada a um sistema de transdutores piezoelétricos. Estes são contraídos ou expandidos sob a aplicação de uma diferença de potencial. A ponta é posicionada próxima à superfície da amostra e, dessa forma, a função de onda dos elétrons da ponta é sobreposta à função de onda dos elétrons da amostra, resultando em uma condutância de tunelamento. Aplicando uma diferença de potencial entre a amostra e a ponta, ocorre uma corrente de tunelamento. A comparação entre os valores da corrente de tunelamento e valores de referência faz com que o transdutor mova a ponta na direção z , afastando ou aproximando a ponta da amostra. Assim, é possível obter uma imagem em espaço real da topografia da amostra. Esta imagem é apresentada na forma de contraste de cores evidenciando as variações da superfície na direção z . Maiores detalhes sobre esta técnica experimental pode ser obtida na referência [69]. Neste trabalho a técnica de STM foi utilizada para verificar a qualidade da folha de grafeno crescida sobre Ir(111) e também para investigar o fenômeno de intercalação de Fe no sistema G/Ir(111). O STM utilizado foi o modelo SPECS STM 150 Aarhus.

Experimentos e Resultados

Neste capítulo serão apresentados os experimentos realizados no sistema G/Ir(111). Os resultados obtidos no preparo da amostra e na caracterização serão discutidos com base em resultados teóricos e experimentais apresentados, anteriormente, na literatura.

4.1 G/Ir(111)

Na seção 2.4 foram discutidos os detalhes sobre o sistema G/Ir(111). Na presente subseção será discutida a rota para preparar amostras de grafeno sobre Ir(111) utilizada neste trabalho e, além disso, os resultados obtidos da caracterização estrutural por XPD e técnicas complementares serão apresentados.

O experimento de XPD foi realizado na linha de luz PGM do LNLS utilizando a câmara de UHV pertencente ao GFS. A pressão base da câmara durante os experimentos foi inferior a 1.0×10^{-10} mbar. O cristal de Ir(111) foi limpo em UHV por ciclos de bombardeamento de Ar^+ com 1.5 keV, durante 50 min em média, e *annealing* a 1520 K. A amostra é aquecida por meio de bombardeamento de elétrons na parte posterior do cristal. Uma das dificuldades experimentais, existentes no processo de limpeza, é a necessidade de temperaturas elevadas para limpar o cristal de Ir(111), pois em altas temperaturas, a pressão da câmara pode aumentar e, conseqüentemente, alguns contaminantes podem ir para a superfície do substrato. Assim, é importante controlar a pressão na câmara, para que esta não atinja valores superiores a $\sim 10^{-9}$ mbar com a superfície quente e antes de iniciar o processo de CVD. A limpeza da amostra foi verificada através da técnica XPS. A Figura 4.1 apresenta o espectro *survey* da amostra de Ir(111) (vermelho), após os ciclos de *sputtering* e *annealing*, com fótons produzidos em uma fonte de raios X convencional (Mg $K\alpha$). O espectro mostra os picos referentes aos estados estacionários do átomo de Ir e não apresenta nenhum outro pico referente a possíveis contaminantes, como oxigênio ou carbono. Dessa forma, do ponto de vista da análise química de XPS, o substrato pode ser considerado limpo.

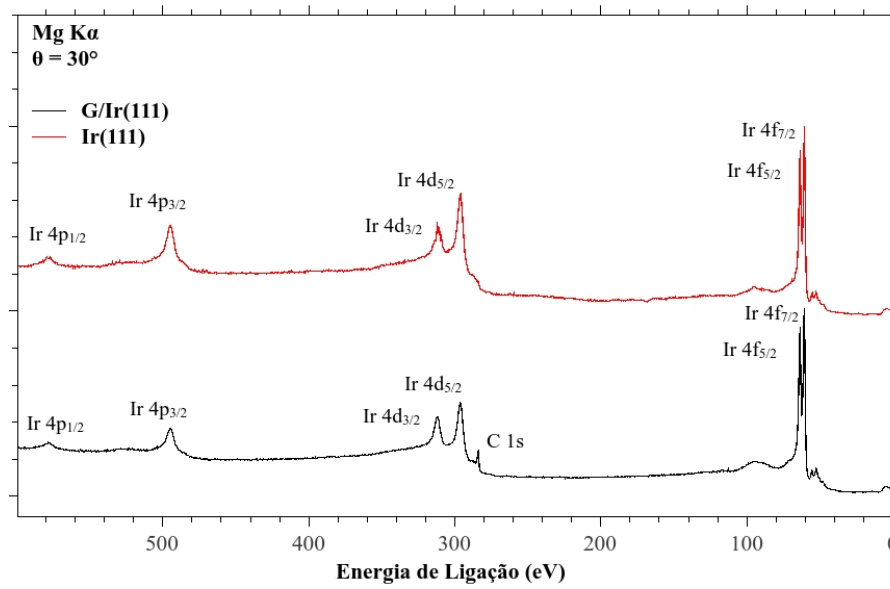


Figura 4.1: Espectro de XPS *survey* Mg K α para o cristal de Ir(111) limpo (vermelho) e para a amostra após o crescimento de grafeno por CVD (preto). $\theta = 30^\circ$.

Além do espectro de XPS, outra forma de verificar a limpeza do substrato é através do padrão LEED. A Figura 4.2 mostra o padrão LEED para o cristal de Ir(111) limpo. É possível notar os pontos intensos com simetria hexagonal, sem reconstrução da superfície (1x1). Este padrão é característico para a superfície limpa de Ir(111).

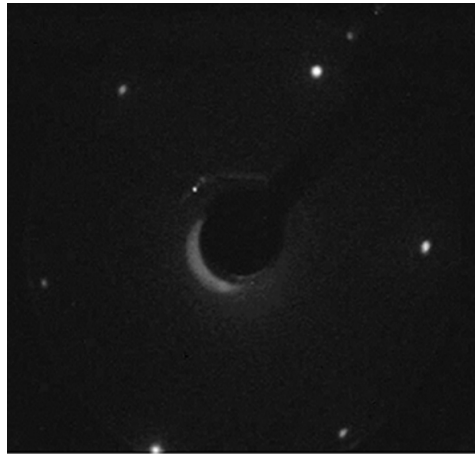


Figura 4.2: Padrão LEED para a superfície limpa de Ir(111). Elétrons com energia de 69 eV.

Após o processo de limpeza do substrato, foi realizado o crescimento de grafeno sobre a superfície de Ir(111). O gás precursor utilizado no processo de CVD foi o propileno e o grafeno foi crescido mantendo a temperatura do substrato em 1550 K sob pressão de propileno igual a 2.0×10^{-7} mbar durante 90s. A Figura 4.1 apresenta o espectro *survey* da amostra de G/Ir(111) (preto), após o processo de CVD, com fótons produzidos em uma fonte de raios X convencional (Mg K α). Neste espectro é possível notar o pico do C 1s referente ao grafeno. A

qualidade da amostra de G/Ir(111) foi verificada através de STM e LEED. Os experimentos de STM foram realizados em outra câmara, seguindo a mesma rota de preparo de G/Ir(111) e as imagens foram analisadas através do programa WSxM [70]. O padrão LEED (Figura 4.3a) apresenta pontos relativos à rede do Ir e do grafeno (setas na Figura 4.3a), além de pontos relativos à superestrutura Moiré (pontos satélites). A ausência de arcos no padrão LEED indica que o grafeno cresceu em uma única orientação com relação à rede do Ir [37]. A imagem de STM (Figura 4.3b) mostra a topografia do G/Ir(111) onde é possível ver a rede do grafeno e a superestrutura Moiré. Em destaque no canto superior direito da Figura 4.3b está a transformada de Fourier da imagem de STM, onde é possível notar a semelhança com o padrão LEED. A Figura 4.3c apresenta uma região menor do G/Ir(111), destacando a célula unitária da superestrutura Moiré. O parâmetro de rede do padrão Moiré (linha tracejada) foi determinado em 25.4 ± 0.2 Å e a rede do grafeno foi determinada em 2.46 ± 0.02 Å, valores compatíveis com resultados publicados na literatura [36]. O contraste de cores na imagem de STM evidencia a diferença da posição relativa entre os átomos de carbono e a superfície do Ir(111) para os diferentes sítios de adsorção.

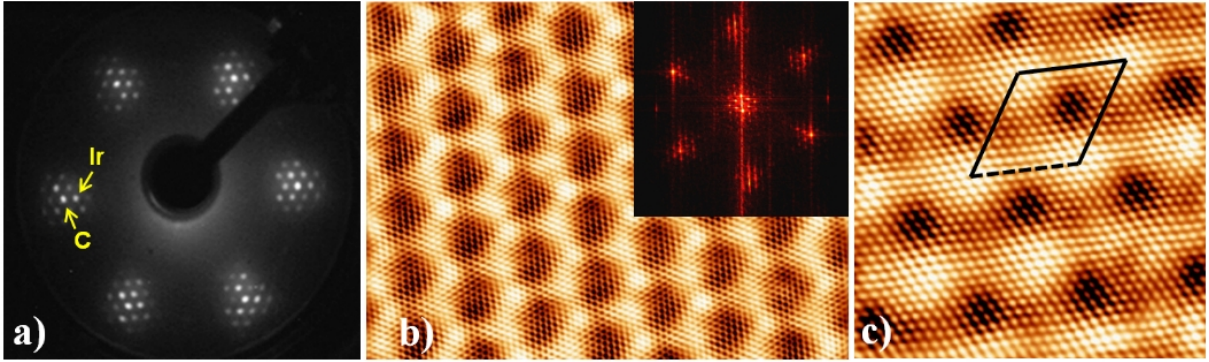


Figura 4.3: a) Padrão LEED (80 eV) do G/Ir(111). Pontos relacionados à rede do Ir, do grafeno e da superestrutura Moiré. b) Imagem STM ($150 \text{ Å} \times 110 \text{ Å}$) mostrando a rede Moiré e a rede do grafeno. Em destaque a transformada de Fourier da imagem. $U_t = 52.5 \text{ mV}$ e $I_t = 0.93 \text{ nA}$. c) Imagem STM ($70 \text{ Å} \times 70 \text{ Å}$) destacando a célula unitária da superestrutura Moiré. $U_t = 52.5 \text{ mV}$ e $I_t = 1.3 \text{ nA}$.

