



COPPE/UFRJ

NANOESTRUTURAS DE VANÁDIO/SI(111)-7X7
ESTUDADAS POR MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO

Fernando Loureiro Stavale Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Carlos Alberto Achete

Rio de Janeiro

Junho de 2009

NANOESTRUTURAS DE VANÁDIO/SI(111)-7X7
ESTUDADAS POR MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO

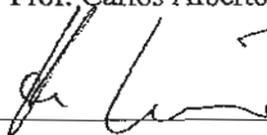
Fernando Loureiro Stavale Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

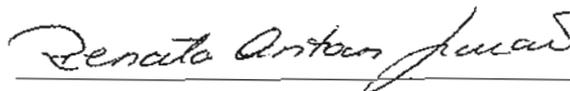
Aprovada por:



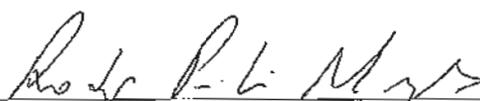
Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.



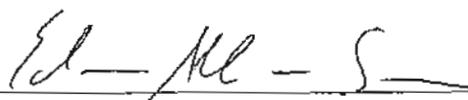
Prof. Horst Niehus, D.Sc.



Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Prof. Rodrigo Prioli Menezes, D.Sc.



Prof. Edmar Avellar Soares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2009

Stavale Junior, Fernando Loureiro

Nanoestruturas de Vanádio/Si(111)-7x7 Estudadas
por Microscopia de Tunelamento/ Fernando Loureiro
Stavale Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVII, 96 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Carlos Alberto Achete

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 77-90

1. Vanádio. 2. Óxido de vanádio. 3. Si(111).
4. Siliceto de vanádio. 5. Nanoestruturas. 6. Microscopia
de Tunelamento. I Achete, Carlos Alberto. II Universidade
Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A toda hora rola uma história
Que é preciso estar atento
A todo instante rola um movimento
Que muda o rumo dos ventos
Quem sabe remar não estranha
Vem chegando a luz de um novo dia
O jeito é criar um outro samba
Sem rasgar a velha fantasia

Paulinho da Viola

Agradecimentos

Este projeto foi realizado utilizando recursos instalados no Laboratório de Superfície e Filmes Finos COPPE/UFRJ e no Laboratório de Microscopia de Tunelamento DIMAT/INMETRO, por isso eu gostaria sinceramente de agradecer todos aqueles que contribuíram neste trabalho em ambas as instituições. Em particular, gostaria de reforçar meu agradecimento ao Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) por seu apoio em infra-estrutura, recursos humanos e fomento ao projeto de Nanocatálise de onde os resultados apresentados nesta tese são oriundos.

Meus agradecimentos ao apoio constante, intenso e incondicional dos meus pais, irmão e família, para os quais não existem terras distantes... vocês foram, são e sempre serão fundamentais para o meu amadurecimento, aprendizado e felicidade.

Aos companheiros da Divisão de Metrologia de Materiais, em particular, Fabiana Mendes, Lincoln Gomes, Suzana Peripolli, Marcia Lucchese, Cecília Villani “Castro”, Lilian Costa, Andréa Balbo, Rogério Machado, Welber Quirino, Mônica Carvalho, Carlos Sena, Leandro Lidízio, Marcos Fukuhara, Geraldo Cidade, Leandro Marturelli, Moises Araújo, Fernanda Carloto, Ana Paula Balbino, Alcione Ximenes e Rosana Fernandez.

Aos companheiros do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; Taís Munhoz, Helena Marques, Cristiane Evelise, Marília Sergio, Marcelo Beltrão, Marcus Vinícius Rangel, Luiz Lima, Moema Martins e Márcia Sader.

Um agradecimento especial a Prof^a. Renata Simão por sua importantíssima ajuda e crítica na construção desta tese e na minha formação como pesquisador.

I also would like to thank Prof. Horst Niehus for his guidance and support throughout my thesis project. I thank him kindly for sharing his scientific experience starting from the planning of experiments to the proper manner of results presentation, for his patience, and confidence in my abilities.

Ao Prof. Carlos Alberto Achete por todos os ensinamentos e críticas, pela confiança, pela busca da precisão no conceito e exatidão no experimento, por ensinar como realizar.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

NANOESTRUTURAS DE VANÁDIO/SI(111)-7X7 ESTUDADAS POR MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO

Fernando Loureiro Stavale Junior

Junho/2009

Orientador: Carlos Alberto Achete

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Superfícies e filmes finos de compostos a base de vanádio, óxidos e/ou silicetos, apresentam cátions de vanádio que podem assumir diferentes estados de valência e diversas geometrias estruturais e por isso exibem grande variedade de propriedades e aplicações. Nesta tese investigamos experimentalmente os primeiros estágios de formação e crescimento de nanoestruturas de vanádio sobre Si(111). Os filmes e nanoestruturas foram crescidos por evaporação por feixe de elétrons em ultra alto vácuo seguido de tratamento térmico a diferentes temperaturas (100K-1300K). As nanoestruturas foram investigadas por Microscopia de Tunelamento (STM) *in situ*. Os resultados permitiram compreender o papel desempenhado pela reconstrução do Si(111)-(7x7) no processo de adsorção e nucleação do vanádio. As imagens de STM de experimentos realizados a diferentes coberturas de vanádio e temperaturas mostram que nanoestruturas de vanádio auto-arranjadas sobre a reconstrução (7x7) podem ser crescidas neste sistema e que o tratamento térmico a 850K permite a formação de nanocristais de VSi_2 . Os mecanismos de coalescência dos nanocristais de siliceto de vanádio são discutidos e um modelo fenomenológico para o processo de formação da interface é proposto. Por fim, filmes ultrafinos de V_2O_3 foram crescidos sobre Si(111)-(7x7) apresentando uma morfologia de elevada área de superfície e grande quantidade de defeitos. Essa morfologia e estrutura podem resultar num filme de elevada reatividade quando comparado a filmes crescidos sobre substratos metálicos descritos na literatura e, por isso, podem ser de grande interesse como catalisador modelo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

VANADIUM NANOSTRUCTURES ON SI(111)-7X7 SURFACE STUDIED BY SCANNING TUNNELLING MICROSCOPY

Fernando Loureiro Stavale Junior

June/2009

Advisor: Carlos Alberto Achete

Department: Metallurgical and Materials Science Engineering

Surfaces and thin films of vanadium-based compounds, oxides and/or silicide, present cations of vanadium which may take different valence states and various structural geometries and therefore exhibit great variety of properties and applications. In this thesis we have investigated experimentally the early stages of the growth and formation of vanadium nanostructures on the Si(111) surface. The films and nanostructures have been grown by electron beam evaporation in ultra high vacuum conditions followed by annealing at different temperatures (100K-1300K). The nanostructures were investigated by means of scanning tunnelling microscopy (STM) *in situ*. The experimental results allowed understand the role of the (7x7) reconstruction on the adsorption and nucleation process. The STM images shows vanadium-silicon nanostructures self-organized on the (7x7) reconstruction and for annealing at 850K VSi_2 nanocrystals formation. The coalescence mechanisms of these silicide nanocrystals are discussed and an empirical model for the interface formation process is proposed. Finally, vanadium oxide (V_2O_3) ultra thin films were grown on Si (111)-(7x7). The vanadium oxide film morphology is marked by a high density of steps and large amount of defects. This morphology and structure may result on a high reactivity film compared to films grown on metal substrates hence may be of great interest as a model catalyst.

Índice

Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Superfícies	3
2.1.1 Superfícies Ideais	4
2.1.1.2 Cinética e Superfícies em Equilíbrio	4
2.1.1.2 Relações Termodinâmicas para Superfícies	5
2.1.1.3 Nucleação e Crescimento de Filmes	10
2.1.2 Superfícies Reais	13
2.1.2.1 Reconstruções de Superfície	13
2.1.2.2 Reconstrução (7x7) do Si(111)	14
2.2 Metais sobre Si(111)-(7x7)	17
2.3 Vanádio sobre Si(111)-(7x7)	18
2.4 Óxidos de Vanádio	20
Capítulo 3 Metodologia Experimental	23
3.1 Microscopia de Tunelamento	23
3.1.1 Efeito Túnel	25
3.1.2 Microscópio de Tunelamento	30
3.2 Sistema de Ultra-Alto Vácuo	32
3.3 Preparação das Amostras	33
3.3.1 Adsorção de Vanádio e Formação de Silicetos	35
3.3.2 Oxidação Parcial do Si(111)-(7x7)	35
3.3.3 Óxido de Vanádio	35
Capítulo 4 Resultados e Discussão	38
4.1 Primeiros estágios de adsorção do vanádio sobre Si(111)-(7x7)	38
4.1.1 Introdução	38
4.1.2 Resultados & Discussão	40
4.1.3 Sumário	45
4.2 Nanoaglomerados de siliceto de vanádio	47
4.2.1 Introdução	47
4.2.2 Resultados & Discussão	47
4.2.3 Sumário	54

4.3 Crescimento e coalescência de aglomerados de VSi_2	56
4.3.1 Introdução	56
4.3.2 Resultados & Discussão	56
4.3.3 Sumário	66
4.4 Filmes ultrafinos de $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ crescidos sobre $\text{Si}(111)-(7\times 7)$	67
4.3.1 Introdução	67
4.3.2 Resultados & Discussão	68
4.3.3 Sumário	72
Capítulo 5 Conclusão	73
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	74
Apêndice Teoria do Funcional de Densidade	75
A.1 Introdução	75
A.2 Metodologia Teórica	77
Referências Bibliográficas	79
Anexo Curriculum Vitae	93

Lista de Figuras

- Figura 2.1** – Densidade de partículas da fase sólida (V_1), gasosa (V_2) e na superfície (V_s) na dimensão Z , perpendicular a interface. **8**
- Figura 2.2** – Ilustração da posição dos átomos na superfície de um material, da morfologia e de alguns processos elementares observados durante o crescimento epitaxial de filmes (veja texto). **10**
- Figura 2.3** – Modos de crescimento de filmes: *Frank-van der Merwe*, *Volmer-Weber* e *Stranski-Krastanov*. **12**
- Figura 2.4** – Ilustração esquemática do arranjo atômico na região da superfície. (a) formação de dímeros (ex. Si(100) (2x1)), (b) remoção de colunas atômicas (ex. Au(110) (1x2)) e (c) relaxação da superfície (ex. W(100) (1x1)). **14**
- Figura 2.5** – Ilustração estrutura tipo diamante (*zinc-blende*). **15**
- Figura 2.6** – (a) e (b) imagens de microscopia de tunelamento da superfície do Si(111)-(7x7) mostrando degraus monoatômicos dos estados desocupados e estados ocupados, respectivamente. No detalhe imagens de alta resolução para estados desocupados e estados ocupados ($I_T = 1\text{nA}$, $U_{\text{amostra}} = \pm 1.2\text{V}$, respectivamente) e *DAS model* indicando a posição dos *adatoms* e *rest-atoms*, como indica (c). (c) *DAS model* para reconstrução de superfície do Si(111)-(7x7). As porções *faulted* (F) e *unfaulted* (UF) estão indicadas na figura. **16**
- Figura 2.7** – Digrama de fase do sistema V-Si [8]. **19**
- Figura 3.1** – Ilustração dos modos de funcionamento do Microscópio de Tunelamento. Modo corrente constante (I_T – constante) e modo altura constante (Z – constante). **24**

Figura 3.2 – (em cima) Diagrama da junção ponta-superfície no STM para uma voltagem V aplicada separada por uma distância w (barreira de potencial). $E_{F_{t,s}}$ é o nível de Fermi para a ponta e para superfície, respectivamente, e $E_{v\u00e1cuo\ p,s}$ o n\u00edvel de v\u00e1cuo. A fun\u00e7\u00e3o trabalho para ambos os metais est\u00e1 indicada como $\phi_{p,s}$, respectivamente. (em baixo) Esquema do comportamento da fun\u00e7\u00e3o de onda de um el\u00e9tron que tunela atrav\u00e9s de uma barreira de potencial uni-dimensional retangular onde somente a parte real das fun\u00e7\u00f5es de onda esta representada. 26

Figura 3.3 – Esquema da geometria de tunelamento utilizada no modelo de Tersoff-Hamann. A ponta tem forma arbitr\u00e1ria, mas se assume que o tunelamento ocorre numa extremidade esf\u00e9rica com raio R . A dist\u00e2ncia ponta-superf\u00edcie considerada \u00e9 w e o centro de curvatura tem coordenada \vec{r}_0 28

Figura 3.4 – Diagrama dos componentes b\u00e1sicos de um STM. 31

Figura 3.5 – VT-STM XA Omicron GmbH. 31

Figura 3.6 – VT-STM e *eddy current damping system*. 32

Figura 3.7 – (em cima) Esquema do sistema de ultra alto-v\u00e1cuo VT-STM. (em baixo) VT-STM: (1) Espetr\u00f4metro de Massas; (2) Pir\u00f4metro \u00d3tico; (3) C\u00e2mara de introdu\u00e7\u00e3o de amostras; (4) Evaporadora de Feixe de el\u00e9trons; (5) Manipulador de amostras; (6) Canh\u00e3o de \u00edons; (7) SPECTA-LEED; (8) Microsc\u00f3pio de Tunelamento; (9) *wooble-stick* para transfer\u00eancia de amostras c\u00e2mara principal-c\u00e2mara STM; (10) Criostado para LN_2 . 34

Figura 3.8 – Diagrama das condi\u00e7\u00f5es de prepara\u00e7\u00e3o das amostras. 37

Figura 4.1 – DAS model superposto sobre um imagem de STM de alta resolu\u00e7\u00e3o sobre uma das metades da c\u00e9lula unit\u00e1ria do $Si(111)-(7 \times 7)$, os s\u00edlios relevantes para este estudo est\u00e3o indicados na figura. 39

Figura 4.2 – Imagens de STM de 0.01ML V sobre Si(111)-(7x7) a 300K. (a) Estados desocupados +1.4V; e (b) Estados ocupados -1.4V, obtidas na mesma região. As estruturas CC e EC estão marcadas na figura por círculos na parte superior e inferior da imagem, respectivamente. As setas tracejadas indicam pequenos aglomerados formados espontaneamente, e as setas sólidas as estruturas EE, ex. vacâncias. 41

Figura 4.3 – Imagens de STM dos (a) Estados desocupados (+1.4V); e (b) Estados ocupados (-1.4V) das estruturas CC e EC em detalhes. (c) e (d) são perfis de altura obtidos ao longo da direção [11-2] de CC e EC para os estados desocupados e ocupados, respectivamente. A linha pontilhada indica o perfil de altura para a superfície limpa (*un*)*faulted* do célula unitária da reconstrução (7x7). 43

Figura 4.4 – Concentração das estruturas CC e EC em função da temperatura do substrato para 100K e 300K para 0.01ML de vanádio. 44

Figura 4.5 – Energia de ligação obtida por cálculos DFT das configurações de menor energia para um átomo de vanádio intersticial e substitucional em sítios selecionados nas metades *faulted* e *unfaulted*. A notação dos sítios é a mesma da figura 4.1. 45

Figura 4.6 – Imagens de STM de 0.01ML V sobre Si(111)-(7x7) evaporado a 300K após tratamento térmico a 600K. (a) Estados-desocupados a +1.4V; (b) estados desocupados; e (c) ocupados +1.4V e -1.4V, respectivamente, obtidos na mesma região. O mesmo nanoaglomerado em (a) é indicado em (b) pelo círculo tracejado no topo-esquerdo das imagens e outro nanoaglomerado é indicado pelo círculo sólido no centro de (b) e (c). 48

Figura 4.7 – Imagens de STM em função da voltagem aplicada de um típico nanoaglomerado formado, na porção *faulted* da célula unitária do Si (7x7), por 0.01ML de V evaporado a 300K após tratamento térmico a 600K. (a-f) a $\pm 0.8V$; (b-e) a $\pm 0.4V$; e (c-d) a $\pm 0.2V$. Um modelo esquemático da reconstrução (7x7) é superimposto sobre a célula unitária vizinha indicando os *adatoms* de Si (bolas brancas) e os *rest-atoms* de Si (bolas negras). A escala indica em cada imagem 1nm. 49

Figura 4.8 – *DAS model* superimposto sobre uma imagem de alta resolução de STM do Si (7x7) de uma porção da célula unitária. Esquema indica a posição dos átomos de Si e V no modelo proposto para a estrutura dos nanoaglomerados observados na Fig. 4.6 considerando 6 átomos de V (bolas cinza-claro) e 3 átomos de Si (bolas cinza-escuro).

51

Figura 4.9 – Imagem de STM de 0.01ML de V evaporado a 300K após tratamento térmico a 900 K. (a) Estados desocupados; e (b) estados ocupados a $\pm 1.4V$, respectivamente. No detalhe em (a) imagem em larga escala dos estados desocupados mostrando as crateras formadas. As crateras são indicadas em ambas as polaridades pelos círculos sólidos e as ilhas dentro das crateras por círculos tracejados.

52

Figura 4.10 – Imagem de STM de 0.05ML de V evaporado a 300K após tratamento térmico a 900 K. (a) e (b) estados desocupados + 1.4V e (c) estados ocupados -1.4V. O círculo sólido em (b) e em (c) indica o mesmo aglomerado.

54

Figura 4.11 – Imagem de STM de 0.15ML de vanádio evaporado a 300K, $U_{amostra} = -1.9V$ (estados ocupados). No detalhe FFT 2D da topografia da imagem. Os pontos indicados pelas setas pontilhadas referem-se aos nanoaglomerados de vanádio e as setas sólidas as posições dos *corner-holes* da reconstrução do Si(111) (7x7).

58

Figura 4.12 – (a) Imagem de STM de 0.15ML de vanádio após tratamento térmico a 850K, $U_{amostra} = +1.8V$ (estados desocupados). (b) Imagem de STM de 0.15ML de vanádio após tratamento térmico a 1300K, $U_{amostra} = +1.8V$. (c) Distribuição de tamanho dos aglomerados obtidos em (a). (d) Distribuição de tamanho dos aglomerados de vanádio obtidos com cobertura de 0.3ML e tratamento térmico subsequente a 850K e 1100K.

59

Figura 4.13 – (a) Imagem de 0.3ML de vanádio após tratamento térmico a 850K, $U_{amostra} = +1.2V$ (estados desocupados). A seta pontilhada indica uma cratera formada pelo consumo de silício durante o tratamento térmico. As setas sólidas indicam que a nucleação de aglomerados ocorre de forma intensa na parte superior dos degraus do substrato. O círculo pontilhado indica uma zona ao redor dos aglomerados onde não há aglomerados possivelmente indicando um mecanismo de coalescência como *Ostwald-Rippening*. O círculo branco indica um possível mecanismo de sinterização dos nanoaglomerados. No detalhe ocupação da parte superior dos degraus. (b) Imagem de STM de 0.3ML de vanádio após tratamento térmico a 1000K, $U_{amostra} = +1.8V$ (estados desocupados). As setas sólidas indicam os aglomerados facetados de forma hexagonal tipicamente encontrado nessas condições de preparação. (c) Distribuição de tamanho para tratamento térmico a 850K em função da cobertura, 0.3ML e 0.6ML. **61**

Figura 4.14 – (a) Imagem de STM de um aglomerado de siliceto de vanádio sobre Si(111) (7x7), $U_{amostra} = -0.35V$ (estados ocupados). No detalhe estrutura com simetria hexagonal e modelo de estrutura. (b) Modelo para a superfície dos aglomerados terminados como $VSi_2(001)$ e $VSi_2(111)$. Duas terminações são apresentadas, Si puro com reconstrução 2x2 e a terminação de V-Si. A célula unitária hexagonal e as possíveis posições das protruções brilhantes estão indicadas (círculos pontilhados) no detalhe da figura 4.14a. (c) Perfil de altura do aglomerado como indica a linha negra na figura 4.14a. **63**

Figura 4.15 – Imagens de STM ($I_t=1nA$, $U_{amostra}=2.6V$) da superfície oxidada do Si(111)-(7x7). (a) Vários terraços planos separados por degraus monoatômicos e (b) a estrutura granular da superfície do Si(111)-(7x7) oxidada. **68**

Figura 4.16 – Imagens de STM ($I_t=1nA$, $U_{amostra}=2.2V$) do filme de V_2O_3 crescido pela evaporação de 5ML de V. (a) mostra degraus originários do substrato de Si ainda estão presentes no filme óxido; e (b) a estrutura de cristalitos 3D não ordenados azimutalmente separados por trincheiras. **69**

Figura 4.17 – (a) Imagem de STM ($I_t=1\text{nA}$, $U_{\text{amostra}}=2.0\text{V}$) de um cristalito mostrando as camadas obliquas do óxido em relação ao substrato Si(111). (b) Perfil de altura no topo dos cristalitos indicando uma estrutura multicamada que segue um ângulo de $7 \pm 0.3^\circ$ em relação à direção normal dos terraços. **70**

Figura 4.18 – Imagens de STM ($I_t=1\text{nA}$, $U_{\text{amostra}}=2.2\text{V}$) indicam a estrutura atômica dos terraços que formam os cristalitos. A superfície tem simetria hexagonal com protruções distantes 0.5nm . **71**

Figura 4.19 – (a) Espectro Auger mostrando as linhas V_{LMV} e O_{KVV} . (b) Espectro XPS dos níveis V_{2p} e O_{1s} para $V_2O_3(0001)$ crescido. A deconvolução do pico V_{2p} foi realizada a partir dos picos $V_{2p_{3/2}}$, satélite do oxigênio e $V_{2p_{1/2}}$. A linha $V_{2p_{1/2}}$ XPS é composta por um único pico de energia de ligação 515.84eV . **72**

Lista de Tabelas

Tabela 4.1– Concentração das estruturas EE, CC e EC descritas no texto na superfície do Si(111)-(7x7) após a deposição de 0.01ML de vanádio a 100K. Para as estruturas EE o número entre parêntesis indica a concentração dessas estruturas antes da deposição de vanádio. **42**

Lista de Siglas

INMETRO	<i>Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial</i>
DIMAT	<i>Divisão de Metrologia de Materiais</i>
UFRJ	<i>Universidade Federal do Rio de Janeiro</i>
COPPE	<i>Coordenação de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia</i>
PEMM	<i>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais</i>
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
ISS	<i>Ion Scattering Spectroscopy</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunnelling Microscopy</i>
VT	<i>Variable Temperature</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
ML	<i>Monolayer</i>
VW	<i>Volmer-Weber</i>
FM	<i>Frank-van der Merwe</i>
SK	<i>Stranski- Krastanov</i>
LDOS	<i>Local Density of States</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
FWHM	<i>Full Width Half Maximum</i>

1

Introdução

O progresso em física de superfícies é a força motriz para o amplo desenvolvimento tecnológico em dispositivos, ótica, instrumentação, sensores e diversas áreas da indústria moderna. O atual sucesso de tecnologias em eletrônica só é possível a partir da compreensão dos fenômenos e do desenvolvimento de técnicas de crescimento de filmes epitaxiais de semicondutores, metais, dielétricos, e mais recentemente óxidos metálicos e metal-orgânicos. O estudo dos processos iniciais do crescimento de filmes é fundamental para o design de novos dispositivos e materiais, entre eles o desenvolvimento de sensores e catalisadores mais eficientes.

Em particular, filmes e superfícies de compostos de vanádio, óxidos e/ou silicetos, apresentam cátions de vanádio que podem assumir diferentes estados de valência, de V^{+2} até V^{+5} , e por isso exibem grande variedade de propriedades e aplicações. Os exemplos mais proeminentes dos óxidos de vanádio surgem na catálise de hidrocarbonetos [1,2,3,4] e em dispositivos optoeletrônicos [5], e dos silicetos como materiais com alto ponto de fusão [6,7,8] e de alta resistência a corrosão [9]. O processo de formação de silicetos de vanádio também é interessante do ponto de vista da catálise, principalmente, porque óxidos de vanádio suportados em sílica são comumente empregados em processos que ocorrem a temperaturas entre 500-900K, temperatura suficientemente elevada para difundir as espécies e permitir a formação de silicetos de vanádio que possivelmente desativam o catalisador prematuramente.

Devido o rápido e prodigioso desenvolvimento da microscopia de tunelamento (*Scanning Tunnelling Microscopy*) o estudo dos fenômenos fundamentais e iniciais de formação e crescimento de filmes tem nos últimos anos sido de grande interesse. Estudos com esse enfoque têm permitindo compreender a estrutura e as propriedades físicas de filmes e nanoestruturas em geral, assim como propor novos sistemas nano-arranjados como nunca se havia imaginado. Ainda assim existem sistemas e aspectos sobre o crescimento de nanoestruturas em aberto na literatura que têm motivado um número crescente de estudos,

artigos e teses utilizando microscopia de tunelamento na caracterização de nanoestruturas, em geral.

Esta tese é dedicada a investigação experimental dos fatores que possam afetar os primeiros estágios de formação e crescimento de nanoestruturas de vanádio sobre Si(111). Nesse caso, é particularmente interessante compreender o papel desempenhado pela reconstrução do Si(111)-(7x7) no processo de adsorção e nucleação do vanádio depositado assim como a reatividade do sistema em sítios específicos da superfície. Dessa forma esta está dividida da seguinte forma.

No capítulo 2 são introduzidos alguns conceitos básicos sobre termodinâmica de superfícies e os processos de adsorção e crescimento de filmes, seguida de uma revisão da literatura sobre o sistema V-Si e a importância de estudos envolvendo filmes ultrafinos de óxidos de vanádio. No capítulo 3 são apresentados os métodos de produção e caracterização das amostras assim como uma breve descrição do princípio físico e de operação do Microscópio de Tunelamento, principal técnica utilizada no desenvolvimento deste estudo. No capítulo 4 os resultados são apresentados e discutidos em seções. Na seção 4.1 os dados experimentais obtidos, aliados a cálculos de primeiros princípios utilizando teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*), permitiram propor os sítios de adsorção e os primeiros estágios de reação da interface vanádio-silício. Em seguida, na seção 4.2, a partir de experimentos a diferentes coberturas de vanádio e temperaturas (300K-1000K) são propostos modelos de nucleação e crescimento de nanoestruturas de vanádio auto-arranjadas sobre a reconstrução ((7x7)). Na seção 4.3 o aumento da cobertura de vanádio após tratamento térmico leva a formação de nanocristais de VSi_2 . Evidências dos mecanismos de coalescência dos nanocristais de siliceto de vanádio puderam ser observadas por microscopia de tunelamento e permitiram propor os mecanismos iniciais de formação da interface. Por fim, na seção 4.4, filmes ultrafinos de óxido de vanádio (V_2O_3) foram crescidos sobre Si(111)-((7x7)) apresentando uma morfologia particular de elevada área de superfície e, possivelmente, de grande reatividade. Estes filmes podem ser de grande interesse como catalisadores modelo. No capítulo 5 uma conclusão geral é apresentada e algumas propostas para trabalhos futuros são sugeridas.

2

Revisão Bibliográfica

2.1 Superfícies

Todo sólido tem em suas extremidades superfícies. No entanto, o modelo do sólido infinito desconsiderando a presença dessas superfícies pode descrever muito bem muitas de suas propriedades físicas. Por isso, inicialmente as propriedades de transporte, magnéticas, óticas, mecânicas e térmicas foram descritas tratando o sólido como constituído de átomos que contribuem igualmente para essas propriedades. Entretanto, se tomamos um sistema de baixa dimensionalidade como um filme ultrafino e/ou aglomerados ou nanopartículas é evidente que o número, ou melhor, a percentagem de átomos com baixa coordenação é significativa quando comparada com o número total de átomos do material e por isso, suas propriedades são fortemente afetadas pela estrutura e composição da superfície. Por exemplo, foi observado experimentalmente um menor ponto de fusão para nanopartículas de ouro [10 e referências] do que para o material *sólido (bulk)*.

Os átomos de superfície e suas propriedades podem ser estudados somente por técnicas sensíveis a superfície. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) a superfície de um sólido pode não ser um modelo ideal para a caracterização por técnicas de análise de superfície. Isto porque uma superfície limpa, recentemente preparada, é em geral extremamente reativa aos átomos e moléculas do ambiente. Assim todo o tipo de adsorção ocorrerá na superfície e o objeto de interesse, sendo este a superfície recém preparada, estará agora coberta por uma camada de material que não é objeto do estudo. Por isso, em geral, superfícies são preparadas e estudadas em condições especiais e bem controladas de temperatura e pressão. Existem essencialmente três maneiras de se preparar superfícies bem ordenadas e livres de contaminantes: **(a)** por clivagem do material em ultra-alto vácuo (*ultra high vacuum* – UHV); **(b)** por ciclos de bombardeamento com íons e tratamento térmico; e **(c)** por crescimento de filmes, por exemplo, por epitaxia por feixe molecular.

As superfícies obtidas no laboratório não podem ser de fato as idealizadas no modelo no que se refere à rugosidade ou o nível de contaminação (ou pureza). Espera-se que uma superfície real consista de um número irregular de planos paralelos a superfície, degraus, adátomos e vacâncias. Dessa forma uma superfície é formada por diversas irregularidades que desempenham um papel importante na adsorção e difusão de átomos e moléculas. No caso de superfícies de compostos, por exemplo, temos ainda a possibilidade de segregação superficial de espécies que apresentem menor energia livre de superfície expondo um plano com uma concentração e geometria distinta do plano truncado esperado idealmente.

2.1.1 Superfícies Ideais

2.1.1.1 Cinética e Superfícies em Equilíbrio

Uma superfície ideal pode ser gerada a partir de um cristal infinito removendo planos atômicos de uma das direções cristalográficas obtendo-se assim uma superfície ideal. Dessa forma a superfície é terminada com os átomos mantendo a mesma posição que tinham no sólido infinito, isto é, a simetria de translação bidimensional do sólido é mantida.

As características da superfície obtida por um dos métodos citados anteriormente, ou mais precisamente a interface sólido-vácuo, depende fortemente de diversos processos cinéticos que ocorrem a uma dada temperatura. Além do fator temperatura e natureza química das espécies envolvidas os sítios atômicos nos terraços, nos degraus, etc., também desempenham um papel importante a difusão, interdifusão e as reações das espécies químicas adsorvidas nesta.

Os processos cinéticos também são influenciados pela morfologia e geometria da superfície, como a presença de contornos de grão. A variação espacial da energia de superfície define os sítios de adsorção e barreiras de difusão para um dado átomo em um sítio específico na superfície, assim como a probabilidade de adsorção, desorção e difusão dos átomos e moléculas a uma dada temperatura. No equilíbrio, todos os processos de superfície ocorrem a uma mesma taxa e em sentidos opostos, isto é taxa de adsorção igual a taxa de desorção. O balanço das energias e da cinética dos processos de adsorção e desorção, formação e diminuição de aglomerados e ilhas é dado por

$$\frac{r_{inicial}}{r_{final}} = e^{(-\Delta E/K_B T)},$$

(2.1)

onde $r_{inicial}/r_{final} = 1$ (para $r =$ densidade de aglomerados), é verdadeira para uma superfície em equilíbrio, taxa de formação de aglomerados igual a taxa de diminuição dos mesmos, o que significa dizer que a diferença (variação) de energia entre o estado final e inicial do sistema, ΔE , é nula.

Taxas de adsorção e desorção iguais, isto é, equilíbrio, são incompatíveis com o crescimento de filmes ou nanoestruturas em geral. O crescimento de um cristal é claramente um fenômeno fora do equilíbrio. Entretanto se consideramos o crescimento como próximo do equilíbrio, onde a temperatura do sistema não é excessivamente alta, podemos de modo geral aplicar as relações termodinâmicas no equilíbrio para descrever o sistema e suas transformações.

2.1.1.2 Relações Termodinâmicas para Superfícies

No equilíbrio um sistema composto de N partículas de uma espécie química a uma temperatura T e a pressão P tem entalpia livre de *Gibbs* mínima dada por

$$G = G(T, P, N) = F + PV,$$

(2.2)

onde $F(T, V, N)$ é a energia livre de *Helmholtz* dada por

$$F = U - ST.$$

(2.3)

A equação 2.3 é relacionada com a energia interna $U(S, V, N)$ e a entropia S pela transformação de *Legendre*. Pela 1ª lei da termodinâmica, $dU = \Delta Q - \Delta w$; para $\Delta Q = TdS$ e $\Delta w = -PdV$ e considerando também que o número de partículas não é necessariamente constante temos que a variação infinitesimal da energia interna do sistema pode ser escrita como

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{2.4}$$

onde dN representa a variação do número de partículas com um reservatório caracterizado pelo potencial químico μ .

