

Matheus Alkmim Pimenta Henriques de Oliveira

**Estados Eletrônicos de Superfície na face (111) do Au,
Cu₃Au e Sulfeto sobre Cu₃Au por Espectroscopia de
Fotoelétrons Resolvida em Ângulo (ARPES)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Edmar Avellar Soares

Belo Horizonte

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48e Oliveira, Matheus Alkmim Pimenta Henriques de.
Estados eletrônicos de superfície na face (111) do Au, Cu₃Au e sulfeto sobre Cu₃Au por espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (ARPES) / Matheus Alkmim Pimenta Henriques de Oliveira. – 2021.
125f., enc. : il.

Orientador: Edmar Avellar Soares.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 119-125.

1. Física de superfície. 2. Física do estado sólido. 3. Fotoemissão.
I. Título. II. Soares, Edmar Avellar. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.211 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 651ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR MATHEUS ALKMIM PIMENTA HENRIQUES DE OLIVEIRA, orientado pelo professor Edmar Avellar Soares para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 14:00 horas de vinte e nove de janeiro de 2021, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Edmar Avellar Soares** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Myriano Henriques de Oliveira Júnior** (Departamento de Física/UFMG) e **Von Braun Nascimento** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **MATHEUS ALKMIM PIMENTA HENRIQUES DE OLIVEIRA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Estados Eletrônicos de Superfície na face (111) do Au, Cu₃Au e Sulfeto sobre Cu₃Au por Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo (ARPES)”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 29 de janeiro de 2021.

Prof. Edmar Avellar Soares

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Júnior

Departamento de Física/UFMG

Prof. Von Braun Nascimento

Departamento de Física/UFMG

Candidato



Documento assinado eletronicamente por **Myriano Henriques de Oliveira Junior, Coordenador(a)**, em 31/01/2021, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 01/02/2021, às 09:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Von Braun Nascimento, Professor do Magistério Superior**, em 01/02/2021, às 15:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Alkmim Pimenta Henriques de Oliveira, Usuário Externo**, em 01/03/2021, às 23:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0545342** e o código CRC **2DE5EF60**.

Este trabalho é dedicado a Deus, pois, desde criança, me despertou a curiosidade me levando ao fascínio pelas leis da natureza, essas que, para mim, e para muitos físicos da atualidade e do passado, revelam a assinatura do criador que as legislou, mas que também se mostrou pessoal e relacional transformando para sempre a minha vida por meio do Seu Filho Jesus.

Agradecimentos

Agradeço, em especial, às agências de fomento CNPq, FAPEMIG e CAPES, e também a todos os professores, monitores, colegas, funcionários, servidores da UFMG e aos membros (atuais e antigos) do laboratório de Física de Superfícies: Prof. e Orientador Edmar Avellar Soares, Prof. Vagner Eustáquio (chefão), Clóvis e Léo que muito contribuíram para que este trabalho exista.

Agradeço a minha esposa Isadora por ter aceitado se casar comigo mesmo durante o mestrado crendo que Deus iria nos sustentar (e de fato sustentou) e ter dormido sozinha várias noites enquanto eu estudava. Eu te amo muito!

Desejo também eternizar com honra neste documento os meus pais Marcus Vinícius e Ana Paula, ao meu padrasto Cristiano, aos meus irmãos Rian e Henrique, e os meus avós Célio, Vicente, Isolina e Júnia/Márcia, pois família é um bem muito precioso.

Dou graças também aos amigos e irmãos Gustavo Raposo, Mirela e os 4 filhos, que cederam da sua casa, do seu tempo e recursos por cerca de 14 dias enquanto eu focava na escrita deste texto. Por fim, sou muito grato ao meu tio Marcelo Alkmim, que sempre investiu nos meus estudos e, durante este Mestrado, me presenteou com um Notebook novo que eu tanto precisava.

Resumo

Este trabalho busca aprofundar os conhecimentos sobre estados eletrônicos de superfícies (111) em metais nobres como Au e Cu₃Au utilizando, principalmente, a técnica de ARPES (Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo) que permite obter diretamente a dispersão Energia *versus* Momento para os estados próximos ao nível de Fermi. Além do ARPES, utilizou-se o XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X) para averiguar a limpeza e composição química das amostras e o LEED (Difração de Elétrons de Baixa Energia) para verificar o padrão de simetria da superfície da amostra.

Na amostra de Cu₃Au obteve-se um interessante resultado após processos de aquecimento, resultando na formação de uma superfície ordenada envolvendo Cobre, Ouro e também Enxofre. A dispersão do seu estado de superfície foi medido revelando resultados aparentemente inéditos e importantes, podendo até mesmo ter aplicações tecnológicas.

Os experimentos foram feitos em amostras que passam por ciclos de limpeza via *sputtering* e *annealing*, e realizados em UHV (Ultra Alto Vácuo), à uma pressão base de 1×10^{-10} Torr. A famosa dispersão parabólica com resolução suficiente para visualizar o desdobramento devido ao spin para o Ouro foi obtida, o que provou a ótima calibração do equipamento ARPES. Os parâmetros como massa efetiva e coeficiente Rashba obtidos estão de acordo com a literatura. Também foi obtida uma dispersão parabólica para a fase chamada “desordenada” do Cu₃Au limpo. Os estados de superfície parabólicos na face (111) de metais nobres têm sido tradicionalmente descritos pelo modelo de Shockley na maior parte da literatura, porém, eles também têm sido relacionados aos estados topológicos, descobertos mais recentemente. Essa questão conceitual é abordada neste trabalho visando trazer clareza para uma melhor descrição dos estados de superfície.

A liga formada sobre o Cu₃Au contendo Enxofre (com estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ de acordo com o LEED e a literatura) levou a uma dispersão linear, com ponto de cruzamento, o que é muito comum nos chamados Isolantes Topológicos. Esse resultado trás um acréscimo ao conhecimento científico, pois não se conhecia um estudo ARPES desse sulfeto sobre Cu₃Au, nem mesmo sobre Cu(111). O padrão LEED obtido é muito semelhante ao mostrado em literaturas para Sulfeto sobre Cu(111). Unindo isso com o cálculo de concentrações realizado a partir do XPS da amostra de Cu₃Au, percebeu-se que a amostra demonstrou ter muito mais cobre do que o nominal.

Logo, entender melhor a natureza física dos estados de superfície e ainda aprofundar os estudos nesse resultado inédito da dispersão com ponto de cruzamento para o sulfeto sobre Cu₃Au pode ser bastante relevante para avanços tecnológicos e novos materiais.

Palavras-chave: ARPES, Estados, Eletrônicos, Superfície, Fotoemissão, Shockley, Topológicos, (111), Au, Cu₃Au, LEED, Enxofre, Sulfeto, Dirac.

Abstract

This work seeks to deepen the knowledge about electronic states of surfaces (111) in noble metals such as Au and Cu₃Au using, mainly, the ARPES technique (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy) that allows to obtain the Energy *versus* Momentum dispersion for states close to the Fermi level directly. In addition to ARPES, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) was used to investigate the cleanliness and chemical composition of the samples and LEED (Low Energy Electron Diffraction) to verify the symmetry pattern of the sample surface.

On Cu₃Au sample, an interesting result was obtained after heating processes, resulting in the formation of an ordered surface involving Copper, Gold and also Sulfur. Its surface state was also measured, revealing unprecedented and relevant results, and it may even have technological applications.

The experiments were performed on samples that undergo cleaning cycles via sputtering and annealing, and carried out in UHV (Ultra High Vacuum), at a base pressure of 1×10^{-10} Torr. The famous parabolic dispersion with resolution for the spin-split was observed for Gold, which proved the excellent calibration of the ARPES equipment. The parameters such as effective mass and Rashba coefficient obtained match with the literature. The parabolic dispersion was also obtained for the called “disordered” phase of Cu₃Au clean. The parabolic surface states on the face (111) of noble metals have traditionally been described by the Shockley model in most of the literature, but they also have been related to the more recently discovered topological states. This conceptual issue is addressed in this work in order to bring clarity to a better description of the surface states.