Coraux *et al* [71] propõem o seguinte modelo para a cobertura (ϑ) da superfície do Ir(111) por grafeno

$$\vartheta = 1 - \exp\left(-\frac{\beta S \Omega}{\sqrt{2\pi M k_b T}}\right) \quad (4.1)$$

onde β é a dosagem de propileno, S é a probabilidade da molécula de propileno se fixar em uma região desocupada da superfície do Ir(111) e Ω é área da superfície do substrato ocupada por um átomo de carbono, sendo que $\Omega = 5.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. No denominador do exponencial, M é a massa molar do propileno, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura das moléculas do gás, mesma temperatura do substrato. Assim, para a dosagem aplicada neste

experimento ($\beta = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mbar} \times 90 \text{ s} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mbar.s}$) e considerando $S = 1$ (ou seja, desconsiderando dessorções ou difusão de carbono), a cobertura da superfície de Ir(111) por grafeno é de 61.6%. Dessa forma, é importante notar que não houve cobertura completa da superfície de Ir. O objetivo inicial deste trabalho era determinar a estrutura do sistema G/Ir(111) utilizando o sinal do C 1s e, portanto, a cobertura parcial da superfície do Ir(111) não deveria ser um problema para a determinação estrutural. Porém, como será discutido com mais detalhes adiante, o sinal do C 1s é insensível à variação da distância entre grafeno e substrato.

Após o crescimento do grafeno, os estados Ir $4f_{5/2}$ e Ir $4f_{7/2}$ foram investigados utilizando fótons com energia de 190 eV. A Figura 4.4 apresenta o espectro de XPS para estes estados. A figura também apresenta o espectro de XPS para diferentes valores do ângulo θ , variando entre 0° , 30° e 75° (lado direito da Figura 4.4). A energia cinética dos fotoelétrons é de aproximadamente 130 eV, nessas condições, ocorre o domínio de espalhamentos múltiplos e *backscattering*, possibilitando uma grande sensibilidade ao ambiente químico do átomo emissor. É possível notar na Figura 4.4 que os sinais dos estados Ir $4f_{5/2}$ e Ir $4f_{7/2}$ possuem duas componentes cada.

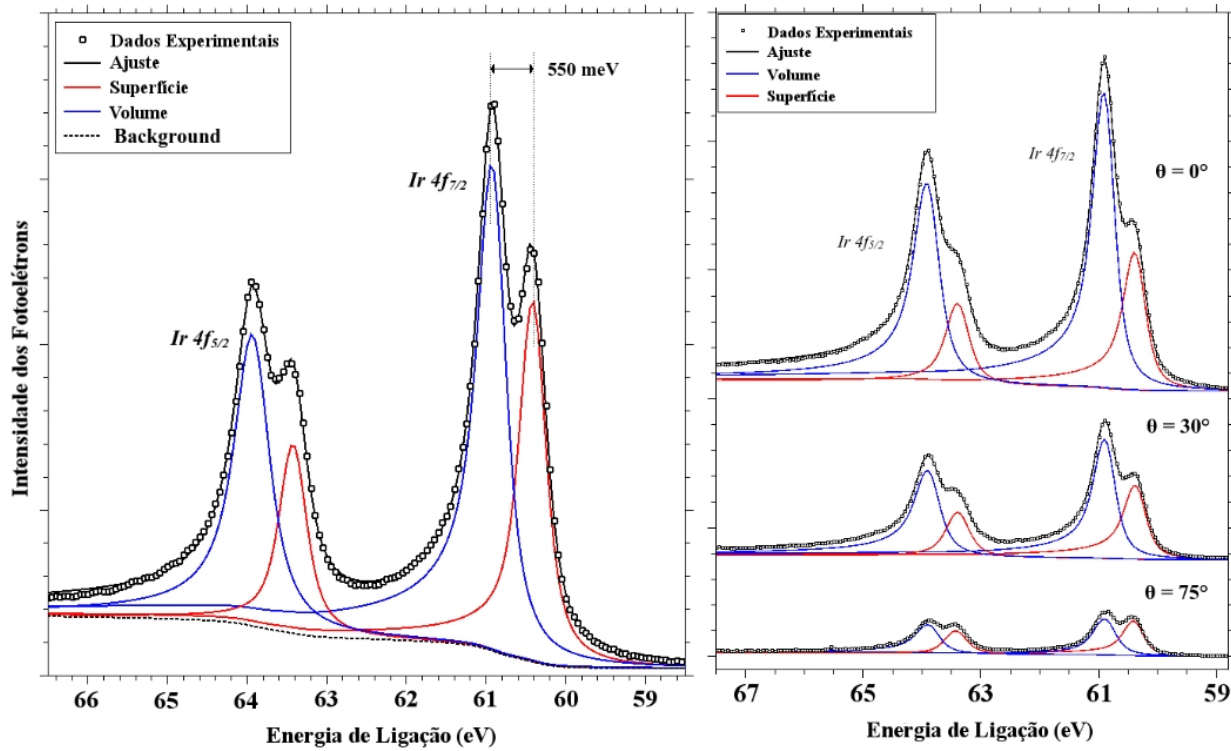


Figura 4.4: Lado esquerdo: Espectro de XPS para os estados Ir $4f_{5/2}$ e Ir $4f_{7/2}$ utilizando fótons com energia de 190 eV. Lado direito: Variação das intensidades para diferentes valores de ângulo polar θ .

Este fenômeno é conhecido na literatura desde o final da década de 1970 [72]. O espectro de XPS (Figura 4.4) apresenta um deslocamento na energia de ligação para fotoelétrons provini-

entes dos átomos da superfície em relação a energia de ligação de fotoelétrons provenientes dos átomos do volume (*bulk*). Devido a quebra de simetria existente na superfície, os átomos da última camada experimentam um potencial diferente daqueles que estão localizados nas camadas mais internas do material. A identificação das componentes de volume e superfície pode ser feita através da análise da variação das intensidades de cada componente para cada valor do ângulo θ . Para $\theta = 0^\circ$, a intensidade da componente de maior energia de ligação (azul) é maior que a intensidade da componente com menor energia de ligação (vermelho). Porém, para $\theta = 75^\circ$, pode-se notar que as intensidades são praticamente iguais. Nesta situação, os fotoelétrons são medidos em ângulo rasante à superfície e, portanto, carregam pouca informação sobre o volume da amostra. Assim, comparando a variação das intensidades, pode-se afirmar que a componente de menor energia de ligação é referente aos elétrons emitidos de átomos da superfície. Os dados experimentais foram ajustados pela função Doniach-Sunjic [73] com parâmetro de assimetria $\alpha = 0.132$ eV e largura de linha $\Gamma_{Ir} = 0.141$ eV que foram convoluídos numericamente com o alargamento gaussiano devido à instrumentação $\Gamma_G = 0.215$ eV. A função de *background* utilizada foi do tipo Shirley [74]. Os picos referentes ao volume e à superfície possuem energia de ligação igual a 60.95 eV e 60.40 eV, respectivamente. A fraca interação entre grafeno e Ir(111) não altera o deslocamento de energia entre as componentes de volume e superfície, de forma que, esta característica não pode ser usada como indicador para a cobertura de grafeno [52, 75]. Os sinais de *bulk* e superfície foram utilizados para determinar a estrutura do grafeno através de XPD, porém, devido a baixa cobertura da superfície de Ir(111), o sinal do Ir $4f_{7/2}$ não apresentou sensibilidade às ilhas de grafeno.

Além dos estados Ir $4f_{5/2}$ e Ir $4f_{7/2}$, a energia cinética dos elétrons provenientes do estado 1s do carbono, referente ao grafeno, foi analisada após a interação com fótons de 400 eV (Figura 4.5). Dessa forma, a energia cinética dos fotoelétrons é de ~ 115 eV, o que torna possível a investigação do ambiente químico do átomo emissor. O ajuste dos dados experimentais no espectro de XPS foi feito com uma função Lorentziana contendo uma única componente para o pico C 1s e com valor da largura total a meia altura (FWHM) de 0.16 eV. O valor da energia de ligação do estado C 1s medida foi de 284.5 ± 0.1 eV. Para o experimento de XPD, a intensidade do pico C 1s foi analisada variando o ângulo polar θ de 4° à 79° , com passos de 3° . Para cada valor de θ , o ângulo azimutal ϕ variou de 0° à 360° , também com passos de 3° . A partir desses dados obteve-se o padrão de difração experimental. O padrão de difração experimental (azul) e o padrão de difração teórico (vermelho), considerando o menor valor encontrado para o fator R_a , são mostrados na Figura 4.6.