Assim podemos dizer que o potencial termodinâmico G (ou F) pode sofrer variações infinitesimais considerando T , N e P (ou V) constante, de forma que

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \tag{2.5}$$

ou

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \tag{2.6}$$

No equilíbrio, F é mínimo para T , V e N constante e G é mínimo para T , P e N constante. Dessa forma o potencial químico é dado por

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} \tag{2.7}$$

A diferença entre os potenciais de *Gibbs* e *Helmholtz* é conhecida como potencial de *Kramer*, e é conveniente quando se estuda transformações num sistema que ocorram à temperatura, volume e potencial químico constantes,

$$\Omega = F - G \tag{2.8}$$

Assim uma variação infinitesimal desse potencial resulta em,

$$\begin{aligned}d\Omega &= dF - dG = -SdT - PdV + \mu dN + TdS + VdP - Nd\mu = \\ &= -SdT - PdV - Nd\mu + (SdT - VdP + Nd\mu)\end{aligned}\tag{2.9}$$

Utilizando a equação de *Gibbs-Duhem*, $SdT - VdP + Nd\mu = 0$, obtemos

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu\tag{2.10}$$

Comparando dF com $d\Omega$ acima temos,

$$\Omega = F - \mu N\tag{2.11}$$

Essa última relação significa dizer que a energia livre de *Gibbs*, G , varia linearmente com o número de partículas,

$$G = \mu N,\tag{2.12}$$

onde $\mu = \mu(T,P)$.

No caso de uma interface abrupta que separa duas fases homogêneas, sólida e gasosa, o potencial de *Gibbs* se modifica. A figura 2.1 ilustra uma interface de volume V_1 , V_s e V_2 , e densidade $n_1 (= N_1/V_1)$ e $n_2 (= N_2/V_2)$. O número de partículas N_s depende do número de partículas nas fases 1 e 2, entretanto no limite da interface abrupta, $N_s \rightarrow 0$, as condições de contorno são definidas como

$$V = V_1 + V_2 ,$$

$$N = n_1 V_1 + n_2 V_2 .$$

(2.13)

Assim considerando a aproximação de Landau e Lifshitz [11], e que as duas fases estão em equilíbrio à pressão P , pelo menos na superfície, temos o *Grand* potencial termodinâmico (potencial de *Kramer*) descrito como

$$\Omega = \Omega_{\text{volume}} + \Omega_{\text{superfície}},$$

$$\Omega_{\text{volume}} = F - G = -PV,$$

$$\Omega = -PV + \Omega_{\text{superfície}} = -P(V_1 + V_2) + \Omega_{\text{superfície}},$$

(2.14)

onde o termo de superfície depende da área, A , da superfície dada por

$$\Omega_{\text{superfície}} = \gamma A.$$

(2.15)

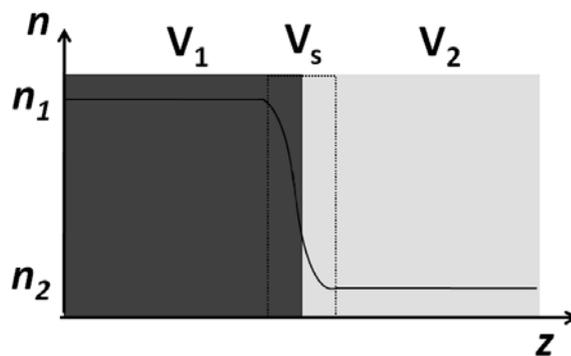


Figura 2.1 – Densidade de partículas da fase sólida (V_1), gasosa (V_2) e na superfície (V_s) na dimensão Z , perpendicular a interface.

Esse fator de proporcionalidade γ pode ser descrito como a energia livre de superfície que significa de fato um *excesso* de energia por unidade de área ou *energia livre de superfície*

que tem origem quando a interface (superfície) é criada. A quantidade γ também pode ser denominada *tensão de superfície*. Sendo o potencial químico em ambas as fases o mesmo, no limite da interface abrupta a energia de livre de *Gibbs*, G , é nula, pois $N_s \rightarrow 0$. Assim, o termo de superfície da energia livre de *Helmholtz* é dado por

$$F_{\text{superfície}} = \Omega_{\text{superfície}} = \gamma A. \quad (2.16)$$

Uma variação infinitesimal da energia livre de *Helmholtz*, como a equação 2.16 demonstra claramente, que γ é composto por duas contribuições físicas extremamente relevantes na compreensão de fenômenos tipicamente observados em superfícies reais, como em reconstruções de superfície,

$$dF_{\text{superfície}} = \gamma dA + A d\gamma. \quad (2.17)$$

A energia livre de superfície contém duas contribuições físicas diferentes. Na expressão acima o primeiro termo refere-se ao aumento do número de átomos por unidade de área numa superfície e o segundo termo o aumento das distâncias interatômicas para um número fixo de átomos.

De modo geral, a quantidade γ pode descrever grande parte dos fenômenos observados em superfícies, pois esta se relaciona com todas as grandezas termodinâmicas envolvidas. Por isso o valor absoluto da energia livre de superfície dos *sólidos* é um problema fundamentalmente importante. Apesar disso existem poucos dados experimentais confiáveis na literatura desses valores para sólidos. A determinação de γ depende da orientação da superfície ($\gamma = \gamma(hkl)$, h, k, l são índices de *Miller*) e das ligações químicas do material. É conhecido na literatura que o valor absoluto de γ é da ordem de 1 J/m^2 .

2.1.1.3 Nucleação e Crescimento de Filmes

O crescimento de filmes depende da geometria, morfologia e estrutura da superfície e das espécies químicas envolvidas. As estruturas formadas são determinadas por um balanço termodinâmico e cinético do processo e por isso o filme resultante pode não ter necessariamente a estrutura mais estável.

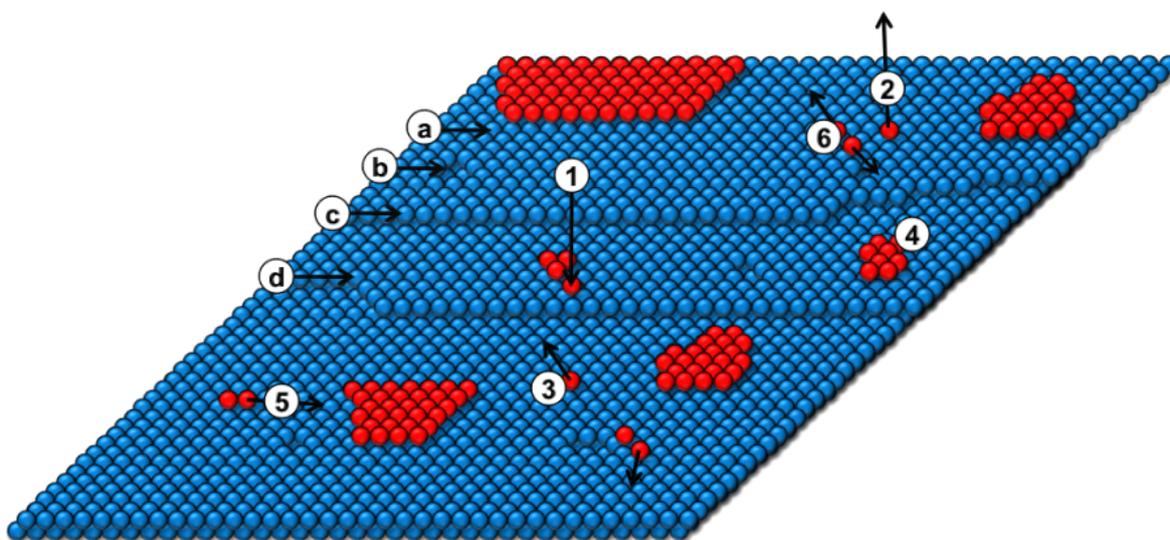


Figura 2.2 – Ilustração da posição dos átomos na superfície de um material, da morfologia e de alguns processos elementares observados durante o crescimento epitaxial de filmes (veja texto).

Em geral, durante o crescimento do filme um equilíbrio local deve ser satisfeito (por exemplo, pela formação de estruturas metaestáveis). Altas temperaturas e baixas taxas de deposição movem o sistema para próximo do equilíbrio, onde o crescimento é governado pela termodinâmica do sistema, por outro lado baixas temperaturas e elevadas taxas de deposição permitem que os processos cinéticos assumam um papel preponderante nas características do filme. O crescimento ocorre pela ativação de processos (veja figura 2.2) como: (1) adsorção; (2) desorção, (3) difusão, (4) nucleação, (5) aglomeração e (6) desaglomeração de átomos e moléculas em ilhas e/ou degraus ou em outras estruturas morfológicas tipicamente encontradas em superfícies. Na figura 2.2 consideramos a face (111) de um cristal cúbico de face centrado contendo dois degraus monoatômicos. Existem muitos sítios atômicos distintos na superfície, conforme seu número de coordenação, representados na figura como (a) átomos no terraço, (b) vacância, (c) degrau e (d) quina. Cada transição de um átomo adsorvido para um sítio de diferente coordenação modifica o número de ligações insatisfeitas

da superfície e por essa razão a energia do sistema. Esse processo está fortemente associado às barreiras de difusão para determinados sítios na superfície.

O crescimento de filmes ocorre via incorporação de novos átomos através da agregação de átomos que se difundem na superfície até encontrarem aglomerados estáveis. Esse processo é similar a nucleação em uma fase condensada de um gás supersaturado, descrita pela teoria termodinâmica de nucleação. Entretanto como os núcleos formados assumem tamanhos nanoscópicos é necessária uma teoria de nucleação atômica. J. Venables [12,13] propôs a teoria atualmente mais aceita para os primeiros estágios de nucleação e crescimento de filmes chamada *mean field rate equation theory*. A metodologia atômica descreve com bastante sucesso as observações experimentais, entretanto para o nosso enfoque a descrição fenomenológica é suficientemente interessante para se compreender os resultados que serão apresentados nesta tese.

Assim tomamos o caso da heteroepitaxia de uma camada depositada sobre um substrato cristalino. Essa camada pode crescer segundo um dos modos ilustrados na figura 2.3. No modo *Frank-van der Merwe* [14,15], os átomos ou moléculas crescem camada por camada de forma seqüencial. Em contraste com o modo *Volmer-Weber* que leva a formação ilhas tridimensionais [14,15]. Um terceiro modo de crescimento é o conhecido por *Stranski-Krastanov* [14,15] onde as primeiras monocamadas crescem como descritas para *Frank-van der Merwe*, seguido do crescimento de ilhas tridimensionais que caracteriza o modo *Volmer-Weber*. O modo *Stranski-Krastanov* de crescimento pode ser induzido por diversos fatores em particular: **(a)** crescimento da primeira camada sob tensão devido um descasamento da rede; ou **(b)** uma diferença de simetria ou orientação da primeira camada com relação ao substrato.

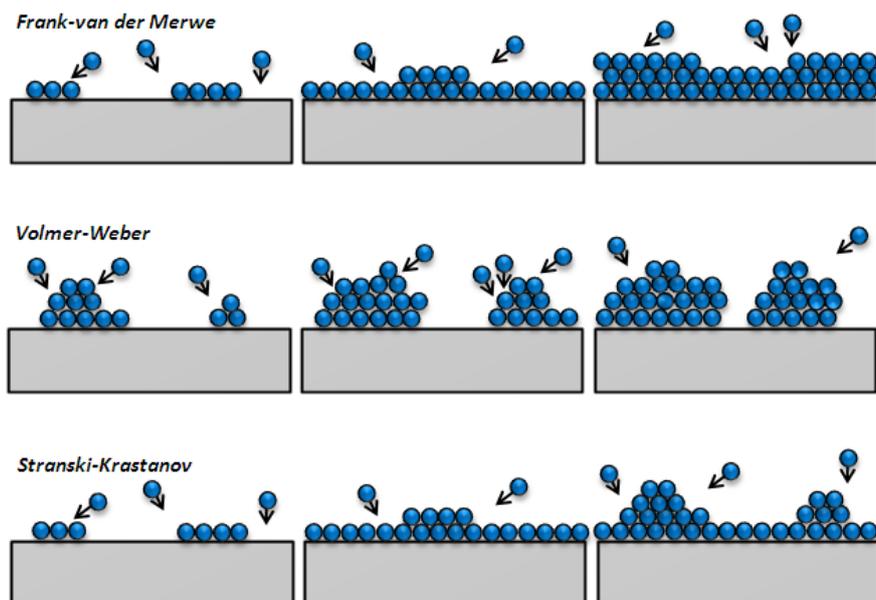


Figura 2.3 – Modos de crescimento de filmes: Frank-van der Merwe, Volmer-Weber e Stranski-Krastanov.

As variações locais da energia livre de superfície permitem distinguir entre esses modos de crescimento. O modelo clássico de nucleação [14], também chamado de *Modelo de Capilaridade*, descreve os modos *Frank-van der Merwe*, *Volmer-Weber* e *Stranski-Krastanov* de crescimento por argumentos energéticos simples. Durante o crescimento do filme a variação de energia livre de Gibbs ocorre acompanhada da formação de um aglomerado de átomos de raio r . O termo de superfície é descrito em função do raio do aglomerado e da energia livre de superfície, γ . ΔG_{volume} é dado pela energia de formação do aglomerado por unidade de volume e $\Delta G_{\text{superfície}}$ energia de superfície por unidade de área. Dessa forma podemos distinguir os modos de crescimento a partir da variação das energias livre de superfície do filme, do substrato e da interface.

$$\Delta G = c_1 r^3 \Delta G_{\text{volume}} + c_0 r^2 \Delta G_{\text{superfície}}$$

$$\Delta G = c_1 r^3 \Delta G_{\text{volume}} + c_2 r^2 \gamma_{\text{filme}} + c_3 r^2 \gamma_{\text{interface}} - c_3 r^2 \gamma_{\text{substrato}},$$

(2.18)

onde c_1 , c_2 , e c_3 são constantes que dependem do sistema substrato-filme.

A partir da discussão da variação da energia livre de superfície localmente podemos distinguir de forma fenomenológica os modos de crescimento citados acima. Assim considerando as quantidades definidas na equação 2.17 podemos descrever os modos de crescimento *Volmer-Weber* e *Frank-van der Merw*, por $\gamma_{\text{substrato}} < \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{filme}}$ e $\gamma_{\text{substrato}} \geq \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{filme}}$, respectivamente. Entretanto o modo *Stranski-Krastanov* é mais complexo já que é caracterizado por uma mudança no balanço das energias livre de superfície (filme, interface e substrato) em função do crescimento da primeira camada do material, isto é, por $\gamma_{\text{substrato}} \geq \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{filme}}$, até o crescimento da primeira camada seguido de $\gamma_{\text{substrato}} < \gamma_{\text{interface}} + \gamma_{\text{filme}}$ para as camadas subseqüentes.

2.1.2 Superfícies Reais

2.1.2.1 Reconstruções de Superfície

Um dos pontos fundamentais no estudo de superfícies e da adsorção de espécies sobre estas é a caracterização dos substratos do ponto de vista estrutural. A distorção da configuração atômica da superfície em relação à estrutura truncada do *sólido* depende da natureza das ligações químicas presente no material. Para metais, em particular metais de transição, a formação das superfícies em ultra-alto vácuo depende do balanço de mecanismos de contração e expansão da rede devido a presença de ligações envolvendo elétrons de orbitais *d*, que tendem a diminuir as distâncias interatômicas e ligações envolvendo elétrons de orbitais *sp*, mais delocalizados e assim expandindo a rede. Entretanto há exceções e esse mecanismo depende de cada caso. No caso de semicondutores tetragonais como o Si e o Ge onde as ligações químicas apresentam um caráter fortemente direcional é esperado que a formação da superfície seja drasticamente afetada pela quebra dessas ligações. Como ocorre para as reconstruções do Si(111)-(2x1) e Si(100)-(2x1). Em contraste com a superfície do GaAs(110) obtida por clivagem, pois esta tem a simetria de translação do *sólido* mantida pois a célula unitária contém um cátion e um ânion que mantêm a neutralidade eletrostática da superfície [15]. Assim existem distintas forças motrizes de natureza *eletrônica-estrutural* capazes de manter ou reconstruir a superfície do material em relação ao plano truncado do material *sólido* (ex. deslocamento de *Jahn-Teller*, energia de *Madelung*, repulsão de *Coulomb*, balanço entre tensão de superfície e energia de superfície, etc). A figura 2.4 ilustra alguns arranjos atômicos possíveis na região da superfície do *sólido*.

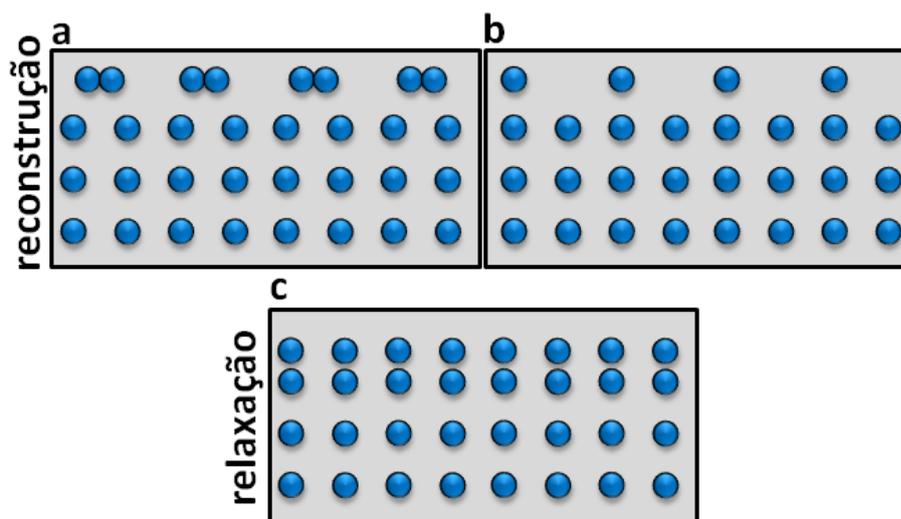


Figura 2.4 – Ilustração esquemática do arranjo atômico na região da superfície. (a) formação de dímeros (ex. Si(100) (2x1)), (b) remoção de colunas atômicas (ex. Au(110) (1x2)) e (c) relaxação da superfície (ex. W(100) (1x1)).

As reconstruções de superfície, em particular a relaxação de superfícies, seguem alguns princípios básicos discutidos por Duke *et al* [16], onde basicamente

A estrutura de superfície observada será a estrutura de menor energia cineticamente acessível sob as condições de preparação

Esse princípio refere-se ao fato da superfície observada corresponder a um mínimo de energia livre local do sistema (não necessariamente global). Por isso diferentes reconstruções são acessíveis e estáveis (ou meta-estáveis) sob determinadas condições de preparação. Como no caso de superfícies de Si(111)-(2x1) preparadas por clivagem em ultra-alto vácuo e Si(111) ((7x7)) preparadas por tratamento térmico a alta temperatura em ultra-alto vácuo, onde ambas reconstruções são estáveis a temperatura ambiente. Para superfícies de semicondutores esse princípio, é consistente com a minimização da energia livre de superfície, e pode ser descrito como; **(a)** a superfície tende a minimizar o número de ligações insatisfeitas formando novas ligações; **(b)** a superfície tende a minimizar a interação eletrostática; e **(c)** a superfície tende a se tornar isolante ou semicondutora.

2.1.2.2 Reconstrução ((7x7)) do Si(111)

O silício *sólido* possui estrutura cristalina tipo diamante com uma rede de Bravais cúbica de face centrada (*zinc-blende*) contendo dois átomos base. A célula unitária

convencional, figura 2.5, contém 8 átomos onde cada átomo tem coordenação 4 numa configuração tetragonal com parâmetro de rede 0.543nm. Estes possuem ligações covalentes e fortemente direcionais características dos elementos do grupo IV.

Dentre as possíveis reconstruções do Si(111) a superfície reconstruída ((7x7)) é de longe a mais utilizada como substrato no crescimento de nanoestruturas, em particular, aquelas estudadas por STM (veja figura 2.6). O modelo proposto por Takayanagi *et al* [17,18] em meados dos anos 80 é atualmente o mais aceito. Neste modelo, conhecido como *DAS (dimer-atom-stacking fault) model*, a célula unitária da reconstrução ((7x7)) é formada por; **(a)** uma falha de empilhamento em uma das metades da célula unitária; **(b)** um *corner-hole* correspondente a um átomo faltante na segunda camada e uma ligação insatisfeita na terceira camada atômica no centro deste *corner-hole*; **(c)** nove dímeros nas fronteiras de cada metade da célula unitária; **(d)** 12 *adatoms*; e **(e)** 6 *rest-atoms* todos apresentando ligações insatisfeitas.

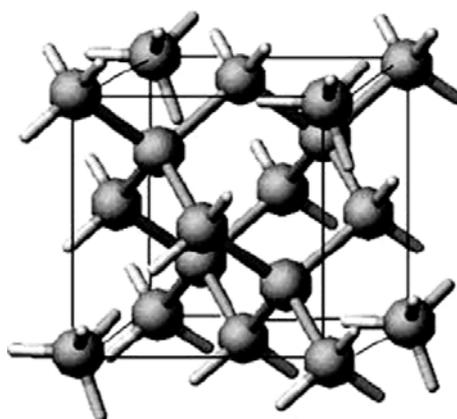


Figura 2.5 – Ilustração estrutura tipo diamante (*zinc-blende*).

A figura 2.6 ilustra o *DAS model*, cada elemento da reconstrução e imagens da célula unitária por microscopia de tunelamento. É fácil notar na figura 2.6b a presença de uma metade mais brilhante na célula unitária. Como ilustra a figura 2.6 o brilho maior ocorre na porção com falha de empilhamento devido uma maior densidade de estados nesta metade resultante em parte de mecanismos de transferência de carga entre os *rest-atoms* e os *adatoms* na presença da falha de empilhamento.

A reconstrução ((7x7)) minimiza o número de ligações insatisfeitas pela formação de linhas de dímeros nas fronteiras da célula unitária. A formação dos dímeros é energeticamente mais favoráveis devido a relativamente baixa energia de formação da falha

de empilhamento e dos *corner-holes* (em comparação com outras possíveis reconstruções da superfície do Si(111)). A reconstrução ocorre em parte via um mecanismo de *buckling* e transferência de carga onde os 12 *adatoms* formados na reconstrução passavam 36 ligações insatisfeitas na primeira camada atômica. As ligações insatisfeitas remanescentes após a reconstrução são: 12 dos *adatoms* (na primeira camada), 6 dos *rest-atoms* (na segunda camada) e 1 dentro do *corner-hole* (na terceira camada). A maior contribuição eletrônica para a banda ocupada de superfície tem origem nas ligações insatisfeitas dos *rest-atoms* e dos átomos no *corner-hole* [15,19]. A banda desocupada de superfície tem maior contribuição das ligações insatisfeitas dos *adatoms*.

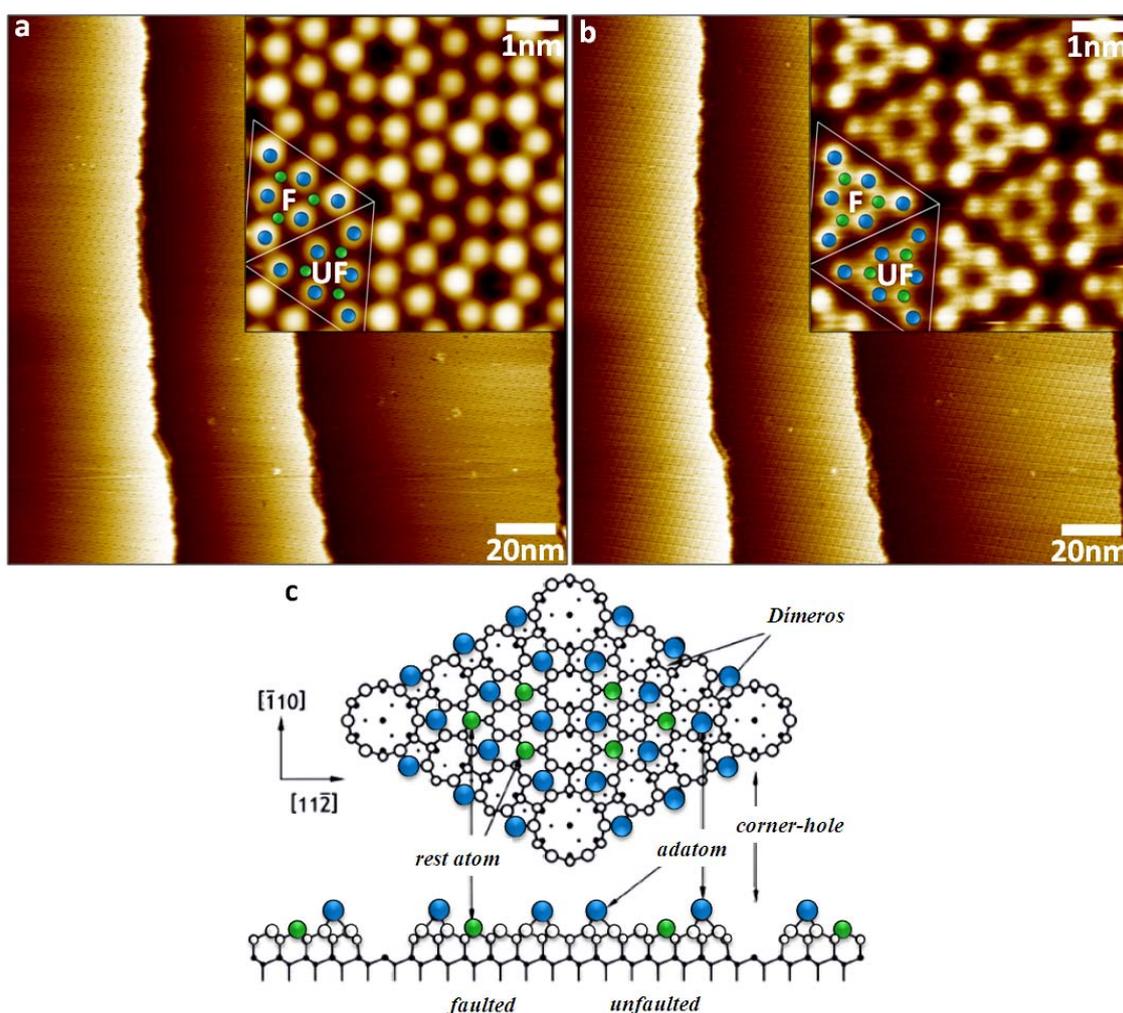


Figura 2.6 – (a) e (b) imagens de microscopia de tunelamento da superfície do Si(111)-((7x7)) mostrando degraus monoatômicos dos estados desocupados e estados ocupados, respectivamente. No detalhe imagens de alta resolução para estados desocupados e estados ocupados ($I_T = 1\text{ nA}$, $U_{\text{amostra}} = \pm 1.2\text{ V}$, respectivamente) e *DAS model* indicando a posição dos *adatoms* e *rest-atoms*, como indica (c). (c) *DAS model* para reconstrução de superfície do Si(111)-(7x7). As porções *faulted* (F) e *unfaulted* (UF) estão indicadas na figura.

2.2 Metais sobre Si(111)-(7x7)

A superfície Si(111)-(7x7) apresenta uma estrutura complexa e por isso o estudo do fenômeno de difusão de átomos e moléculas sobre esta teve, somente recentemente, um grande salto qualitativo-quantitativo. Esse progresso se deve a cálculos *ab initio* e ao desenvolvimento da microscopia de tunelamento. Diversos estudos têm sido realizados a fim de determinar a difusão de superfície das espécies adsorvidas têm sido desde então aplicados a fim de determinar por cálculos teóricos e experimentalmente a energia de ativação de difusão de superfície de metais sobre esse substrato.

A difusão de um único átomo na superfície depende fortemente da estrutura da superfície, como é observado na difusão anisotrópica do Si sobre o Si(001)-(2x1) [20]. A barreira de difusão para um átomo adsorvido é determinada pela natureza da interação com a superfície. Essa barreira depende das espécies químicas envolvidas. O processo de difusão e formação de aglomerados [21] de diversos elementos, como Ti [22,23], Sn[24], Na [25,26], Pb [27,28], Ag [29,30], Cr [31], Al, Ga, In [32], Y [33], Au[34] sobre o Si(111)-(7x7) têm sido exaustivamente investigado pela comunidade de física de superfícies.

Dois características desempenham um papel preponderante na formação de nanoaglomerados sobre Si(111)-(7x7); **(a)** a grande célula unitária formada por duas porções triangulares de lado 2.688nm; e **(b)** as barreiras de potencial formadas pelos dímeros nas fronteiras destas sub-células unitárias. A primeira característica permite que certo número de átomos ou moléculas seja adsorvido no interior de uma das metades da célula unitária. A segunda característica impede que estes difundam facilmente sobre a superfície mantendo os adsorbatos, a princípio, num mínimo local de energia. A estabilidade desses nanoaglomerados depende da temperatura e da natureza das ligações químicas estabelecidas entre estes e a superfície. Em geral, esse mecanismo explica o comportamento observado para diferentes espécies químicas adsorvidas sobre o Si(111)-(7x7). Na literatura é possível encontrar trabalhos que reportam nanoaglomerados confinados em uma das metades da célula unitária do Si(111)-(7x7) como “aglomerados mágicos” ou *magic clusters* [35], pois estes quando formados, por exemplo, para o Ge[36,37,38,39,40], Mn[41,42,43,44], Co[45], Fe[46], In[47,48,49] ou Tl[50,51] apresentam aparentemente o mesmo número de átomos envolvidos e a mesma estrutura sobre toda a superfície. Estes depois de formados são estáveis para um determinado intervalo de temperatura, que para grande maioria dos trabalhos citados acima se estende entre 500K e 900K.

Em superfícies a incorporação de átomos adsorvidos no substrato ocorre pela difusão de átomos nas quinas dos degraus ou em vacâncias, ou pela nucleação de uma nova ilha. Os arranjos atômicos da superfície assumem papel fundamental neste processo onde, por exemplo, o mesmo material pode apresentar planos mais fáceis de oxidação (ou mesmo de maior reatividade) do que outros. No caso particular do Si(111)-(7x7) a elevada estabilidade química e estrutural da superfície como, por exemplo, a necessidade de elevadas temperaturas (~1100K) para reconstrução da superfície exemplifica a dificuldade de se incorporar átomos a estrutura do Si(111)-(7x7) simplesmente pela adsorção de metais.

Baseados em imagens de STM do Si(111)-(7x7) após a deposição de sub-monocamadas Tochiara *et al* [52,53] proporam um modelo de coalescência, *coalescent destruction model* (CDM) para o mecanismo inicial de crescimento epitaxial de Si sobre o Si(111)-(7x7). De acordo como o modelo os aglomerados iniciais desempenham um papel preponderante na nucleação e crescimento onde pequenos aglomerados crescem e coalescem formando ilhas cristalinas e simultaneamente convertendo a célula unitária da (7x7) abaixo do aglomerado em (1x1). A ilha pode incorporar átomos de Si oriundos dos extremos na célula unitária. Esse caso particular não representa a situação onde as espécies adsorvidas reagem fortemente com o Si, por exemplo, na formação de silicetos, pois a mobilidade das espécies envolvidas é distinta assim como a reatividade dos sítios da superfície para uma dada espécie química.

2.3 Vanádio sobre Si(111)-(7x7)

O silício é um dos elementos mais abundantes na natureza. Monocristais de silício se popularizaram como substrato para inúmeros estudos de superfícies por se tornarem relativamente baratos e de altíssima pureza nos últimos 30 anos. Isto ocorreu devido o grande número de aplicações destes monocristais na indústria de semicondutores. Em meados dos anos 80 estudos sobre silicetos, e a interface metal/silício, eram de grande interesse devido seu potencial em aplicações envolvendo dispositivos utilizando a tecnologia já estabelecida do silício.

O diagrama de fase para o sistema V-Si na forma *sólida* é mostrado na figura 2.7. A figura mostra quatro compostos intermetálicos, VSi_2 , V_6Si_5 , V_5Si_3 e V_3Si , e as respectivas temperaturas de formação destes. Esse diagrama mostra as possíveis fases formadas para os silicetos de vanádio em diversas condições de concentração de vanádio e temperatura,

entretanto este deve ser comparado com muito cuidado com os dados obtidos em estudos relativos a formação da interface V-Si. Em geral, fases meta-estáveis podem ser acessíveis sob condições de não-equilíbrio onde a cinética e, em especial as energias de superfície podem desempenhar um papel importante na formação do siliceto.