The alloy formed on Cu₃Au containing sulfur (with structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ according to LEED and the literature) led to a linear dispersion, with a crossing point, which is very common in so-called Topological Insulators. This result brings an addition to scientific knowledge, as no ARPES study of this sulfide on Cu₃Au was known, not even on Cu(111). The LEED pattern obtained is very similar to that shown in the literature for Sulfide over Cu(111). Combining this with the calculation of concentrations obtained by XPS of the Cu₃Au sample, it was noticed that the sample has much more copper than the nominal.

Therefore, for better understanding of the physical nature of the surface states and further deepening of the studies on this unprecedented result of the dispersion with crossing point for the sulfide over Cu₃Au can be quite relevant for technological advances and new materials.

Keywords: ARPES, States, Electronics, Surface, Photoemission, Shockley, Topological, (111), Au, Cu₃Au, LEED, Sulfur, Sulfide, Dirac.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	TEORIA	21
2.1	Pré-Requisito: Cristais	21
2.1.1	Definições Básicas em Cristalografia	21
2.1.1.1	Rede Recíproca	23
2.1.2	Superfícies de Cristais	25
2.2	Histórico dos Estados de Superfície	27
2.2.1	Igor E. Tamm (Rússia)	27
2.2.2	William Shockley (EUA)	27
2.2.3	História dos Estados de Superfície Topológicos	29
2.2.3.1	Desenvolvimento Teórico:	31
2.2.3.2	Desenvolvimento Experimental:	32
2.3	Estados de Superfície Shockley	35
2.3.1	Efeito Rashba	38
2.4	Estados de Superfície Topológicos	41
2.4.1	Efeito Hall	41
2.4.1.1	Relação entre o Efeito Hall Quântico de Spin e os Isolantes Topológicos	46
2.4.2	Conceito de Topologia	46
2.4.3	Simetria e Cruzamento de Bandas	47
2.4.4	Qual a melhor abordagem: Shockley ou Topológica?	52
2.4.5	Relação entre Estados Topológicos de Superfície e Novas Tecnologias	56
3	METODOLOGIA	59
3.1	Conhecendo e Preparando as Superfícies	59
3.1.1	Ultra Alto Vácuo (UHV)	62
3.1.2	Procedimentos de Limpeza das Amostras: <i>Sputtering</i> e <i>Annealing</i>	65
3.1.3	Detalhes Ciclos de Limpeza das Amostras	67
3.1.3.1	<i>Au(111)</i>	67
3.1.3.2	<i>Cu₃Au(111)</i>	67
3.2	LEED (Difração de Elétrons de Baixa Energia)	67
3.3	XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X)	70
3.4	ARPES (Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo)	74
3.4.1	<i>3-STEP MODEL versus 1-STEP MODEL</i>	79
3.4.2	Alguns Cálculos em Fotoemissão	81
3.4.3	A Cinemática da Fotoemissão no <i>3-Step Model</i>	85

3.4.4	Parâmetros “Cinemáticos” Extraídos a partir da Dispersão ARPES	90
4	RESULTADOS	91
4.1	Amostra de Au(111)	91
4.1.1	XPS	91
4.1.2	LEED	92
4.1.3	ARPES	93
4.2	Amostra de $Cu_3Au(111)$	98
4.2.1	XPS	99
4.2.2	LEED	101
4.2.3	ARPES	102
4.3	Amostra de um Sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$	105
4.3.1	XPS	106
4.3.2	LEED	108
4.3.3	ARPES	112
5	CONCLUSÕES	115
5.1	Teóricas	115
5.2	Experimentais	115
5.3	Perspectivas	117
	REFERÊNCIAS	119

1 Introdução

A física da matéria condensada já tem se desenvolvido há alguns séculos, entretanto novos fenômenos, novas explicações e novos materiais têm tomado a cena inclusive nas premiações científicas atuais. O cenário tecnológico/comercial atual contribui, pois busca componentes cada vez menores até a escala nanométrica, portanto existe um grande esforço científico para obter materiais que permitam dispositivos que, além de pequenos, sejam eficientes, com bom custo-benefício e até mesmo proporcionem as bases para a tão desejada computação quântica e a spintrônica.

Buscando esses nanodispositivos, os pesquisadores se depararam com materiais bidimensionais como o Grafeno em 2004 [1] ou então com materiais cujo efeito mais relevante se dá nas bordas (2006) ou superfícies (2008), como é o caso dos isolantes topológicos 2D e 3D, respectivamente [2, 3]. Quando não são essas situações, muitas vezes os fenômenos ocorrem em interfaces entre materiais, ou seja, também podem ser estudados a partir da física de superfícies.

Dentro da grande área da matéria condensada, o escopo deste trabalho se encontra, então, dentro da física de superfícies. Essa área investiga as propriedades eletrônicas e estruturais dos últimos planos atômicos de um material. Como falado, a superfície de um material é também uma interface entre dois meios, por exemplo sólido-vácuo, sólido-ar, sólido-sólido, etc. As interações entre os corpos ocorrem inicialmente através das superfícies, principalmente se os corpos são em escala muito pequena ou até mesmo bidimensionais, isto é, quando praticamente todos os fenômenos relevantes estão relacionados às superfícies. Processos como emissão de elétrons, adsorção de partículas, corrosão, oxidação, atrito, catálise heterogênea, crescimento epitaxial e outros dependem altamente da natureza e das condições da superfície.

Para estudar as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies existem diversas técnicas. Neste trabalho as técnicas usadas são baseadas na Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, Difração de Elétrons de Baixa Energia e Espectroscopia de Fotoelétrons com Resolução Angular, e todas requerem que a amostra esteja em um ambiente de Ultra Alto Vácuo (UHV), além de que a superfície deve passar por alguns processos de preparação como *sputtering* e *annealing*.

As amostras estudadas são cristalinas, ou seja, possuem estruturas atômicas periódicas. Além de existir uma base matemática para descrever a estrutura cristalina, também

existe uma notação específica para delimitar qual das superfícies possíveis para aquela amostra cristalina será estudada. Um cristal pode ser cortado ou produzido para que tenha uma superfície específica e os Índices de Miller são a principal notação para definir qual das superfícies específicas está sendo estudada. No caso presente, basicamente 3 amostras diferentes foram estudadas (Au, Cu₃Au e Sulfeto sobre Cu₃Au), mas todas numa mesma face cristalina: a superfície (111).

O principal objetivo deste trabalho é estudar os estados eletrônicos de superfície que surgem nessas amostras. Ou seja, a pergunta que se deseja responder é: "Como estão os elétrons nas camadas superficiais de um material?". Para respondê-la, precisa-se de basicamente duas informações sobre cada elétron: sua energia e seu *momentum*, ou resumindo, sua energia E e seu vetor de onda \vec{k} , tal que, com esses dados, forma-se a dispersão $E(\vec{k})$ (veja a Figura 1). Dispersões $E(\vec{k})$ são o foco deste trabalho e foram obtidas em resultados, tal que a compreensão sobre elas foi aumentada.

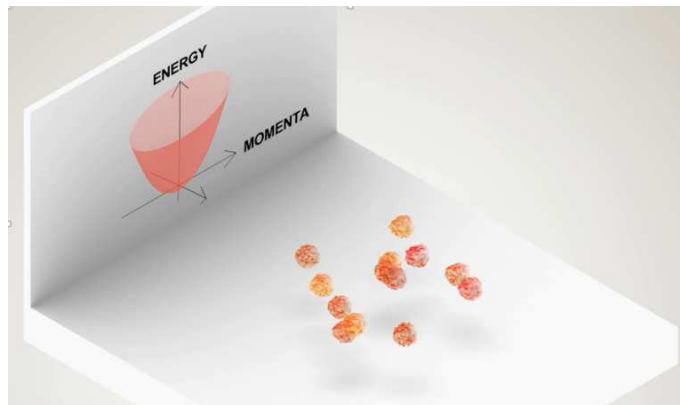


Figura 1 – Um conjunto de elétrons em movimento sendo caracterizados por uma dispersão Energia *versus* Momento. Neste caso, forma-se um parabolóide. Esse é o comportamento esperado para elétrons livres ou aproximadamente livres. (Retirado do vídeo produzido pelo grupo PhysicsReimagined.com, disponível em: <youtube.com/watch?v=BejOga-L4kw>)

De acordo com a física quântica, sabe-se que cada elétron possui apenas certos níveis de energia permitidos quando confinado. Além disso, quando vários elétrons são reunidos em um potencial periódico, como é um cristal, ocorre o que enuncia o Princípio da Exclusão de Pauli que diz que não podem haver dois elétrons (férmions) num mesmo estado quântico simultaneamente, o que vale não só em cristais, mas em átomos, elétrons em poço infinito e diversas outras situações.