Como a energia cinética dos fotoelétrons (~ 115 eV) está na região de predomínio de *backscattering*, foram considerados até a 6ª ordem de espalhamentos múltiplos no cálculo do padrão teórico. Valores diferentes foram utilizados, porém, não houve melhora nos resultados. A otimização dos parâmetros foi realizada utilizando-se o código de algoritmo genético [68]. Embora não seja possível separar os diferentes sítios de adsorção em energia, a estratégia adotada para

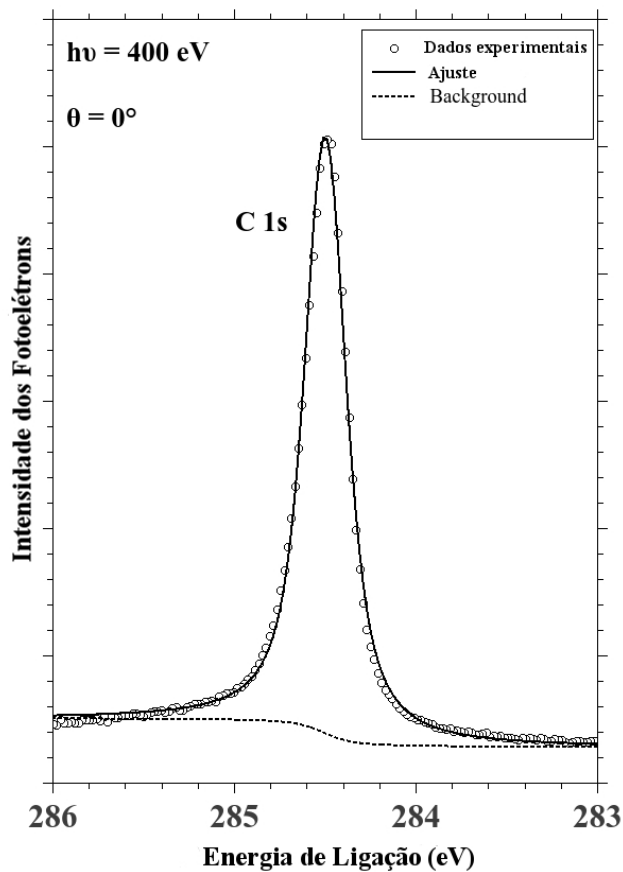


Figura 4.5: Espectro de XPS para fotoelétrons C 1s excitados com fótons de 400 eV. Ajuste dos dados experimentais utilizando *background* do tipo Shirley e função Lorentziana

determinar a estrutura do G/Ir(111) foi criar modelos para cada região, calcular o padrão XPD para cada modelo e, então, sobrepor os resultados, através de uma média ponderada, obtendo um padrão teórico final. Este tipo de aproximação é possível devido ao baixo valor do livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons ($<10 \text{ \AA}$) para valores de energia cinética em torno de 100 eV [63] e, dessa forma, as contribuições dos diferentes sítios de adsorção podem ser consideradas de forma independente. O padrão teórico apresentado na Figura 4.6 é, portanto, a sobreposição dos modelos com melhores resultados para cada região do grafeno. O fator R_a para este padrão é 0.095, indicando uma grande concordância entre o modelo e o experimento. Os padrões teóricos foram obtidos a partir de modelos com raio igual a 10 \AA e com emissores na camada de grafeno. Inicialmente, os modelos possuíam a camada de grafeno completamente plana, porém, obteve-se melhores resultados após a corrugação da mesma. Para criar a corrugação, foi utilizado o mesmo método usado por de Lima *et al* [5] para o sistema G/SiC. Neste método a corrugação da camada de grafeno é aproximada por uma distribuição gaussiana dada por

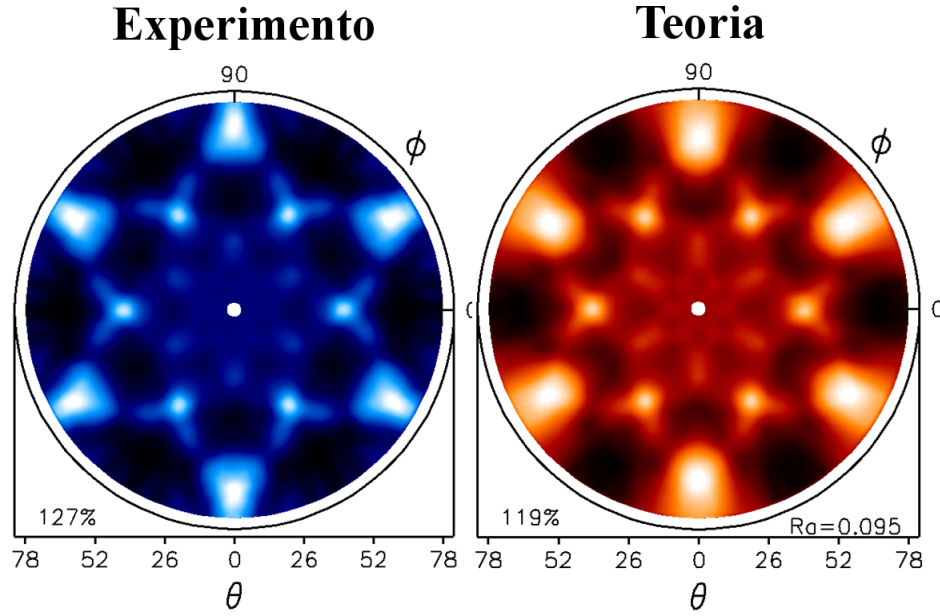


Figura 4.6: Comparação entre o padrão de difração XPD experimental (azul) e padrão de difração XPD teórico (vermelho) para a sobreposição dos três modelos (top, hcp e fcc). Fator $R_a = 0.095$.

$$z = A \times \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{B}\right) \quad (4.2)$$

onde o parâmetro A é a altura da corrugação e B está relacionado com a largura da corrugação. Estes parâmetros são otimizados para melhor descrever a estrutura da corrugação do modelo. Além da corrugação de longo alcance, foram testados modelos contendo *buckling* entre os dois átomos da rede *honeycomb*. Este tipo de variação está associada a uma possível rehibridização do grafeno (sp^2 to sp^3) e foi observada em grafeno crescido epitaxialmente sobre SiC(0001) [5]. Como XPD é uma técnica sensível a variações locais, este tipo de variação seria perceptível através de alterações significativas no fator R_a , porém, para o caso do G/Ir(111), não foram observadas melhoras ao inserir esta variação no modelo. O melhor resultado para o parâmetro de rede do grafeno no plano foi de 2.457 Å, compatível com o resultado de STM apresentado, anteriormente, nesta dissertação. A distância C-C (1.418 Å) manteve-se igual em todas as regiões do G/Ir(111), diferentemente do que foi observado para o G/Ru(0001) [45]. Apesar do valor do fator R_a apresentar uma grande concordância entre modelo e experimento, o sinal C 1s não pode ser utilizado para determinar as distâncias entre grafeno e substrato para as diferentes regiões.

A determininação precisa das distâncias entre o grafeno e o substrato (d), para os diferentes sítios de adsorção, depende da sensibilidade do sinal de XPD em relação à variação da distância. Em outras palavras, a precisão está diretamente ligada às mudanças do fator R_a a medida que o parâmetro em questão (d) é variado. Para verificar a sensibilidade do sinal C 1s em relação

a d , foi realizado um estudo de teoria vs. teoria. Neste estudo, foi gerado um padrão de XPD teórico para grafeno sobre Ir(111), considerando que o valor de d seja igual 3.4 \AA , e este foi usado como padrão de referência. Em seguida, foram simulados diferentes modelos, variando o valor de d , e estes foram comparados com o padrão de referência. Este processo foi realizado para que fosse possível entender a sensibilidade do sinal (variação do fator R_a) em relação às mudanças no valor de d . Cada modelo possui um valor diferente de k , dado por

$$k = 0.512331\sqrt{E_c} \quad (4.3)$$

onde E_c é a energia cinética do fotoelétron dada pela equação (3.4). Assim, a análise teoria vs. teoria é utilizada para encontrar o valor da energia dos fótons ($h\nu$) que maximiza a sensibilidade em relação às variações do parâmetro d .

A Figura 4.7a apresenta o resultado do estudo de teoria vs. teoria para o sinal C 1s com diferentes valores de k . É interessante notar que este sinal é insensível às variações de d para todos os valores de k utilizados na análise, inclusive para o valor utilizado no experimento. As variações no fator R_a ocorrem apenas na terceira casa decimal, evidenciando a insensibilidade do sinal.

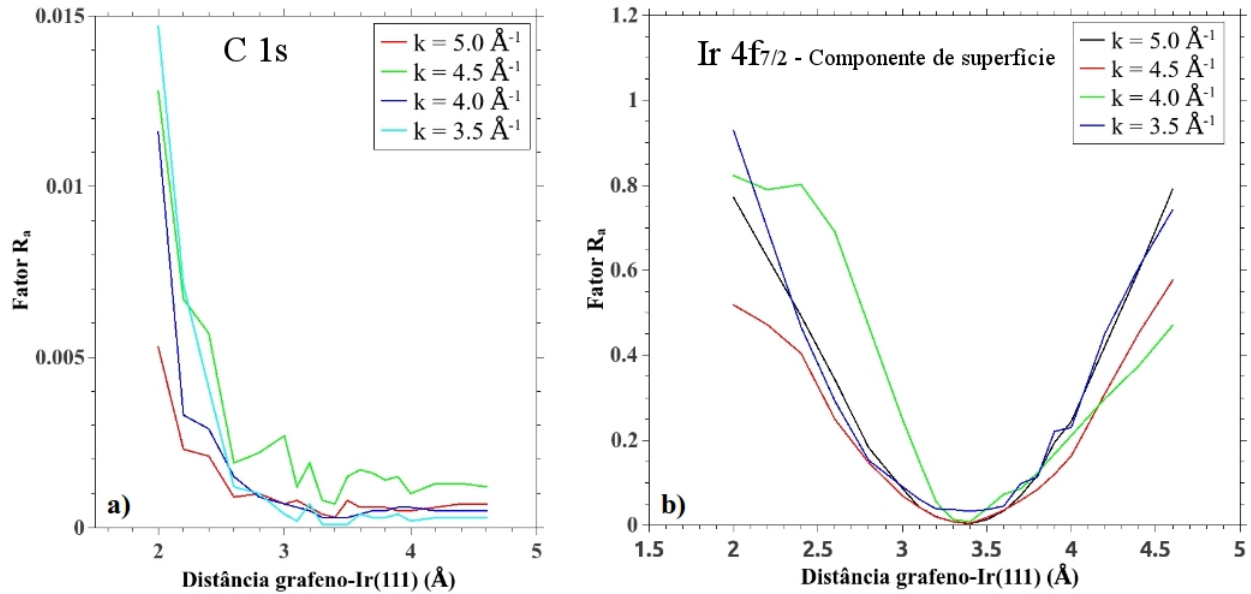


Figura 4.7: Cálculo teoria vs. teoria para verificar a sensibilidade dos sinais emitidos de a) C 1s e b) Ir 4f_{7/2} para a componente de superfície. Os gráficos apresentam a sensibilidade do sinal para cada valor de k .