Silicetos de vanádio foram exaustivamente estudados por espectroscopias sensíveis as propriedades de superfície do material. G. Ottaviani [54] verificou a formação de VSi_2 em UHV após deposição de vanádio a temperatura ambiente e tratamento térmico a 800-900K utilizando RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*). Os experimentos indicam que o Si é a espécie de maior mobilidade durante a formação. Entretanto a presença de silício amorfo ou impurezas pode induzir o crescimento de fases ricas em vanádio, como V_3Si ou V_2Si_3 [55,56], como obtido por Jiann-Ruey Chen *et al* [57] quando evaporam vanádio sobre SiO_2 -Si seguido de tratamento térmico a 1300K.

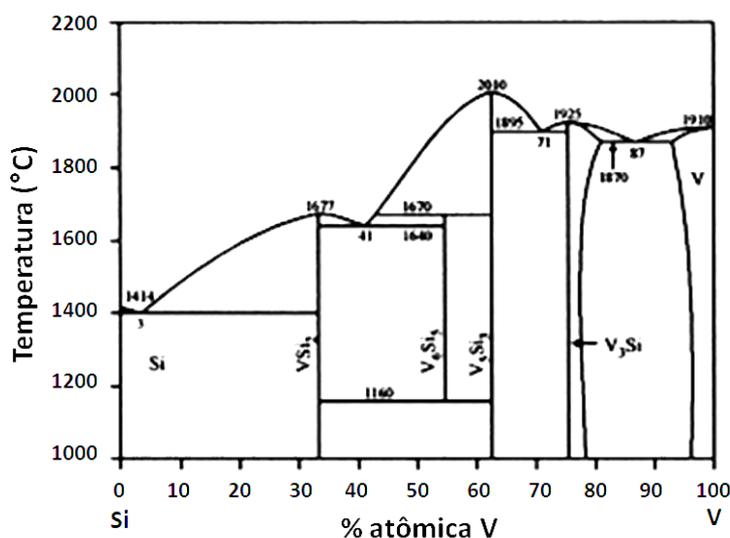


Figura 2.7 – Digrama de fase do sistema V-Si [8].

Glaves *et al* [58] estudaram por AES, UPS (*Ultraviolet Photo-electron Spectroscopy*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*) e LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) a interface V/Si [para Si(111)-(7x7), Si(111)-(2x1) e Si(100)-c(4x2)] e não observaram interdifusão espontânea a temperatura ambiente. Os dados de UPS e AES mostram que para elevadas coberturas (10-20ML) ocorre quimisorção seguida de crescimento de policristais de vanádio. Eles observaram a temperatura de 800-850K a formação de VSi_2 por TEM, AES e UPS e em ~650K uma forte interdifusão e a formação de VSi_2 dentro do filme (*matriz*) de vanádio metálico. Achete *et al* [59] estudaram a formação do siliceto de vanádio por ISS (*Ion*

Scattering Spectroscopy), AES (*Auger Electron Spectroscopy*) e SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) e também observaram a formação de VSi_2 . Para vanádio depositado sobre Si(100)-(2x1) a temperatura ambiente não ocorre a formação de siliceto e o filme crescido é terminado por vanádio, no entanto sob tratamento térmico a 830K ocorre interdifusão e reação das espécies, e formação de VSi_2 terminado em Si. Morgan *et al* [60] mostraram por EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) um certo grau de reatividade e interdifusão do vanádio depositado a temperatura ambiente sobre Si(111)-(7x7). Eles verificaram ainda que a deposição de 2ML seguida de tratamento térmico a 825K por 5min também permite a formação de VSi_2 .

De modo geral, a deposição de vanádio sobre Si(111)-(7x7) parece ocorrer com uma certa reatividade que não foi até o momento clara e detalhadamente abordada em estudos anteriores. É bastante conclusivo na literatura a formação a temperaturas $\sim 800\text{K}$ de disilicetos de vanádio, VSi_2 , possivelmente terminados em Si [59]. Entretanto os pontos abordados por estes estudos são baseados em investigações de $\theta \sim 0.1\text{ML}$ [58] até $\theta > 100\text{ML}$ [59] e em geral por técnicas não-locais (*espectroscopias provam as propriedades “médias” do volume analisado*). Por esta razão é interessante realizar experimentos que possam verificar em escala atômica as primeiras etapas de reação e interdifusão do vanádio sobre o substrato de Si e assim contribuir para compreensão do processo de adsorção, reação e formação de silicetos.

2.4 Óxidos de Vanádio

Óxidos de vanádio constituem uma importante classe de materiais com diversas propriedades químicas e físicas interessantes [61] e por essa razão são amplamente utilizados em diversas aplicações tecnológicas como em dispositivo eletro-ótico, sensores de temperatura crítica e na catálise heterogênea [62,63]. Do ponto vista químico, óxidos de vanádio são excelentes materiais base para catalisadores de importantes manufaturas químicas e na redução da poluição ambiental. Segundo Weckhuysen *et al* [64] vanádio é o mais importante metal usado em catalisadores a base de óxidos metálicos. O desempenho desses catalisadores se baseia em dois fatores; o grande número de estados de oxidação que o vanádio pode assumir; e a variabilidade de geometrias das estruturas dos óxidos. Este último compreende as estruturas; octaédrica; piramidal de base pentagonal; piramidal de base quadrada; e tetraédrica. Essa variabilidade estrutural tem origem na diferente coordenação que os íons de oxigênio podem assumir o que de fato é um importante ingrediente nas propriedades físicas e químicas de superfície do material. Algumas propriedades de superfície

relevantes dos óxidos de vanádio foram revisadas por Henrich and Cox [61]. Entretanto uma discussão mais detalhada dos conceitos, modelos e resultados teóricos para essas superfícies pode ser encontrada na ref [62], e do ponto de vista experimental, especialmente para nanoestruturas de óxidos de vanádio, na ref. [65].

Os principais óxidos de vanádio ocorrem com estados de oxidação entre V^{+2} a V^{+5} , formando VO (V^{+2} , estrutura tipo NaCl), V_2O_3 (V^{+3} , estrutura *corundum*), VO_2 (V^{+4} , rutilo), V_2O_5 (V^{+5} , ortorrômbica), entretanto o diagrama de fase do vanádio-oxigênio também inclui óxidos com valência mista contendo V^{+5} e V^{+4} como ocorre para o V_6O_{13} [66]. Esses óxidos de valência mista são formados introduzindo vacâncias de oxigênio. Se o número de vacâncias excede certo número, as vacâncias tendem a se correlacionar e a formar unidades de coordenação V–O [61]. Como resultado se observa a formação de fases de *Mgnéli* com estequiometria V_nO_{2n-1} ou fases de *Wadsley*, $V_{2n}O_{5n-2}$.

Na catálise heterogênea óxidos de vanádio são geralmente suportados por Al_2O_3 [67,68], TiO_2 [69,70,71], CeO_2 [72,73] e SnO_2 [74,75]. Uma alternativa para evitar o carregamento da amostra durante a utilização de espectroscopias eletrônicas é o crescimento de filmes ultrafinos sobre monocristais de metais (ex. Au(111)[76], Cu(100)[77,78], Pd(111)[79,80], Rh(111)[81], $Cu_3Au(100)$ [82,83] e W(110)[84]).

Dentre os óxidos de vanádio, e os diferentes métodos de crescimentos desses filmes, podemos destacar e nos restringir ao V_2O_3 . Essa estequiometria é apontada como responsável por diversos processos catalíticos de extrema relevância tecnológica, como por exemplo, na geração de H_2 a partir de hidrocarbonetos [85]. Nas condições de temperatura e pressão de conversão foi observado que catalisadores a base de V_2O_5 são reduzidos formando a fase ativa V_2O_3 . O crescimento de filmes ordenados de V_2O_3 é reportado na literatura para diversos substratos metálicos a partir da evaporação direta de vanádio em uma pressão parcial de oxigênio. A estrutura de superfície desses filmes é consistente com a face (0001) da estrutura tipo *corundum* do V_2O_3 sólido, com parâmetro de rede de aproximadamente 5Å. Em geral, o V_2O_3 tem sido identificado na literatura [65] a partir da simetria observada por STM e espectroscopia de foto-elétrons de raios-X (XPS). Um dos pontos mais debatidos na literatura sobre a superfície do V_2O_3 é o de como está terminada [65], pois dependendo das condições de preparação do filme diversas terminações estáveis são reportadas como; (1) dímeros V=O [80]; (2) terminada em planos de oxigênio [80]; (3) ½ de camada de vanádio

[84]; (4) $\frac{1}{3}$ de camada de oxigênio (ou grupos OH) [83]; ou (5) terminada com uma camada completa de vanádio [83].

3

Metodologia Experimental

Neste capítulo uma introdução a Microscopia de Tunelamento e uma descrição dos métodos de produção e procedimentos de caracterização das amostras são apresentadas. Os experimentos descritos nesta tese foram conduzidos em condições de ultra-alto vácuo (*ultra-high vacuum* – UHV) utilizando equipamentos instalados no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos/PEMM/COPPE/UFRJ e no Laboratório de Microscopia de Tunelamento/DIMAT/INMETRO. A Microscopia de Tunelamento foi a principal técnica de caracterização utilizada neste projeto em particular o microscópio instalado na DIMAT/INMETRO marca/modelo OMICRON/VT-STM descrito na **seção 3.1.2**. Na **seção 3.3** a metodologia de preparação das amostras assim como os procedimentos de medidas são abordados.

3.1 Microscopia de Tunelamento

Técnicas de microscopias de ponta de prova (*scanning probe microscopy* – SPM) têm sido desenvolvidas nos últimos 28 anos, desde sua invenção em 1981 nos Laboratórios da IBM em Rüschlikon [86], com grande velocidade por diversos laboratórios [87,88,89] e empresas [88] em todo o mundo. O principal objetivo desses desenvolvimentos é tornar a técnica acessível para os mais diferentes usuários e tipos de aplicações. Essas técnicas têm sido amplamente utilizadas em áreas de pesquisa da Física, Eletroquímica, Biologia e Ciência de Materiais. A capacidade de "provar" as mais diversas características e propriedades; forças de adesão; forças eletrostáticas; forças magnéticas; forças interatômicas; da superfície de materiais confere uma enorme versatilidade a microscopia de ponta de prova [90].

Na Microscopia de Tunelamento (*scanning tunnelling microscopy* – STM) uma ponta de metálica varre a superfície do material a uma distância tipicamente entre 1-10Å. Uma diferença de potencial ($-10V < U < 10V$) é estabelecida entre a ponta e a superfície do material e dessa forma uma corrente elétrica, denominada corrente de tunelamento (I_T), é estabelecida entre a ponta e a superfície devido o tunelamento de elétrons. A descrição da

corrente de tunelamento no arranjo experimental típico é de difícil descrição teórica devido, em parte, à assimetria da ponta e à sua, muitas vezes, desconhecida composição química, pois durante a medida átomos que constituem a extremidade da ponta podem ser trocados por átomos que constituem a superfície que está sendo analisada, e vice-versa. Uma boa revisão sobre os aspectos teóricos do efeito túnel na microscopia de tunelamento pode ser encontrada nas ref. 91, 92 e 93. Uma excelente aproximação para I_T foi obtida por Tersoff e Hamann [92,93] com base nos conceitos introduzidos por Bardeen [94] sobre a transferência de elétrons entre dois eletrodos separados pelo vácuo, está será discutida mais adiante no texto.

O Microscópio de Tunelamento possui, basicamente, dois modos de operação. A figura 3.1 ilustra ambos. No modo corrente constante a superfície da amostra é varrida mantendo I_T constante e registrando as variações da distância ponta-superfície para que essa corrente se mantenha constante. Esse modo é comumente empregado a fim de registrar a topografia da amostra. O segundo modo é o de altura (Z) constante onde a distensão da cerâmica que movimenta a ponta é fixada e a varredura é realizada registrando I_T . De qualquer forma em ambos os modos de operação não é possível interpretar as imagens sem considerar que na topografia observada existem ainda informações de natureza eletrônica. Por este motivo a interpretação de dados obtidos por STM é cada vez mais acompanhada de uma descrição quantitativa utilizando métodos teóricos para determinar a estrutura e estabilidade dos modelos propostos para a imagem observada. No **Apêndice 1** apresentamos uma breve descrição dos métodos teóricos utilizados por nossos colaboradores que auxiliaram na interpretação de alguns experimentos apresentados no **capítulo 4**. A seguir são apresentados alguns conceitos importantes na compreensão das imagens de STM.

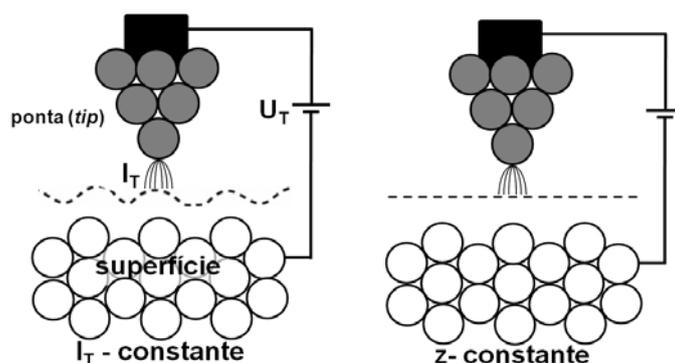


Figura 3.1 – Ilustração dos modos de funcionamento do Microscópio de Tunelamento. Modo corrente constante (I_T – constante) e modo altura constante (Z – constante).

3.1.1 Efeito Túnel

Como a superfície da amostra e a ponta metálica não estão em contato quando aplicamos uma voltagem entre estas é de se esperar *classicamente* que nenhuma corrente seja estabelecida entre estas (a temperatura ambiente e voltagens da ordem 1-10V). Entretanto um princípio fundamental da mecânica quântica assegura que os elétrons que constituem os materiais podem ser descritos como partículas com funções de onda associadas a estas na chamada *dualidade partícula-onda* [95]. Assim partindo dessa descrição podemos associar a uma partícula, como um elétron, de energia E e massa m uma função de onda ($e^{\pm ikx}$) que ao encontrar uma barreira de potencial de altura V_0 e largura w , onde $E < V_0$, tem uma probabilidade finita de atravessar a barreira de potencial, devido um efeito quântico denominado *efeito túnel*. A equação de Schrödinger que descreve esse sistema (considerando somente o caso unidimensional, isto é, propagação da partícula em uma única dimensão em coordenadas cartesianas) e suas condições de contorno são

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$V(x) = 0 \text{ para } x \notin [0, w] \text{ fora da barreira}$$

$$V(x) = V_0 \text{ para } x \in [0, w] \text{ dentro da barreira}$$

(3.1)

Onde \hbar é a constante de *Planck* dividida por 2π , e Ψ é a função de onda da partícula nesse potencial. As soluções desta equação são diferentes dentro e fora da barreira de potencial e podem ser descritas como

$$\Psi(x) \propto e^{\pm ik_1 x} \text{ com } k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \text{ (para } x \notin [0, w]) \text{ e}$$

$$\Psi(x) \propto e^{\pm k_2 x} \text{ com } k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \text{ (para } x \in [0, w])$$

(3.2)

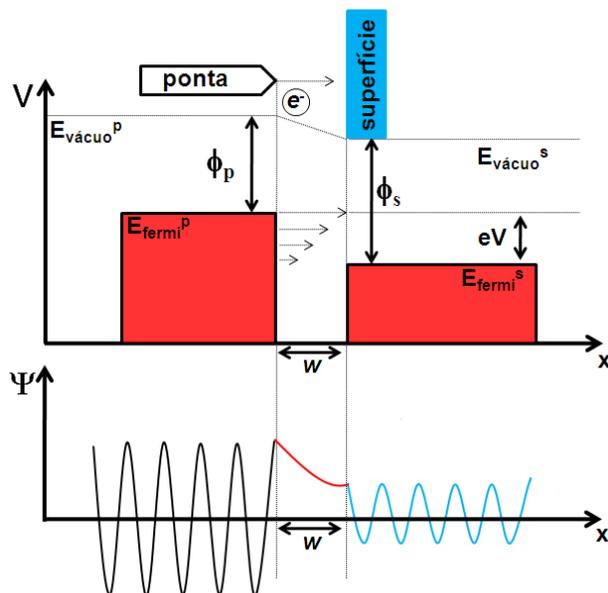


Figura 3.2 – (em cima) Diagrama da junção ponta-superfície no STM para uma voltagem V aplicada separada por uma distância w (barreira de potencial). E_{Fermi}^p e E_{Fermi}^s é o nível de Fermi para a ponta e para superfície, respectivamente, e $E_{vácuo}^{p,s}$ o nível de vácuo. A função trabalho para ambos os metais está indicada como $\phi_{p,s}$, respectivamente. (em baixo) Esquema do comportamento da função de onda de um elétron que tunela através de uma barreira de potencial uni-dimensional retangular onde somente a parte real das funções de onda esta representada.

A função de onda incidente é parcialmente refletida e parcialmente transmitida através da barreira. Verificando as condições de continuidade de Ψ e de $\partial\Psi/\partial x$ pode-se então determinar o coeficiente transmissão, ou transmitância, dado por

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k_1^2 + k_2^2)^2 \left(\frac{e^{k_1 w} - e^{-k_1 w}}{2} \right)^2}{4k_1^2 k_2^2}} \quad (3.3)$$

Onde no limite de $k_1 w \gg 1$, isto é, $E \ll V_0$ e/ou w muito grande, T pode ser aproximado para

$$T \cong \frac{16k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2} e^{-2k_2 w} [96] \quad (3.4)$$

Essa expressão demonstra a elevada sensibilidade do coeficiente de transmissão com a largura da barreira de potencial, w , ou no microscópio de tunelamento à distância ponta-superfície. Essa descrição simplificada permite compreender em linhas gerais a dependência da corrente de tunelamento com a distância, mas pouco traduz sua dependência com a energia da partícula quando esta é um elétron num sólido num estado bem definido que tunela para um estado bem definido do outro sólido.

A expansão do caso unidimensional para o tridimensional foi descrita por Bardeen [94] para o caso de uma junção metal-metal onde ocorre o tunelamento de elétrons entre dois condutores, 1 e 2, separados por uma barreira de potencial, como por exemplo, o vácuo. Neste caso a probabilidade de elétrons tunelarem do estado α para o estado β é dada, por analogia a regra de Ouro de Fermi, por

$$M_{\alpha\beta} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_\alpha^* \nabla \Psi_\beta - \Psi_\beta \nabla \Psi_\alpha^*) dS \quad (3.5)$$

onde $M_{\alpha\beta}$ é um elemento da matriz probabilidade de transição do estado $\alpha \rightarrow \beta$, α é o estado inicial no condutor 1, ou ponta do STM, e β é o estado final no condutor 2, ou superfície do material, veja figura 3.2. A integral é feita sobre qualquer superfície S , entre os dois materiais dentro da região de vácuo que separa os dois condutores.

Integrando sobre todos os estados e assumindo que é possível tunelar somente de estados ocupados do condutor 1 para estados desocupados no condutor 2 a corrente de tunelamento pode ser descrita no formalismo adotado por Bardeen como

$$\begin{array}{ccccccc}
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{2.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\
 \text{Soma sob} & \text{Estados} & \text{Estados} & \text{Estados} & \text{Estados} & \text{Probabilidade} & \text{Conservação de} \\
 \text{todos os} & \text{ocupados} & \text{desocupados} & \text{ocupados na} & \text{desocupados} & \text{de transição de} & \text{energia,} \\
 \text{estados} & \text{na ponta} & \text{na superfície} & \text{superfície} & \text{na ponta} & \alpha \rightarrow \beta & \text{tunelamento} \\
 & & & & & & \text{elástico}
 \end{array}
 \tag{3.6}$$

Em 1983 Tersoff and Hamann [92,93] aproximaram essa expressão para o caso limite de baixas voltagem e baixas temperaturas, $V \rightarrow 0$ e $T \rightarrow 0$ e simetria s , conforme esquema da figura 3.3.

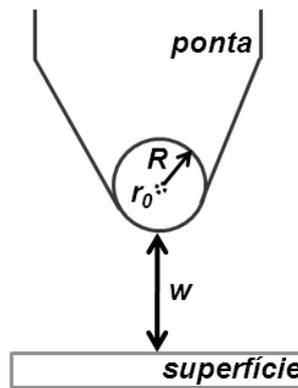


Figura 3.3 – Esquema da geometria de tunelamento utilizada no modelo de Tersoff-Hamann. A ponta tem forma arbitrária, mas se assume que o tunelamento ocorre numa extremidade esférica com raio R . A distância ponta-superfície considerada é w e o centro de curvatura tem coordenada [94].

Nesta aproximação a função de Fermi assume a forma de uma função degrau que permite obter a corrente de tunelamento como

$$\tag{3.7}$$

Considerando ψ_s como função de onda da superfície da amostra e considerando que esta se propaga paralela para fora da superfície e que ψ_p é a função de onda da ponta com simetria esférica s ,

$$\varphi_s = \frac{1}{\Omega_s^{1/2}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} e^{-\sqrt{k^2 + |\vec{K}_{\parallel} + \vec{G}|^2} \vec{r}_{\perp}} \times e^{-\sqrt{i|\vec{K}_{\parallel} + \vec{G}|^2} \vec{r}_{\parallel}}$$

e

$$\varphi_p = \frac{1}{\Omega_p^{1/2}} c \frac{k R e^{kR}}{k |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-k |\vec{r} - \vec{r}_0|}$$

(3.8)

Tersoff-Hamann obtiveram a corrente de tunelamento, I , combinando a equação 3.7 com o elemento de matriz M_{ps} :

$$M_{ps} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \Omega_p^{-1/2} R e^{kR} \sum_s |\varphi_s(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_s - E_f)$$

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 V \phi^2 R^2 e^{2kR}}{\hbar k^4} D_p(E_F) \sum_s |\varphi_s(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_s - E_f)$$

(3.9)

onde Ω_s é o volume analisado, Ω_p é o volume da ponta, $a_{\vec{G}}$ são coeficientes, \vec{K}_{\parallel} é o vetor de onda de Bloch da superfície, \vec{G} é o vetor da rede recíproca, R é o raio da ponta, \vec{r}_0 coordenada de origem, $k = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$ para o caso da função trabalho da ponta igual da superfície (ϕ), $D_p(E_F)$ a densidade de estados por unidade de volume da ponta e $\sum_s |\varphi_s(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_s - E_f)$ a densidade local de estados da superfície. De acordo com essa expressão no modo corrente constante e utilizando baixas voltagens a imagem de STM segue o contorno do LDOS (*Local Density of States*).

Assim se consideramos que $\varphi_s(\vec{r}_0)$ tem sua componente normal a superfície descrita por $\varphi_s(\vec{r}) \propto e^{-2kr_{\perp}}$, é possível obter I como,

$$|\varphi_s(\vec{r})|^2 \propto e^{-2k(w+R)}$$

ou

$$I \propto e^{-2kw}.$$

(3.10)

3.1.2 Microscópio de Tunelamento

Os microscópios de tunelamento possuem basicamente os componentes indicados na figura 3.4. Em geral se diferenciam principalmente pelo arranjo das cerâmicas piezoelétricas. A figura 3.5 ilustra o arranjo do microscópio VT-STM XA da OMICRON GmbH que utiliza um tubo cerâmico seccionado em quatro regiões que permite o movimento conjugado da ponta, varrendo e regulando a distância ponta-superfície [99]. Para obtermos imagens de STM de alta qualidade e alta resolução é fundamental um excelente sistema de amortecimento de vibrações que desacople o microscópio das vibrações externas e pontas metálicas bem delgadas. Na ref. 97 são discutidos aspectos importantes sobre a preparação de pontas de tungstênio para STM.

O VT-STM da Omicron é um microscópio montado sobre uma base metálica suspensa por quatro molas protegidas por colunas cilíndricas, figura 3.6. O sistema de amortecimento (*damping*) tem frequência de ressonância de ~2Hz e é baseado num fenômeno elétrico denominado *eddy current*. O sistema de permite amortecer as oscilações mecânicas da placa metálica onde está montado o microscópio, diminuindo drasticamente o acoplamento mecânico entre o microscópio e a câmara de vácuo. O princípio consiste na geração de correntes elétricas num condutor que se desloca numa região de campo magnético. Esse deslocamento na região do campo gera correntes elétricas no condutor que induzem um campo magnético que se opõem o campo magnético *original* (lei de Lenz), a fim de manter o campo magnético constante causando uma interação repulsiva entre o condutor e o ímã que gera o campo magnético *original*. No VTSTM, figura 3.6, o microscópio está montado sobre um base metálica suspensa por molas que tem suas oscilações amortecidas pelo princípio descrito acima onde o condutor são as placas de cobre presas a base metálica e o campo magnético *original* é gerado pelos ímãs indicados na figura.

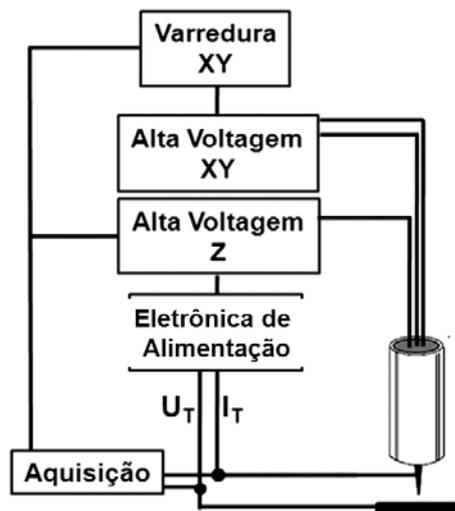


Figura 3.4 – Diagrama dos componentes básicos de um STM.

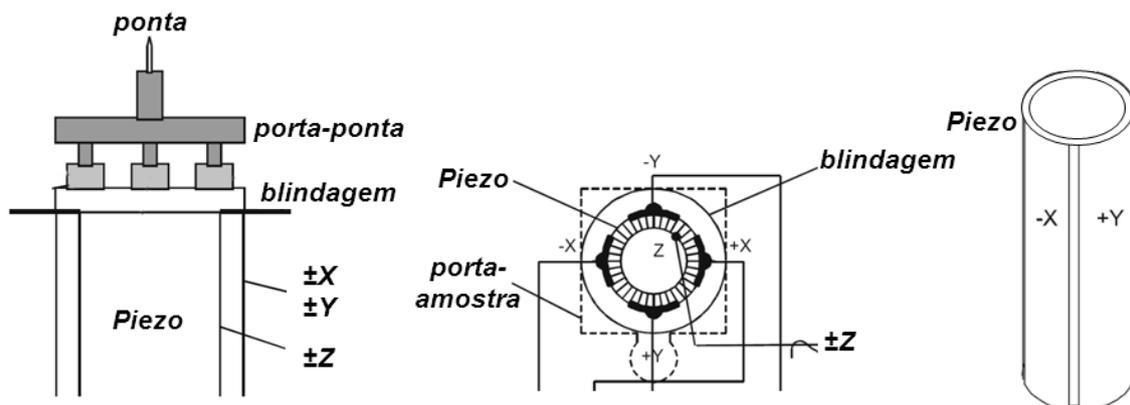


Figura 3.5 – VT-STM XA Omicron GmbH.

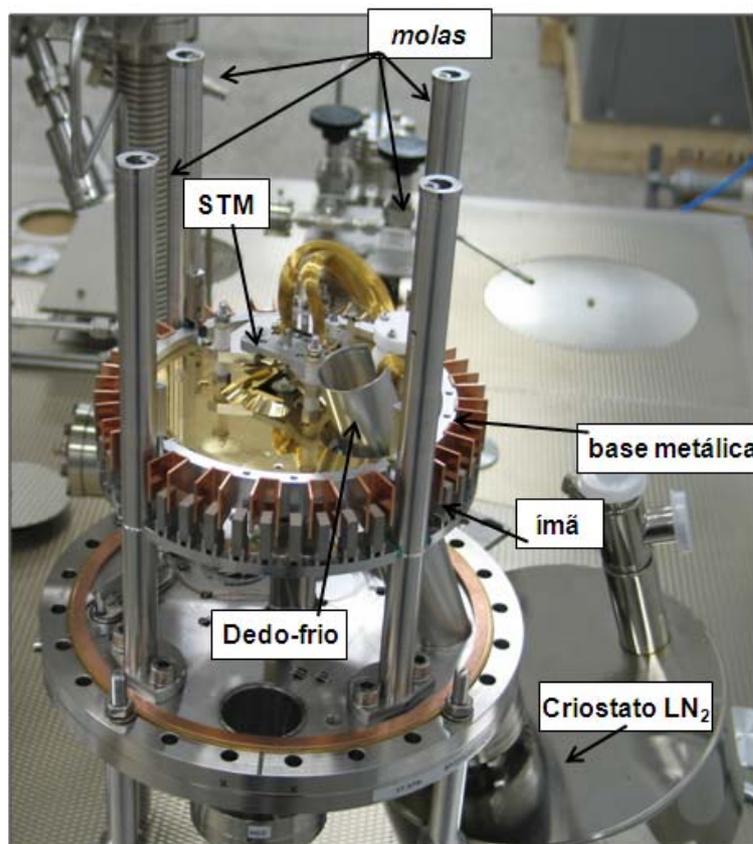


Figura 3.6 – VT-STM e eddy current damping system.

3.2 Sistema de Ultra-Alto Vácuo

As nanoestruturas e filmes crescidos neste projeto foram estudadas por Espectroscopia de Elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy* – AES), Espectroscopia de Foto-elétrons de Raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), Difração de Elétrons de Baixa Energia (*Low energy Electron Diffraction* – LEED) e Microscopia de Tunelamento.

O sistema VT-STM/OMICRON está instalado na DIMAT/INMETRO numa câmara de ultra-alto vácuo com pressão base $< 5 \times 10^{-10}$ mbar. O microscópio opera entre 100K e 650K e está acoplado a uma câmara que permite o crescimento de filmes e nanoestruturas por evaporação por feixe elétrons (*e-beam*) onde o substrato pode ser mantido entre 100K e 1200K durante a deposição. A caracterização das amostras pode ser realizada nesta câmara por Espectroscopia de Elétrons Auger e Difração de Elétrons de Baixa Energia *in-situ*. Numa segunda câmara instalada no Laboratório de Análise de Superfícies e Filmes Finos/DIMAT/INMETRO é possível utilizando um sistema ESCA-PLUS/OMICRON estudar os filmes de óxido de vanádio crescidos nesta tese por Espectroscopia de Foto-elétrons de Raios-X, Espectroscopia de Elétrons Auger e Difração de Elétrons de Baixa Energia.

O VT-STM, onde a maioria dos experimentos desse projeto foram realizados é composto por uma câmara de introdução de amostras conectada a uma bomba turbo e um sistema de bombas iônicas e sublimadora de titânio conectadas a câmara principal. A câmara principal (C1) está conectada a câmara do microscópio de tunelamento (C2), onde as amostras são transferidas da principal para o microscópio utilizando um braço mecânico (um *wooble-stick*), veja figura 3.7.

3.3 Preparação de Amostras

Os filmes foram crescidos por Deposição Física na Fase Vapor utilizando uma evaporadora de feixe de elétrons (EFM3-OMICRON) sobre monocristais de Si(111) 0° tipo-*p* dopado com boro com resistividade $\rho \sim 2-10 \Omega \cdot \text{cm}$ produzidos pela empresa *Freiberger*, Alemanha. Em geral a taxa de deposição empregada foi de 0.06 ML/min calibrada utilizando uma micro-balança de quartzo especialmente desenvolvida para o manipulador de amostras instalado no sistema utilizando um controlador INFICON [98]. Dessa forma nenhuma correção da massa depositada na balança é necessária para determinarmos a massa real depositada na amostra, pois a balança pode ser posicionada exatamente na mesma posição da amostra. Uma monocamada (ML) foi definida como $7.83 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ que corresponde a 1ML de Si(111) (1x1). A câmara é equipada com um espectrômetro de massas Pfeiffer Prisma QMS 200M /C-SEM para análise de gases residuais. Dessa forma determinamos a qualidade do vácuo durante a deposição, a fim de garantir que as estruturas observadas no STM fossem oriundas do processo de adsorção do vanádio sob o substrato. Foram utilizadas em todas as imagens apresentadas nesta tese pontas de tungstênio preparadas por corte eletroquímico conforme procedimentos descritos na ref. 97, no modo corrente constante, com $I_T = 1 \text{ nA}$. As voltagens aplicadas referem-se à amostra.