Logo, os níveis de energia de cada elétron são variados naturalmente um em relação ao outro de uma maneira mínima, apenas para que estejam em estados diferentes. Como são da ordem de 10^{23} elétrons no cristal, forma-se um quase *continuum* de níveis de energia. Essas formações chamam-se bandas de energia conforme mostra a Figura 2.

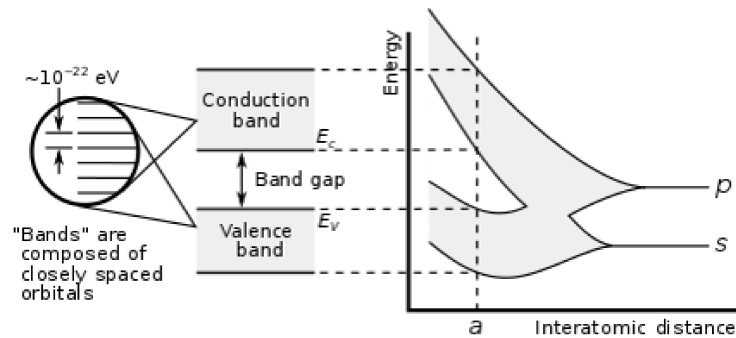


Figura 2 – Formação das bandas de valência e condução de um cristal a partir dos níveis eletrônicos de um elétron individual. Devido ao Princípio da Exclusão de Pauli, não podem haver dois elétrons num mesmo estado quântico e, como em um cristal há na ordem de 10^{23} elétrons, as energias entre eles são levemente variadas um em relação ao outro tal que é formado um quase *continuum* de níveis de energia. Essas formações são as chamadas bandas. O intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução é chamado de *gap*. O fato de existir esse intervalo mostra que não há permissões físicas para que ocorram elétrons com energias $E(\vec{k})$ específicas a que o *gap* se refere, por isso é tido como uma região “proibida”. (Disponível em: <en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure>)

Após entender que os elétrons dos átomos de um cristal formam bandas de energia e que uma dispersão $E(\vec{k})$ traz grande parte das informações necessárias para descrever os estados eletrônicos do material, resta agora diferenciar os dois tipos de estados amplamente referidos neste presente trabalho: de superfície ou de *bulk*.

Em primeiro lugar, antes de falar sobre os estados eletrônicos em si, a Figura 3 a seguir explicita que uma amostra pode ser subclassificada a partir das duas regiões: “*bulk*” dizendo respeito ao miolo do material (camadas atômicas mais internas) e, em um contexto de sólidos cristalinos, essa região será considerada como tendo uma periodicidade infinita em todas as direções; e “superfície” dizendo respeito a um pequeno número de camadas atômicas na interface do material com a atmosfera, vácuo ou até mesmo um outro material. Essa região poderá ter estrutura diferente da que é observada no *bulk* do material.

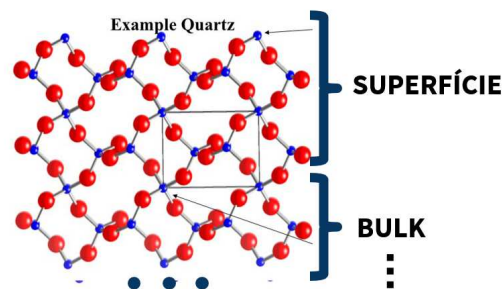


Figura 3 – Esquema simplificado separando as regiões de um cristal de quartzo em **superfície** e **bulk**. Entende-se por superfície os primeiros planos atômicos do material e *bulk* como a região mais interna do cristal, que matematicamente será considerada como uma infinidade de átomos. (Adaptado do slide 2 do site: <slideplayer.com/slide/5146778>)

Para se obter matematicamente a dispersão $E(\vec{k})$ dos elétrons de um cristal, é necessário resolver a Equação 2.5 (Equação de Schrödinger). Os cálculos serão mostrados explicitamente na seção 2.3. O ponto chave aqui é que são obtidos dois tipos de soluções quando se considera um cristal real, ou seja, semi-infinito (infinito na direção do *bulk*, mas truncado na superfície). Essas duas soluções estão relacionadas às duas regiões mencionadas na Figura 3.

Um desses tipos de soluções é idêntico ao que seria obtido para um cristal infinito (Equação 2.7). Isso ocorre, pois esse tipo de solução se refere ao *bulk* do material, que funciona como se realmente fosse infinito.

O segundo tipo de soluções é que, de fato, são os estados de superfície (Equação 2.8). Essas soluções se concentram na região da superfície e só existem devido ao truncamento. Incrivelmente, esses estados aparecem normalmente dentro do *gap* das bandas produzidas pelos estados do *bulk*. Os resultados experimentais confirmam essa presença de estados no interior do *gap*. Pode ser, todavia, que esses estados penetrem para dentro das bandas [4].

Na Figura 4 a seguir esquematiza-se a presença de estados de superfície no interior do *gap* do material.

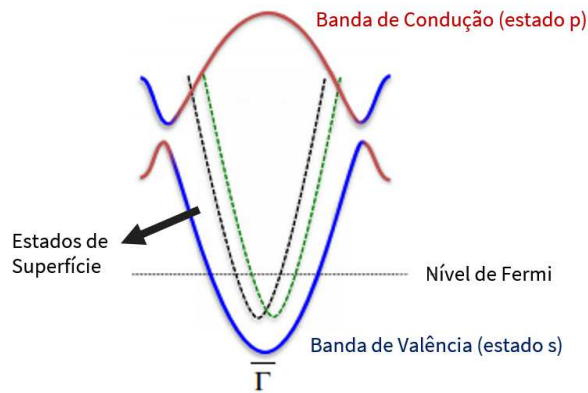


Figura 4 – Esquema mostrando, em vermelho, o limite inferior da banda de condução e, em azul, o limite superior da banda de valência. Na região entre as bandas, ou seja, no *gap*, é mostrado de preto e verde um exemplo de estado de superfície formado, neste caso é um estado Shockley com Efeito Rashba. (Adaptada de “B. Yan, et. al. Topological states on the gold surface, Nature Communications, 6:10167 (2015)” [4])

Neste trabalho, pretende-se mostrar como esses estados de superfície aparecem em diferentes teorias e também como esses estados são observados nos experimentos.

2 Teoria

2.1 Pré-Requisito: Cristais

Neste trabalho, as amostras estudadas possuem distribuições regulares de átomos, ou seja, possuem uma estrutura cristalina. Antes de buscar compreender as propriedades eletrônicas desses cristais, é necessário conhecer sobre as suas estruturas em nível atômico, ou seja, como os átomos estão arranjados periodicamente na rede cristalina.

2.1.1 Definições Básicas em Cristalografia

Para descrever a estrutura de um cristal é necessário combinar uma rede cristalina (posições definidas matematicamente preenchendo todo o espaço) com uma base (os átomos em si), isso é mostrado na Figura 5 a seguir.