Esta insensibilidade pode ser creditada a dois fatores. Primeiro, os fotoelétrons provenientes do estado C 1s devem espalhar nos átomos da superfície do Ir(111) e sofrer *backscattering* para que sejam, posteriormente, detectados no analisador. A ocorrência deste fenômeno é possível para baixos valores de energia cinética e, mesmo assim, com baixa probabilidade. O segundo

fator está relacionado com o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons espalhados em uma matriz de Ir. Para fotoelétrons com energia cinética de aproximadamente 115 eV, o valor do livre caminho médio inelástico é inferior a 3 Å. Assim, este sinal é insensível à superfície do Ir(111) que está a uma distância de ~ 3.4 Å. Isso explica porque a Figura 4.7a exibe uma certa sensibilidade para modelos com d inferior a 3 Å. Seria possível aumentar o valor do livre caminho médio inelástico aumentando o valor da energia cinética dos fotoelétrons, porém, isso diminuiria ainda mais a probabilidade de ocorrer o fenômeno de *backscattering*.

Por outro lado, o sinal do estado Ir $4f_{7/2}$ para a componente de superfície, apresentado na Figura 4.7b, mostra-se muito sensível às variações do parâmetro d para todos os valores de k testados. Assim, com este sinal seria possível determinar com precisão os valores de d . Porém, como foi dito anteriormente, devido a baixa cobertura da superfície do Ir(111) ($< 62\%$, com formação de ilhas), o grafeno é imperceptível ao sinal do Ir $4f_{7/2}$. Dessa forma, foi necessário realizar um novo experimento de XPD para determinar, com precisão, a distância entre grafeno e substrato para os diferentes sítios de adsorção.

O segundo experimento foi conduzido na mesma câmara experimental utilizada no primeiro experimento e a limpeza do cristal de Ir(111) foi feita através do mesmo processo utilizado anteriormente. Grafeno foi crescido através do processo de CVD, com os seguintes parâmetros: temperatura do substrato de aproximadamente 1570 K, pressão de propileno igual a 5.0×10^{-6} mbar e o tempo do processo foi de 18 minutos. Assim, segundo a previsão teórica, a cobertura da superfície de Ir(111) por grafeno é de 100% (ver equação 4.1). Além da previsão dada pela equação 4.1, Grånäs *et al* [51] mostra que a cobertura completa da superfície de Ir(111) por grafeno não permite que ocorra a intercalação de oxigênio molecular, em temperaturas de até 700 K e pressão de O_2 de até 10^{-3} mbar. Quando não existe a cobertura completa da superfície a intercalação de oxigênio ocorre em ambientes com pressão de O_2 de 1.0×10^{-5} mbar e temperaturas entre 300 K e 400 K. A intercalação de O_2 é evidenciada pelo deslocamento da energia de ligação do C 1s, além do desaparecimento do estado de superfície para os picos do Ir $4f_{5/2}$ e Ir $4f_{7/2}$ [51, 52]. Este teste foi realizado na amostra e não foi verificada nenhuma mudança nos sinais do C 1 e Ir 4f que indicasse a intercalação de oxigênio. Portanto, podemos afirmar que a cobertura da superfície de Ir(111) por grafeno foi de 100%.

O experimento de XPD foi conduzido na linha PGM do LNLS utilizando fótons com energia $h\nu$ de 121.6 eV. O ângulo polar θ variou de 18° à 81° , com passos de 3° e o ângulo azimutal ϕ variou de 0° à 240° , também com passos de 3° . A determinação precisa da estrutura do grafeno sobre Ir(111) foi feita através da análise do padrão XPD do sinal referente à componente de superfície do Ir $4f_{7/2}$. A Figura 4.8 apresenta o padrão XPD experimental (azul) e o padrão XPD teórico (vermelho) para o modelo com o menor fator R_a .

Como dito anteriormente, a corrugação da folha do grafeno através de 4.2. Após a procura para os melhores valores dos parâmetros A e B, para cada sítio de adsorção, obteve-se os valores apresentados na Tabela 4.1. Os valores positivos do parâmetro A estão relacionados com uma

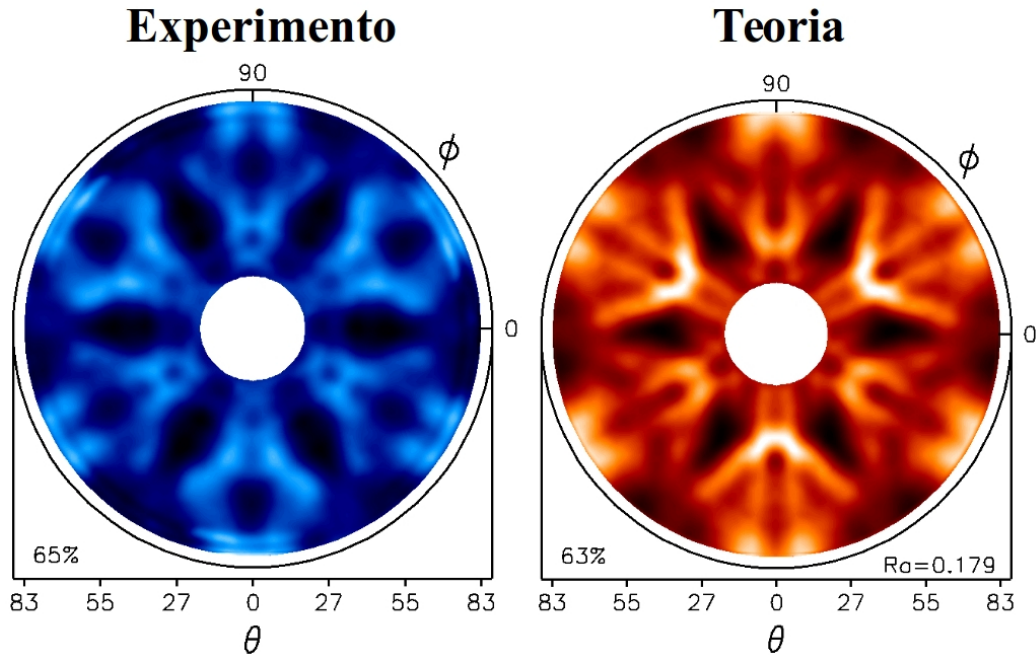


Figura 4.8: Comparação entre o padrão de difração XPD experimental (azul) e padrão de difração XPD teórico (vermelho) para a sobreposição dos três modelos (top, hcp e fcc). Fator $R_a = 0.179$.

corrugação côncava com relação à superfície do substrato. Este tipo de corrugação aparece nas regiões top do grafeno sobre Ir(111). Por outro lado, os valores negativos de A estão relacionados com uma corrugação convexa com relação ao substrato. As regiões hcp e fcc apresentam este tipo de estrutura. A partir dos valores obtidos para o parâmetro B , foi possível determinar os valores da largura a meia altura da corrugação (FWHM). A estrutura da corrugação para cada modelo e os padrões XPD calculados são apresentados na Figura 4.9. O valor do fator R_a para o sítio top é 0.561, para o sítio hcp é 0.649 e 0.559 para o sítio fcc.

Tabela 4.1: Parâmetros A e B para cada região do grafeno

Sítio de Adsorção	Altura A (Å)	FWHM (Å)
top	0.22	11.78
hcp	-0.23	14.89
fcc	-0.21	13.93

A Figura 4.9 apresenta também os melhores resultados para a distância entre grafeno e substrato em cada região. As distâncias encontradas para os sítios hcp e fcc (3.26 Å e 3.29 Å) são compatíveis com valores previstos por DFT e resultados obtidos por LEED I(V). O valor encontrado para a região top (3.72 Å) é compatível com os resultados de LEED, porém, é maior que a distância prevista por DFT [6, 7]. O valor obtido para a corrugação é 0.46 Å. Este resultado está de acordo com o resultado obtido por LEED e é ligeiramente maior que o valor