A preparação da superfície Si(111) (7x7) foi realizada utilizando métodos descritos na literatura [36-41,99]. Alguns procedimentos importantes para se obter superfícies com baixo número de defeitos ($\leq 0.001 \text{ ML}$) e impurezas, e degraus com largura entre 80-100nm são:

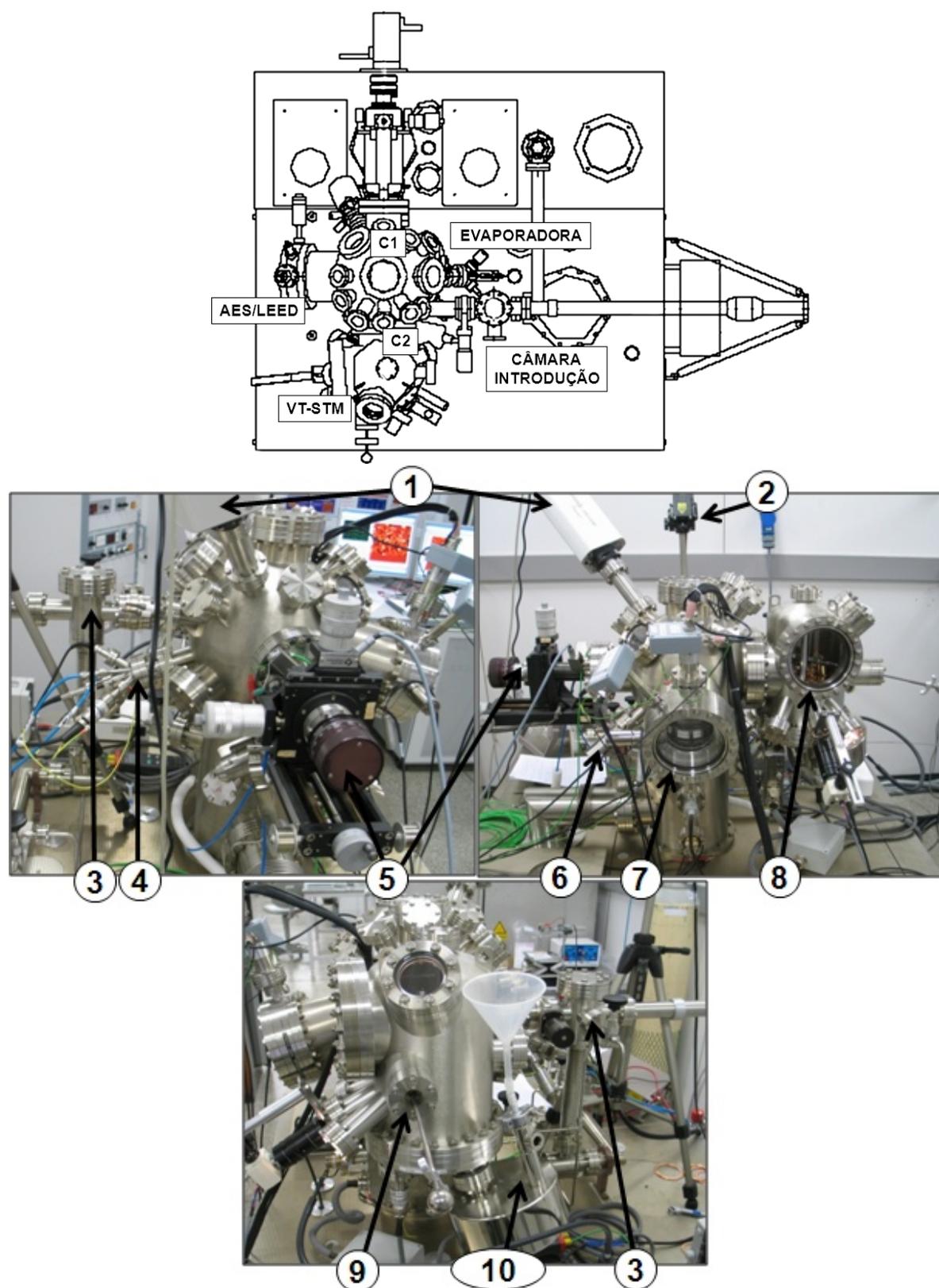


Figura 3.7 – (em cima) Esquema do sistema de ultra alto-vácuo VT-STM. (em baixo) VT-STM: (1) Espetrômetro de Massas; (2) Pirômetro Ótico; (3) Câmara de introdução de amostras; (4) Evaporadora de Feixe de elétrons; (5) Manipulador de amostras; (6) Canhão de íons; (7) SPECTA-LEED; (8) Microscópio de Tunelamento; (9) *wooble-stick* para transferência de amostras câmara principal-câmara STM; (10) Criostado para LN₂.

1. Manter por no mínimo 6 horas o monocristal em condições de UHV ($P_{base} < 5.0 \times 10^{-10}$ mbar) a 900K.
2. Elevar a temperatura do cristal até no máximo 1450K por no máximo 3 segundos.
3. Realizar o passo (2) (*flashes*) pelo menos 5 vezes.
4. Quando iniciar o resfriamento do cristal, resfriar o cristal rapidamente de 1450K até 1150K e iniciar passo decrescente de 1K/s (ou menor) até aproximadamente 800K.

O diagrama na figura 3.8 esquematiza de modo geral as condições de preparação das amostras.

3.3.1 Adsorção de Vanádio e Formação de Silicetos

No estudo dos primeiros estados de adsorção do vanádio e de formação de silicetos, vanádio foi evaporado entre $0.01\text{ML} \leq \theta \leq 0.05\text{ML}$ em condições de ultra alto vácuo sobre Si(111) (7x7) mantido a 100K ou 300K seguido de tratamento térmico a temperatura constante entre 300K e 1300K por 30 minutos. As medidas de STM foram realizadas a 100K e 300K, conforme indicam as imagens na seção 4.1.

Na seção 4.2 vanádio entre $0.1\text{ML} \leq \theta \leq 1\text{ML}$ foi evaporado sobre o Si(111)-(7x7) seguido de tratamento térmico a temperatura constante entre 900K e 1300K por 30 minutos. As medidas de STM foram realizadas a 300K.

3.3.2 Oxidação Parcial do Si(111)-(7x7)

O filme ultrafino de $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ foi crescido oxidando diretamente o Si(111)-(7x7), em $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-7}$ mbar mantendo o Si(111)-(7x7) a 920K por 30 minutos. As medidas AES, LEED e STM foram realizadas a 300K.

3.3.3 Óxido de Vanádio

Os filmes finos de óxido vanádio foram crescidos evaporando 5ML de vanádio com taxa de 0.2ML/min, onde $1\text{ML} = 1.09 \cdot 10^{-15} \frac{\text{atomos}}{\text{cm}^2}$ (face V(100)) em condições de ultra-alto vácuo sob o substrato de $\text{SiO}_x/\text{Si}(111) (7 \times 7)$ mantido a 300K em $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-7}$ mbar. Em seguida foi realizado um tratamento térmico em ultra alto vácuo por 30min a 600K. E um segundo tratamento térmico com $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-7}$ mbar por 5min a 600K. As medidas AES, XPS LEED e STM foram realizadas a 300K.

As medidas de XPS e parte das medidas AES foram realizadas no ESCA-PLUS/OMICRON, descrito brevemente na seção 3.2. Todos os espectros XPS foram obtidos coletando elétrons emitidos a 60° em relação à normal da superfície da amostra e com feixe de raios-X incidindo a 90° em relação à superfície da amostra. O feixe primário utilizado foi de Al K_α e os espectros foram calibrados em energia pelo pico do Si_{2p} em 99.15eV. O estado de oxidação do vanádio foi determinado analisando detalhadamente a deconvolução do pico V_{2p} após remoção da linha de base (*background*) utilizando *Shirley background* e o *software CasaXPS* [100]

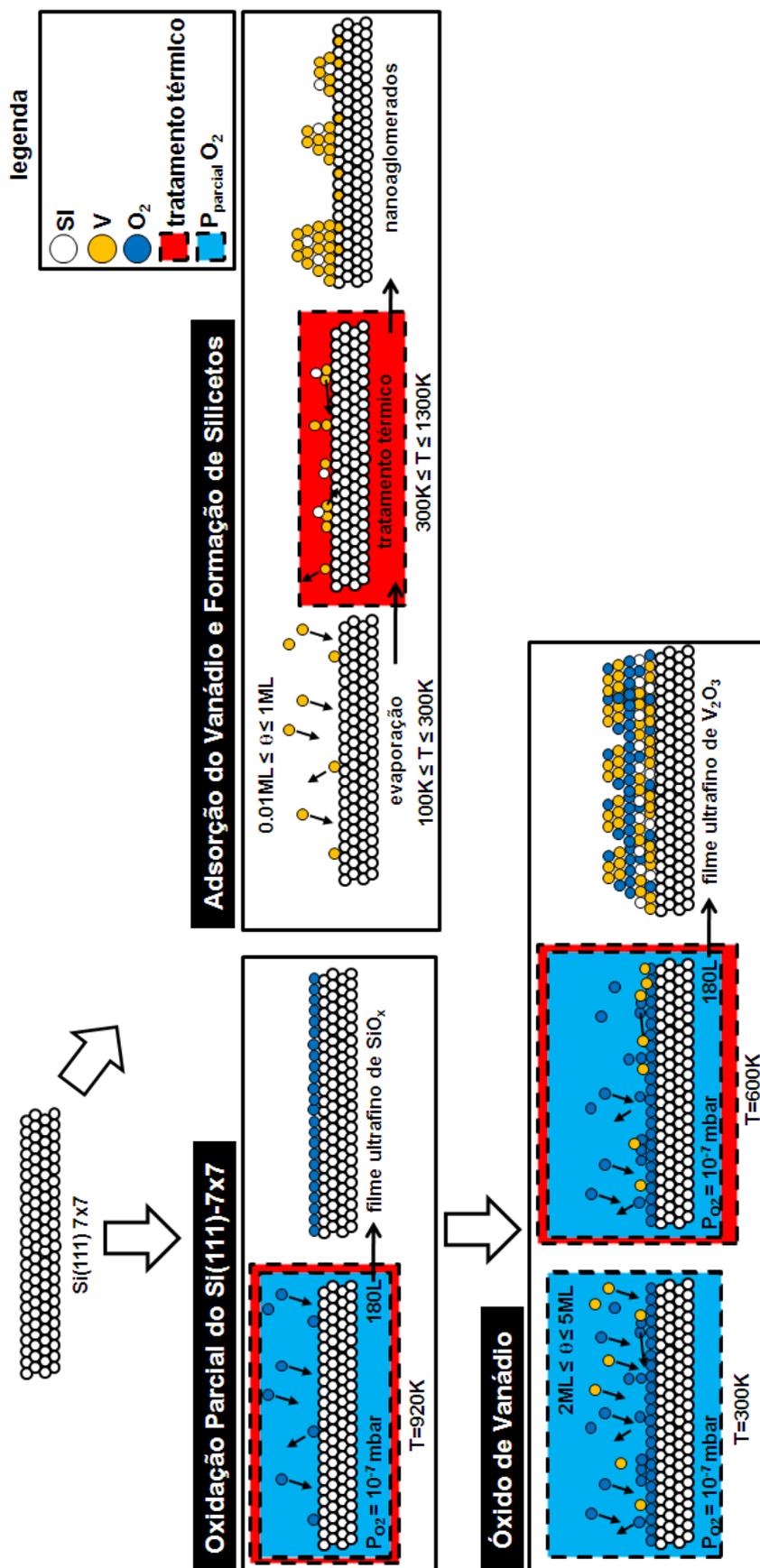


Figura 3.8 – Diagrama das condições de preparação das amostras.

4

Resultados

4.1 Primeiros estágios de adsorção do vanádio sobre Si(111)-(7x7)

4.1.1 Introdução

Estudos dos primeiros estágios da adsorção de metais em escala atômica são de grande relevância na compreensão do processo de formação de filmes finos e interfaces. A evaporação de metais sobre substratos de Si, e a formação de silicetos, é de extrema importância na fabricação de circuitos integrados baseados na tecnologia do Si. No caso específico do vanádio, disilicetos de vanádio (VSi_2) apresentam alta condutividade elétrica e condutividade térmica e podem ser aplicados na tecnologia do Si em larga escala (*Si large-scale integration technology*). Além do fato da fase V_3Si na estrutura A-15 ($Pm\bar{3}n$) apresentar supercondutividade ($T_c=17\text{K}$) [101,102].

Ainda assim, informações detalhadas em escala atômica da formação de silicetos de vanádio não estão disponíveis na literatura. Os poucos estudos disponíveis [60,103,104] são dedicados, em geral, aos fenômenos de crescimento de poucas monocamadas [60,103] até filmes espessos [57,105], realizados principalmente por espectroscopias de íons e eletrônica, dessa forma provando as propriedades médias do volume analisado (ex. *Secondary Ion Mass Spectroscopy* (SIMS) e *Ion Scattering Spectroscopy* (ISS)[59,106], *Auger Electron Spectroscopy* (AES), *Photoelectron Spectroscopy* (PES) [58,57] ou *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) [60]).

Por essa razão, combinar experimentos na escala atômica (microscopia de tunelamento) e teoria (teoria do funcional de densidade) pode ajudar na compreensão dos complexos mecanismos de adsorção e reação que levam a formação do siliceto. Na literatura podemos encontrar alguns sistemas que já foram abordados combinando essas ferramentas, como a adsorção de Ge [107], Co, Fe [45,46], e In [108]) sobre a superfície do Si(111)-(7x7). Por exemplo, átomos de Cu, Ag e Au foram identificados [109,110] ocupando sítios de alta-

coordenação em contraste com a idéia intuitiva de que adsorbatos monovalentes deveriam, supostamente, saturar somente as ligações insatisfeitas dos *adatoms* de Si [111].

Assim, a questão central no que diz respeito à reatividade na adsorção de metais sobre Si (ex. interdifusão e reação na interface metal-silício) inclui a determinação dos sítios iniciais de adsorção assim como a configuração dos mesmos na complexa reconstrução (7x7). Essa superfície tem célula unitária formada por duas porções triangulares conhecidas como *faulted* (F) e *unfaulted* (UF) separadas por dímeros e *corner-holes*. Essa superfície em alguns casos serve como *template* para nanoestruturas, pois as bordas da célula unitária podem agir dependendo do adsorbato como barreiras de potencial aprisionando estes no interior de uma dessas porções triangulares permitindo a formação de novas e complexas super-redes [112]. Na célula unitária do Si(111)-(7x7) existem 19 ligações insatisfeitas do Si, 12 delas associadas aos átomos mais externos, os *adatoms*, 6 relacionadas aos *rest atoms* e 1 no *corner-hole*. Como mencionamos acima essas ligações insatisfeitas são usualmente relacionadas aos sítios mais ativos da superfície. Uma porção da célula unitária do Si ((7x7)) é mostrada esquematicamente na figura 4.1. Na figura podemos notar os sítios relevantes nesse estudo; dois sítios de *adatoms* de Si, um próximo ao *corner-hole* (sítio CA) e outro próximo ao *edge-adatom* (sítio EA), três sítios equivalentes correspondentes aos *rest atoms* (sítio R), dois sítios intersticiais (sítios I₁ e I₂) e um sítio no centro da sub-célula unitária (sítio C).

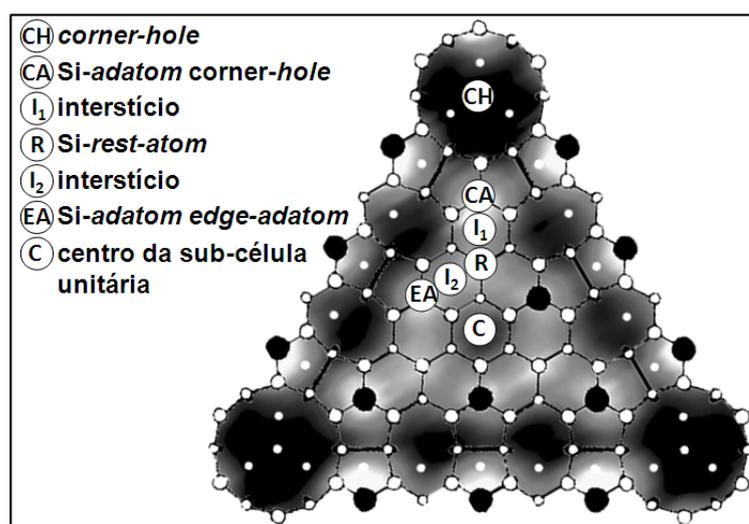


Figura 4.1– DAS model superposto sobre um imagem de STM de alta resolução sobre uma das metades da célula unitária do Si(111)-(7x7), os sítios relevantes para este estudo estão indicados na figura.

Nesta seção apresentamos um estudo dos estágios iniciais de adsorção e formação do siliceto de vanádio a baixas temperaturas (100K) e a temperatura ambiente (300K) por microscopia de tunelamento (STM) e teoria do funcional de densidade (DFT).

4.1.2 Resultados & Discussão

Após evaporação de 0.01ML de vanádio sobre o Si(111)-(7x7) a temperatura ambiente (300K) algumas estruturas induzidas pela adsorção do vanádio podem ser notadas por STM nos estados desocupados (ED) e estados ocupados (EO) na figura 4.2(a-b). As porções *faulted* (F) e *unfaulted* (UF) da célula unitária estão marcadas na figura 4.2. A adsorção do vanádio induz estruturas que podem ser classificadas em: *spots* escuros em ambos ED e EO, *ex.* vacâncias (EE) (veja seta sólida na figura 4.2), áreas claras em ambos ED e EO, *ex.* pequenos aglomerados (veja seta tracejada na figura 4.2), *spots* claros em ambos ED e EO, denominados CC (veja círculo tracejado na parte superior da imagem 4.2), e *spots* escuros nos ED que se tornam claros nos EO, denominados EC (veja círculo tracejado na parte inferior da imagem). Como mencionado acima, as vacâncias são observadas como depressões em ambas as polaridades e os pequenos aglomerados são provavelmente aglomerados de V de tamanho e forma irregular confinado dentro de uma das metades da célula unitária.

Para verificar se o aumento do número de vacâncias ocorreu devido um aumento da pressão residual durante a deposição, um ciclo de evaporação com todos os aquecedores ligados e com a evaporadora fechada (evitando assim a deposição do vanádio sobre o substrato) foi realizado. Como consequência não foi observado aumento da concentração de *spots* escuros (EE). Entretanto, a concentração de EE quase duplica após a deposição do vanádio, veja tabela 4.1. Dessa forma, concluímos que o número adicional de vacâncias tem origem na adsorção do vanádio na superfície. Assim constatamos que as estruturas observadas por STM não se relacionam diretamente a um mecanismo de “*hit & stick*” padrão e, portanto, o vanádio deve obviamente migrar após adsorção inicial até um sítio estável na superfície. Possivelmente, durante a difusão de superfície possivelmente ocorre uma troca de posição entre átomos de V e Si, incluindo a formação de complexos intermediários de V-Si. Neste processo de migração, provavelmente, algumas vacâncias de Si são criadas o que justifica o aumento do número de vacâncias observado. Uma cuidadosa análise estatística foi feita e revela que as estruturas mais proeminentes induzidas pela adsorção do vanádio são os *spots* CC e EC, que correspondem a mais de 80% do número total de eventos. Cerca da

metade dos 20% restantes aparecem como vacâncias (veja tabela 4.1). As estruturas CC e EC ocorrem tanto em *adatoms* de Si próximos ao *corner-hole* (CA) quanto em sítios próximos ao *edge adatom* (EA) (cf. fig. 4.1).

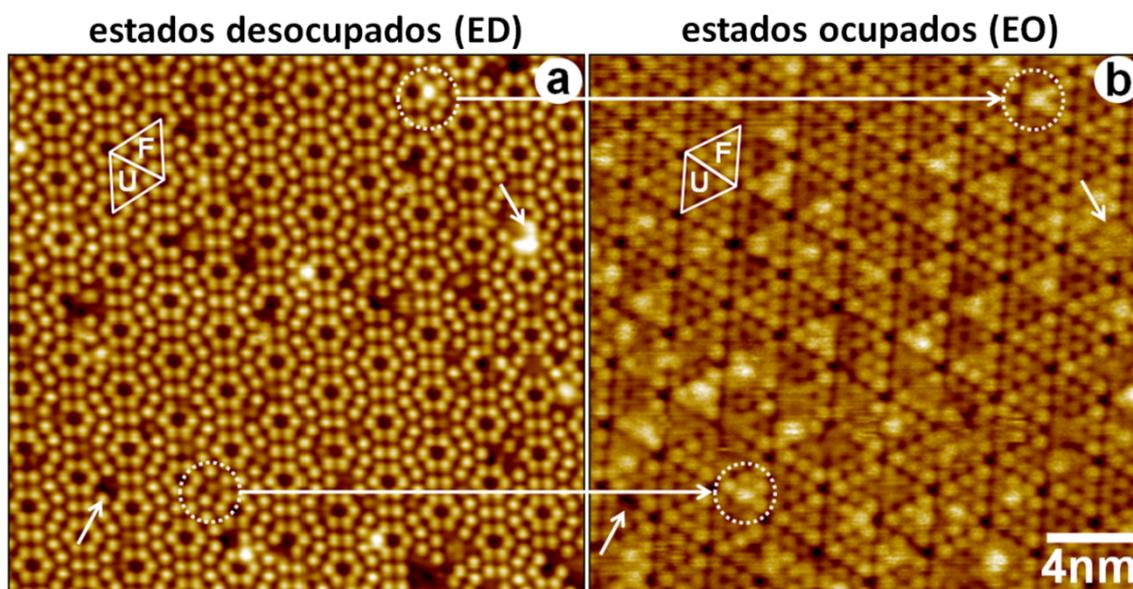


Figura 4.2 – Imagens de STM de 0.01ML V sobre Si(111)-(7x7) a 300K. (a) Estados desocupados +1.4V; e (b) Estados ocupados -1.4V, obtidas na mesma região. As estruturas CC e EC estão marcadas na figura por círculos na parte superior e inferior da imagem, respectivamente. As setas a direita na imagem indicam pequenos aglomerados formados espontaneamente, e as setas sólidas as estruturas EE, ex. vacâncias.

Na figura 4.3(a-b) pode ser observado em detalhes a aparência das estruturas CC e EC. Na fig. 4.3(c-d), perfis de altura das estruturas são mostrados ao longo da direção [11-2] para +1.4V (estados desocupados) e -1.4V (estados ocupados). Como referência, a linha pontilhada indica o perfil de altura para uma porção *faulted* da célula unitária da ((7x7)). Não existem diferenças significativas entre as estruturas observadas na porção *faulted* ou *unfaulted*. A inspeção detalhada dos perfis CC (veja fig. 4.3) em ambos ED e EO revela um aumento da altura do perfil próximo ao *adatom* de Si, embora ligeiramente deslocado na direção do *rest-atom*. Este comportamento pode indicar que átomos de vanádio estejam adsorvidos entre os *adatoms* de Si e os *rest-atoms* (veja os sítios I₁ e I₂ na fig. 4.1). Ao contrário dos perfis de altura para as estruturas EC que indicam uma mudança de contraste localizada exclusivamente sobre o *adatom* de Si. Observações similares a respeito do mecanismo de contraste observados em nossos experimentos foram anteriormente reportadas para os sistemas Ti/Si(100)-(2x1) [113] e Mn/Si(111)-(7x7) [112,42], onde a aparência dos

átomos Ti e Mn no STM dependem da magnitude e da polaridade da tensão aplicada. Esses átomos têm dimensões e eletronegatividades semelhantes ao vanádio e nesses estudos as estruturas EC observadas foram atribuídas a átomos de Ti (ou Mn) numa configuração substitucional.

ESTRUTURAS	CONCENTRAÇÃO ($\times 10^{-3}$ ML)
EE	2.17 \pm 0.10 (1.03 \pm 0.08)
CC	2.45 \pm 0.04
EC	3.17 \pm 0.03

Tabela 4.1 – Concentração das estruturas EE, CC e EC descritas no texto na superfície do Si(111)-(7x7) após a deposição de 0.01ML de vanádio a 300K. Para as estruturas EE o número entre parêntesis indica a concentração dessas estruturas antes da deposição de vanádio.

A aparência das estruturas CC e EC é independente da temperatura ao contrário de sua concentração. Comparadas as medidas a 100K a concentração das estruturas CC após a evaporação a 300K é consideravelmente menor do que as estruturas EC o que pode indicar que as estruturas CC observadas correspondem a estruturas formadas fora do equilíbrio térmico. Com o intuito de explorar as estruturas CC e EC na situação de equilíbrio ou quase-equilíbrio, realizamos uma análise estatística da concentração dessas estruturas em função da temperatura. Na fig. 4.4, as concentrações de CC e EC para uma cobertura de 0.01ML são mostradas em função da temperatura do substrato (100K e 300K). É claramente observado que o número de estruturas EC aumenta com o incremento da temperatura, à custa das estruturas CC. De fato, podemos registrar uma correlação de 1 para 1 entre o aumento da concentração de estruturas EC e a diminuição da concentração de estruturas CC, o que provavelmente indica que CC é um precursor meta-estável para a configuração de menor energia EC. Essa correlação entre a concentração das estruturas em função da temperatura indica ainda que a mesma quantidade de vanádio é necessária para formação de ambas as estruturas. Entretanto, não é possível conduzir a temperaturas elevadas todas as estruturas CC em EC devido à formação de aglomerados, que serão discutidos em detalhes na **seção 4.2**. No entanto, a temperaturas de aproximadamente 600K é possível converter todas as estruturas CC e observar somente as estruturas EC e aglomerados na superfície.

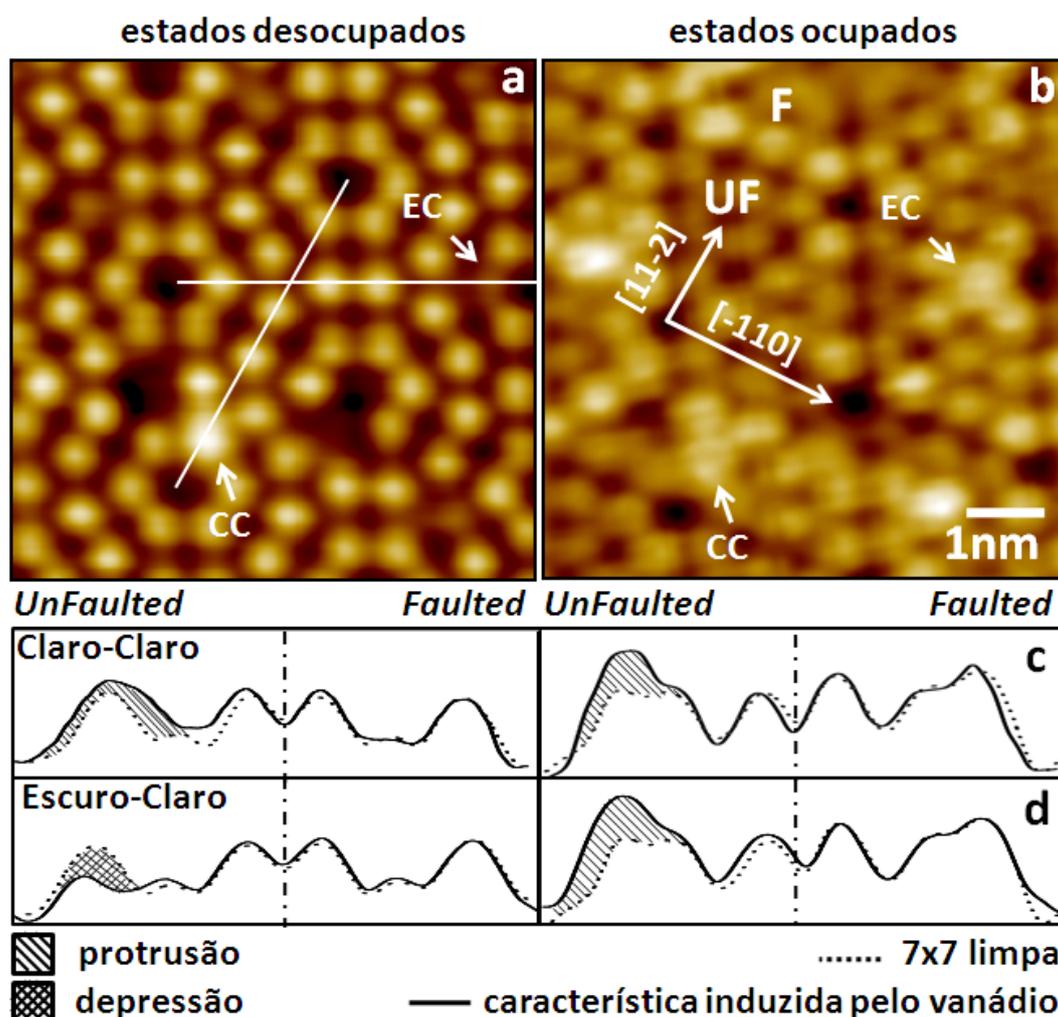


Figura 4.3 – Imagens de STM dos (a) Estados desocupados (+1.4V); e (b) Estados ocupados (-1.4V) das estruturas CC e EC em detalhes. (c) e (d) são perfis de altura obtidos ao longo da direção [11-2] de CC e EC para os estados desocupados e ocupados, respectivamente. A linha pontilhada indica o perfil de altura para a superfície limpa (*un*)*faulted* do célula unitária da reconstrução (7x7).

Com base somente nos dados experimentais é bastante especulativo propor um modelo para estruturas CC e EC observadas. Assim utilizando as metodologias teóricas descritas no **Apêndice 1**, nossos colaboradores [114] realizaram uma extensa pesquisa dos sítios de adsorção mais favoráveis para um único átomo de vanádio sobre o Si(111)-7x7. Um ponto natural de partida seriam as 19 ligações insatisfeitas localizadas sobre os *adatoms*, *rest-atoms* e *corner-hole* [111], entretanto as energias de adsorção calculadas, entre 2.1 e 3.0eV, são muito menores daquelas encontradas quando o átomo de vanádio interage com um número maior de átomos de silício. Por exemplo, em uma configuração intersticial, em que o vanádio está localizado entre um *adatom* e um *rest-atom* a energia de adsorção é de aproximadamente 4.0eV (esta posição está indicada na figura 4.1 como I₁ e I₂). Nessas

configurações um átomo de vanádio está efetivamente ligado a 4 átomos de silício, com distâncias de ligações entre 2.4Å e 2.6Å. Como comparação, o vizinho V-Si mais próximo, em silicetos de vanádio, está entre 2.36-2.50 Å [115]. Estes resultados estão de acordo com resultados anteriores obtidos para outros sistemas, como Cho e Kaxiras [110] (para Ge, Si, Ga e K), Zhang *et al* [109] (para Au, Ag e Cu) e Wang [112] (para Mn) que propõem essas configurações, intersticiais, como as mais estáveis para adsorções de um único átomo sobre o Si(111)-(7x7). Entretanto para o caso do vanádio a configuração mais favorável, de menor energia, ocorre para o vanádio substitucional no sítio do *adatom* de Si. Na figura 4.5 as energias de adsorção e formação do vanádio substitucional para os sítios descritos na figura 4.1 são indicadas. Para a formação do vanádio substitucional as energias são da ordem de 4.6-4.7eV. Nessa configuração o vanádio está fortemente ligado a 3 átomos de silício, por baixo, com distâncias de ligações de 2.6Å.

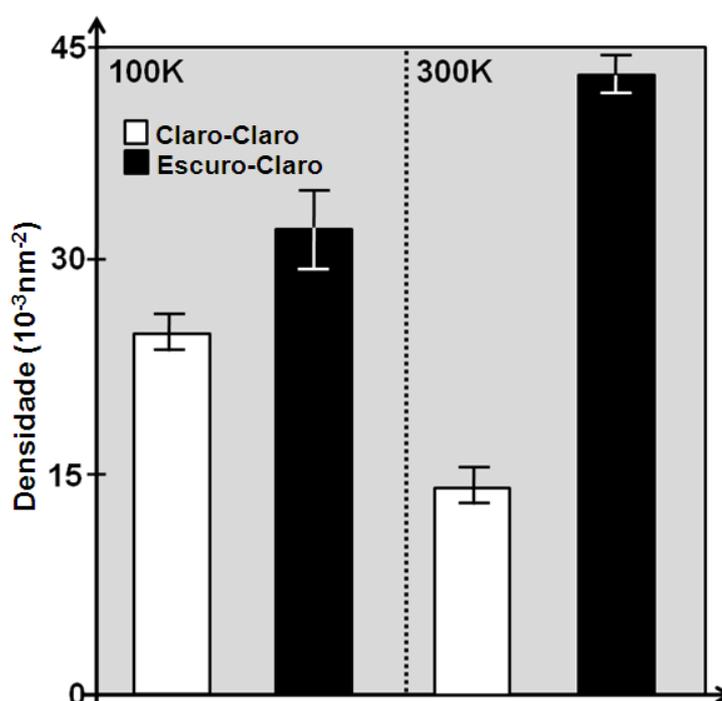


Figura 4.4 – Concentração das estruturas CC e EC em função da temperatura do substrato para 100K e 300K para 0.01ML de vanádio.