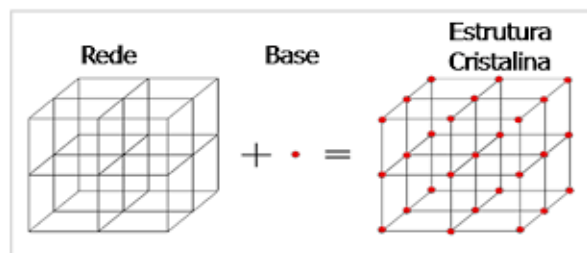


Figura 5 – Esquema para o caso tridimensional de como descrever uma estrutura cristalina, consistindo de uma rede mais uma base de átomos. (Retirado do *site*: <maxwell.vrac.puc-rio.br/18861/18861_3.PDF>)

Um cristal ideal é construído pela infinita repetição de grupos idênticos de átomos (a base). Essa base está atrelada aos pontos matemáticos no espaço definidos pela rede. A rede em 3 dimensões pode ser definida por 3 vetores de translação \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , tal que o arranjo de átomos visto do ponto \vec{r} se parecerá o mesmo quando visto do ponto \vec{r} transladado por um múltiplo inteiro dos vetores de translação:

$$\vec{r}' = \vec{r} + x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.1)$$

com x , y e z inteiros ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Logo, o conjunto de todos os pontos \vec{r}' definem a rede. Essa rede preenchendo todo o espaço também é chamada de **Rede de Bravais** [5]. Na verdade, essa nomenclatura é usada para distinguir os diferentes tipos de rede que existem. As redes em 2D são, nessa nomenclatura, classificadas entre 5 redes de Bravais.

É dito que uma rede é primitiva se, a partir de dois pontos quaisquer, o arranjo atômico sempre se parecerá o mesmo satisfazendo a Equação 2.1 com uma escolha adequada dos inteiros x , y e z . Essa equação também define o que são chamados de vetores primitivos de translação \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} . Não há nenhuma célula com volume menor do que o definido por $(\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c})$ e esta servirá como o menor bloco de construção para a estrutura do cristal. Os vetores primitivos de translação também definem os eixos cristalinos, a partir dos quais formam as 3 bordas adjacentes do paralelepípedo primitivo.

O número de átomos na base pode ser um ou mais. A posição do centro de um átomo j que pertence à base em relação a um ponto da rede é dado por:

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad (2.2)$$

Para que a Equação 2.2 tenha validade, deve-se escolher como origem um ponto da rede tal que $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

O paralelepípedo formado pelos vetores primitivos é chamado de **célula primitiva**. Como já falado, com a célula primitiva preenche-se todo o espaço por meio de operações de translação e também é a célula de menor volume possível. É importante dizer que há várias maneiras distintas de se escolher os eixos primitivos ou a célula primitiva para uma dada rede, porém o número de átomos dentro da célula primitiva e o volume desta será sempre o mesmo.

Apesar de poder haver mais de um átomo por célula primitiva, pode haver apenas o total de um ponto da rede para cada uma. Por exemplo, se a célula primitiva tiver a forma de cubo, cada um dos vértices terá um ponto da rede. Dessa maneira, dentro do cubo ficará $1/8$ do “volume” de cada ponto. Assim, $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

Ao descrever o cristal, é possível também utilizar uma outra base que não a base que compõe a célula primitiva. Porém, a base com menor número de átomos é a base primitiva.

Finalmente, há uma maneira especial de escolher a célula primitiva, mostrada na Figura 6 e na Figura 8. Ela é usada principalmente pelos físicos e chamada de **Célula Primitiva de Wigner-Seitz**. Ela é construída a partir de um método específico e ela possui a mesma simetria da rede de Bravais que descreve o cristal. Essa célula é definida como sendo aquela região cujas bordas estão tão próximas de um ponto da rede quanto dos outros pontos mais próximos desse primeiro ponto [5] (veja a Figura 6). Assim como toda célula primitiva, a célula primitiva de Wigner-Seitz também totaliza apenas um ponto da rede de Bravais em seu interior, porém, por causa da maneira como é construída, ela terá

a peculiaridade de que apenas um ponto da rede participe da construção dessa unidade, ele estará “centralizado” na célula.

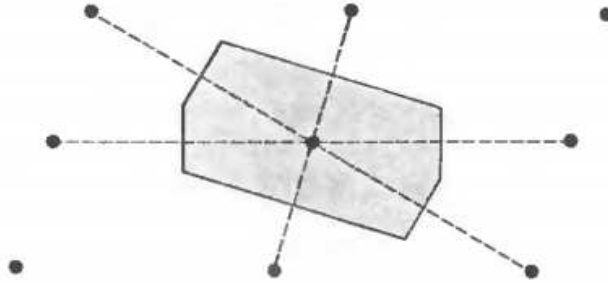


Figura 6 – Exemplo de construção de uma **célula primitiva de Wigner-Seitz**. Escolhe-se um ponto para ser o ponto central. Liga-se esse ponto com todos os outros pontos mais próximos (linhas pontilhadas). Uma reta mediatriz é traçada em cada um desses segmentos entre dois pontos. A região formada pelo encontro das mediatrizes é a célula primitiva de Wigner-Seitz. Ela possui a mesma simetria da rede de Bravais que descreve o cristal e é uma célula muito usada na Física. (Retirada de “N. Ashcroft and N. Mermin. Física do Estado Sólido. Cengage Learning. 2010” [5])

As simetrias retratadas na célula primitiva relacionam-se com várias propriedades do sólido. A investigação dessas simetrias e dos ângulos formados na estrutura cristalina data do século XVII, foi demonstrado que existem 32 classes diferentes de grupos de simetria. A maioria dos cristais comuns cristalizam em 15 dessas classes. Dessas classes surgem os 14 sistemas cristalinos (ou cristais de Bravais), sendo eles: rede cúbica (3 tipos), tetragonal (2 tipos), ortorrômbica (4 tipos), monoclínica (2 tipos) e triclínica, trigonal (2 tipos) [6].

2.1.1.1 Rede Recíproca

Para investigar as propriedades estruturais e também eletrônicas de cristais, o conceito de rede recíproca está intimamente ligado. Assim como a rede cristalina (também chamada de rede direta) é definida pelo conjunto de pontos \vec{r} da Equação 2.1, a rede recíproca também é um conjunto de pontos cujas coordenadas são dadas pelos vetores:

$$\vec{G}_{k_1, k_2, k_3} = k_1 \vec{a}^* + k_2 \vec{b}^* + k_3 \vec{c}^* \quad (2.3)$$

com k_1, k_2, k_3 inteiros ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$), e os vetores $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ estão relacionados com os vetores do espaço real $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de modo:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (2.4)$$

A célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca é chamada de Primeira Zona de Brillouin (BZ). E esse conceito é muito importante no estudo da estrutura eletrônica de bandas de energia dos cristais.

Os vetores na rede recíproca possuem unidade inversa da rede direta, logo, m^{-1} . As funções de onda que definem os elétrons no material possuem o vetor de onda \vec{k} . Esses vetores de onda existem justamente no espaço recíproco. Portanto, pontos de alta simetria na rede recíproca estão diretamente relacionados a vetores de onda que acabam recebendo nomes especiais como $\Gamma, K, L, U, W, X, A, H, M$. Esses vetores de onda em direções de alta simetria são demarcados nos gráficos $E(\vec{k})$, como visto na Figura 7 a seguir:

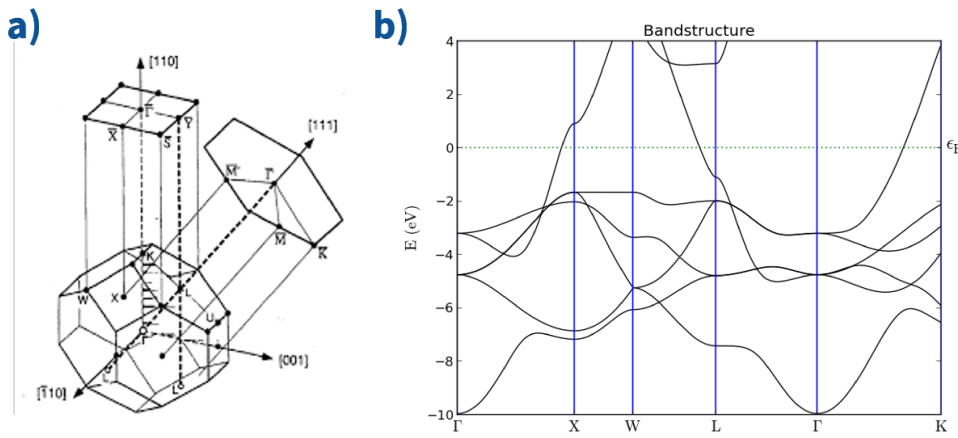


Figura 7 – Essas figuras exemplificam a importância à relevância da célula primitiva de Wigner-Seitz na física. Em a) vê-se a Primeira Zona de Brillouin (que é o recíproco da célula de Wigner-Seitz) de um cristal fcc e suas superfícies comuns. Repare que cada superfície possui simetrias específicas. Neste trabalho, as superfícies de estudo são de índice (111). Em b) vê-se um exemplo de dispersão $E(\vec{k})$, que fornece a estrutura eletrônica de banda de um cristal, e no caso é a estrutura eletrônica do *bulk* do próprio Ouro (material de estudo deste trabalho). Repare os índices no eixo horizontal referindo-se aos vetores de onda com direções de alta simetria. (Retirado da Dissertação de Naemi Waesermann, da Universidade de Hamburgo, “Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures”, (2012).)