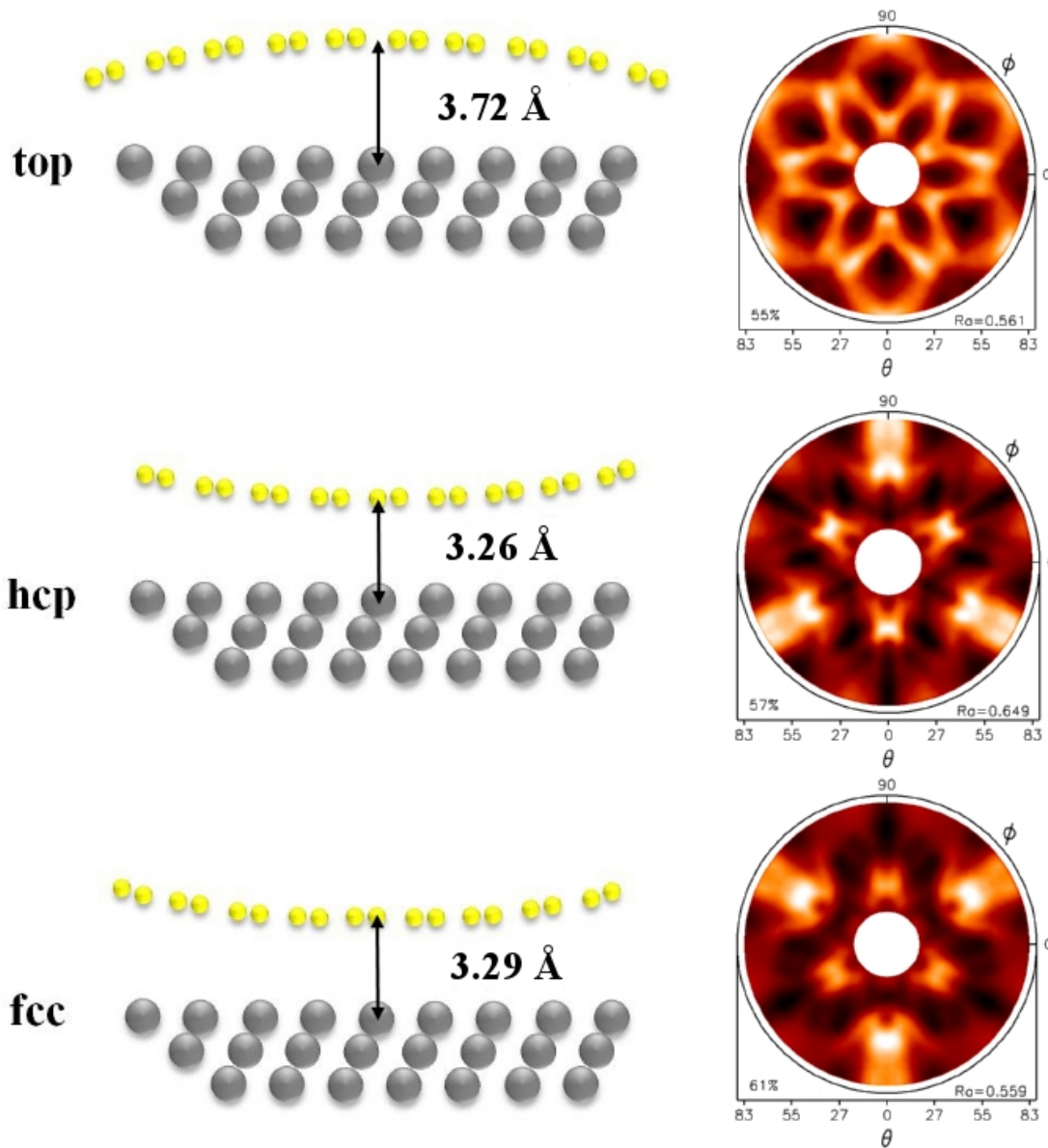


Figura 4.9: Lado esquerdo: Modelos utilizados para simular os diferentes sítios de adsorção. Lado direito: Padrões de difração XPD referentes aos modelos de cada região.

previsto por DFT [6, 7]. A distância média entre grafeno e substrato é de 3.41 Å, este resultado é ligeiramente maior que os valores encontrados anteriormente [6, 7], porém, está dentro das escalas de erro apresentadas nos trabalhos citados. O valor utilizado para o parâmetro de rede do grafeno foi o mesmo utilizado anteriormente para simular o padrão XPD para o sinal do C 1s (2.457 Å).

Como descrito anteriormente, a estratégia adotada para simular os dados experimentais foi criar modelos para cada região (top, hcp e fcc), calcular o padrão XPD para cada modelo, tomar a média ponderada para os três padrões e, então, obter o padrão XPD final. Os melhores resultados foram obtidos para

$$I = 0.30I_{top} + 0.35I_{hcp} + 0.35I_{fcc} \quad (4.4)$$

onde I é a intensidade calculada para o padrão XPD final e os pesos relativos a cada região foram obtidos a partir de uma otimização do fator R_a . Cada modelo foi construído na forma de *clusters* parabólicos com raio de 10 Å, incluindo a camada de grafeno e as três primeiras camadas de Ir(111). Como a energia cinética dos elétrons é de 60.2 eV, as demais camadas do cristal de Ir não influenciam os resultados de XPD e a inclusão destas camadas no modelo apenas aumentariam o tempo dos cálculos. É importante notar que os padrões para cada modelo são diferentes entre si e, individualmente, não podem simular o dado experimental.

Os padrões de XPD apresentados na Figura 4.9 mostram que existe a necessidade de utilizar a soma de cada sítio de adsorção para simular o padrão XPD experimental. A minimização do fator R_a devido as variações de parâmetros para cada região do grafeno não implica, necessariamente, em minimização do fator R_a para a soma dos três modelos. Assim, a otimização de parâmetros deve ser feita levando em consideração o somatório das intensidades calculadas para cada sítio de adsorção. Essa complementariedade fica evidente ao analisarmos a variação do fator R_a em relação a variação do ângulo polar. A Figura 4.10 apresenta a variação do fator R_a para cada modelo (top, hcp e fcc) e para a soma para cada valor de θ . Pode-se notar que a soma de todos os modelos apresenta os melhores resultados (R_a abaixo de 0.2) para quase todos os valores de θ , enquanto que, individualmente, cada modelo apresenta valores elevados para o fator R_a .

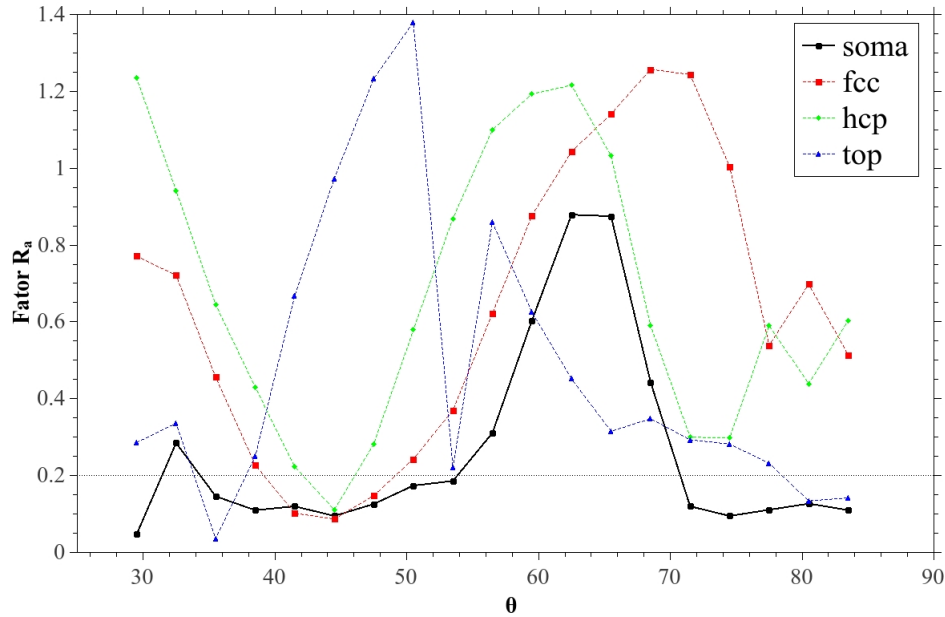


Figura 4.10: variação do fator R_a para cada modelo (top, hcp e fcc) e para a soma em para cada valor de θ .

Outra forma de avaliar a complementariedade dos modelos é analisar, para um valor específico de θ , a necessidade de se usar os três sinais calculados para ajustar a variação da intensidade medida em função de ϕ . Observando os valores calculados para cada modelo é possível notar que, individualmente, estes não ajustam a curva das intensidades medidas, porém, o somatório das intensidades calculadas para cada modelo é capaz de ajustar a curva experimental. A Figura 4.11 mostra esta análise para o ângulo polar $\theta = 53.5^\circ$.

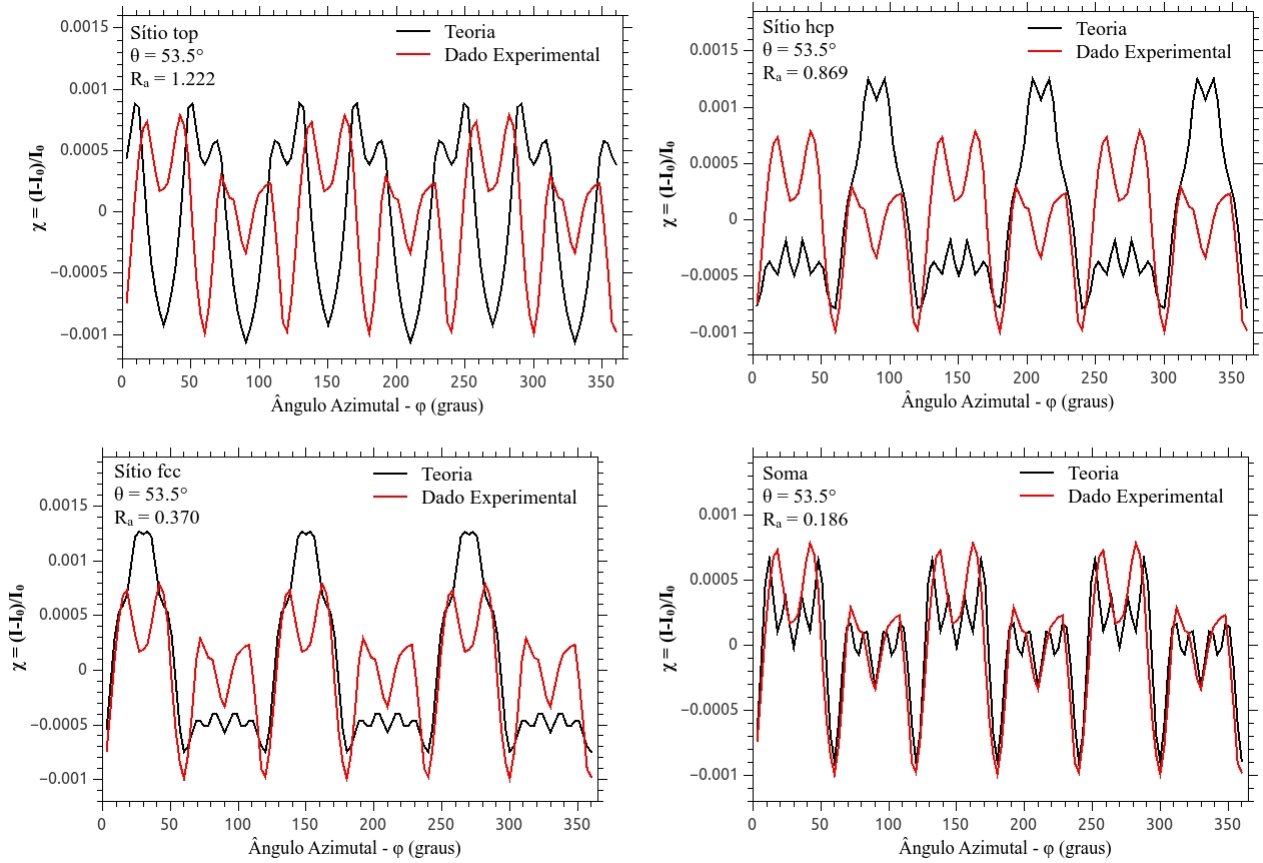


Figura 4.11: Simulação da variação das intensidades medidas experimentalmente para o ângulo polar $\theta = 53.5^\circ$. Os cálculos para cada modelo e para a soma dos três modelos são apresentados.