Ao comparar a tabela 4.1 e as figuras 4.4 e 4.5, por exemplo, para propor uma correlação entre as estruturas calculadas e as estruturas observadas experimentalmente, é intuitivo correlacionar as estruturas EE como vacâncias, as estruturas CC como vanádio intersticial e as estruturas EC como vanádio substitucional. É clara a tendência para transformações a partir do vanádio intersticial para a formação de vanádio substitucional

(veja as energias para; $CA_I > CA_S$; $EA_I > EA_S$; $R_I > R_S$; e $CH_I > CH_S$ na Fig. 4.5). A menor energia para as duas configurações ocorrer para a configuração substitucional nos sítios CA_S e EA_S . Por isso, atribuímos a essas configurações as estruturas EC observadas experimentalmente. A tendência parece ser a partir de um estado intermediário, estrutura CC relacionada com os sítios I_1 e I_2 ; cf. Fig. 4.5, a de formação da estrutura EC (relacionada com os sítios CA_S e EA_S ; cf. Fig. 4.5). Essa tendência corrobora com a variação de energia do processo -4.0eV (intersticial) para -4.7eV (substitucional) calculada por DFT.

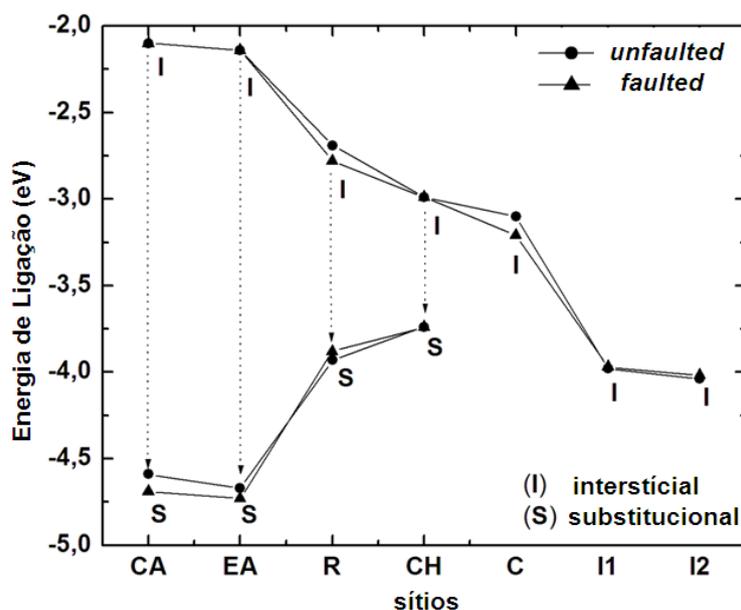


Figura 4.5 – Energia de ligação obtida por cálculos DFT das configurações de menor energia para um átomo de vanádio intersticial e substitucional em sítios selecionados nas metades *faulted* e *unfaulted*.

A notação dos sítios é a mesma da figura 4.1.

4.1.3 Sumário

O regime de baixa cobertura de vanádio adsorvido na superfície do $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ foi experimentalmente investigado por STM. As imagens de STM mostram duas características proeminentes, estruturas claro-claro (CC) e escuro-claro (EC), dependendo da voltagem aplicada. Combinando os dados experimentais obtidos em escala atômica com o resultado de cálculos utilizando a teoria do funcional de densidade é possível propor configurações para os átomos de vanádio adsorvidos. A estrutura CC corresponde a uma estrutura meta-estável onde um átomo de vanádio está adsorvido no interstício entre um *adatom* de Si e um *res-atom*. Medidas realizadas a diferentes temperaturas, onde observamos a temperaturas mais elevadas o aumento da concentração das estruturas EC e diminuição das estruturas CC,

possivelmente indicam que no equilíbrio as estruturas EC são as estruturas de menor energia para um único átomo de vanádio. Essa evidencia experimental é claramente suportada por resultados teóricos obtidos por nossos colaboradores que sugerem que as estruturas EC são de fato átomos de vanádio em uma configuração substitucional no sítio do *adatom* de Si. Este último é provavelmente o primeiro estágio de reação e interdifusão do vanádio na superfície do Si(111)-(7x7).

4.2 Nanoaglomerados de siliceto de vanádio

4.2.1 Introdução

Nesta seção, baseados em medidas de STM para diferentes coberturas de vanádio (sub-monocamadas) e tratamento térmico a temperaturas moderadas, investigamos a formação de nanoestruturas, nanoaglomerados, de siliceto de vanádio sobre Si(111)-(7x7) e especulamos sobre um possível modelo para o crescimento do siliceto sobre este substrato. O principal objetivo dessa seção é a partir dos estudos dos primeiros estágios de adsorção do vanádio (**seção 4.1**) compreender as etapas iniciais de formação dos aglomerados de VSi_2 que serão apresentados na **seção 4.3**, obtidos a maiores coberturas e temperaturas elevadas.

4.2.2 Resultados & Discussão

A figura 4.6 mostra uma imagem de STM de 0.01ML V evaporado a temperatura ambiente seguido de tratamento térmico a 600 K. Como discutimos na **seção 4.1**, a maiores temperaturas ($T > 300K$) as estruturas CC são convertidas em EC assim como é observada a formação de nanoaglomerados, veja fig. 4.6. Os aglomerados são indicados pelos círculos brancos na figura 4.6 são idênticos em tamanho e forma, e apresentam a mesma dependência com a voltagem aplicada (veja fig. 4.6b e 4.6c) e ocupam preferencialmente as porções *faulted* (F) da célula unitária (5F: 1UF) com densidade de ~ 0.013 aglomerados/nm². Todos os aglomerados são formados no interior de uma das porções da célula unitária da reconstrução (7x7) com altura de $0.14 \pm 0.02nm$ e diâmetro de $1.5 \pm 0.15nm$. As áreas escuras (*tipo-defeito*) são crateras (veja fig. 4.6) e correspondem a ~ 0.025 defeitos/nm² e ocorrem preferencialmente na porção *unfaulted* (UF) (1F: 2UF). Estas características são semelhantes e representativas das amostras obtidas por tratamento térmico entre 500K e 700K. Existem ainda aglomerados que podem ser encontrados dentro das crateras e estes serão discutidos em detalhes nos próximos parágrafos.

A inspeção das imagens de STM (fig. 4.6a e 4.6b) mostra claramente os nanoaglomerados de forma “triangular” relevantes. A altura do nanoaglomerado no estado (des-)ocupado é de $0.13 \pm 0.02nm$ acima de um *adatom* de Si de uma célula unitária vizinha. A Fig. 4.7 mostra imagens de alta resolução de STM em função da voltagem aplicada de um nanoaglomerado típico ocupando a porção *faulted* da célula unitária. Podemos observar uma redução gradual da *altura aparente* do aglomerado em função da diminuição da voltagem

aplicada em ambos, estados ocupados e desocupados. O contraste das protruções se modifica significativamente nas imagens a baixa voltagem ($-0.8\text{V} < U < 0.8\text{V}$) sugerindo a abertura de um *gap* próximo ao nível de Fermi nesses sítios localizados. Os *edge-adatom* de Si da célula unitária vizinha apresentam o mesmo contraste dos outros *adatoms* de Si nos estados desocupados (fig. 4.7a), entretanto seu brilho (*altura*) diminui até sumir completamente a -0.8V , na imagem dos estados ocupados (veja fig. 4.7f).

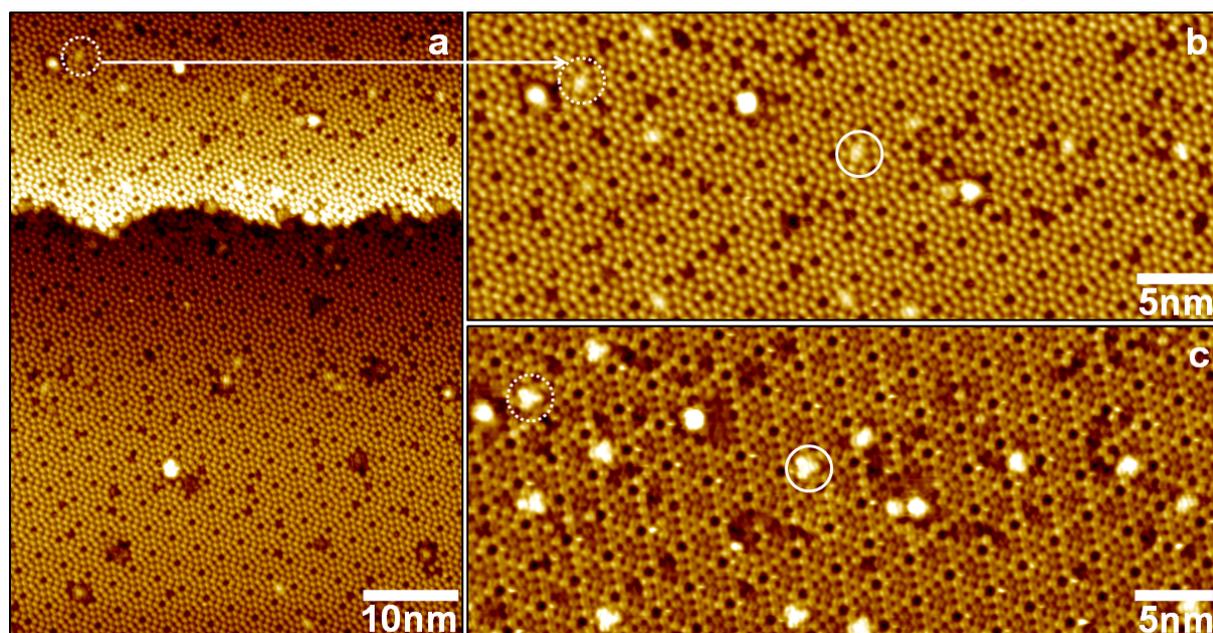


Figura 4.6 – Imagens de STM de 0.01ML V sobre Si(111)-(7x7) evaporado a 300K após tratamento térmico a 600K. (a) Estados-desocupados a +1.4V; (b) estados desocupados +1.4V; e (c) estados ocupados (-1.4V); (b) e (c) foram obtidos na mesma região. O mesmo nanoaglomerado em (a) é indicado em (b) pelo círculo tracejado no topo-esquerdo das imagens e outro nanoaglomerado é indicado pelo círculo sólido no centro de (b) e (c).

Examinando e comparando cuidadosamente cada protrução na fig. 4.7 verificamos seis protruções dentro da sub-célula unitária que são fortemente afetadas pela voltagem aplicada. Na fig. 4.7b e 4.7e notamos que os *edge-adatoms* de Si tornam-se muito mais brilhantes e maiores em 0.4V (fig. 4.7b), do que em -0.4V (fig. 4.7e). Por essa razão acreditamos que estes três átomos de Si tomam parte na formação do aglomerado. Outras três protruções extras são observadas na fig. 4.7b onde duas delas parecem localizadas na posição do *rest-atom* de Si e uma delas no centro da sub-célula unitária. Se recordarmos que após o tratamento térmico de 0.01ML de V os terraços são predominantemente cobertos por esses nanoaglomerados, já que somente um número, comparativamente, reduzido de aglomerados

maiores ou *adatoms* de V são observados, podemos supor que uma quantidade significativa de átomos de vanádio depositado acumulou-se para a formação dos nanoaglomerados. Assim, 0.01ML de V depositado e uma densidade de nanoaglomerados de ~ 0.013 aglomerados/nm² pode indicar que cada nanoaglomerado é formado por aproximadamente 6 átomos de vanádio.

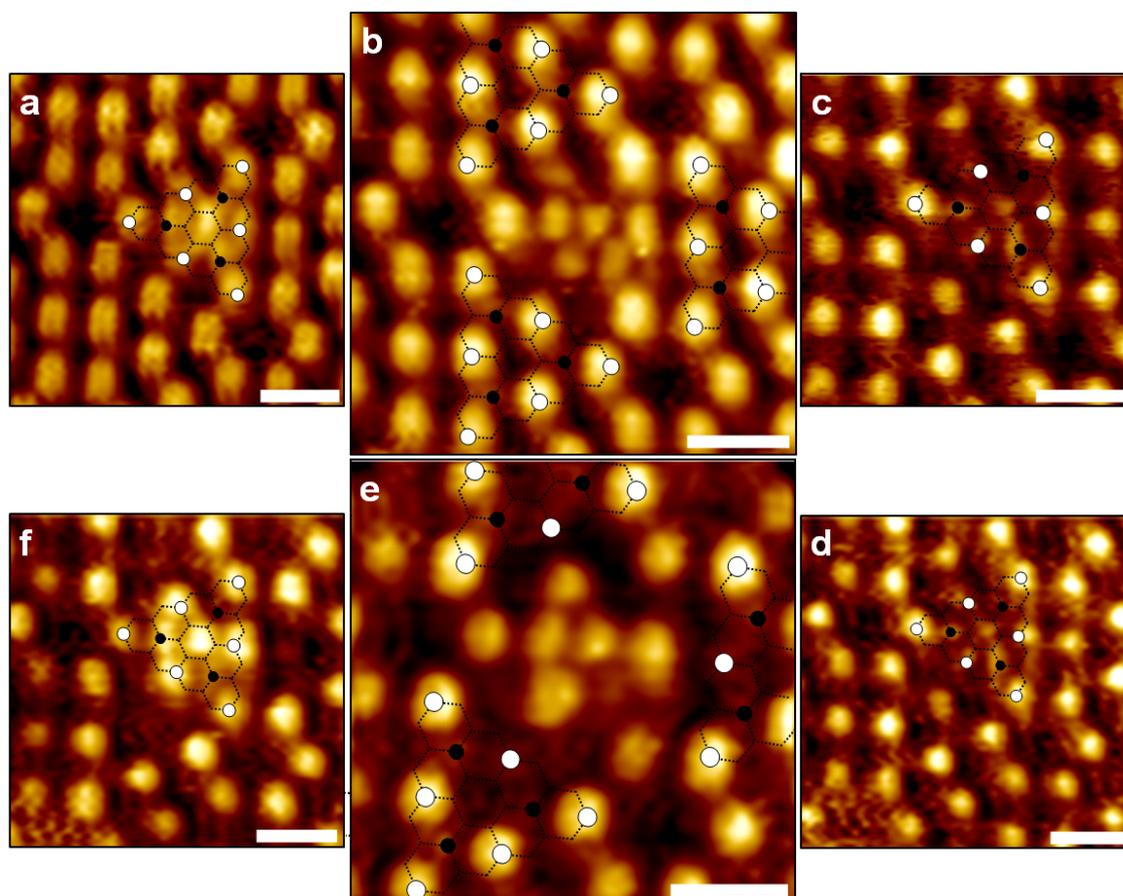


Figura 4.7 – Imagens de STM em função da voltagem aplicada de um típico nanoaglomerado formado, na porção *faulted* da célula unitária do Si (7x7), por 0.01ML de V evaporado a 300K após tratamento térmico a 600K. (a e f) a $\pm 0.8V$; (b e e) a $\pm 0.4V$; e (c e d) a $\pm 0.2V$. Um modelo esquemático da reconstrução (7x7) é superimposto sobre a célula unitária vizinha indicando os *adatoms* de Si (bolas brancas) e os *rest-atoms* de Si (bolas negras). A escala indica em cada imagem é de 1nm.

Dessa forma, a análise acima nos permite sugerir um modelo para os nanoaglomerados “triangulares” contendo 6 átomos de vanádio e 3 átomos de silício como ilustra o esquema da fig. 4.8. Os resultados apresentados na **seção 4.1** sobre os sítios iniciais de adsorção do vanádio podem ajudar na compreensão da natureza das protrusões observadas nos nanoaglomerados observados aqui. O primeiro ponto é sobre a natureza das protrusões

dos *edge-adatoms* de Si localizados nas sub-células unitárias adjacentes ao aglomerado triangular. A mudança de contraste em função da voltagem aplicada sugere que estas protruções tenham natureza semelhante àquela observada para os átomos de V, entretanto numa configuração diferente, pois as protruções ficam claras ou escuras com condições opostas às observadas anteriormente para um átomo de vanádio substitucional no sítio do *adatom* de Si. Além disso, as três protruções extras observadas no interior da sub-célula unitária não podem ser atribuídas, pelo menos não diretamente, a posição dos átomos de Si. Assim, especulamos que os nanoaglomerados são formados por 6 átomos de V, onde 3 átomos de V estão próximos os sítios do *edge-adatom* de Si nas sub-células unitárias adjacentes, 2 átomos de V estão localizados sob a posição dos *rest-atoms* de Si e 1 átomo de V no centro da sub-célula unitária (veja setas negras na fig. 4.8). Os 3 átomos de Si que supostamente podem fazer parte do aglomerado são os três *edge-atoms* de Si localizados dentro da porção *faulted*, pois o contraste e forma das protruções são fortemente dependentes da voltagem aplicada (veja setas brancas na fig. 4.8). Esse modelo leva em consideração a minimização do número de ligações insatisfeitas do Si. Assim, cada nanoaglomerado seria formado por 3 *adatoms* de Si na última camada da superfície ligados a 6 átomos de V. Thieme *et al* [116] mostraram recentemente a partir de cálculos DFT para silicetos de vanádio *sólido (bulk)* que a baixas temperaturas as interfaces V:Si não apresentam plena seqüência de fases, como $V \rightarrow V_3Si \rightarrow V_5Si_3 \rightarrow V_6Si_5 \rightarrow VSi_2$, porém fases meta-estáveis, tais como V_5Si_3 e V_6Si_5 , podem ser acessíveis sob condições de não-equilíbrio onde a cinética e, em especial neste estudo, as energias de superfície podem desempenhar um papel importante. Medidas a temperaturas mais elevadas e diferentes coberturas podem oferecer novas evidências para que possamos propor um modelo de formação para esses nanoaglomerados de siliceto de vanádio.

A figura 4.9 exhibe imagens de STM de 0.01ML V evaporado a temperatura ambiente após tratamento térmico a 900 K. Após tratamento térmico entre 800K - 1000K as estruturas observadas são bastante semelhantes àquelas encontradas a 900K (veja fig. 4.9). No entanto, é evidente nas imagens que o tratamento térmico a altas temperaturas transforma todos os vanádios adsorvidos e nanoaglomerados em crateras e/ou pequenas ilhas dentro dessas crateras (veja círculo sólido e tracejado na fig. 4.9a e 4.9b). As crateras estão localizadas, em geral, no centro da sub-célula unitária (*faulted* ou *unfaulted*) com profundidade de ~ 0.15 nm (este valor é comparável com a *altura* de uma única camada de Si(111)) e parece ser formada pelo consumo de Si do substrato, num processo de ataque químico. As pequenas ilhas dentro

das crateras têm altura de $0.1 \pm 0.05\text{nm}$ e estão localizadas no centro da cratera (ou seja, no centro da sub-célula unitária).

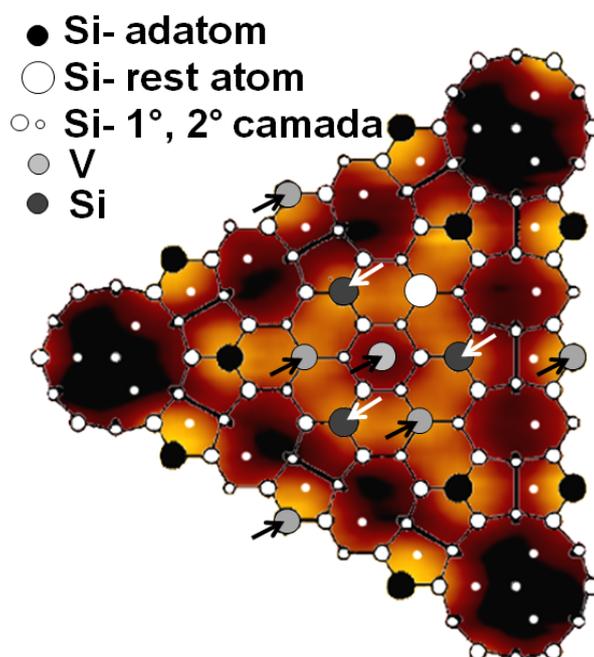


Figura 4.8 – *DAS model* superimposto sobre uma imagem de alta resolução de STM do Si (7x7) de uma porção da célula unitária. Esquema indica a posição dos átomos de Si e V no modelo proposto para a estrutura dos nanoaglomerados observados na Fig. 4.6 considerando 6 átomos de V (bolinhas cinza claro) e 3 átomos de Si (bolinhas cinza escuro).

Embora não possamos determinar quantitativamente a importância dos mecanismos de coalescência, podemos notar um forte efeito do ataque químico do substrato como consequência do tratamento térmico do vanádio depositado. A formação das crateras indica que átomos de Si adicionais são necessários na primeira etapa de formação do siliceto de vanádio pela incorporação de átomos de silício nos nanoaglomerados de vanádio-silício. Conseqüentemente, estes núcleos no interior das crateras são possivelmente silicetos ricos em Si, ao invés dos nanoaglomerados de 6V-3Si formados após tratamento térmico a 600K, embora a superfície ainda exponha um caráter metálico comparada a superfície (7x7) limpa.

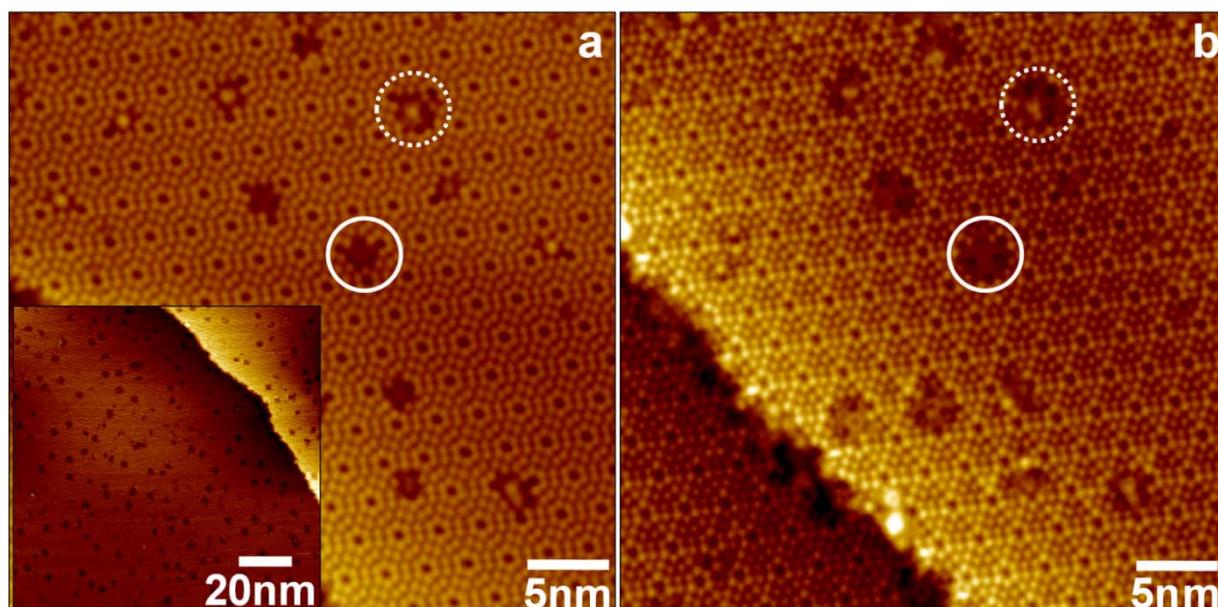


Figura 4.9 – Imagem de STM de 0.01ML de V evaporado a 300K após tratamento térmico a 900 K.

(a) Estados desocupados; e (b) estados ocupados a $\pm 1.4V$, respectivamente. No detalhe em (a) imagem em larga escala dos estados desocupados mostrando as crateras formadas. As crateras são indicadas em ambas as polaridades pelos círculos sólidos e as ilhas dentro das crateras por círculos tracejados.

As medidas realizadas a baixas temperaturas (100K e 300K), **seção 4.1**, já indicavam um tendência de interdifusão do vanádio. Para o tratamento térmico a temperaturas elevadas ($\sim 900K$) esse cenário se desenvolve pela formação de crateras ($\sim 0.15nm$) e adicionalmente ilhas dentro das mesmas. As crateras podem ser estruturas formadas pela incorporação de átomos de V na reconstrução (7x7) a partir da liberação de átomos de Si via um mecanismo de troca, re-evaporação do V ou simplesmente interdifusão, expondo assim o Si(111). Se supusermos que cada V incorporado expelle um átomo de Si, este poderia difundir na superfície e, dessa forma, algumas das ilhas observadas podem consistir de vanádio-silício rico em Si e/ou permitir a recristalização da superfície restabelecendo a reconstrução (7x7). Entretanto comparando a área das crateras e ilhas formadas com a quantidade de vanádio depositado não conseguimos verificar uma correlação direta e conclusiva a respeito desse mecanismo devido provavelmente a um forte mecanismo de interdifusão e/ou re-evaporação das espécies. Todavia, considerando os cálculos DFT apresentados na **seção 4.1** para um único *adatom* de vanádio é bastante razoável supor que, ao minimizar o número de ligações insatisfeitas do Si pela incorporação de um número crescente de átomos de V, a energia total do sistema também seria minimizada.

Dessa forma na primeira etapa de formação do siliceto de vanádio o livre caminho médio de difusão dos átomos de V é fortemente reduzido pela formação dos nanoaglomerados que resulta em múltiplos centros de nucleação (como pode indicar a fig. 4.6). Na primeira etapa somente esses aglomerados estão presentes na superfície. O aumento da temperatura de tratamento térmico permite mobilidade suficiente para esses aglomerados serem convertidos em crateras ou em ilhas dentro dessas crateras. Após a formação das ilhas novos átomos, Si e/ou V, são incorporados as ilhas, oriundos do ataque químico do substrato, que libera átomos de Si, e pela coalescência dos aglomerados.

A energia de ativação de difusão de superfície para os átomos de V e Si deve ser bastante diferente o que justificaria a não-homogeneidade na distribuição das estruturas sobre o substrato, como é observado nas imagens de STM. De qualquer forma podemos classificar as estruturas observadas basicamente como crateras e ilhas dentro dessas crateras. É esperado que a nucleação de uma ilha requeira um rearranjo de um grande número de átomos da reconstrução (7×7) , o que significa uma barreira de energia para converter a sub-célula unitária *faulted* (no caso dos nanoaglomerados, fig. 4.6) possivelmente na superfície do Si(111)- (1×1) , formando a cratera. Essa barreira de energia é grande o suficiente para manter a reconstrução (7×7) parcialmente intacta após tratamento térmico a baixas temperaturas ($<600\text{K}$), porém não o suficiente grande para tratamentos térmicos a temperaturas próximas a 900K (veja fig. 4.9) devido à difusão das espécies na superfície e o recristalização da superfície localmente para acomodar as pequenas ilhas. Por esta razão, acreditamos que essas crateras expõem a superfície (1×1) do Si(111), por mais que não seja possível resolve essa estrutura por STM no presente conjunto de experimentos. Essas ilhas dentro das crateras são provavelmente núcleos para o crescimento do siliceto de vanádio em fases ricas em silício, pois estes estão fixos (*pinados*) e podem crescer principalmente pela incorporação de átomos que estão difundindo na superfície.

Com o aumento da cobertura de V as ilhas começam a crescer a partir das ilhas de V-Si pré-existentes. Este crescimento ocorre de forma não-homogênea como pode ser observado na fig. 4.10, onde as imagens STM mostram 0.05ML de V evaporado à temperatura ambiente após tratamento térmico a 900K . As ilhas de V-Si crescem de forma não proporcional em altura, possivelmente, a partir do Si (e/ou V) que é consumido no entorno do aglomerado. Existem crateras visíveis em volta de algumas ilhas que indicam de onde parte dos átomos que formam as ilhas tem origem. Este é o estágio inicial de formação

das ilhas tri-dimensionais de VSi_2 observadas para coberturas maiores de vanádio (veja **seção 4.3**). Ao contrário dos nanoaglomerados formados a menor cobertura de V, fig. 4.6, as ilhas observadas na fig. 4.10 não apresentam efeitos espectroscópicos (veja fig. 4.10b e 4.10c). As imagens indicam que as ilhas estão fixadas (*pinadas*), em geral, ocupando certo número inteiro de sub-células unitárias, dessa forma rodeadas por *corner-holes*. Essas características sugerem quão complexo pode ser modelar o crescimento dessas ilhas neste sistema de elevada reatividade pois os núcleos podem ser *pinados* tanto por degraus e quinas assim como a distinta afinidade química dos *adatoms* a sítios específicos na superfície.

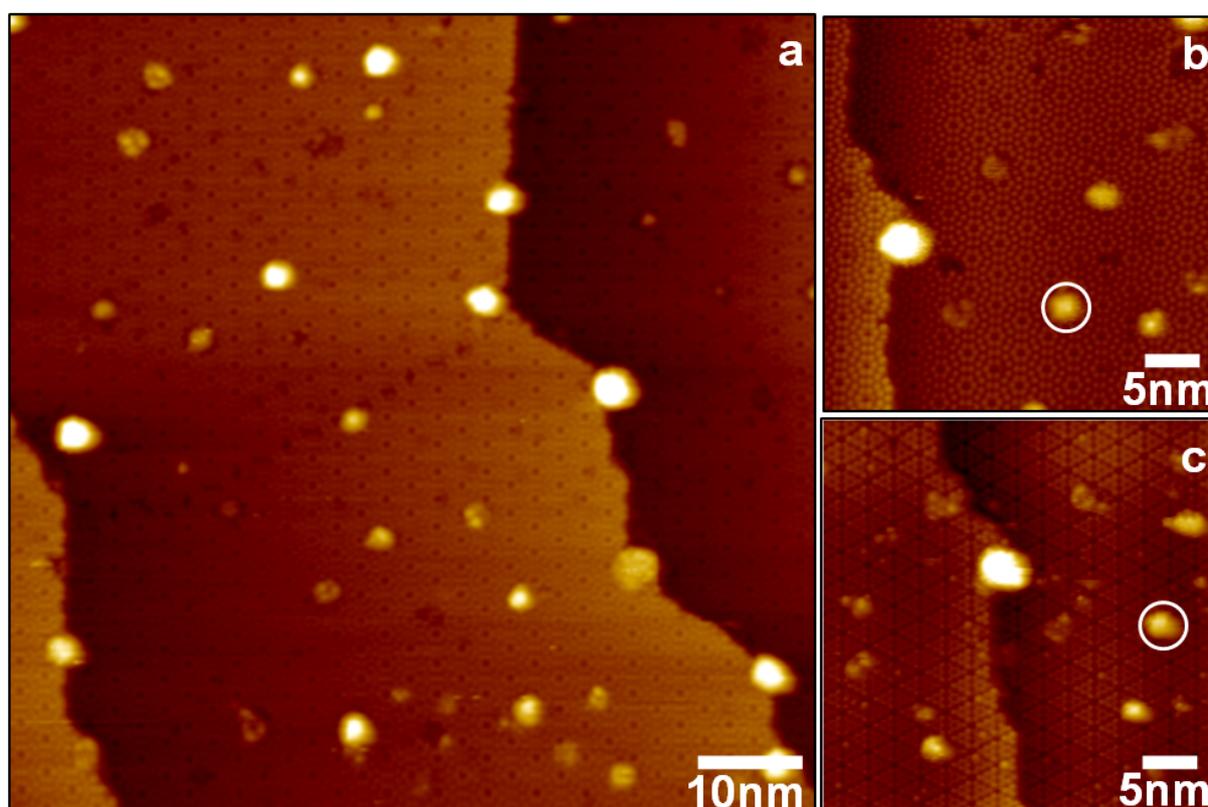


Figura 4.10 – Imagem de STM de 0.05ML de V evaporado a 300K após tratamento térmico a 900 K. (a) e (b) estados desocupados +1.4V e (c) estados ocupados -1.4V. O círculo sólido em (b) e em (c) indica o mesmo aglomerado.