2.1.2 Superfícies de Cristais

Matematicamente, quando se fala em superfície plana, refere-se a 2 dimensões. Porém, na física, é preciso considerar um pequeno volume nessa região, composto por alguns planos atômicos. Apesar disso, todas as propriedades de simetria da superfície são bidimensionais. Em duas dimensões, existem apenas 5 possibilidades para a forma da célula primitiva, que se repete periodicamente: quadrada, retangular, hexagonal, oblíqua ou retangular centrada como mostrado na Figura 8 a seguir.

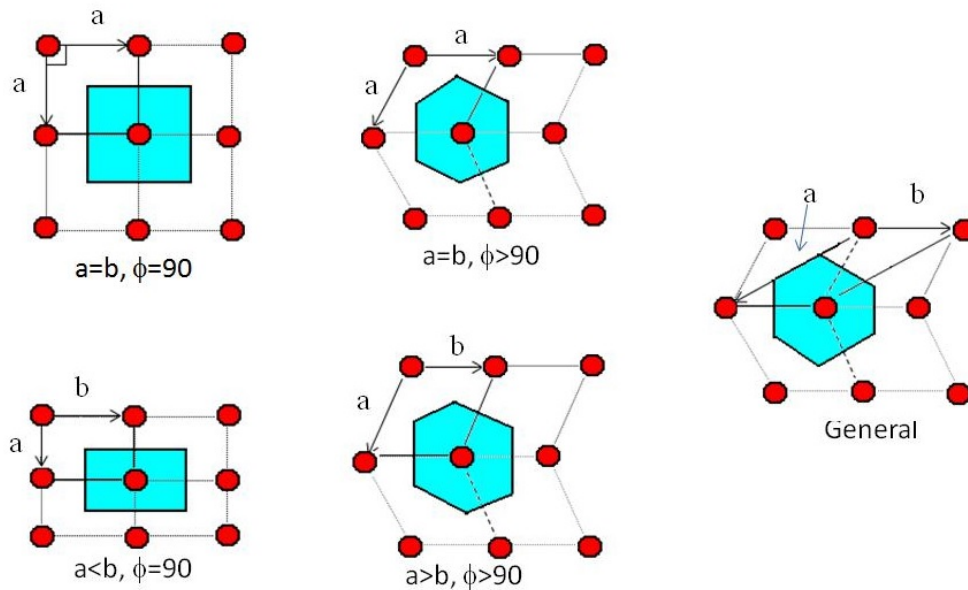


Figura 8 – Nesse esquema são vistos os 5 tipos de célula primitiva possível em 2D: quadrada, retangular, hexagonal, oblíqua ou retangular centrada. Em vermelho estão as posições dos pontos da Rede de Bravais e em azul vê-se a célula primitiva de Wigner-Seitz para cada uma dessas simetrias. (Retirado da aula 1 introdutória do curso online da Purdue University da disciplina “Solid State Devices” pelos Professores Muhammad A. Alam e Mark Lundstrom: <nanohub.org/courses/ECE606/01a/outline/week1introductiongeometryofcrystals>)

Para este trabalho, o ponto mais importante aqui é o uso dos Índices de Miller para descrever qual a superfície de um cristal está sendo levada em conta em um estudo. Para determinar os índices (hkl) de Miller, é necessário **primeiro** encontrar as coordenadas de interseção do plano em questão com cada vetor **a**, **b** e **c** da rede. O plano pode interceptar os vetores nas coordenadas $2a$, $3b$ e $1c$, por exemplo. Em **segundo** lugar, os recíprocos desses números são calculados. No exemplo dado, seriam $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ e 1 . O **terceiro** passo é encontrar os três menores inteiros h , k e l que mantenham a proporção dos três números. Então, o plano é definido como (hkl) . No exemplo, seria (326) . A Figura 9 e a Figura 10 a seguir mostrarão exemplos de superfícies e seus respectivos índices de Miller.

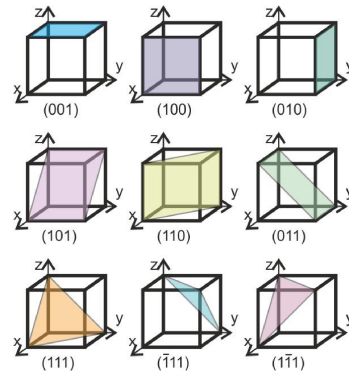


Figura 9 – Exemplos de Índices de Miller para descrever planos cristalográficos e consequentemente, superfícies cristalinas a partir de cristais com simetria cúbica. (Retirado da Dissertação de Naemi Waesermann, da Universidade de Hamburgo, “Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures”, (2012).)

A Figura 10 a seguir, além de mostrar o exemplo de 3 superfícies em cristais com simetria cúbica, são mostrados duas perspectivas em relação à amostra superficial. A segunda linha representa a vista de cima de cada uma das superfícies (plano xz). A terceira linha representa uma vista lateral.

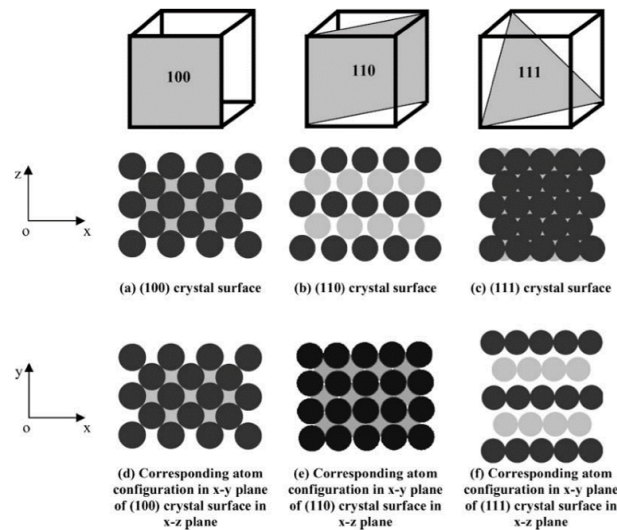


Figura 10 – Uma variedade de cortes possíveis foi mostrada na Figura 9, já nesta mostra-se como fica a estrutura superficial propriamente dita em cada situação. As cores diferentes referem-se a profundidades ou camadas diferentes e a vista superficial revela isso. Os círculos escuros são as camadas superiores e as mais claras, inferiores. Em a), b) e c) são mostradas as superfícies (visão superior), plano xz, enquanto d), e) e f) é como se fosse uma vista (ou corte) lateral da estrutura cristalina cuja superfície está representada na linha acima. Neste trabalho, a superfície 111 do ouro possui a estrutura atômica do tipo (c). (Retirado do *site*: <maxwell.vrac.puc-rio.br/18861/18861_3.PDF>)

2.2 Histórico dos Estados de Superfície

Os estados eletrônicos de superfície foram previstos em teoria apenas no século passado e desde então muitos avanços foram realizados, tanto na ciência básica quanto na tecnologia. Entender o processo histórico de construção desse importante conceito será de grande valor para compreender os resultados e buscar a melhor explicação.