Para validar os resultados é importante verificar a sensibilidade das simulações com relação a variação do parâmetro d . Assim, a Figura 4.12 apresenta as variações do fator R_a , à medida que o parâmetro d é variado de 2.0 Å até 5.0 Å. O gráfico apresenta a sensibilidade para cada sítio de adsorção e também para variações de toda a folha de grafeno, ou seja, mantendo as distâncias relativas entre cada sítio fixas e variando a distância de toda a folha de grafeno com relação ao substrato. Dessa forma, é possível notar que existe um mínimo no valor do fator R_a para os valores apresentados do parâmetro d e, portanto, pode-se afirmar que a técnica experimental de XPD é capaz de resolver a estrutura do sistema G/Ir(111) com sensibilidade aos diferentes sítios de adsorção do grafeno.

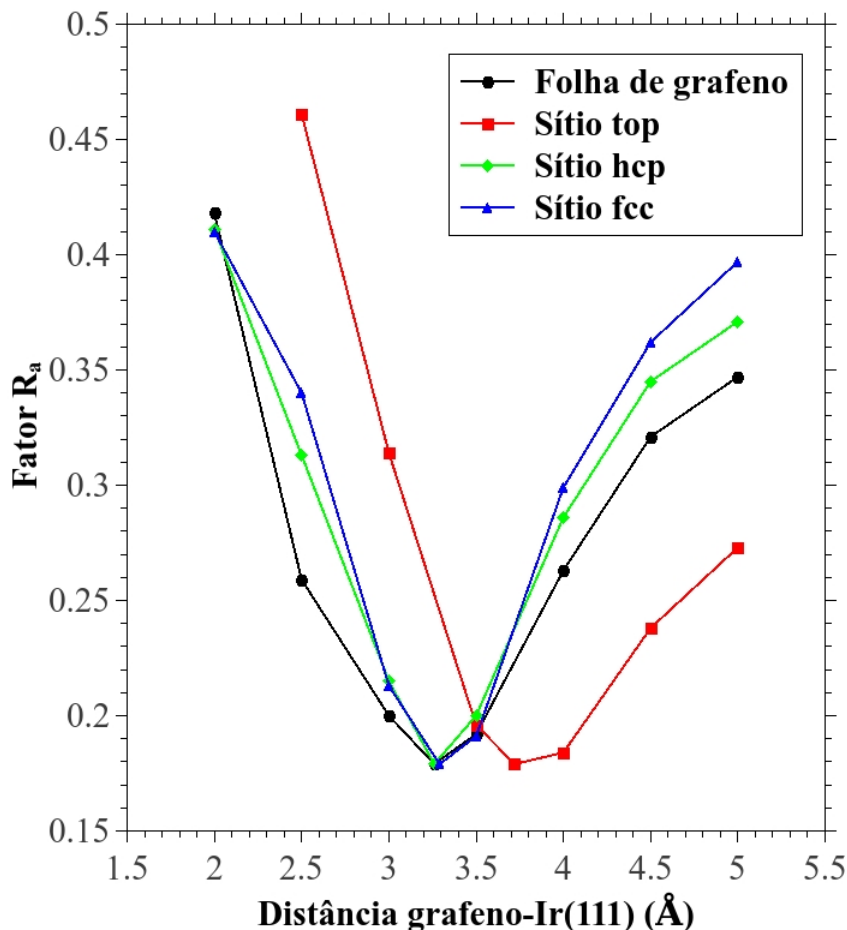


Figura 4.12: Estudo da sensibilidade em relação às variações do parâmetro d para cada sítio de adsorção e para toda folha de grafeno.

Os resultados da simulação do padrão de XPD também apresentam uma contração da primeira camada do Ir(111) em relação a segunda camada. Esta alteração da estrutura do cristal de Ir(111) não aparece em resultados obtidos, anteriormente, para o cristal limpo [76], além de não ser observada no resultado de determinação estrutural feita por LEED I(V) para G/Ir(111) [7], para este sistema. A distância entre planos encontrada foi de 1.94 Å, representando uma contração de mais de 10% com relação ao valor de *bulk*. A Figura 4.13 mostra uma representação do sistema G/Ir(111) evidenciando a distância média entre grafeno e substrato, que é de 3.41 Å, além de mostrar o valor encontrado para a distância entre o primeiro e o segundo plano atômico do Ir(111). Do lado direito da Figura 4.13, a representação gráfica da sensibilidade da simulação com relação às variações da distância entre planos é apresentada. É possível notar que existe um mínimo para o valor do fator R_a quando a separação entre as camadas é de 1.94 Å. A simulação não apresentou sensibilidade às variações nas distâncias entre as demais camadas do Ir(111). Isto, provavelmente, é uma consequência do baixo valor da energia cinética dos

fotoelétrons (~ 61 eV), sendo sensível somente as camadas mais próximas da camada onde estão os emissores.

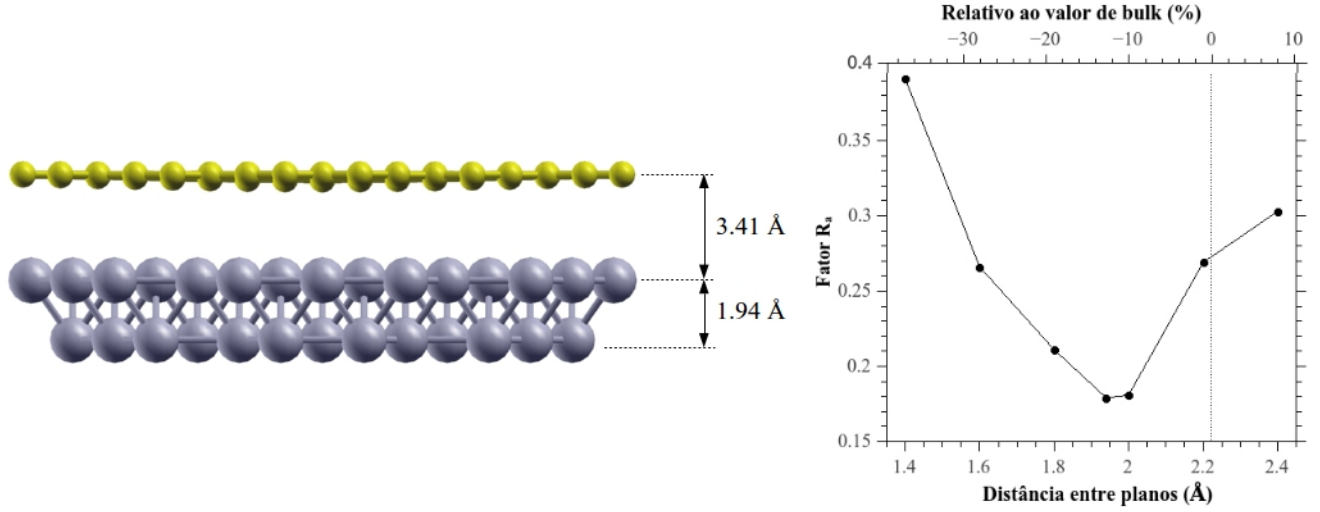


Figura 4.13: Distância média entre grafeno e substrato e contração da primeira camada do Ir(111). A figura também apresenta a representação gráfica da sensibilidade da simulação com relação às variações da distância entre a primeira e a segunda camada atômica do Ir(111). A linha pontilhada na vertical representa o valor de *bulk*.

Portanto, os resultados obtidos são compatíveis com os valores previstos teoricamente e resultados obtidos experimentalmente. A Tabela 4.2 apresenta as previsões e resultados publicados anteriormente em comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 4.2: Previsões e resultados experimentais para a estrutura do sistema G/Ir(111).

Técnica	top (Å)	hcp (Å)	fcc (Å)	distância média (Å)	corrugação (Å)
DFT [6]	3.62	3.27	3.29	3.41	0.35
XSW [6]	-	-	-	3.38 ± 0.04	-
LEED [7]	3.71	3.27	3.29	3.39 ± 0.03	0.43 ± 0.09
XPD	3.72	3.26	3.29	3.41	0.46

Conclusões e Perspectivas

No trabalho apresentado nesta dissertação, buscou-se investigar de forma sistemática as variações estruturais do sistema grafeno sobre Ir(111) para cada região do grafeno. Durante a conclusão do trabalho, pode-se adquirir conhecimento sobre a melhor forma de limpar o cristal de Ir(111), crescer o grafeno sobre a superfície do Ir(111) através do processo de CVD e conduzir os experimentos de XPD. Além dos conhecimentos experimentais, a compreensão sobre a melhor forma de simular os dados de XPD e resolver a estrutura do sistema foi de grande valor para futuras aplicações.