4.2.3 Sumário

Podemos resumir o crescimento do vanádio sobre $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ como: a temperatura ambiente o vanádio evaporado adsorve e reage com o Si (7×7) formando vanádio intersticial e substitucional. Após tratamento térmico o severo transporte de massa do V e Si permite a total transformação/conversão do vanádio intersticial em vanádio substitucional e a formação

de nanoaglomerados. Esses nanoaglomerados são confinados no interior de uma das porções da célula unitária da reconstrução (7x7) devido, possivelmente, as barreiras de potencial formada pelos dímeros e *corner-holes*. Dessa forma, o tratamento térmico permite a formação de nanoaglomerados de V-Si com estrutura bem definida e possivelmente composto por 6 átomos de V e 3 átomos de Si. Tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas permitem a coalescência e severa reação com o substrato desses nanoaglomerados no que pode ser descrito como *sementes* para o crescimento do siliceto de vanádio, através da conversão dos nanoaglomerados em pequenas ilhas dentro de crateras. O transporte de massa na superfície não envolve somente átomos de V, mas também átomos de Si que se incorporam nos aglomerados e ilhas, como se pode inferir a partir do ataque químico (e formação de crateras) observado nas imagens de STM. Portanto, as ilhas observadas na figura 4.10 não são formadas exclusivamente de vanádio puro, mas de fato de siliceto de vanádio.

4.3 Crescimento e coalescência de aglomerados de VSi₂

4.3.1 Introdução

Vanádio e seus compostos desempenham um importante papel na ciência de materiais. Óxidos de vanádio são amplamente utilizados em aplicações na área de catálise de hidrocarbonetos [3,117] ao passo que ligas de vanádio, incluindo silicetos servem como componentes em engenharia de materiais (magnetismo, materiais metalocerâmicos, etc) [9,5,6,7]. Estes compostos exibem uma enorme variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais, incluindo alto ponto de fusão, alta dureza, força, estabilidade térmica e excelente resistência ao desgaste e à corrosão [6,7,8]. Para se compreender as propriedades do vanádio e de óxidos de vanádio nanoestruturados, pesquisas em ciência de superfície têm sido desenvolvidas a fim de investigar o crescimento de vanádio em diferentes substratos, tais como, SiO₂, Au, Al₂O₃, TiO₂, Cu e Cu₃Au-O [117,84,118,119,120,121,122,123,83]. Os estudos sobre nanoestruturas auto-arranjadas de óxido de vanádio [81] e reconstruções [124,125,126,127] de superfície de vanádio demonstram as potenciais aplicações do vanádio como material nanoestruturado, como catalisador modelo e padrão nanodimensional.

Uma das rotas possíveis para se produzir nanoaglomerados com distribuição de tamanho bem definida pode ser, como observamos neste estudo, a partir do sistema vanádio-Si(111)-((7x7)). Nesta seção discutiremos os mecanismos de formação de nanoaglomerados de vanádio sobre silício (7x7). A dependência da distribuição de tamanho dos nanoaglomerados com a temperatura do tratamento térmico e a massa de vanádio depositada é investigada.

4.3.2 Resultados & Discussão

Crescimento dos aglomerados

A evaporação de 0.15ML de vanádio sobre a superfície do Si(111)-(7x7) à temperatura ambiente, permite a formação de aglomerados de vanádio (nanoaglomerados mais claros na fig. 4.11, indicados por setas pontilhadas) na vizinhança dos *corner-holes* (setas sólidas na fig. 4.11). As áreas onde a (7x7) foi destruída possivelmente indicam regiões onde ocorreram reações químicas mesmo a temperatura ambiente. Em geral, o crescimento

dos aglomerados, como pode ser verificado pela Transformada Rápida de Fourier (no detalhe da figura 4.11) mostrando seis pontos claros, ocorre seguindo a periodicidade do substrato. A formação desses nanoaglomerados nos estágios iniciais aponta para uma tendência de aglomeração do vanádio e crescimento em ilhas o que de fato contrasta com o crescimento em camadas proposto em estudos anteriores [103,58]. Após a evaporação de vanádio à temperatura ambiente até aproximadamente 1ML nenhuma nova reconstrução foi verificada por LEED, contudo o padrão inicialmente bem definido da (7×7) tornou-se crescentemente difuso.

O tratamento térmico do filme induz a coalescência dos nanoaglomerados inicialmente formados pela deposição aumentando o tamanho destes. Nas figuras 4.12a e 4.12b esta situação é demonstrada após tratamento térmico a 850K e a 1300K, respectivamente. Na figura 4.12a podemos reconhecer um efeito de recristalização que permite formar novamente a reconstrução (7×7) . A recristalização a baixas temperaturas só ocorre na presença do metal na superfície do Si. As distribuições de tamanho dos aglomerados formados após o aquecimento seguem distribuições predominantemente gaussianas unimodais, figura 4.12c. Para tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas ($\sim 1300\text{K}$) o diâmetro dos aglomerados obtidos para cobertura inicial de 0.6ML é de 70-80nm com altura entre 2-4nm. Estes aglomerados maiores são frequentemente encontrados sobre degraus e são compostos por vários aglomerados menores, como mostra figura 4.12b.

O diâmetro médio dos aglomerados depende de ambos, da temperatura do tratamento térmico e da quantidade inicial de vanádio depositado. Para tratamentos térmicos a 850K e 1100K para uma cobertura inicial de vanádio de 0.3ML, o tamanho médio dos aglomerados dobra de aproximadamente 3.5nm para 7nm (figura 4.12d). A topografia dos aglomerados obtidos para 0.3ML após tratamento térmico a 850K e 1000K é apresentada nas figuras 4.13a e 4.13b, respectivamente. Na figura 4.13b observa-se diversos aglomerados facetados encontrados nessas condições de preparação (setas sólidas na figura 4.13b) e que serão investigados em detalhes na próxima seção. No detalhe da figura 4.13a observa-se a ocupação dos aglomerados na parte superior dos degraus e no detalhe da figura 4.13b aglomerados tipicamente encontrados entre 850K e 1100K. Além da dependência do diâmetro dos aglomerados com a temperatura também foi estudada a dependência com a cobertura inicial de vanádio. Na figura 4.13c são apresentadas duas distribuições de diâmetro para cobertura de 0.3ML e 0.6ML. O aumento da cobertura para 0.6ML claramente induz o

aumento do diâmetro médio de 3.5nm para 5nm. Contudo não foi observado o mesmo comportamento de 0.15ML para 0.3ML, onde o diâmetro médio permanece praticamente igual. De fato, não temos uma explicação conclusiva para tal comportamento, entretanto foi observado para todas as condições de preparação de amostras uma severa interdifusão e difusão de vanádio sobre o substrato de silício que possivelmente consome alguma quantidade de vanádio e que talvez possa favorecer um “*tamanho mínimo de aglomerado*”. Pelo menos a partir de certa cobertura de vanádio depositado o tratamento térmico e/ou variação da cobertura oferecem uma ferramenta experimental capaz de controlar a distribuição de diâmetros dos aglomerados numa determinada amplitude de diâmetros. Com base na figura 4.13a também é apropriado propor um possível mecanismo que explique o processo de formação e coalescência dos aglomerados.

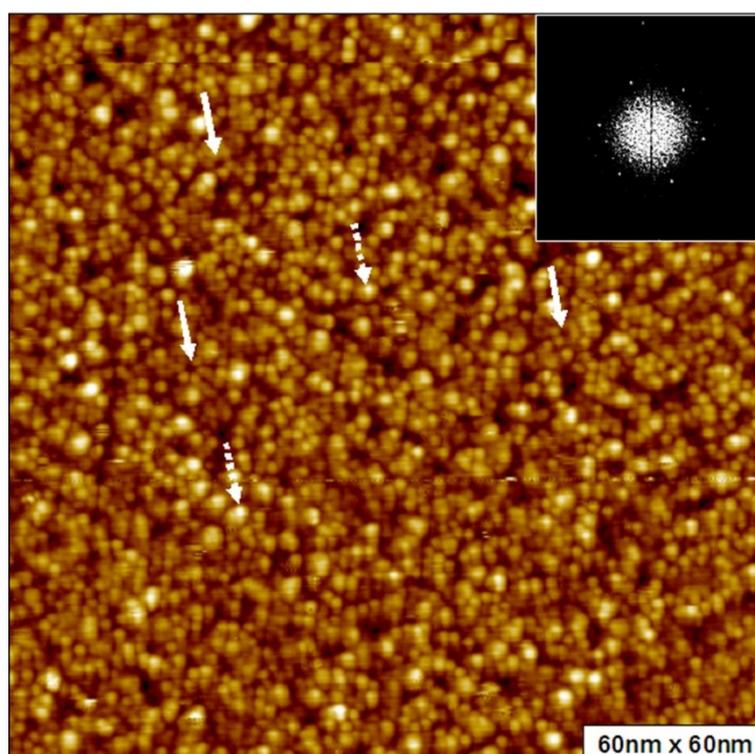


Figura 4.11 – Imagem de STM de 0.15ML de vanádio evaporado a 300K, $U_{\text{amostra}} = -1.9\text{V}$ (estados ocupados). No detalhe FFT 2D da topografia da imagem. Os pontos indicados pelas setas pontilhadas referem-se aos nanoaglomerados de vanádio e as setas sólidas as posições dos *corner-holes* da reconstrução do Si(111) (7x7).

A coalescência de aglomerados ocorre preferencialmente pela direta coalescência dos aglomerados, processo de sinterização, ou por um mecanismo conhecido como *Ostwald-ripening* [14,128,129]. Como proposto por Lo e Skodje [130], nos primeiros estágios de

coalescência é esperada que a difusão dos aglomerados (pequenos núcleos com alta mobilidade) seja o processo dominante de coalescência (veja círculo branco na figura 4.13a) e que esta etapa seja convertida gradualmente para aglomerados maiores e mais estáveis em um mecanismo de *Ostwald-ripening* [128,129]. Uma indicação de coalescência por *Ostwald-ripening* é a existência de uma característica zona circular entorno dos aglomerados maiores onde não existem aglomerados. Esta zona, conhecida em inglês como *depletion zone*, ocorre devido um mecanismo de evaporação-condensação o qual geralmente se estende numa distância aproximadamente igual ao diâmetro do aglomerado central [14]. Como os tratamentos térmicos foram realizados por períodos que evitassem ao máximo os efeitos da cinética de formação, no (quase-)equilíbrio termodinâmico, as típicas *depletion zones* só são observadas raramente (veja círculo branco tracejado na figura 4.13a). Entretanto mesmo identificando qualitativamente a presença desses mecanismos não podemos baseados no presente conjunto de experimentos, determinar qual mecanismo de coalescência é predominante.

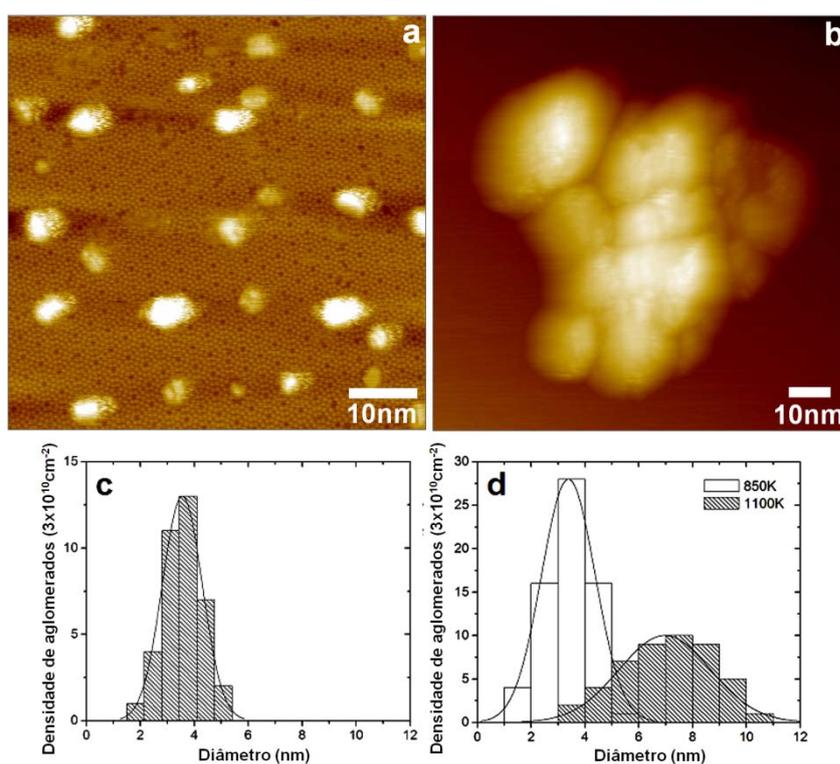


Figura 4.12 – (a) Imagem de STM de 0.15ML de vanádio após tratamento térmico a 850K, $U_{\text{amostra}} = +1.8\text{V}$ (estados desocupados). (b) Imagem de STM de 0.15ML de vanádio após tratamento térmico a 1300K, $U_{\text{amostra}} = +1.8\text{V}$. (c) Distribuição de tamanho dos aglomerados obtidos em (a). (d) Distribuição de tamanho dos aglomerados de vanádio obtidos com cobertura de 0.3ML e tratamento térmico subsequente a 850K e 1100K.

O crescimento preferencial dos aglomerados nos degraus ocorre quase exclusivamente na parte superior dos mesmos, e pode ser observado nas figuras 4.13a e 4.13b, para temperaturas de 850K e 1000K, respectivamente. Este comportamento sugere a ocorrência de uma barreira tipo *Ehrlich-Schwoebel* (*Ehrlich-Schwoebel barrier*) [131,132,133] que impede que átomos e pequenos aglomerados cruzem os terraços e nucleiem na parte inferior dos degraus. Esse tipo de barreira é descrita usualmente em sistemas onde não ocorre reação adsorbato-substrato ao contrário do observado para o sistema vanádio-silício (no próximo parágrafo esse assunto será abordado com mais detalhes). Entretanto mesmo com a severa reação não foi observado o crescimento e nucleação de aglomerados na parte inferior dos degraus o que sugere a presença de uma barreira tipo *Ehrlich-Schwoebel*.

É importante destacar que foi observado nos experimentos um severo ataque químico após os tratamentos térmicos, com a formação de crateras com profundidade de aproximadamente 0.3nm independente da massa de vanádio depositada (esse valor se ajusta bem com a espessura da dupla camada do silício (7×7)), figura 4.13a setas pontilhadas. No interior das crateras a reconstrução (7×7) é novamente observada. O ataque químico, formação de crateras, é uma indicação de que átomos adicionais de Si são necessários nos estágios iniciais de formação de silicetos pela incorporação de átomos de Si no metal depositado [41]. Conseqüentemente, os aglomerados observados por STM são possivelmente silicetos de vanádio e não vanádio puro, fato que corrobora com dados experimentais obtidos sobre o crescimento de filmes finos de vanádio sobre silício em condições similares de deposição e aquecimento [41,134]. Espectros de STS obtidos sobre os aglomerados e também sobre a (7×7), medindo a corrente de tunelamento em função da voltagem aplicada, revelam um considerável aumento da densidade de estados próximo ao nível de Fermi. Esse comportamento indica que a superfície expõe um caráter mais metálico comparado com a superfície (7×7) antes da deposição, entretanto nenhuma característica adicional (como picos ou largura do *band gap*) que pudesse ser atribuída à natureza do siliceto formado foi observada nos espectros.

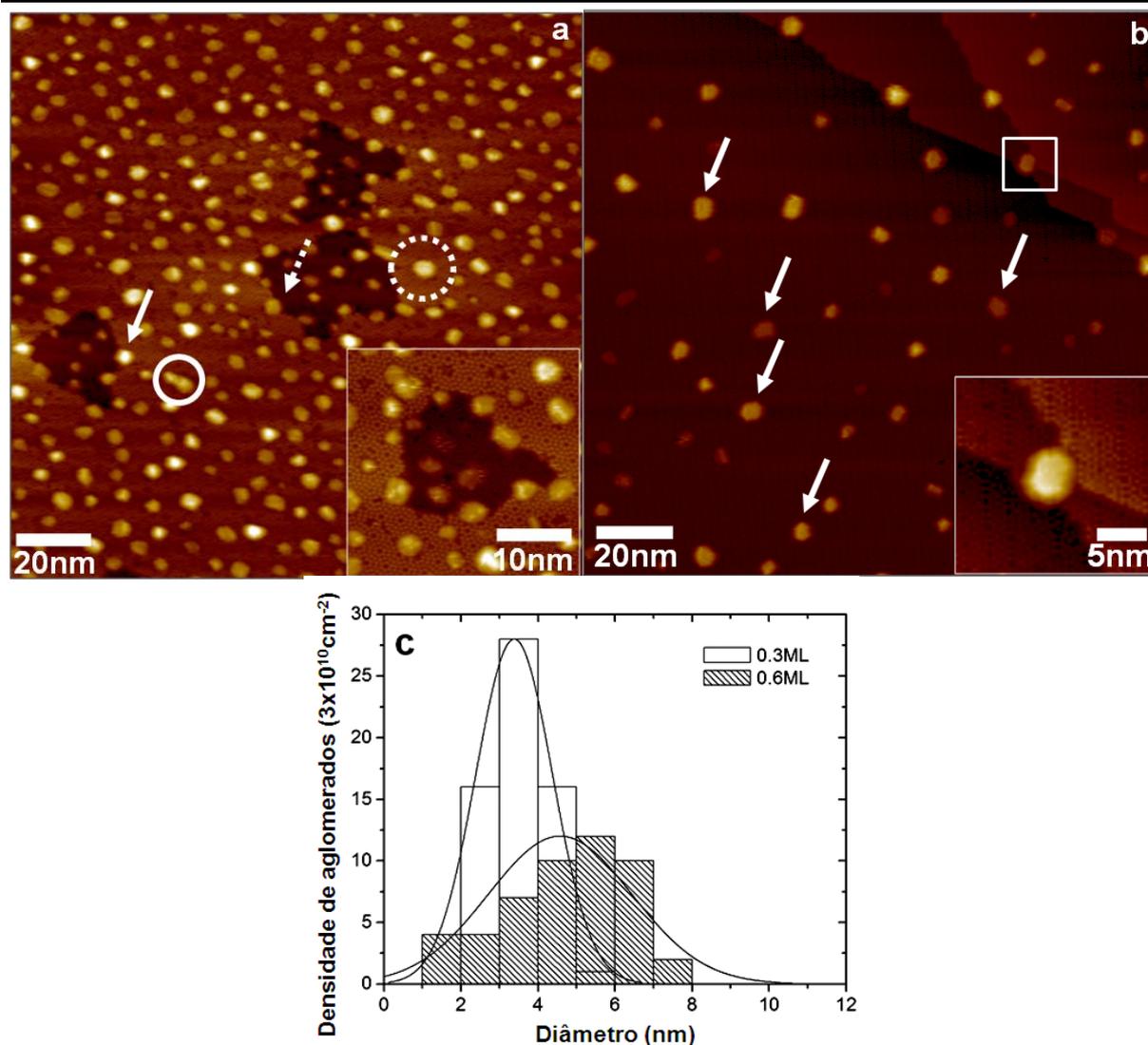


Figura 4.13 – (a) Imagem de 0.3ML de vanádio após tratamento térmico a 850K, $U_{amostra} = +1.2V$ (estados desocupados). A seta pontilhada indica uma cratera formada pelo consumo de silício durante o tratamento térmico. As setas sólidas indicam que a nucleação de aglomerados ocorre de forma intensa na parte superior dos degraus do substrato. O círculo pontilhado indica uma zona ao redor dos aglomerados onde não há aglomerados possivelmente indicando um mecanismo de coalescência tipo *Ostwald-Ripening*. O círculo branco indica um possível mecanismo de sinterização dos aglomerados. No detalhe ocupação da parte superior dos degraus. (b) Imagem de STM de 0.3ML de vanádio após tratamento térmico a 1000K, $U_{amostra} = +1.8V$ (estados desocupados). As setas sólidas indicam os aglomerados facetados de forma hexagonal tipicamente encontrado nessas condições de preparação. (c) Distribuição de tamanho para tratamento térmico a 850K em função da cobertura, 0.3ML e 0.6ML.

A reação vanádio-silício já foi investigada anteriormente por Espectroscopia de Elétrons Auger por *Achete et al* [59]. O fenômeno de interdifusão foi observado após tratamento térmico a 950K para vanádio sobre $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$. Como nos experimentos reportados por *Achete et al* nenhuma técnica de microscopia foi utilizada, os autores não

puderam determinar claramente se a diminuição do sinal Auger ocorreu devido a formação de aglomerados e/ou a interdifusão das espécies. Na ref. 59 foi observado um severo decréscimo da quantidade de vanádio na superfície para tratamentos térmicos entre 650-800K, seguido de um abrupto aumento na concentração de silício quando a temperatura alcança 850K. Dessa forma este resultado corrobora com nossas observações onde observamos um aumento no tamanho dos aglomerados em aproximadamente 750K seguido de uma severa difusão de vanádio entorno de 1200K.

A inspeção detalhada das imagens permite também encontrar os sítios de ocupação dos aglomerados no substrato. O detalhe na figura 4.13a mostra que podemos encontrar áreas com reconstruções (7x7) e (5x5). Para temperaturas entre 850-1100K podemos encontrar áreas de (7x7), de (5x5) e raramente de (9x9). A formação de reconstruções meta-estáveis é plausível pois a formação dos aglomerados envolve um severo transporte de massa, também de átomos de Si de forma a aumentar a concentração no siliceto de átomos de silício. Parte do silício consumido destrói localmente a reconstrução (7x7) e com isso diminui a disponibilidade de átomos de silício e favorece, devido o aumento da energia de formação de um adátomo, o re-ordenamento na reconstrução (5x5). Outros estudos atribuem o re-ordenamento em (5x5) a temperatura do tratamento térmico, entorno de 850K, pois esta é próxima suficiente da temperatura de transição onde a reconstrução (5x5) é formada a partir da reconstrução meta-estável (2x1) do Si(111) clivado [41,135]. Os aglomerados crescem com forma hexagonal expondo planos atômicamente planos. Em geral o crescimento dos aglomerados ocorre ocupando um número inteiro de sub-células unitárias da reconstrução (7x7), como pode ser observado na figura 4.12a e 4.13.

Podemos sumarizar o crescimento dos aglomerados como: a temperatura ambiente o vanádio evaporado sobre o Si (7x7) forma nanoaglomerados que adsorvem seguindo a periodicidade da reconstrução (7x7). O tratamento térmico subsequente induz um severo transporte de massa levando a coalescência dos aglomerados e o aumento de tamanho dos mesmos num crescimento que pode ser descrito como *crescimento em ilhas*. O transporte de massa não envolve somente os átomos de vanádio mais também a incorporação de átomos de silício nos aglomerados como pode ser deduzido pelo ataque químico observado. Assim os aglomerados observados não são compostos de vanádio puro, mas na verdade siliceto de vanádio. Em geral os aglomerados de siliceto de vanádio podem ser divididos em três tipos: (A) aglomerados facetados com superfície plana não atômicamente resolvidos, onde não foi

possível identificar uma estrutura atômica ordenada na superfície do aglomerado, **(B)** aglomerados facetados atômicamente planos na superfície, expondo estrutura atômica bem definida e **(C)** aglomerados tridimensionais normalmente compostos pela aglomeração de diversos aglomerados menores. Para o tratamento térmico a $\sim 850\text{K}$ aglomerados do tipo **(A)** são predominantes, para temperaturas entre 850K e 1100K ocorre um aumento da população de aglomerados do tipo **(B)** seguido após tratamento térmico a 1300K de aglomerados do tipo **(C)**.

Estrutura dos aglomerados

Nesta seção analisamos a estrutura dos aglomerados facetados com forma hexagonal expondo planos atômicamente resolvidos, aglomerados do tipo **(B)**, obtidos entre 850K e 1100K (veja os aglomerados facetados na figura 4.13b). Uma imagem de STM de um aglomerado do tipo **(B)** é apresentada na figura 4.14a. Em geral, esses aglomerados hexagonais apresentaram três faces não equivalentes, como pode ser observado na figura 4.14a (linhas pontilhadas). A assimetria observada nos aglomerados pode ter origem no descasamento, *misfit*, da rede cristalográfica do siliceto de vanádio e do substrato e /ou nos mecanismos de crescimento do aglomerado que são limitados pela difusão dos mesmos. Nos experimentos não foi possível identificar diretamente a composição dos aglomerados, entretanto experimentos conduzidos em condições similares apontam para a formação do disiliceto de vanádio [7,8]. Assim, comparamos a simetria e as distâncias interatômicas encontradas para os aglomerados do tipo **(B)**, detalhe na figura 4.14a com diferentes planos truncados da estrutura do VSi_2 , como (100), (010), (001), (110), (011), (101) e (111) [115]. As estruturas encontradas para os planos (001) e (111) expõem simetria hexagonal tanto para terminação com vanádio-silício quanto silício puro reconstruído. De fato não podemos discriminar entre essas terminações, assim apresentamos os dois planos possíveis e terminações na figura 4.14b para o silício reconstruído 2×2 e para a terminação vanádio-silício, onde nesta última terminação somente os átomos de vanádio seriam “visíveis” na imagem de STM. Independente da terminação, as distâncias relevantes em cada célula unitária são de 0.456nm . Essas distâncias se ajustam muito bem a posição das protruções claras na imagem 4.14b, 0.421nm , que também possui simetria hexagonal, veja detalhe da figura 4.14a. Essa possível compressão é de aproximadamente 8%, que pode estar relacionada a um efeito de dimensionalidade do sistema quando comparado com o material *sólido (bulk)* [136]. Entre essas possibilidades de terminação dos aglomerados de VSi_2 a

terminação expondo o plano (111) com silício reconstruído 2x2 parece ser a mais provável pois dessa forma o crescimento dos nanocristais ocorre de forma epitaxial com o plano (111) do silício como ocorre para outros metais de transição como Co [134] e Cr [31], e porque terminações em silício, geralmente, apresentam menor energia livre de superfície. Entretanto estamos cientes do fato que esta terminação deve ser provada num futuro trabalho, por exemplo, a partir de cálculos *ab-initio*. Do ponto de vista experimental não observamos efeitos espectroscópicos no contraste das imagens. Pelo menos para voltagens entre -2V e +2V nenhuma protrusão adicional foi encontrada no arranjo hexagonal, entretanto boas imagens foram obtidas somente para voltagens entre -0.4V e 0.4V. Para voltagens maiores a imagem dos aglomerados tornou-se gradualmente menos definida. A figura 4.14c apresenta um perfil de altura do aglomerado da figura 4.14a.

Medidas de Espectroscopia de Elétrons Auger não indicam a presença de nenhuma quantidade substancial de carbono ou oxigênio ainda assim outros modelos para terminação da superfície dos aglomerados foram checados. Analisamos planos de vanádio puro, planos (100), (101), (110) e (111), e também reconstruções *missing row* do vanádio [124,125,126,127]. Baseado nesses modelos de superfícies nenhuma terminação pode ser associada às características observadas.

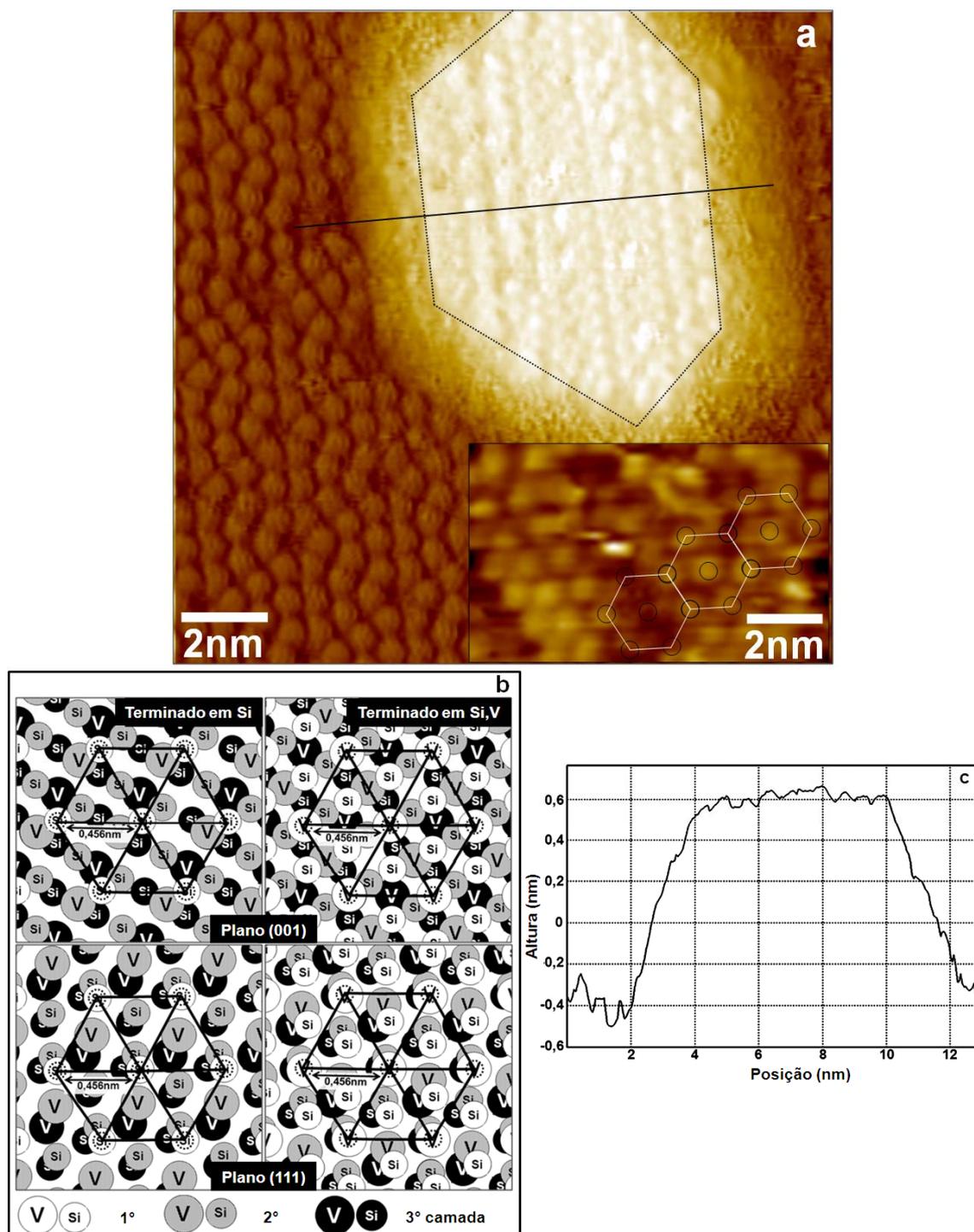


Figura 4.14 – (a) Imagem de STM de um aglomerado de siliceto de vanádio sobre Si(111) (7×7), $U_{\text{amostra}} = -0.35\text{V}$ (estados ocupados). No detalhe estrutura com simetria hexagonal e modelo de estrutura. (b) Modelo para a superfície dos aglomerados terminados como $\text{VSi}_2(001)$ e $\text{VSi}_2(111)$. Duas terminações são apresentadas, Si puro com reconstrução 2×2 e a terminação de V-Si são apresentadas. A célula unitária hexagonal e as possíveis posições das protruções brilhantes (círculos pontilhados) do detalhe da figura 4.14a estão indicadas. (c) Perfil de altura do aglomerado como indica a linha negra na figura 4.14a.

4.3.3 Sumário

A formação de aglomerados de vanádio por evaporação seguida de tratamento térmico foi investigada para o sistema vanádio sobre $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. A evaporação à temperatura ambiente permite a formação de nanoaglomerados que seguem a periodicidade da reconstrução (7×7) . Após tratamento térmico ocorre a coalescência dos nanoaglomerados e a formação de aglomerados de siliceto de vanádio. Dependendo da cobertura de vanádio e da temperatura do tratamento térmico, diferentes distribuições de tamanho podem ser produzidas. As distribuições são aproximadamente gaussianas com tamanho médio entre 3nm e 10nm. Um modelo de estrutura para os aglomerados facetados de forma hexagonal foi proposto onde estes expõem possivelmente o plano (111) do VSi_2 terminado em Si reconstruído 2×2 .

4.4 Filmes ultrafinos de $V_2O_3(0001)$ crescidos sobre $Si(111)-(7 \times 7)$

4.4.1 Introdução

O crescimento de filmes ultrafinos de óxidos de metais de transição como catalisadores modelo é de grande importância em física de superfícies [61]. Óxidos de vanádio são de considerável interesse no campo da catálise heterogênea como catalisadores *redox* [64], geralmente porque muitos catalisadores comerciais são baseados em vanádio [137,138]. Embora V_2O_5 tenha a maior utilização em diversos processos catalíticos as fases intermediárias formadas durante as reações ainda não são bem conhecidas. Para verificar essas reações catalíticas, catalisadores modelo podem desempenhar um papel importante na compreensão desses processos.