2.2.1 Igor E. Tamm (Rússia)

Em 1932, o russo Igor Tamm (Figura 11) previu teoricamente, pela primeira vez, a existência dos estados de superfície perto da borda de um cristal [7]. Somente 15 anos depois esses estados foram observados experimentalmente. Além disso, Tamm recebeu o Prêmio Nobel em 1958 pela descoberta e explicação da Radiação Cherenkov.



Figura 11 – Físico russo Igor E. Tamm, aquele que primeiro previu os estados eletrônicos de superfície. (Retirado do *site*: <pt.wikipedia.org/wiki/Igor_Tamm>)

A abordagem matemática usada por Tamm foi a de obter soluções para a Equação de Schrödinger (Equação 2.5) usando a aproximação *Tight-Binding Model* [6]. É uma abordagem boa para descrever metais de transição e semicondutores de *gap* largo [8].

A abordagem do *Tight Binding* é aquela que, para calcular as estruturas de bandas de materiais, usa-se um conjunto de funções de onda aproximadas, que vêm da superposição das funções de onda eletrônicas dos átomos isolados em cada sítio. Essa superposição de funções de onda dos átomos isolados vêm do método LCAO (Combinação Linear dos Orbitais Atômicos).

2.2.2 William Shockley (EUA)

Percebe-se até mesmo dentro da ciência um pouco do ambiente de Guerra Fria que o mundo enfrentou no passado, em uma forte polarização EUA *versus* URSS. Enquanto

um russo previu teoricamente os estados de superfície, foi um americano que comprovou esse estado experimentalmente em 1947: William Shockley (Figura 12). Por conta até mesmo dessa polarização, existem muitas literaturas que nomeiam os estados de superfície ou como estados Tamm ou como estados Shockley, mesmo quando estão falando da mesma coisa.

Em 1939, antes de Shockley descobrir experimentalmente os estados de superfície, ele também propôs sua teoria. [9]. A descoberta depois trouxe um enorme avanço tecnológico, pois contribuiu fundamentalmente para o estudo das junções, dos semicondutores e da criação dos transistores. Ele também recebeu Prêmio Nobel em 1956 pelas pesquisas em semicondutores e a descoberta do Efeito Transistor.

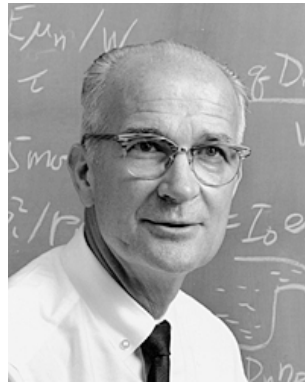


Figura 12 – Físico americano William Shockley, aquele que comprovou experimentalmente a existência dos estados de superfície. (Retirado do *site*: <pt.wikipedia.org/wiki/William_Bradford_Shockley>)

Shockley foi um grande inventor, possuindo mais de 90 patentes em dispositivos eletrônicos ligados ao efeito Transistor. Ele esteve trabalhando com isso bem durante o “boom” do Vale do Silício, nos EUA, quando muitas das mega empresas de tecnologia e computação de hoje alavancaram as suas histórias.

É preciso entender que não há distinção física quando se encontra na literatura “estados Tamm” ou “estados Shockley”. Apenas a abordagem matemática é diferente. Como falado, a abordagem de Tamm era baseada na aproximação do *Tight-Binding Model*. Enquanto isso, a abordagem de Shockley foi de buscar soluções para a Equação de Schrödinger usando a **aproximação de elétron quase-livre (NFE-Nearly Free Electron)** [6] para superfícies limpas e ideais. É um bom método para descrever metais comuns e semicondutores de *gap* pequeno [8].

2.2.3 História dos Estados de Superfície Topológicos

Nos últimos anos surgiu uma nova abordagem para estados de superfície, que vem do desenvolvimento matemático do conceito de topologia e sua utilização na física. Essa abordagem permitiu prever, explicar e classificar novos materiais e seus fenômenos eletrônicos de maneira bastante robusta e eficiente. Na Figura 13 a seguir é visto o trio britânico que recebeu o prêmio nobel de Física em 2016 justamente pelo estudo desses estados topológicos.

The Nobel Prize in Physics 2016



Ill: N. Elmehed. © Nobel Media 2016
David J. Thouless
Prize share: 1/2



Ill: N. Elmehed. © Nobel Media 2016
F. Duncan M. Haldane
Prize share: 1/4



Ill: N. Elmehed. © Nobel Media 2016
J. Michael Kosterlitz
Prize share: 1/4

Figura 13 – Trio Britânico que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 2016 pelo estudo de novos estados da matéria condensada. Os ganhadores foram David J. Thouless, D. Duncan M. Haldane e J. Michael Kosterlitz. (Imagem retirada de <<https://exame.abril.com.br/tecnologia/britanicos-conquistam-nobel-de-fisica-por-estudos-sobre-estados-incomuns-da-materia/>>)

Será mostrado na subseção 2.2.3.1 que o avanço teórico e experimental dos estados topológicos de superfície estão muito atrelados ao entendimento acerca do Efeito Hall Quântico e do Efeito Hall Quântico de Spin, que definem as fases da matéria condensada que foram descobertas.

A Figura 14 a seguir mostram dois resultados experimentais que serão exibidos neste presente trabalho. Quando se fala em estados de superfície do tipo Shockley, por se tratar de uma aproximação de elétrons quase-livres, espera-se uma dispersão parabólica, e isso foi observado na imagem (a). Entretanto, quando se fala de estados de superfície topológicos, normalmente associa-se imediatamente com uma dispersão linear com um ponto de cruzamento (chamado de Ponto de Dirac). Isso foi obtido e é mostrado na imagem (b). Essas duas dispersões são mostradas nesse ponto do trabalho em caráter introdutório e serão melhores explicadas nas próximas seções.

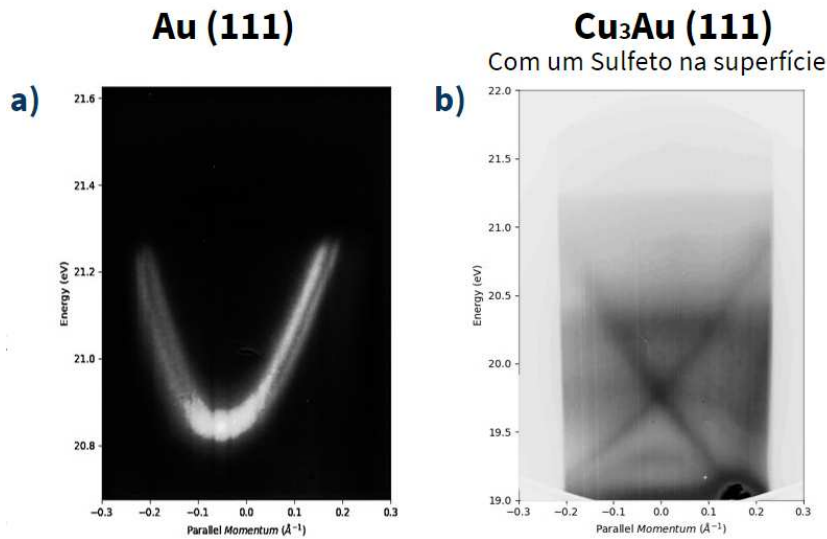


Figura 14 – Como exemplo de resultados de uma medida de ARPES para um estado de superfície, mostra-se a dispersão $E(\vec{k}_{\parallel})$. Em a) percebem-se duas parábolas. A dispersão parabólica normalmente se refere a um comportamento de elétrons quase-livres, bem descritos pela abordagem de Shockley. São duas parábolas devido ao desdobramento causado pelo *spin*. Já na imagem b) percebem-se duas dispersões praticamente lineares que se cruzam no chamado Ponto de Dirac. Em 3D seria algo como dois cones com suas pontas se encontrando. Esse tipo de dispersão é muito esperado quando se fala de estados de superfície **topológicos**. Esses dois resultados são mostrados aqui como introdução para melhor visualizar a distinção dos estados de superfície em uma medição. Foi realizada uma inversão de cores em (b) por meio de software de edição de imagens para melhorar a visibilidade do estado. Regiões claras ficaram escuras (maior contagem de fotoelétrons) e escuras ficaram claras (menor contagem de fotoelétrons). (Ambos resultados de ARPES foram obtidos no Lab. De Física de Superfícies da UFMG em 2019 para $Au(111)$ e $Cu_3Au(111)$ respectivamente.)