O sistema G/Ir(111) foi escolhido devido a fraca interação entre grafeno e substrato, assim, este pode ser visto como um sistema de grafeno *quasi-free-standing* e, portanto, possui uma série de possíveis aplicações. A incompatibilidade entre os parâmetros de rede do grafeno e do Ir faz com que G/Ir(111) seja um sistema incommensurável e, conseqüentemente, exista a formação da superestrutura moiré. Assim, existem dentro da célula unitária da superestrutura moiré diferentes sítios de adsorção e em cada um destes sítios a interação entre o grafeno e os átomos de Ir do substrato é diferente, resultando em variações estruturais específicas para cada sítio. Dessa forma, a investigação estrutural do sistema G/Ir(111) deve ser feita de tal forma que seja possível analisar cada sítio separadamente. A técnica experimental de difração de fotoelétrons mostrou-se eficiente para analisar, separadamente, cada região do grafeno, além de apresentar grande sensibilidade às variações estruturais.

É importante notar a vantagem da técnica de XPD sobre a técnica de LEED, no que diz respeito ao estudo das variações estruturais locais presentes no sistema G/Ir(111). Além da seletividade elementar e química apresentadas pelo XPD, os resultados obtidos apresentaram uma especificidade aos sítios de adsorção do grafeno sobre Ir(111). Isto ocorre porque o fenômeno de difração de fotoelétrons (basicamente um fenômeno de interferência) é um fenômeno local e resultando em informação dos átomos vizinhos ao átomo emissor. Além disso, a fonte dos elétrons que serão espalhados dentro da amostra, diferentemente do LEED que necessita de uma fonte de elétrons localizada em uma região externa à amostra. É claro que a técnica

de XPD possui limitações, principalmente no que diz respeito a capacidade computacional necessária para calcular uma estrutura, relativamente grande (~ 25 Å), como é a célula unitária da superestrutura moiré para grafeno sobre Ir(111). Tais limitações computacionais fazem da simulação dos dados experimentais uma descrição aproximada e imperfeita da realidade. Apesar disso, os resultados obtidos por XPD foram capazes de descrever, com boa precisão, a estrutura do sistema G/Ir(111).

Além da confirmação das previsões teóricas, os resultados obtidos apresentam uma novidade em relação aos trabalhos publicados anteriormente. A contração da primeira camada atômica do Ir(111), superior a 10% do valor de *bulk*, mostrou-se significativa para minimização do fator R_a . Este resultado não havia sido previsto por DFT e, também, não foi visto na determinação estrutural por LEED I(V). A percepção desta contração deve ser, novamente, creditada à localidade da técnica experimental, principalmente nas condições em que o experimento foi realizado (fotoelétrons com energia cinética de aproximadamente 60 eV).

A estratégia utilizada neste trabalho para resolver a estrutura do sistema G/Ir(111), certamente, será aplicada novamente para investigar a interação deste sistema com outros materiais. Um exemplo é a intercalação de ferro no sistema G/Ir(111). A Figura 5.1 apresenta espectros de XPS do C 1s medidos com ângulo polar θ igual a 42° , para diferentes valores do ângulo azimutal ϕ (189° , 153° e 132°). Independente da posição da amostra com relação ao analisador, o espectro mostra que o pico C 1s apresenta três componentes. A componente de menor energia de ligação (C_3) permanece com o mesmo valor da energia de ligação para o C 1s do sistema G/Ir(111) sem a presença de ferro. Além desta componente, outras duas componentes, C_2 e C_1 , com deslocamento da energia de ligação de 300 meV e 800 meV em relação à componente C_3 são encontradas devido a presença de ferro na amostra. A Figura 5.1 mostra que as componentes C_1 , C_2 e C_3 apresentam variações nas intensidades para cada valor de ϕ . Portanto, existem variações estruturais para cada componente. Estas variações podem ser estudadas através da técnica experimental de XPD, e a estratégia utilizada neste trabalho pode ser aplicada para investigar o sistema G/Fe/Ir(111). A sensibilidade obtida no estudo de cada sítio de adsorção, de forma independente, será útil na investigação do fenômeno de intercalação.

Outro exemplo é a intercalação de oxigênio molecular no sistema G/Ir(111). As possibilidades de desacoplamento do grafeno da superfície do Ir(111) através da intercalação de O_2 , e a possível transferência do grafeno, faz com que este sistema intercalado desperte o interesse de muitos, principalmente pela possível utilização do grafeno em dispositivos. Mais uma vez, os resultados obtidos nesta dissertação serão utilizados como base para a determinação estrutural do sistema G/Ir(111) com O_2 intercalado.

Dessa forma, podemos ver que a conclusão do trabalho apresentado nesta dissertação é apenas o início de uma série de novos estudos envolvendo grafeno sobre Ir(111) por difração de fotoelétrons. Tais estudos serão realizados a partir da eficiente estratégia adotada neste trabalho. Com maior número de dados experimentais, maior capacidade computacional e maior

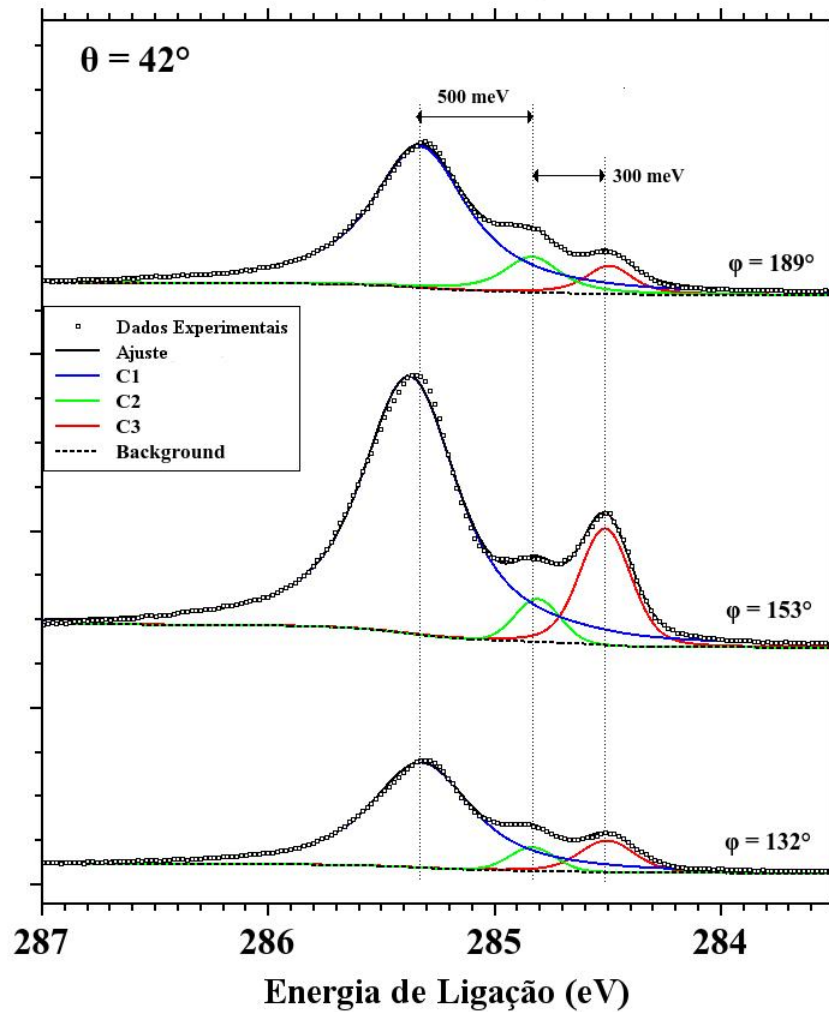


Figura 5.1: Espectros de XPS do C 1s, para o sistema G/Fe/Ir(111), medidos com ângulo polar θ igual a 42° , para diferentes valores do ângulo azimutal ϕ (189° , 153° e 132°). $h\nu = 400$ eV.

refinamento do modelo teórico, melhores resultados serão produzidos e novas abordagens com eficácia similar, e possivelmente maior do que a apresentada aqui, serão utilizadas para responder outras questões envolvendo este material com um conjunto único de propriedades chamado grafeno.

.

Bibliografia

- [1] A. K. Geim. Graphene prehistory. *Physica Scripta*, 2012(T146):014003, 2012.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [3] K. S. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Rev. Mod. Phys.*, 83:837–849, Aug 2011.
- [4] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.
- [5] L. H. de Lima, A. de Siervo, R. Landers, G. A. Viana, A. M. B. Goncalves, R. G. Lacerda, and P. Häberle. Atomic surface structure of graphene and its buffer layer on SiC(0001): A chemical-specific photoelectron diffraction approach. *Phys. Rev. B*, 87:081403, Feb 2013.
- [6] C. Busse, P. Lazić, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiressei, V. Caciuc, R. Brako, A. T. N’Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen, and T. Michely. Graphene on Ir(111): Physisorption with chemical modulation. *Phys. Rev. Lett.*, 107:036101, Jul 2011.
- [7] S. K. Hämäläinen, M. P. Boneschanscher, P. H. Jacobse, I. Swart, K. Pussi, W. Moritz, J. Lahtinen, P. Liljeroth, and J. Sainio. Structure and local variations of the graphene moiré on Ir(111). *Phys. Rev. B*, 88:201406, Nov 2013.
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [9] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [10] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The electronic properties of graphene. *Nature Mat.*, 6:183–191, 2007.