Estruturas de VO_x de estquiometria bem definida crescidas sobre Si podem ajudar na compreensão desses mecanismos de reação durante o processo catalítico. Na literatura, podemos encontrar uma série de estudos sobre filmes finos de V_2O_3 crescidos sobre substratos de óxidos (por exemplo, Al_2O_3 [67,68], TiO_2 [69,70,71], CeO_2 [72,73] and SnO_2 [74,75]). E também filmes de *vanádia* em geral, crescidos sobre substratos metálicos (ex. $Au(111)$ [76], $Cu(100)$ [77,78], $Pd(111)$ [79,80], $Rh(111)$ [81], $Cu_3Au(100)$ [82,83] e $W(110)$ [84]). Se nanoaglomerados são crescidos sobre esses substratos estes podem servir como modelos para o *inverse model catalyst* [139,140,141]. De qualquer maneira utilizar substratos semicondutores ou condutores torna a camada ultrafina de óxido acessível para técnicas de caracterização de superfícies baseadas em espectroscopia de elétrons.

Nesta seção, propomos um procedimento para crescer filmes bem ordenados de $V_2O_3(0001)$ sobre substratos de $Si(111)$. Como discutimos nas **seções 4.1, 4.2 e 4.3** a evaporação direta de vanádio sobre $Si(111)-(7 \times 7)$ dá origem a formação de silicetos e a exposição posterior ao oxigênio a formação de filmes não-ordenados de composição desconhecida ($V_xSi_yO_z$). Para evitar a formação inicial do siliceto de vanádio a superfície $Si(111)-(7 \times 7)$ foi oxidada antes da evaporação do vanádio. Os filmes formados foram convertidos numa fina camada de óxido de vanádio após tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

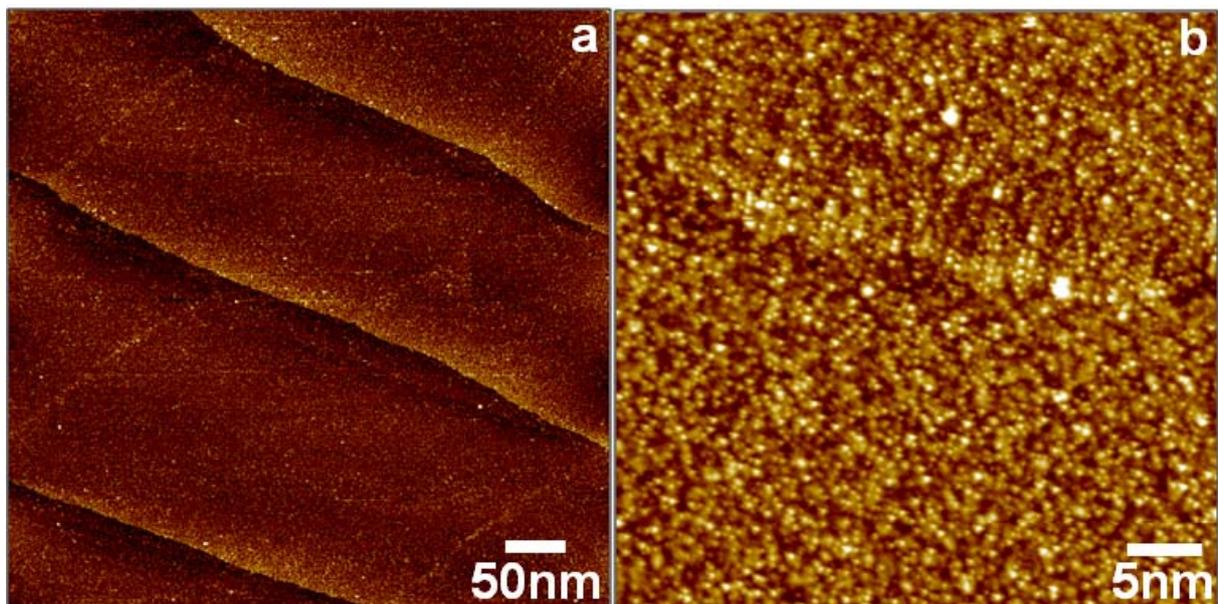


Figura 4.15 – Imagens de STM ($I_t=1nA$, $U_{amostra}=2.6V$) da superfície oxidada do Si(111)-(7x7). (a) mostra vários terraços planos separados por degraus monoatômicos e (b) a estrutura granular da superfície do Si(111)-(7x7) oxidada.

4.4.2 Resultados e Discussão

A oxidação do substrato foi feita por tratamento térmico da superfície Si(111)-(7x7) a 920K em pressão parcial de oxigênio de 2×10^{-7} mbar. Este procedimento resulta em uma fina camada de óxido de silício ($<0.5nm$), composto principalmente por estados intermediários de oxidação como descrito na literatura [142,143]. As imagens de STM da superfície oxidada são apresentadas na figura 4.15. Na imagem em grande escala (Fig. 4.15a) podemos observar vários terraços planos separados por degraus mono-atômicos. Na fig. 4.15b dois terraços separados por um degrau são mostrados em detalhe. A superfície oxidada segue o registro da reconstrução (7x7) como pode ser observado pela transformada de Fourier da imagem (não mostrada) que evidencia claramente os seis *spots* oriundos da periodicidade (7x7).

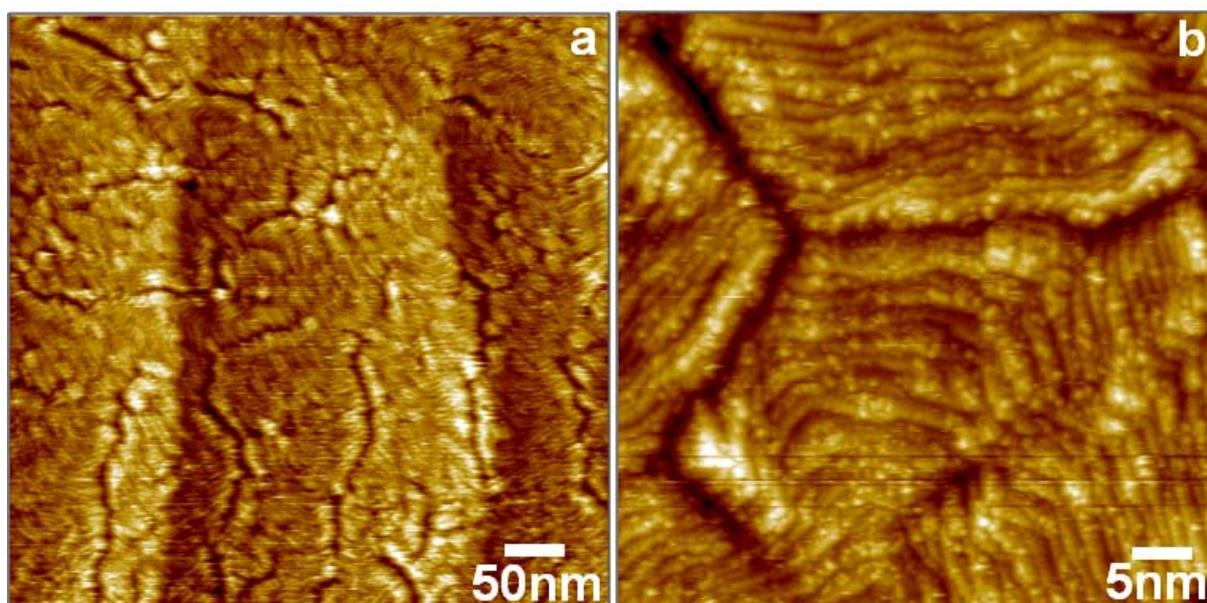


Figura 4.16 – Imagens de STM ($I_t=1nA$, $U_{amostra}=2.2V$) do filme de V_2O_3 crescido pela evaporação de 5ML de V. (a) mostra que degraus originários do substrato de Si ainda estão presentes no filme óxido; e (b) a estrutura de cristalitos 3D não ordenados azimutalmente separados por trincheiras.

O filme de V_2O_3 foi crescido por evaporação de 5 monocamadas (ML) de vanádio sobre a superfície oxidada do Si(111)-(7x7) seguido de oxidação, como descrito na **seção 3.3.3**. A morfologia típica do filme obtido nesse processo pode ser observada na imagem de STM no figura 4.16a onde os degraus mono-atômicos da superfície do Si podem ser observados com altura de $\sim 0.3nm$. Diversas trincheiras com profundidade de $1.2 \pm 0.2nm$ são visíveis, assim como a estrutura granular de nanocristais tri-dimensionais. Estes cristalitos aparecem azimutalmente não ordenados (cf. fig. 4.16b). No entanto, observamos uma orientação preferencial dos degraus que compõem os cristalitos (como evidencia a figura 4.18) em direções preferenciais de $\pm 30^\circ$, $\pm 60^\circ$ e $\pm 120^\circ$. A superfície, de modo geral, do filme óxido parece paralela ao substrato Si(111), porém o topo de cada cristalito é composto por pequenos terraços formando um ângulo oblíquo em relação a normal de superfície. Essa característica pode ser observada em detalhes na figura 4.17. A superfície de cada um dos cristalitos é marcada por essas camadas oblíquas em relação ao substrato. Ao se medir o perfil de altura no topo dos cristalitos pode-se deduzir o ângulo de $7 \pm 0.3^\circ$ com relação à direção normal dos terraços, além da largura do degrau de $1.5 \pm 0.3nm$.

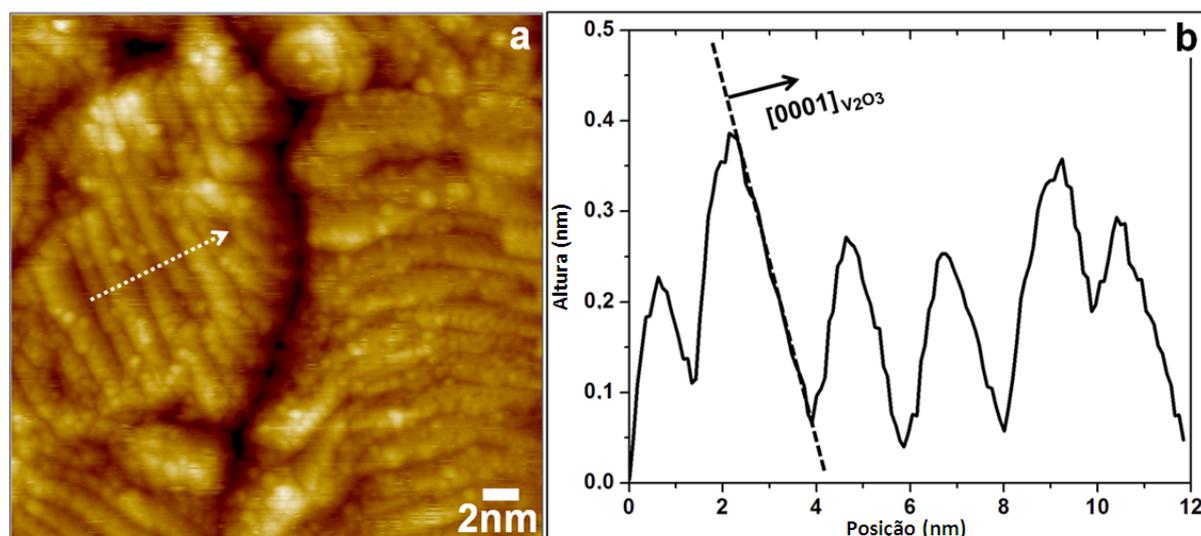


Figura 4.17 – (a) Imagem de STM ($I_t=1nA$, $U_{amostra}=2.0V$) de um cristalito mostrando as camadas obliquas do óxido em relação ao substrato Si(111). (b) Perfil de altura no topo dos cristalitos indicando uma estrutura multicamada que segue um ângulo de $7\pm 0.3^\circ$ em relação à direção normal dos terraços.

A morfologia observada pode ser causada pelo crescimento sob tensão do filme de óxido de vanádio. Possivelmente resultado do descasamento da rede cristalina na interface mediada pela formação de uma camada intermediária, entre o filme de óxido de vanádio e o substrato. Sabendo que a quantidade de vanádio necessária para formar uma camada de V_2O_3 é de cerca de 0.8ML, a oxidação de 5ML de vanádio resultaria num filme de V_2O_3 de espessura de aproximadamente de 6ML ($\sim 2.5nm$), considerando o crescimento do filme como uniforme e ordenado, e que não ocorre sublimação das espécies durante a oxidação. No entanto, as trincheiras têm profundidade de 1.2nm, que comparada com a profundidade esperada de 2.5nm evidência que uma camada intermediária é formada durante o crescimento do filme óxido, de estrutura e composição química desconhecida, e que deve ser investigada em um trabalho futuro.

A estrutura atômica dos terraços que formam a superfície dos cristalitos pode ser observada em detalhe na figura 4.18. Diversos terraços são observados com resolução atômica. A simetria relevante observada é de hexágonos apresentando distância entre as protruções de 0.5nm. Protruções que apresentam essa simetria e distância são conhecidas na literatura como correspondente a superfície do $V_2O_3(0001)$ crescidas sobre superfícies metálicas [65 e referências]. Assim as imagens de STM de alta resolução sugerem que os

crystalitos são compostos de uma estrutura de multicamadas alternando planos de oxigênio hexagonal e planos duplos de vanádio com degraus de altura de $0.2 \pm 0.02\text{nm}$.

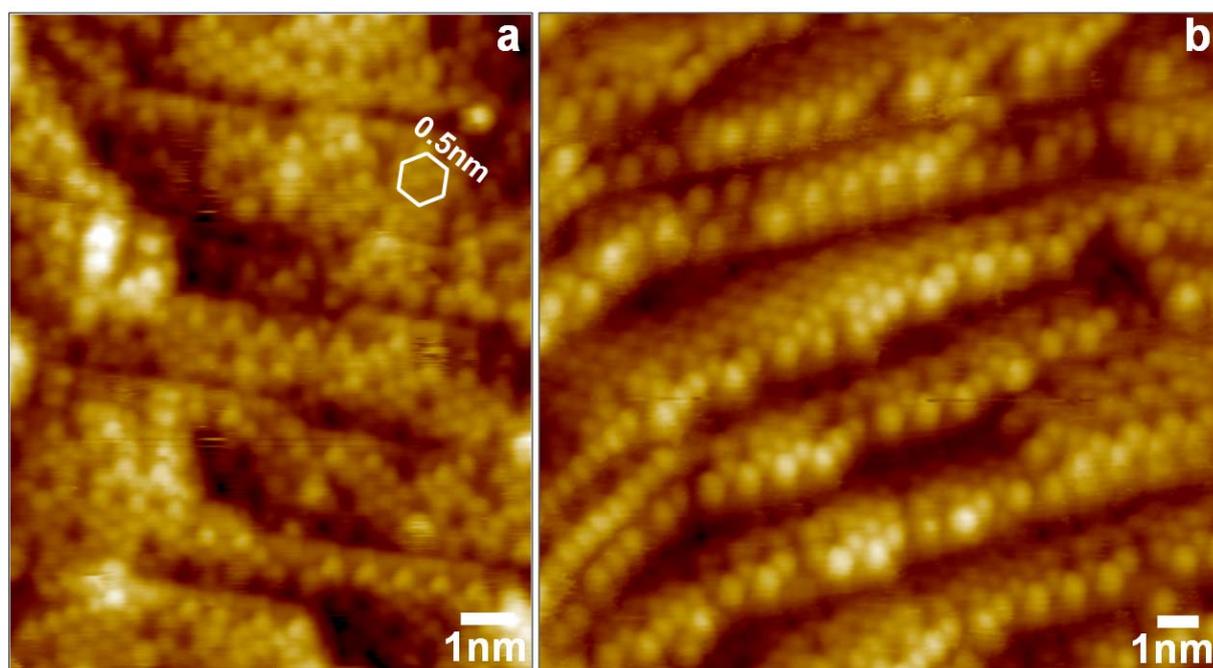


Figura 4.18 – Imagens de STM ($I_t=1\text{nA}$, $U_{\text{amostra}}=2.2\text{V}$) indicam a estrutura atômica dos terraços que formam os cristalitos. A superfície tem simetria hexagonal com protrusões distantes 0.5nm .

Verificamos a validade da proposta do V_2O_3 por STM a partir da determinação do estado de oxidação por XPS. Os espectros Auger, figura 4.19a, revelam que somente vanádio e oxigênio estão presente na última camada da superfície e que a oxidação parcial do Si(111)-(7x7) bloqueou uma maciça difusão e formação de siliceto de vanádio na superfície do filme. Observamos no espectro somente as linhas Auger V_{LMV} e O_{KVV} . O estado de oxidação do vanádio foi verificado por medidas XPS de alta resolução do pico V_{2p} . A Figura 4.19b exibe os níveis O_{1s} e V_{2p} . O pico O_{1s} parece alargado devido à ocupação parcial dos níveis V_{3d} próximos ao nível Fermi, um efeito conhecido na literatura [145]. A assinatura conclusiva do vanádio oxidado vem do deslocamento do pico V_{2p} , pois esses níveis dependem significativamente do estado de oxidação do vanádio. O pico V_{2p} foi ajustado a partir de três picos bem conhecidos na literatura, $V_{2p_{3/2}}$, um satélite do oxigênio e o $V_{2p_{1/2}}$. O nível $V_{2p_{1/2}}$ resultante é composto por um único pico de energia de ligação 515.84eV , com largura máxima a meia altura (*full width half maximum* – FWHM) de 3.17eV . Estes valores estão em excelente concordância com a energia de ligação do óxido de vanádio V_2O_3 [144,145]. Assim os três métodos de caracterização do filme ultrafino obtido convergem para um filme de óxido de vanádio de estequiometria V_2O_3 e orientação (0001) crescido sobre o Si(111).

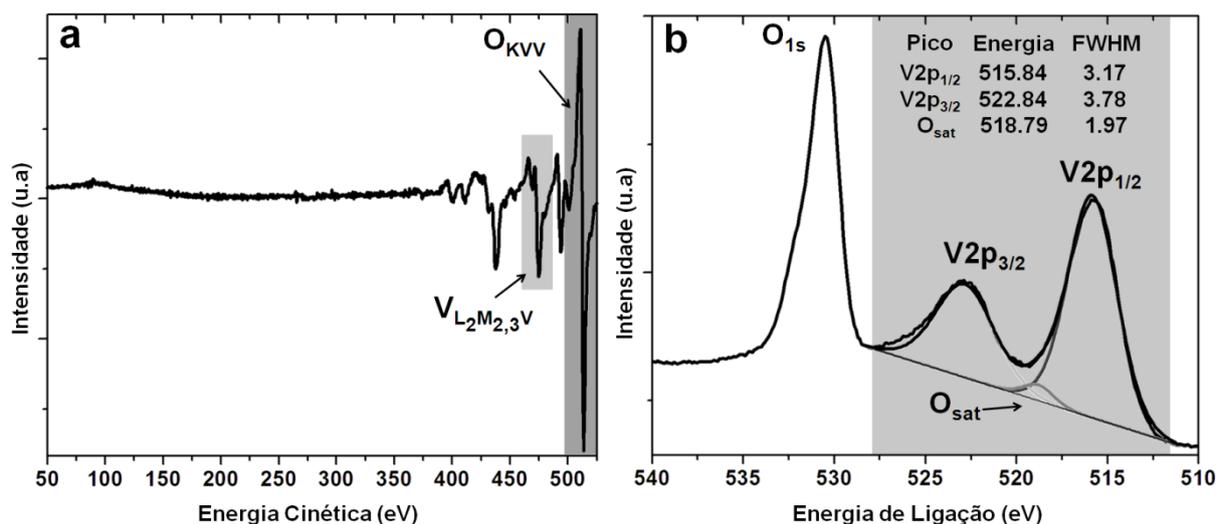


Figura 4.19 – (a) Espectro Auger mostrando as linhas V_{LMV} e O_{KVV} . (b) Espectro XPS dos níveis V_{2p} e O_{1s} para $V_2O_3(0001)$ crescido. A deconvolução do pico V_{2p} foi realizada a partir dos picos $V_{2p_{3/2}}$, satélite do oxigênio e $V_{2p_{1/2}}$. A linha $V_{2p_{1/2}}$ XPS é composta por um único pico de energia de ligação 515.84eV.

4.4.3 Sumário

Filmes ordenados de uma única fase de $V_2O_3(0001)$ foram crescidos sobre o substrato Si(111). O óxido de vanádio parece crescer sob tensão mediado por uma camada intermediária provavelmente composta por V-Si-O. O modo de crescimento resulta em uma única e particular morfologia, de terraços oblíquos, com alta densidade de degraus, átomos de baixa coordenação e grande número de defeitos. Essa morfologia e estrutura podem resultar num filme de elevada reatividade quando comparado a filmes crescidos sobre substratos metálicos descritos na literatura.

5

Conclusão

A formação da interface V-Si foi experimentalmente investigada por Microscopia de Tunelamento e os resultados indicam que;

1. Átomos de vanádio evaporados sobre Si (7x7) adsorvem no interstício entre um *adatom* de Si e um *rest-atom* numa configuração *meta-estável* e reagem formando vanádio substitucional no sítio do *adatom* de Si;
2. Após tratamento térmico moderado verificamos o primeiro estágio de formação de silicetos de vanádio em escala atômica pela formação de nanoaglomerados confinados nas sub-células unitárias da reconstrução (7x7);
3. O tratamento térmico a temperaturas elevadas permite a difusão de superfície de átomos de V e Si e incorporação desses nos nanoaglomerados formando ilhas que são possivelmente *sementes* para o crescimento do siliceto de vanádio;
4. O tratamento térmico a temperaturas elevadas, na presença de massa suficiente de vanádio, permite a coalescência dos nanoaglomerados e a formação de aglomerados de siliceto de vanádio com distribuições de tamanho aproximadamente gaussianas com tamanho médio entre 3nm e 10nm;
5. Os aglomerados facetados de forma hexagonal observados nas condições descritas no item anterior expõem possivelmente o plano (111) do VSi_2 terminado em Si reconstruído 2x2, que de fato corrobora com dados reportados na literatura para o crescimento de filmes de siliceto de vanádio;
6. Por fim, um filme ultrafino ordenado de uma única fase de $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ foi crescido sobre o substrato Si(111). O óxido de vanádio apresenta terraços oblíquos, com alta densidade de degraus, átomos de baixa coordenação e grande número de defeitos. Essa morfologia e estrutura podem resultar num filme de elevada reatividade quando comparado aos filmes crescidos sobre substratos metálicos descritos na literatura.

5.1 Sugestões de Trabalhos Futuros

1. Os estudos por microscopia de tunelamento descritos e discutidos nesta tese, definitivamente, contribuem com valiosas informações e dados para a compreensão da formação da interface V-Si. Entretanto apesar de na literatura existirem inúmeros estudos por espectroscopias eletrônicas dessa interface é de suma importância, para a compreensão definitiva dos fenômenos que ocorrem na interface, combinarmos o presente estudo com medidas de espectroscopias eletrônicas, em particular, com Espectroscopia de Foto-elétrons de Raios-X (XPS) de alta-resolução *in-situ*.;
2. Nas seções 4.2 e 4.3 são apresentados modelos empíricos para as nanoestruturas observadas por STM. Seria de grande importância que estes fossem verificados, a formação dos nanoaglomerados de 6V e 3Si e dos aglomerados de $\text{VSi}_2(111)\text{-}2\times 2$, por exemplo, por cálculos DFT;
3. Os filmes ultrafinos de $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ são de grande importância na área de catálise. Em geral, em estudos sobre a atividade catalítica existe um compromisso entre área de superfície e a fase ativa do catalisador modelo. A morfologia do filme crescido neste trabalho é bastante interessante, o método de crescimento descrito aqui permite o crescimento de um filme óxido de fase única e elevada área de superfície. Seria de grande interesse na área de nanocatálise verificar a atividade desses filmes em reações e compará-la com a atividade de filmes planos, por exemplo, crescidos sobre Cu_3Au .

Apêndice

Teoria do Funcional de Densidade

A.1 Introdução

Atualmente a grande maioria dos cálculos da estrutura de superfície, estabilidade e estrutura eletrônica que lidam com complexos problemas de acoplamento atômico e eletrônico utilizam Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) [146] e aproximações para a contribuição de *troca e correlação* da interação elétron-elétron. A descrição padrão para o termo de *troca e correlação* se baseia numa aproximação local da densidade (*Local Density Approximation* – LDA) [147]. Devido sua simplicidade no formalismo e computacionalmente, assim como seu sucesso em descrever propriedades no estado fundamental de sistemas de muitos corpos, DFT-LDA se tornou um método bastante popular para calcular a estrutura e as propriedades eletrônicas de sólidos e superfícies em geral.

O método utiliza duas aproximações básicas para a descrição de *ensembles* de íons e elétrons interagentes, onde a energia total do sistema é dividida como

$$E(N_i, \dots; \{\mathbf{R}_i\}) = E_{ion-ion}(\{\mathbf{R}_i\}) + E_{el}(n, \{\mathbf{R}_i\}).$$

(A.1)

A primeira aproximação, conhecida como aproximação de *Born-Oppenheimer* [148], refere-se à vibração dos caroços atômicos com respeito a sua posição de equilíbrio. Nessa aproximação a dinâmica dos íons pode ser desacoplada da dos elétrons, pois independente da dinâmica dos íons os elétrons estão *instantaneamente* no estado fundamental para uma dada posição dos íons (geometria). Essa aproximação se baseia no fato da massa dos elétrons ser muito menor que a dos íons. A segunda aproximação refere-se ao fato do sistema ser constituído de núcleos atômicos e elétrons, onde os elétrons se ligam diferentemente ao núcleo. Por essa razão, eles podem ser divididos em elétrons de caroço, fortemente ligados, e elétrons de valência. Essa aproximação é interessante, pois as ligações químicas e os processos de superfície são

governados por elétrons de valência e dessa forma podemos tratar o sistema com um número menor de elétrons utilizando pseudopotenciais para descrever o núcleo e os elétrons de caroço.

A interação íon-íon pode ser classicamente descrita como

$$E_{ion-ion}(\{\mathbf{R}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{A.2})$$

onde temos a repulsão entre íon posicionados em \mathbf{R}_i , ou mais precisamente dos núcleos com valência Z_i , e as contribuição de natureza puramente eletrônica, $E_{el}(n, \{\mathbf{R}_i\})$, dependendo da densidade eletrônica.

A contribuição eletrônica pode ser calculada utilizando o teorema de *Hohenberg-Kohn* [146,147], que prova que a energia no estado fundamental de um sistema de muitos elétrons pode ser obtida a partir da densidade eletrônica $n(\mathbf{x})$. Para um dado arranjo atômico, $\{\mathbf{R}_i\}$, e $E_{el}(n, \{\mathbf{R}_i\})$, existe um único funcional de $n(\mathbf{x})$, que obedece um princípio variacional na densidade. Este assume um valor mínimo quando a densidade eletrônica é a correta (verdadeira). Assim a solução da equação estacionária de *Kohn-Sham* [147],

$$H_{KS}\psi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{x}),$$

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}), \quad (\text{A.3})$$

permite determinar a correta densidade eletrônica de um sistema de elétrons, artificialmente, não interagentes,

$$n(\mathbf{x}) = \sum_j n_j |\psi_j(\mathbf{x})|^2, \quad (\text{A.4})$$

onde n_j denota a ocupação no auto-estado j descrito pela auto-função $\psi_j(\mathbf{x})$, sob um potencial efetivo de *Kohn-Sham* definido por

$$V(\mathbf{x}) = V_{ion}(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{x}) + V_{TC}(\mathbf{x}), \quad (\text{A.5})$$

onde $V_{ion}(\mathbf{x})$ é descrito na equação A1.2, $V_H(\mathbf{x})$ descreve a interação Coulombiana e $V_{TC}(\mathbf{x})$ a interação de *troca e correlação*.

A.2 Metodologia Teórica

A metodologia teórica utilizada por nossos colaboradores [149] e baseada em pseudopotenciais e DFT [146,147] utilizando um conjunto de bases de orbitais localizados [150]. Os cálculos foram realizados utilizando *local spin density approximation* (LSDA) para o funcional de *troca e correlação* [151], e pseudopotenciais não conservativos de *Troullier e Martins* [152]. Para o átomo de vanádio foram adicionadas correções de caroço não local. A super-célula utilizada é formada por 348 átomos: 1 átomo de vanádio numa base *double-zeta plus polarization* (DZP); 298 átomos de silício em uma base *double-zeta* (DZ); e 49 átomos de hidrogênio em uma base *single-zeta*. Todos os átomos de hidrogênio e seus primeiros vizinhos foram mantidos fixos, enquanto todos os outros átomos de silício e de vanádio eram livres para relaxação estrutural até que as forças fossem menor que 0.01eV/Å. Uma temperatura eletrônica de 100 meV foi utilizada para a convergência dos cálculos auto-consistentes.

A energias de adsorção, E_{ads} , para as diferentes estruturas estudadas foram calculadas por

$$E_{ads} = -[E_{V/Si} - E_V + E_{Si} + N_{Si}\mu_{Si}], \quad (\text{A.6})$$

onde $E_{V/Si}$, E_V e E_{Si} são as energias totais para um vanádio na superfície do silício, do vanádio isolado e da superfície limpa, respectivamente, μ_{Si} é o potencial químico do silício sólido e N_{Si} igual a 0 ou 1 para as estruturas do vanádio intersticial ou substitucional, respectivamente.

O silício sólido foi tratado como um reservatório de Si, permitindo a comparação entre a energia de cada estrutura estudada com diferentes estequiometrias. Isto é, para todos os Si removidos da superfície, como uma vacância ou um silício substitucional, esse Si era transferido para o sólido, assim existe um equilíbrio entre a superfície e o sólido que se comporta como um reservatório infinito para onde átomos podem ser transferidos. Para o cálculo da energia de adsorção foi considerada uma superposição dos erros dos conjuntos de bases. Os cálculos foram realizados utilizando o SIESTA code [153].

Referências Bibliográficas

- [1] N. Martina, F. Melo, “Effect of Vanadium over NiMo/Sepiolite Hydrotreating Catalyst”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 88 27 (2006).
- [2] H-J, Freund, “Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics”, *Surface Science* 500 271 (2002).
- [3] I. E. Wachs, L. E. Briand, J-M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, “Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides”, *Catalysis Today* 57 323 (2000).
- [4] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, “Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis”, *Catalysis Today* 78 25 (2003).
- [5] S. Chen, H. Ma, X. Yi, H. Wang, X. Tao, M. Chen, X. Li, C. Ke, “Optical switch based on vanadium dioxide thin films”, *Infrared Physics & Technology* 45 239 (2004).
- [6] S. J. Zinkle, “Advanced materials for fusion technology”, *Fusion Engineering and Design* 74 31 (2005).
- [7] C. Milanese, V. Buscaglia, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, “Reactive diffusion in the system vanadium–silicon”, *Acta Materialia* 50 1393 (2002).
- [8] F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Milanese, N. Bertolino, Z.A. Munir, “Field activated combustion synthesis of the silicides of vanadium”, *Journal of Alloys and Compounds* . 319 108 (2001).
- [9] J. Ma, Y. Gu, L. Shi, L. Chea, Z. Yang, Y. Qian, “Synthesis and thermal stability of nano-crystalline vanadium disilicide”, *Journal of Alloys and Compounds* 370 281 (2004).
- [10] S.C. Tjong, Haydn Chen, “Nanocrystalline materials and coatings”, *Materials Science and Engineering* R45 1 (2004) e referências.
- [11] L. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Vol. 5, Pergamon, Oxford (1959).
- [12] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbücken, “Nucleation and growth of thin films”, *Reports on Progress in Physics*, 47, 399 (1984).