O estado dos isolantes topológicos é incrível, pois permite que o material seja isolante no *bulk*, mas condutor nas bordas/superfície sem que haja necessidade de aplicar um campo externo. Isso trouxe muita atenção dos pesquisadores e da indústria de tecnologia. Veja a seguir um pouco de como foi o desenvolvimento teórico e experimental acerca desse tema tão relevante e efervescente na ciência contemporânea. Entender essa linha do tempo é proveitoso para a compreensão do tema. É importante dizer que a listagem apresentada na subseção 2.2.3.1 e na subseção 2.2.3.2 não pretende ser exaustiva, mas estão entre os principais trabalhos na área, dentre aqueles que se conhece. No resumo daquilo que foi descoberto e trabalhado em cada artigo apresentado a seguir, pode haver algum conceito ou nomenclatura que serão explicadas nas seções seguintes ou que não são o foco da presente dissertação.

2.2.3.1 Desenvolvimento Teórico:

2004

S. Murakami, N. Nagaosa and S. C. Zhang: *Spin-Hall Insulator*. Phys. Rev. Lett., 93: 156804, (2004) [10].

Dentre o que conhecemos, essa foi a primeira vez em que o conceito do Isolante numa fase Spin-Hall é apresentado em publicação. Previu-se teoricamente o efeito Spin-Hall sem dissipação (estado metálico de borda) em alguns semicondutores (sem *gap* como HgTe ou com pequeno *gap* como PbTe). Segundo o próprio artigo, esse é o primeiro exemplo de uma estrutura topológica não trivial em um isolante de *bulk* sem nenhum campo magnético.

2005

C. L. Kane and E. J. Mele: *Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect*. Phys. Rev. Lett., 95 : 146802, (2005) [11].

Neste trabalho, apresenta-se o QSH (Estado Hall Quântico de Spin), explicando que é um estado eletrônico invariante por simetria de reversão temporal que é isolante no *bulk* do material, mas permite o transporte de carga e de spin nos estados de borda, sendo estes estados metálicos. Mostraram que essa fase está associada a um invariante topológico Z_2 , o que o distingue de um isolante comum. Eles estabeleceram a ordem Z_2 da fase QSH para o modelo do Grafeno de duas bandas e propuseram uma generalização do formalismo para sistemas multibanda e de interação. Então, nesse artigo, o conhecimento de bandas foram ligados com o conhecimento de topologia.

2007

L. Fu, C. L. Kane and E. J. Mele: *Topological Insulators in Three Dimensions*. Phys.Rev. Lett., 98:106803, (2007). [12].

Até então era proposto um efeito Hall acontecendo em duas dimensões, e uma corrente polarizada em spin passando pelas bordas, enquanto o interior do material é isolante. Nesse artigo é proposto o efeito ocorrendo em 3 dimensões.

2007

J. E. Moore, and L. Balents: *Topological Invariants of Time-reversal-invariant Band Structures*. Phys. Rev. B, 75:121306(R), (2007). [13].

Aprofunda-se ainda mais essa fase de isolantes topológicos por meio do conceito dos invariantes e da simetria de reversão temporal. Mostraram que esses invariantes protegem a fase “isolante topológico” e dão origem ao efeito Hall de Spin transportado pelos estados

de borda. Derivaram os invariantes usando mapas da Zona de Brillouin para o espaço dos hamiltonianos de Bloch.

2009

R. Roy: *Z₂ Classification of Quantum Spin Hall Systems: An Approach using Time-reversal Invariance*. Phys. Rev. B, 79:195321, (2009) [14].

Estudou-se nesse trabalho as fases dos isolantes de Bloch com simetria de reversão temporal com base na homotopia das funções de onda do estado fundamental no espaço de momento e descobriram que existem duas classes topológicas caracterizadas por um invariante Z_2 . Os resultados apresentados confirmaram outros artigos existentes. Foi mostrado ainda que existe uma ligação entre a formulação do invariante topológico apresentado no artigo com o número de estados de borda robustos. Foi fornecido uma fórmula para o invariante que simplifica o cálculo de um grande número de casos. O estudo forneceu orientações para a busca de sistemas que pertencem à classe topológica não trivial e também estabelece uma ligação entre o Efeito Hall de Spin Quântico e o Efeito Hall Quântico Inteiro.

2.2.3.2 Desenvolvimento Experimental:

2006

B. A. Bernevig, T. L. Hughes and S. Zhang: *Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells*. Science, 314: 1757, (2006) [15].

Esse foi a primeira publicação, dentre o que conhecemos, que descobriu de maneira experimental um material real em que se observasse traços de uma fase topológica. Foi nos poços quânticos do HgTe. Mostraram que o Efeito Hall Quântico de Spin (QSH), estado da matéria com propriedades topológicas distintas das propriedades dos isolantes tradicionais, pode ser realizado em poços quânticos semicondutores de Mercúrio Telureto-Telúrio-Cádmio. Variando-se a espessura do poço quântico, conseguiram mudar a simetria de bandas de normal para invertido. Mostraram que essa transição é uma transição topológica de fase quântica entre uma fase isolante convencional e uma fase que exhibe o efeito QSH com um único par de estados de borda helicoidal. Neste artigo, também foram discutidos possíveis métodos para detecção experimental do efeito QSH.

2007

Fu, Liang and C. L. Kane: *Topological insulators with inversion symmetry*. Phys. Rev. B, 76:045302, (2007) [16].

Nesse artigo, além de discursar sobre o recém descoberto HgTe como um ma-

terial que apresentava o estado isolante topológico, também propõe que os materiais do tipo $Bi_{1-x}Sb_x$ também serão. Então é um artigo que previu o estado topológico em um material real e 3D. Explica-se que no caso 2D, existe um único invariante Z2 que distingue o isolante convencional da fase Spin Hall Quântica. Em 3D, no entanto, existem 4 invariantes Z2 que distinguem o isolante comum dos isolantes topológicos “fracos” e “fortes”. Na fase quântica Spin Hall 2D e no isolante topológico forte 3D, esses estados são robustos e são insensíveis a desordens e interações fracas. Foi mostrado que a presença da simetria de reversão temporal simplifica muito o problema de avaliar os invariantes Z2. Mostrou-se, inclusive, que os invariantes podem ser determinados a partir do conhecimento da paridade das funções de onda de Bloch ocupadas nos pontos invariantes de inversão de tempo na zona de Brillouin. Usando essa abordagem é que conseguiram prever uma série de materiais específicos que são isolantes topológicos “fortes”, incluindo a liga semicondutora $Bi_{1-x}Sb_x$, assim como o $\alpha - Sn$ e $HgTe$ sob tensão uniaxial.

2007

M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, et al.: ***Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells***. Science, 318:766, (2007) [17].

Mais um trabalho experimental confirmando e aprofundando a presença de estado Hall Quântico de Spin nos poços quânticos do HgTe. Nesse trabalho encontraram a espessura crítica de 6,3 nanômetros para que ocorra a transição estado isolante comum - estado isolante topológico.

2008

D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, et al.: ***A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase***. Nature, 452:970, (2008) [18].