- [11] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622–634, May 1947.
- [12] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176:250–254, Dec 1968.
- [13] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [14] C. Bena and G. Montambaux. Remarks on the tight-binding model of graphene. *New Journal of Physics*, 11(9):095003, 2009.
- [15] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The rise of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109 – 162, 2009.
- [16] C.-H. Park, Y.-W. Son, L. Yang, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Landau levels and quantum hall effect in graphene superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 103:046808, Jul 2009.
- [17] Z. Jiang, Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim. Quantum hall effect in graphene. *Solid State Communications*, 143(1-2):14–19, 2007. Exploring graphene Recent research advances.
- [18] P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra, and M. Potemski. How perfect can graphene be? *Phys. Rev. Lett.*, 103:136403, Sep 2009.
- [19] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, and F. Beltram. The optical visibility of graphene: interference colors of ultrathin graphite on SiO₂. *Nano Letters*, 7(9):2707–2710, 2007. PMID: 17665963.
- [20] D. V. Badami. Graphitization of α -silicon carbide. *Nature*, 193:569–570, 1962.
- [21] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [22] C. Riedl, A. A. Zakharov, and U. Starke. Precise in situ thickness analysis of epitaxial graphene layers on SiC(0001) using low-energy electron diffraction and angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 93(3):–, 2008.
- [23] A.E. Morgan and G.A. Somorjai. Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface. *Surface Science*, 12(3):405 – 425, 1968.
- [24] J. W. May. Platinum surface LEED rings. *Surface Science*, 17(1):267 – 270, 1969.

- [25] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5:574–578, 2010.
- [26] E. Voloshina and Y. Dedkov. Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(39):13502–13514, 2012.
- [27] M. Batzill. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surf. Sci. Reports*, 67(3-4):83–115, 2012.
- [28] P. M. Stefan, M. L. Shek, I. Lindau, W. E. Spicer, L. I. Johansson, F. Herman, R. V. Kasowski, and G. Brogen. Photoemission study of WC(0001). *Phys. Rev. B*, 29:5423–5444, May 1984.
- [29] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet. Graphene on metal surfaces. *Surf. Sci.*, 603(10-12):1841–1852, 2009.
- [30] A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima. Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems. *Phys. Rev. B*, 50:17487–17495, Dec 1994.
- [31] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, and C. Oshima. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111). *Surface Science*, 374(1&3):61 – 64, 1997.
- [32] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Materials*, 6:770–775, 2010.
- [33] Y. S. Dedkov and M. Fonin. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface. *New Journal of Physics*, 12(12):125004, 2010.
- [34] M. Ritter, W. Ranke, and W. Weiss. Growth and structure of ultrathin feo films on Pt(111) studied by STM and LEED. *Phys. Rev. B*, 57:7240–7251, Mar 1998.
- [35] Th. Kehagias, A. Delimitis, Ph. Komninou, E. Iliopoulos, E. Dimakis, A. Georgakilas, and G. Nouet. Misfit accommodation of compact and columnar InN epilayers grown on Ga-face GaN (0001) by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 86(15):–, 2005.
- [36] A. T. N’Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely. Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, 10(4):043033, 2008.

- [37] H. Hattab, A. T. N'Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen. Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111). *Applied Physics Letters*, 98(14):141903, 2011.
- [38] E. Loginova, S. Nie, K. Thürmer, N. C. Bartelt, and K. F. McCarty. Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges. *Phys. Rev. B*, 80:085430, Aug 2009.
- [39] R. van Gastel, A. T. N'Diaye, D. Wall, J. Coraux, C. Busse, N. M. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn von Hoegen, T. Michely, and B. Poelsema. Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 95(12):121901, 2009.
- [40] H. Hattab, A. T. N'Diaye, D. Wall, C. Klein, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen. Interplay of wrinkles, strain, and lattice parameter in graphene on iridium. *Nano Letters*, 12(2):678–682, 2012.
- [41] F. Jean, T. Zhou, N. Blanc, R. Felici, J. Coraux, and G. Renaud. Effect of preparation on the commensurabilities and thermal expansion of graphene on Ir(111) between 10 and 1300 K. *Phys. Rev. B*, 88:165406, Oct 2013.
- [42] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8(2):565–570, 2008.
- [43] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely. Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.*, 97(21):215501, 2006.
- [44] D. Martoccia, P. R. Willmott, T. Brugger, M. Björck, S. Günther, C. M. Schlepütz, A. Cervellino, S. A. Pauli, B. D. Patterson, S. Marchini, J. Wintterlin, W. Moritz, and T. Greber. Graphene on Ru(0001): A 25×25 supercell. *Phys. Rev. Lett.*, 101:126102, Sep 2008.
- [45] W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and S. Günther. Structure determination of the coincidence phase of graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 104:136102, Apr 2010.
- [46] E. Starodub, A. Bostwick, L. Moreschini, S. Nie, F. El Gabaly, K. F. McCarty, and E. Rotenberg. In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and raman scattering of monolayer graphene on Ir(111). *Phys. Rev. B*, 83(12):125428, 2011.
- [47] S. Rusponi, M. Papagno, P. Moras, S. Vlaic, M. Etzkorn, P. M. Sheverdyaeva, D. Pacilé, H. Brune, and C. Carbone. Highly anisotropic dirac cones in epitaxial graphene modulated by an island superlattice. *Phys. Rev. Lett.*, 105:246803, Dec 2010.

- [48] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.*, 102(5):056808, 2009.
- [49] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke. Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation. *Phys. Rev. Lett.*, 103:246804, Dec 2009.
- [50] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, and O. Rader. Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni. *Phys. Rev. Lett.*, 101:157601, Oct 2008.
- [51] E. Grånäs, J. Knudsen, U. A. Schröder, T. Gerber, C. Busse, M. A. Arman, K. Schulte, J. N. Andersen, and T. Michely. Oxygen intercalation under graphene on Ir(111): Energetics, kinetics, and the role of graphene edges. *ACS Nano*, 6(11):9951–9963, 2012.
- [52] R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekær, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann, and S. Lizzit. Oxygen switching of the epitaxial graphene-metal interaction. *ACS Nano*, 6(11):9551–9558, 2012.
- [53] M. Weser, E. N. Voloshina, K. Horn, and Yu. S. Dedkov. Electronic structure and magnetic properties of the graphene/Fe/Ni(111) intercalation-like system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:7534–7539, 2011.
- [54] N. Rougemaille, A. T. N'Diaye, J. Coraux, C. Vo-Van, O. Fruchart, and A. K. Schmid. Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene. *Applied Physics Letters*, 101(14):–, 2012.
- [55] Yu. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and C. Laubschat. Graphene-protected iron layer on Ni(111). *Applied Physics Letters*, 93(2):–, 2008.
- [56] M. Petrović, I. Šrut Rakić, S. Runte, C. Busse, J. T. Sadowski, P. Lazić, I. Pletikosić, Z.-H. Pan, M. Milun, P. Pervan, N. Atodiresei, R. Brako, D. Šokčević, T. Valla, T. Michely, and M. Kralj. The mechanism of caesium intercalation of graphene. *Nature Communications*, 4(2772), 2013.
- [57] H. Hertz. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electrische entladung. *Annalen der Physik*, 267(8):983–1000, 1887.
- [58] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.

- [59] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, K. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, and S. Lindberg. ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal*, 20:1–282, 1967.
- [60] P. van der Heide. *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. John Wiley & Sons, INC., United States of America, 2012.
- [61] C.S. Fadley. X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178â179(0):2 – 32, 2010. Trends in X-ray Photoelectron Spectroscopy of solids (theory, techniques and applications).
- [62] J. C. Cezar, P. T. Fonseca, G. L. M. P. Rodrigues, A. R. B. de Castro, R. T. Neuenschwander, F. Rodrigues, B. C. Meyer, L. F. S. Ribeiro, A. F. A. G. Moreira, J. R. Piton, M. A. Raulik, M. P. Donadio, R. M. Seraphim, M. A. Barbosa, A. de Siervo, R. Landers, and A. Naves de Brito. The U11 PGM beam line at the brazilian national synchrotron light laboratory. *Journal of Physics: Conference Series*, 425(7):072015, 2013.
- [63] C. Westphal. The study of the local atomic structure by means of x-ray photoelectron diffraction. *Surface Science Reports*, 50(1-3):1–106, 2003.
- [64] D.P. Woodruff. Surface structural information from photoelectron diffraction. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178-179(0):186–194, 2010. Trends in X-ray Photoelectron Spectroscopy of solids (theory, techniques and applications).
- [65] Y. Chen, F. J. García de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley. Convergence and reliability of the rehr-albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction. *Phys. Rev. B*, 58:13121–13131, Nov 1998.
- [66] M. A. van Hove. Pacote msd. http://www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/mscdpack.html. Acesso em 23 de Maio de 2014.
- [67] J. J. Rehr and R. C. Albers. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 41:8139–8149, Apr 1990.
- [68] M. L. Viana, R. D. Muino, E. A. Soares, M. A. Van Hove, and V. E. de Carvalho. Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(44):446002, 2007.
- [69] C. J Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition*. Oxford University Press, United States of America, 2007.

- [70] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1):013705, 2007.
- [71] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J M. zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely. Growth of graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, 11(2):023006, 2009.
- [72] J. F. van der Veen, F. J. Himpsel, and D. E. Eastman. Structure-dependent $4f$ —core-level binding energies for surface atoms on Ir(111), Ir(100)- (5×1) , and metastable Ir(100)- (1×1) . *Phys. Rev. Lett.*, 44:189–192, Jan 1980.
- [73] S. Doniach and M. Sunjic. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(2):285, 1970.
- [74] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5:4709–4714, Jun 1972.
- [75] A. Varykhalov, D. Marchenko, M. R. Scholz, E. D. L. Rienks, T. K. Kim, G. Bihlmayer, J. Sánchez-Barriga, and O. Rader. Ir(111) surface state with giant rashba splitting persists under graphene in air. *Phys. Rev. Lett.*, 108:066804, Feb 2012.
- [76] M. Matsumoto, K. Fukutani, and T. Okano. Dynamical LEED analyses of the clean and the NO-adsorbed Ir(111) surface. *Surface Science*, 606(19â20):1489 – 1500, 2012.