Referências Bibliográficas

- [13] J.A. Venables, “Atomic processes in crystal growth”, *Surface Science* 299/300, 798 (1994).
- [14] M. Ohring, *Material Science of Thin Films*, Academic Press (2002).
- [15] F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [16] C.B. Duke, “Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds”, *Chemical Review* 96 1237 (1996).
- [17] K. Takayanagi, Y. Tanisgiro, M. Takahashi, S. Takahashi, “Structural analysis of Si(111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy”, *Journal Vacuum Science and Technology A* 3 1502 (1985).
- [18] K. Takayanagi, Y. Tanisgiro, M. Takahashi, S. Takahashi, “Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction”, *Surface Science* 164 367 (1985).
- [19] J.E. Northrup, “Origin of Surface States on Si(111)-(7x7)”, *Physical Review Letters* 57 154 (1986).
- [20] G. Brocks, P. J. Kelly, R. Car, “Binding and diffusion of a Si adatom on the Si(100) surface”, *Physical Review Letters* 66 1729 (1991).
- [21] E. Vasco, C. Polop, E. Rodriguez-Canas, “Aggregation mechanisms in the adsorption of metals on Si(111)-(7x7)”, *Physical Review B* 67, 235412 (2003).
- [22] A.A. Saleh, L.D. Peterson, “Growth of thin Ti films on Si(111)-(7x7) surfaces”, *Journal of Vacuum Science Technology A* 14(1) 30 (1996).
- [23] H.F. Hsu, L.J. Chen, H.L. Hsiao, T.W. Pi, “Adsorption and switching behavior of individual Ti atoms on the Si(111)-(7x7) surface”, *Physical Review B* 68, 165403 (2003)
- [24] X.F. Lin, I. Chizhov, H.A. Mai, R.F. Willis, “Interaction of Sn atoms with the intrinsic dangling-bond states of Si(111)-((7x7))”, *Surface Science* 366 51 (1996).
- [25] K.H. Wu, A.I. Oreshkin, Y. Takamura, Y. Fujikawa, T. Nagao T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, R.F. Dou, J.F. Jia, Q.K. Xue, T. Sakurai, “Step-by-step cooling of a two-dimensional Na gas on the Si(111)-((7x7)) surface”, *Physical Review B* 70, 195417 (2004).

Referências Bibliográficas

- [26] J.R. Ahn, K. Yoo, J.T. Seo, J.H. Byun, H. W. Yeom, “Electronic states of two-dimensional adatom gas and nanocluster array: Na on Si(111)-((7x7))”, *Physical Review B* 72, 113309 (2005).
- [27] Ph. Sonnet, L. Stauffer, C. Minot, “Adsorption and diffusion mechanisms of Pb on Si(111)-((7x7)) in the initial stages of Pb chemisorption”, *Surface Science* 407 121 (1998).
- [28] Shao-Chun Li, Jin-Feng Jia, Rui-Fen Dou, and Qi-Kun Xue, Iskander G. Batyrev and S. B. Zhang, “Borderline Magic Clustering: The Fabrication of Tetravalent Pb Cluster Arrays on Si(111)(7x7) Surfaces”, *Physical Review Letters* 93, 116103-1 (2004).
- [29] J. Myslivecek, P. Sobotik, I. Ostadal, T. Jarolimek, P. Smilauer, “Unconventional features of Ag epitaxy on the Si(111)-((7x7)) surface”, *Physical Review B*, 63, 045403 (2001).
- [30] P. Kocan, P. Sobotik, I. Ostadal, M. Kotrla, “Continuous and correlated nucleation during nonstandard island growth at Ag/Si(111)(7x7) heteroepitaxy”, *Physical Review B* 69, 165409 (2004).
- [31] O.A. Utas, T.V. Utas, V.G. Kotlyar, A.V. Zotov, A.A. Saranin, V.G. Lifshits, “STM study of the early stages of the Cr/Si(111) interface formation”, *Surface Science* 596 53 (2005).
- [32] J.-F. Jia, X. Liu, J.-Z. Wang, J.-L. Li, X.S. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, Z. Zhang, S.B. Zhang, “Fabrication and structural analysis of Al, Ga, and In nanocluster crystals”, *Physical Review B* 66, 165412 (2002).
- [33] C. Polop, E. Vasco, J.A. Martín-Gago, J.L. Sacedo, “Diffusion and nucleation of yttrium atoms on Si(111)-((7x7)): A growth model”, *Physical Review B* 66, 085324 (2002).
- [34] I. Chizhov, G. Lee, R. F. Willis, “Initial stages of Au adsorption on the Si(111)-((7x7)) surface studied by scanning tunnelling microscopy”, *Physical Review B* 56 12316 (1997).
- [35] M.Y. La, Y.L. Wang, “Self-organized two-dimensional lattice of magic clusters”, *Physical Review B*, 64, 241404 (2001).
- [36] Y.P. Zhang, L. Yan, S.S. Xie, S.J. Pang, H.-J. Gao, “Self-assembled growth of ordered Ge nanoclusters on the Si(111)-((7x7)) surface”, *Surface Science* 497 L60 (2002).

Referências Bibliográficas

- [37] H.M. Guo, Y.L. Wang, H.W. Liu, H.F. Ma, Z.H. Qin, H.J. Gao, “Formation of Ge nanoclusters on Si(111)-((7x7)) surface at high temperature”, *Surface Science* 561 227 (2004).
- [38] Z.A. Ansari, M. Tomitoria, T. Arai, “Evidence of temperature dependence of initial adsorption sites of Ge atoms on Si(111)-((7x7))”, *Applied Physics Letters* 88, 171902 (2006).
- [39] Y.L. Wang, H.-J. Gao, H. M. Guo, Sanwu Wang, Sokrates T. Pantelides, “Bonding Configurations and Collective Patterns of Ge Atoms Adsorbed on Si(111)-((7x7))”, *Physical Review Letters* 94, 106101 (2005).
- [40] I. Yi, Y. Sugimoto, R. Nishi, M. Abe, S. Morita, Atomic structure of Ge clusters on Si(111)-((7x7)) by non-contact AFM”, *Nanotechnology* 18 084013 (2007).
- [41] A. Kumar, M. Tallarida, M. Hansmann, U. Starke, K. Horn, “Thin manganese films on Si(111)-((7x7)): electronic structure and strain in silicide formation”, *Journal of Physics: Applied Physics* 37 1083 (2004).
- [42] S.G. Azatyan, M. Iwami, V.G. Lifshits, “Mn clusters on Si(111) surface: STM investigation”, *Surface Science* 589 106 (2005).
- [43] H. Wang, Z.-Q. Zou, “Self-organized growth of Mn nanocluster arrays on Si(111)-((7x7)) surfaces”, *Applied Physics Letters* 88, 103115 (2006).
- [44] D.-Y. Wang, H.-Y. Wu, L.-J. Chen, W. He, Q.-F. Zhan, Z.-H. Cheng, “Growth of honeycomb-symmetrical Mn nanodots arrays on Si(111)-7x7 surfaces”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 6357 (2006).
- [45] M.A.K. Zilani, Y.Y. Sun, H. Xu, Lei Liu, Y.P. Feng, X.-S. Wang, A.T.S. Wee, “Reactive Co magic cluster formation on Si(111)-((7x7))”, *Physical Review B* 72, 193402 (2005).
- [46] M.A.K. Zilani, Y.Y. Sun, H. Xu, G.W. Peng, Y.P. Feng, X.-S. Wang, A.T.S. Wee, “Formation and stabilization of Fe-induced magic clusters on Si(111)-((7x7)) template”, *Surface Science* 601 2486 (2007).
- [47] M. Yoon, X.F. Lin, I. Chizhov, H. Mai, R.F. Willis, “Self-assembled nanodot arrays on Si(111)-((7x7)) surfaces”, *Physical Review B* 64, 085321 (2001).

Referências Bibliográficas

- [48] J.-L. Li, J.-F. Jia, X.-J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, J.S. Tse, Z. Zhang, S.B. Zhang, “Spontaneous Assembly of Perfectly Ordered Identical-Size Nanocluster Arrays”, *Physical Review Letters* 88 066101-1 (2002).
- [49] L. Zhang, S.B. Zhang, Q.-K. Xue, J.-F. Jia, E.G. Wang, “Electronic structure of identical metal cluster arrays on Si(111)-((7x7)) surfaces”, *Physical Review B* 72, 033315 (2005).
- [50] L. Vitali, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “Nanodot Formation on the Si(111)-((7x7)) Surface by Adatom Trapping”, *Physical Review Letters* 83 316 (1999).
- [51] L. Vitali, F.P. Leisenberger, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “Thallium overlayers on Si(111): Structures of a ‘new’ group III element”, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 17 1676 (1999).
- [52] H. Tochiara, W. Shimada, “The initial process of molecular beam epitaxial growth of Si on Si(111)7×7: a model for the destruction of the (7x7) reconstruction”, *Surface Science* 296 186 (1993).
- [53] W. Shimada, H. Tochiara, “Step-structure dependent step-flow: models for the homoepitaxial growth at the atomic steps on Si(111)7×7”, *Surface Science* 311 107 (1994).
- [54] G. Ottaviani, “Review of binary alloy formation by thin film interactions”, *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 11112 (1979).
- [55] R. J. Schutz, L.R. Testardi, “The formation of vanadium silicides at thin-film interfaces”, *Journal of Applied Physics* 50 5773 (1979).
- [56] J. G Clabes, G. W. Rubloff, “Electronic structure of the V/Si interface”, *Journal of Vacuum Science and Technology* 19 262 (1981).
- [57] J. -R. Chen, C.-P. Sung, F.-S. Yeh, Y.-C. Liu, C.C. Wang, “SAM studies on high-temperature annealing of vanadium thin films on oxidized silicon wafers”, *Journal of Vacuum Science and Technology* 20 804 (1982).
- [58] J. G. Clabes, G. W Rubloff, T. Y. Tan, “Chemical reaction and Schottky-barrier formation at V/Si interfaces”, *Physical Review B* 29 1540 (1984).

Referências Bibliográficas

- [59] C. Achete, H. Niehus, W. Losch, “Silicide formation of thin vanadium layers in ultrahigh vacuum studied by ion scattering, Auger electron spectroscopy, low energy electron diffraction and secondary ion mass spectroscopy”, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 3 1327 (1985).
- [60] S. J. Morgan, A. R. Law, R. H. Willians, D. Norman, R. McGrath, I. T. McGovern, “A surface EXAFS study of the vanadium/Si(111) interface”, *Surface Science* 204 428 (1988).
- [61] V.E. Henrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, University Press, Cambridge (1994).
- [62] K. Hermann, M. Witko, in: D.P. Woodruff (Ed.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces: Oxide Surfaces*, vol. 9, Elsevier Science, p. 136 (Chapter 4) (2001).
- [63] B. Grzybowska-Swierkosz, F. Trifiro, J.C. Vedrine, “Preface”, *Applied Catalysis A* 157 1 (1997).
- [64] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, “Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis”, *Catalysis Today* 78 25 (2003).
- [65] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “Vanadium oxide surface studies”, *Progress in Surface Science* 73 117 (2003).
- [66] K. Kosuge, “The phase diagram and phase transition of the V_2O_3 – V_2O_5 system”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28 1617 (1967).
- [67] J. Biener, M. Baumer, R.J. Madix, P. Liu, E.J. Nelson, T. Kendelewicz, G.E. Brown Jr., “A synchrotron study of the growth of vanadium oxide on $Al_2O_3(0001)$ ”, *Surface Science* 441 1 (1999).
- [68] N. Magg, J.B. Giogi, T. Schroeder, M. Baumer, H.-J. Freund, “Model Catalyst Studies on Vanadia Particles Deposited onto a Thin-Film Alumina Support. 1. Structural Characterization”, *Journal Physical Chemistry B* 106 8756 (2002).
- [69] Q. Guo, S. Lee, D.W. Goodman, “Vanadium oxides thin films grown on rutile $TiO_2(110)$ – (1×1) and (1×2) surfaces”, *Surface Science* 437 38 (1999).
- [70] J. Biener, M. Baumer, R.J. Madix, “A synchrotron study of the deposition of vanadia on $TiO_2(110)$ ”, *Surface Science* 432 178 (1999).

Referências Bibliográficas

- [71] Q. Wang, R.J. Madix, “Partial oxidation of methanol to formaldehyde on a model supported monolayer vanadia catalyst: vanadia on TiO₂(110)”, *Surface Science* 496 51 (2002).
- [72] G.S. Wong, J.M. Vohs, “An XPS study of the growth and electronic structure of vanadia films supported on CeO₂(111)”, *Surface Science* 498 266 (2002).
- [73] G.S. Wong, M.R. Concepcion, J.M. Vohs, “Reactivity of monolayer V₂O₅ films on TiO₂(110) produced via the oxidation of vapor-deposited vanadium”, *Surface Science* 526 211 (2003).
- [74] A. Atrei, U. Bardi, B. Cortigiani, G. Rovida, “XPD study of vanadium oxide films grown on the SnO₂(110) surface”, *Surface Review and Letters* 6 1187 (1999).
- [75] A. Atrei, T. Cecconi, B. Cortigiani, U. Bardi, M. Torrini, G. Rovida, “Composition and structure of ultrathin vanadium oxide layers deposited on SnO₂(110)”, *Surface Science* 513 149 (2002).
- [76] K.B. Lewis, S.T. Oyama, G.A. Somorjai, “The preparation and reactivity of thin, ordered films of vanadium oxide on Au(111)”, *Surface Science* 233 75 (1990).
- [77] K. Kishi, K. Hirai, T. Yamamoto, “XPS and XAES study for oxidation of V/Cu(100) and V₂O₅/Cu(100) surfaces”, *Surface Science* 290 309 (1993).
- [78] K. Kishi, K. Fujiwara, “Ultrathin nickel oxide on the V₂O₃/Cu(100) surface studied by XPS”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 71 51 (1995).
- [79] F.P. Leisenberger, S. Surnev, L. Vitali, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “Nature, growth, and stability of vanadium oxides on Pd(111)”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17 1743 (1999).
- [80] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “Surface structures of ultrathin vanadium oxide films on Pd(111)”, *Surface Science* 495 91 (2001).
- [81] J. Schoiswohl, S. Surnev, F. P. Netzer, G. Kresse, “Vanadium oxide nanostructures: from zero-to three-dimensional”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 R1 (2006).
- [82] H. Niehus, R.P. Blum, D. Ahlbehrendt, “Structure of Vanadium Oxide (V₂O₃) Grown on Cu₃Au(100)”, *Surface Review and Letters* 10 353 (2003).

Referências Bibliográficas

- [83] H. Niehus, R.P. Blum, D. Ahlbehrendt, “Formation of Vanadium Oxide Films on $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ ”, *Physica Status Solidi (a)* 187 151 (2001).
- [84] A.-C. Dupuis, M. Abu Haija, B. Richter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, “ $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ on $\text{Au}(111)$ and $\text{W}(110)$: growth, termination and electronic structure”, *Surface Science* 539 99 (2003).
- [85] N. Ballarini, A. Battisti, F. Cavani, A. Cericola, C. Lucarelli, S. Racioppi, P. Arpentinier, “The oxygen-assisted transformation of propane to CO_x/H_2 through combined oxidation and WGS reactions catalyzed by vanadium oxide-based catalysts”, *Catalysis Today* 116 313 (2006).
- [86] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”, *Physical Review Letters* 49 57 (1982).
- [87] K. Besocke, “An easily operable scanning tunneling microscope”, *Surface Science* 181 145 (1987).
- [88] www.nanoscience.de; www.phys.au.dk/spm/stminstru.shtm; www.omicron.de; www.jpk.com; www.veeco.com; www.nanotec.es; www.ntmdt.ru.
- [89] S.J. Ball, G. E. Contant, A. B. McLean, “Simplified Besocke scanning tunneling microscope with linear approach geometry”, *Review of Scientific Instruments* 75 5293 (2004).
- [90] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip*, Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [91] G. Doyen, D. Drakova, “Theoretical Aspects of Scanning Tunneling Microscopy, Spectroscopy and Atomic Force Microscopy on Clean Metal Surfaces”, *Progress in Surface Science* 54 249 (1997).
- [92] J. Tersoff, D.R. Hamann, “Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope”, *Physical Review Letters* 50 1998 (1983).
- [93] J. Tersoff, D.R. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope”, *Physical Review B* 31 805 (1985).
- [94] J. Bardeen, “Tunnelling from a Many-Particle Point of View”, *Physical Review Letters* 6 57 (1961).
- [95] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica*, 9º ED. (1994).

Referências Bibliográficas

- [96] M. Alemani, *Low Temperature STM Investigation of Molecular Manipulation, Decoupling, and Switching*, Fachbereich Physik der Freien Universität, Berlin, December (2006).
- [97] I. Ekvall, E. Wahlstrom, D. Claesson, H. Olin, E. Olsson, “Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM”, *Measurements Science Technology* 10 11 (1999).
- [98] F. Stavale, H. Niehus, C. A. Achete, “Quartz microbalance device for transfer into ultrahigh vacuum systems”, *Review of Scientific Instruments* 79 105102 (2008).
- [99] **OMICRON**, *VT-STM Manual* (2006).
- [100] *CasaXPS User's Manual*, v.2.0, Outubro (2001).
- [101] B.W. Batterman, C.S. Barrett, “Crystal Structure of Superconducting V_3Si ”, *Physical Review Letters* 13 390 (1964).
- [102] B.W. Batterman, C.S. Barrett, “Low-Temperature Structural Transformation in V_3Si ”, *Physical Review* 145 296 (1966).
- [103] T. Jikimoto, M. Kisaka, T. Shibusaki, K. Yoshimoto, M. Hirai, M. Kusaka, and M. Iwami, “Photoemission study of vanadium deposition on Si(100)- 2×1 ”, *Applied Surface Science* 113/114 384 (1997).
- [104] O. Bisi and L.W. Chiao, “Electronic structure of vanadium silicides”, *Physical Review B* 25 4943 (1982).
- [105] F. Nava, P.A. Psaras, H. Takai, K.N. Tu, “Phase transformations in alloy and bilayer thin films of vanadium and silicon”, *Journal Applied Physics* 59 2429 (1986).
- [106] K.N. Tu, J.F. Ziegler, C.J. Kircher, “Formation of vanadium silicides by the interactions of V with bare and oxidized Si wafers”, *Applied Physics Letters* 23 399 (1973).
- [107] A. Zhao, X. Zhang, G. Chen, M.M.T. Loy, X. Xiao, “Initial stages of the adsorption of Ge atoms on the Si(111)- (7×7) surface”, *Physical Review B* 74 125301 (2006).

Referências Bibliográficas

- [108] J.M. MacLeod, D. Psiachos, M.J. Stott, and A.B. McLean, “Indium clusters on the Ge(5×5) wetting layer of Si(111)-7×7”, *Physical Review B* 73 241306 (2006).
- [109] C. Zhang, G. Chen, K. Wang, H. Yang, T. Su, C.T. Chan, M.M.T. Loy, X. Xiao, “Experimental and Theoretical Investigation of Single Cu, Ag, and Au Atoms Adsorbed on Si(111)-(7×7)”, *Physical Review Letters* 94 176104 (2005).
- [110] K. Cho, E. Kaxiras, “Diffusion of adsorbate atoms on the reconstructed Si(111) surface”, *Surface Science* 396 L261 (1998).
- [111] K. D. Brommer, M.Galvan, A. Dal Pino, and J.D. Joannopoulos, “Theory of adsorption of atoms and molecules on Si(111)-(7×7)”, *Surface Science* 314 57 (1994).
- [112] J.-Z. Wang, J.-F. Jia, Z.-H. Xiong, Q.-K Xue, “Spontaneous formation of Mn nanocluster arrays on a Si(111)-7×7 surface observed with STM”, *Physical Review B* 78 045424 (2008).
- [113] K. Ishiyama, Y. Taga, “Reactive adsorption and diffusion of Ti on Si(001) by scanning tunneling microscopy”, *Physical Review B* 51 2380 (1995).
- [114] M.M. de Araújo, F. Stavale, A.A. Leitão, R.B. Capaz, H. Niehus, C.A. Achete, “Early stages of vanadium deposition on Si(111)-7×7”, *Surface Science* 603 835 (2009).
- [115] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing's and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, New York, (1958).
- [116] M.B. Thieme, S. Gemming, “Elastic properties and electronic structure of vanadium silicides-a density functional investigation”, *Acta Materialia* 57 50 (2009).
- [117] S. Guimond, M. Abu. Haija, S. Kaya, J. Lu, J. Weissenrieder, S. Shaikhutdinov, H. Kuhlenbeck, H. -J. Freund, J. Döbler, J. Sauer, “Vanadium oxide surfaces and supported vanadium oxide nanoparticles”, *Topics in Catalysis* 38 117 (2006).
- [118] A. Wiltner, A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, P. Pervan, M. Milun, M. Kralj, K. Wandelt, Growth of copper and vanadium on a thin Al₂O₃ film on Ni₃Al(111)”, *Thin Solid Films* 400 71 (2001).

Referências Bibliográficas

- [119] M. Bäumer, J. Biener, R.J. Madix, “Growth, electronic properties and reactivity of vanadium deposited onto a thin alumina film”, *Surface Science* 432 189 (1999).
- [120] S. Agnoli, M. Sambì, G. Granozzi, C. Castellarin-Cudia, S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, “The growth of ultrathin films of vanadium oxide on TiO₂(110)”, *Surface Science* 562 150 (2004).
- [121] J. Biener, M. Bäumer, J. Wang, R. J. Madix, “Electronic structure and growth of vanadium on TiO₂(110)”, *Surface Science* 450 12 (2000).
- [122] D. P. Moore, O. Ozturk a, F.O. Schumann b, S.A. Morton a, G.D. Waddill, “Ultrathin vanadium films on Cu(001): structure and magnetism”, *Surface Science* 449 31 (2000).
- [123] P. Pervan, T. Valla, M. Milun, “Structural and electronic properties of vanadium ultra-thin films on Cu(100)”, *Surface Science* 397 270 (1998).
- [124] Y. Gauthier, M. Schmid, W. Hebenstreit, P. Varga, “Surface structure of the missing-row reconstruction of VC_{0.8}(110): a scanning tunneling microscopy analysis”, *Surface Science* 47 394 (2003).
- [125] M. Kralj, P. Pervan, M. Milun, K. Wandelt, D. Mandrino, M. Jenko, “HRAES, STM and ARUPS study of (5x1) reconstructed V(100)”, *Surface Science* 526 166 (2003).
- [126] R. Koller, W. Bergermayer, G. Kresse, C. Konvicka, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, P. Varga, “The structure of the oxygen-induced c(6x2) reconstruction of V(110)”, *Surface Science* 512 16 (2002).
- [127] F. Dulot, P. Turban, B. Kierren, J. Eugène, M. Alnot, S. Andrieu, “(001) V Surface Structures analysed by RHEED and STM”, *Surface Science* 473 172 (2001).
- [128] J.-M. Wen, S. -L. Chang, J. W. Burnett, J. W. Evans, P. A. Thiel, “Diffusion of Large Two Dimensional Ag Clusters on Ag (100)”, *Physical Review Letters* 73 2591 (1994).
- [129] H.-J. Ernst, F. Fabre, J. Lapujoulade, “Observation of Dynamic Scaling in “Spinodal Decomposition” in Two Dimensions”, *Physical. Review Letters* 69 458 (1992).
- [130] A. Lo, R. T. Skodje, “Kinetic and Monte Carlo models of thin film coarsening: Cross over from diffusion-coalescence to Ostwald growth modes”, *Journal of Chemical Physics* 112 1966 (2000).

Referências Bibliográficas

- [131] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, “Step Motion on Crystal Surfaces”, *Journal of Applied Physics* 37 3682 (1966).
- [132] G. Ehrlich and F. G. Hudda, “Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten”, *Journal of Chemical Physics* 44 1039 (1966).
- [133] J. Villain, “Continuum Models of Crystal Growth from Atomic Beams with and without Desorption”, *Journal de Physique I* 1 19 (1991).
- [134] M. A. K. Zilani, L. Liu, H. Xu, Y. P. Feng, X-S. Wang, A. T. S. Wee, “Nucleation of cobalt silicide islands on Si(111)-7×7”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 6987 (2006).
- [135] T. Nagao, S. Ohuchi, Y. Matsuoka, S. Hasegawa, “Morphology of ultrathin manganese silicide on Si(111)”, *Surface Science* 419 134 (1999).
- [136] Chang Q. Sun, “Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency”, *Progress in Solid State Chemistry*, 35 1 (2007).
- [137] G.C. Bond, S.F. Tahir, “Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity”, *Applied Catalysis* 71 1 (1991).
- [138] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, (1997).
- [139] A.B. Boffa, C. Lin, A.T. Bell, G.A. Somorjai, “Lewis acidity as an explanation for oxide promotion of metals: implications of its importance and limits for catalytic reactions”, *Catalysis Letters* 27 243 (1994).
- [140] A.B. Boffa, C. Lin, A.T. Bell, G.A. Somorjai, “Promotion of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh by Metal Oxides: The Influence of Oxide Lewis Acidity and Reducibility”, *Journal of Catalysis* 149 149 (1994).
- [141] J. Schoiswohl, S. Eck, M.G. Ramsey, J.N. Andersen, S. Surnev, F.P. Netzer, “Vanadium oxide nanostructures on Rh(111): Promotion effect of CO adsorption and oxidation”, *Surface Science* 580 122 (2005).

Referências Bibliográficas

- [142] F.J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, G. Hollinger, “Microscopic structure of the SiO₂/Si interface”, *Physical Review B* 38 6084 (1988).
- [143] H. Watanabe, K. Fujita, M. Ichikawa, “Atomic-step observation at buried SiO₂/Si(111) interfaces by scanning reflection electron microscopy”, *Surface Science* 385 L952 (1997).
- [144] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Timmermann, P. Steiner, S. Hufner, Y. Tezuka, S. Shin, “Theoretical and experimental studies on the electronic structure of M₂O₃ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe) compounds by systematic analysis of high-energy spectroscopy”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 83 9 (1997).
- [145] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, S. Hufner, “Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 5697 (1998).
- [146] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review* 136 864 (1964).
- [147] W. Kohn, L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review* 140, A1133 (1965).
- [148] M. Born, R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Annalen der Physik* 389 457 (1927).
- [149] M.M. Araújo, A.A. Leitão, Rodrigo B. Capaz
- [150] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 3859 (1996).
- [151] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Physical Review Letters*. 45, 566 (1980).
- [152] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Physical Review B* 43 1993 (1991).

Referências Bibliográficas

[153] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 2745 (2002).

Anexo

Curriculum Vitae

Nome	Fernando Loureiro Stavale Junior (F.L. Stavale, F. Stavale)
Local/Data de Nascimento	Rio de Janeiro, 16 de Janeiro de 1981
Endereço Profissional	Divisão de Metrologia de Materiais, INMETRO, Av. Ns. das Graças 50, Prédio 3, Xerém, Duque de Caxias, Rio de Janeiro
Endereço eletrônico	fernandostavaole@yahoo.com.br; stavale@metalmat.ufrj.br; fstavale@inmetro.gov.br
2005-2009	D.Sc. , <i>Nanoestruturas de Vanádio/Si(111)-7x7 Estudadas por Microscopia de Tunelamento</i> , Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) COPPE/UFRJ.
2003-2005	M.Sc. , <i>Crescimento e Morfologia de Filmes Ultrafinos de Cobalto no Sistema CoO / Co / Co_xSi_y / Si(111)</i> , Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) COPPE/UFRJ.
1999-2003	B.A. , Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense

Participação em Conferências e Workshops

1. *Ultrathin V₂O₃(0001) films growth on Si(111)-7x7 surface*, F. Stavale, H. Niehus, C.A. Achete, 6th International Workshop on Oxide Surfaces (2009).
2. *Signatures of Oxygen in Metallic Surfaces: From Impurity to Oxide Regimes*, Alexandre A. Leitão, L. G. Dias, F. L. Stavale, H. Niehus, C. A. Achete, Rodrigo B. Capaz, 5th Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy (2009).

3. *Vanadium Early-Stages Adsorption on Si(111)-7x7 Surface by Scanning Tunneling Microscopy*, F. Stavale, M.M. de Araújo, A.A. Leitão, R.B. Capaz, H. Niehus, C.A. Achete, 9th International Conference on the Structure of Surfaces (2008).
4. *Vanadium Adsorption on Si(111)-7x7 Surface: A Combined DFT and STM Investigation*, F. Stavale, M.M. de Araújo, A.A. Leitão, R.B. Capaz, H. Niehus, C.A. Achete, 55th American Vacuum Society International Symposium (2008).
5. *Vanadium Deposition on Si(111)-7x7 Surface: A Combined DFT and STM Study*, F. Stavale, M.M. de Araújo, A.A. Leitão, R.B. Capaz, H. Niehus, C.A. Achete, Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (2008).
6. *Vanadium adsorption on silicon 7x7 surface studied by scanning tunneling microscopy*, 4th Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy (2007).
7. *Vanadium nano-needle growth on Si(111) 7x7 studied by scanning tunneling microscopy*, Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise (2006).
8. *Vanadium Oxide Nanoclusters on Si(111) 7x7 studied by Scanning Probe Microscopy*, Fernando Stavale, Carlos A. Achete, Horst Niehu, 5th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science (2006).
9. *Vanadium Oxide Nanoclusters on Si(111) 7x7 studied by scanning tunneling microscopy*, Stavale, F., Achete, C. A., Horst, N., Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (2006).
10. *Produção e Caracterização de Filmes Ultrafinos de óxido de Vanádio sobre Si(111) 7x7*, Stavale, F., Achete, C. A., Horst, N., XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2006).
11. Escola de Nanopartículas, Buenos Aires, Argentina (2006).

12. *Growth and morphology of Co ultra thin films on CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) system*, 3rd Latin-American Symposium on Scanning Probe Microscopy (2005).
13. *Morphological study of Co ultra thin films on CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) system*, Brazilian Workshop of Semiconductor Physics (2005).
14. *Growth and morphology of Co ultra thin films on CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111) system. II Oficina de Aplicações de Luz Síncrotron e Microscopias em Catálise*.(2005).
15. *Phase-diagram for (Tl_{0,5}Pb_{0,5})(Ba_{0,2}Sr_{0,8})₂Ca₂Cu₃O_{8+d} (Tl-1223) polycrystalline sample with optimum oxygen content*, 7th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity in High Tc Superconductors.(2003).
16. *Filmes finos em Spintrônica*, IV Escola Brasileira de Magnetismo, UFSCAR (2003).
17. *Instrumentação e Estudo das Propriedades Magnéticas e Magneto-Ópticas de Filmes Finos*, IX Semana de Iniciação Científica do CBPF (2002).
18. *Magnetic Phase diagram of Tl-1223 Polycrystalline Sample*. Escola de Supercondutividade, Departamento de Física UFPE (2001).
19. Escola de Inverno em Teoria da Matéria Condensada, Instituto de Física UFRJ (2001).

Lista de Publicações

1. F. Stavale, H. Niehus, C.A. Achete, “Ultra thin V₂O₃ films grown on oxidized Si(111)”, *Surface Science in press* (2009).
2. M.M. de Araújo, F. Stavale, A.A. Leitão, H. Niehus, C.A. Achete, Rodrigo B. Capaz, “Early stages of vanadium deposition on Si(111)-7×7”, *Surface Science* 603 835 (2009).

3. E. Cisternas, F. Stavale, M. Flores, C.A. Achete, P. Vargas, “First-principles calculation and scanning tunneling microscopy study of highly oriented pyrolytic graphite (0001)”, *Physical Review B* 79 205431 (2009).
4. H.A. Calderon, H. Niehus, B. Freitag, D. Wall, F. Stavale, C.A. Achete “Quantitative Characterization of the Interface Between a V_2O_3 Layer and $Cu_3Au(001)$ by Cs Corrected HRTEM” *Materials Research Society Spring Meeting Proceedings* (2009)
5. F. Stavale, H. Niehus, C.A. Achete, “Vanadium silicide formation on Si(111)-7x7: From single adatom to cluster growth”, *submitted* (2009).
6. M.M. Lucchese, F. Stavale, C. Vilani, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio, “Probing disorder in real and momentum spaces of graphene and graphite: The emergence of quasi-particle momentum”, *submitted* (2009).
7. H. Niehus, H.A. Calderon, B. Freitag, F. Stavale, C.A. Achete, “Atomically resolved interface structure of a vanadium sesquioxide (0001) film grown on $Cu_3Au(001)$ ”, *Surface Science* 602 L59 (2008).
8. F. Stavale, H. Niehus, C.A. Achete, “Quartz microbalance device for transfer into ultrahigh vacuum systems”, *Review of Scientific Instruments* 79 1 (2008).
9. F. Stavale, C.A. Achete, H. Niehus, “Vanadium nanoclusters on Si(111)-7x7 surface studied by scanning tunneling microscopy”, *Surface Science* 601, 4881 (2007).
10. F.L. Stavale, J.L. Gonzalez, E.S. Yugue, “E. Baggio-Saitovitch, Phase diagram for $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ba_{0.2}Sr_{0.8})_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Tl-1223) polycrystalline sample with optimum oxygen”, *Physica C: Superconductivity* 408/410 54 (2004).