Esse talvez seja o mais conhecido dos artigos iniciais sobre os Isolantes Topológicos, pois foi a primeira vez que observaram um estado isolante topológico utilizando ARPES em um material que é 3D. Os artigos anteriores estava colocando como um principal candidato para ser um isolante topológico 3D a liga semicondutora $Bi_{1-x}Sb_x$ [16]. No entanto, inúmeras medidas magnéticas e de transporte foram realizadas nos materiais dessa família desde os anos 60 [19], mas sem nenhuma evidência direta de estados topológicos de Hall ou partículas de Dirac foi encontrada. Aqui foi usada a técnica de espectroscopia de fotoemissão com resolução em ângulo e modulada por energia dos fótons incidentes (IPEM-ARPES) e foram observados diretamente partículas de Dirac no *bulk* de $Bi_{0,9}Sb_{0,1}$. Esses achados, em conjunto, sugeriram que o estado de superfície observado nas bordas do isolante é uma realização do “metal topológico”. Foi um grande resultado! Ainda destaca-

ram que materiais desse tipo têm grande potencial tecnológico para o desenvolvimento de computação quântica, pois podem ter portadores de carga tipo-luz e correntes de superfície com textura de spin. Com isso, iniciaram o caminho pelos isolantes topológicos 3D.

2009

Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, et al.: *Observation of a Large-gap Topological-insulator Class with a Single Dirac Cone on the Surface*. Nature Physics, 5:398, (2009) [20].

Nesse artigo foi observado, também por ARPES, o estado de superfície de um Isolante Topológico 3D, o Bi_2Se_3 , material tal que se tornou um dos mais estudados hoje em dia nesse tema. É importante dizer que observaram um único cone de Dirac no estado de superfície da amostra, o que é totalmente relevante dentro da teoria. Comentaram o fato de que materiais isolantes com forte acoplamento spin-órbita podem dar origem a fase da matéria, o chamado isolante topológico, e que esses materiais podem mostrar efeitos macroscópicos de entrelaçamento quântico. Tais sistemas apresentam estados de superfície bidimensionais cujas propriedades eletrodinâmicas são descritas não pelas equações convencionais de Maxwell, mas por um campo axial anexado, originalmente proposto para descrever *quarks* em interação. Sobre o Bi_2Se_3 , pelos resultados apresentados e cálculos teóricos, concluíram que esse material não dopado pode servir como o composto da matriz parental do dispositivo topológico há muito procurado. Nesse estudo sugeriram ainda que o composto não dopado alcançado via dopagem n-p deve mostrar fenômenos de transporte topológico mesmo à temperatura ambiente.

2009

T. Zhang, P. Cheng, X. Chen, et al.: *Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry*. Phys. Rev. Lett., 103:266803, (2009) [21].

Nesse trabalho, a amostra estudada foi o $Bi_2Te_3(111)$ por meio da técnica de STM (Microscópio de Tunelamento). Obtiveram imagens diretas de ondas estacionárias dos estados de superfície não triviais do material, que é um isolante topológico. Estudando o padrão das ondas estacionárias dependentes da tensão, determinaram a dispersão $E(\vec{k})$, que confirma a estrutura do cone de Dirac dos estados topológicos. Obtiveram um outro importante resultado: mostraram que, muito diferente dos estados de superfície convencionais, o retroespalhamento dos estados topológicos por impurezas não magnéticas é completamente suprimido. A ausência dessa retrodispersão é uma manifestação espetacular da simetria de reversão temporal, que oferece uma prova direta da natureza topológica dos estados de superfície.

2.3 Estados de Superfície Shockley

Como falado anteriormente, o modelo de Shockley utiliza a aproximação de **Elétrons Quase-Livres** (NFE). O modelo NFE é aquele que faz uma primeira melhoria do conceito de “mar de elétrons livres” ou “gás de elétrons” que se aplica principalmente para metais. Os elétrons são interpretados como sendo praticamente livres dentro da estrutura cristalina. Isso se deve ao entendimento de que há um grande “vazio cristalino”, tal que os íons da estrutura não são percebidos pelos elétrons.

Neste trabalho, por lidar com metais, apenas os desenvolvimentos matemáticos segundo o modelo NFE serão explicitados a seguir.

Deseja-se entender como os cerca de 10^{23} elétrons estão no material e obter a dispersão $E(\vec{k})$. Primeiramente, deve-se pensar num cristal infinito para depois pensar no cristal semi-infinito que queremos, ou seja, com uma superfície.

Vamos aplicar a equação de Schrödinger Independente do Tempo 1D para 1 elétron no cristal infinito mostrado na Figura 15 a seguir, obtendo assim os autoestados do sistema.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \psi_{n\vec{k}}(z) = E_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(z) \quad (2.5)$$

onde \hbar é a constante reduzida de Planck, m é a massa do elétron, $V(z)$ é o potencial em função de z , $\psi_{n\vec{k}}(z)$ é a autofunção no estado n e vetor de onda \vec{k} e $E_n(\vec{k})$ é a energia do estado n que esse elétron assume.

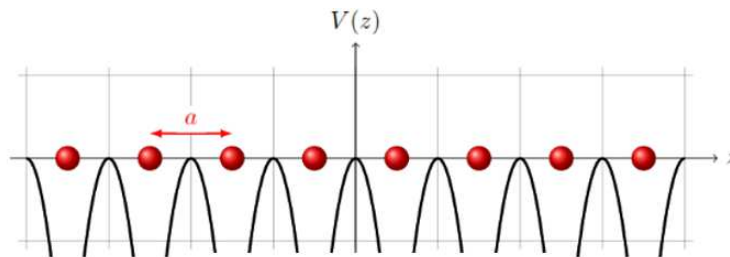


Figura 15 – Potencial de um cristal infinito (Retirado da Tese “Shockley Surface States from First Principles”, 2013, Knebl Dario Wolf.)

Aplica-se então o Teorema de Bloch na Equação 2.5 para introduzir o potencial periódico.

$$V(z + l.a) = V(z) \quad \text{onde} \quad l \in \mathbb{Z} \quad (2.6)$$

Levando às soluções:

$$\boxed{\psi_{nk}(z) = u_{nk}(z)e^{ikz}} \quad (2.7)$$

onde: $u_{nk}(z + l.a) = u_{nk}(z)$

Repare que a função u_{nk} possui a mesma periodicidade do cristal. É importante dizer também que nesse caso $k \in \mathbb{R}$.

Agora considera-se a existência de uma superfície, ou seja, um cristal semi-infinito com superfície em $z = 0$ conforme a Figura 16 a seguir.

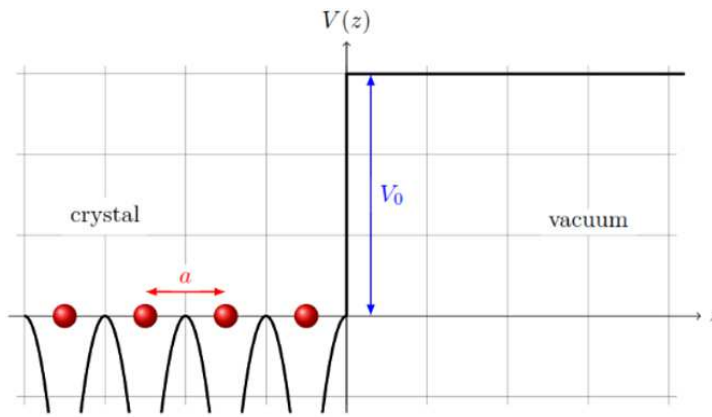


Figura 16 – Potencial de um cristal semi-infinito (Retirado da Tese “Shockley Surface States from First Principles”, 2013, Knebl Dario Wolf.)

Por causa da barreira de potencial V_0 devido à mudança de meio para o vácuo, existirão 2 soluções: uma para $z < 0$ e outra para $z > 0$. Lembrando, obviamente, que deve-se aplicar as condições de continuidade em $z = 0$ para a função de onda e também para sua derivada.

Para $z < 0$, será uma onda de Bloch indo na direção da parede de potencial e outra onda voltando refletida pelo potencial. Isso leva às soluções:

$$\boxed{\psi_{nk}(z) = Bu_{n,-k}(z)e^{-ikz} + Cu_{n,k}(z)e^{ikz}} \quad (2.8)$$

Já para $z > 0$ será uma exponencial decrescente.

$$\boxed{\psi_{nk}(z) = Ae^{-\sqrt{2m(V_0-E)}\frac{z}{\hbar}} \quad (2.9)$$

Deve-se notar que agora $k \in \mathbb{C}$.

As soluções referentes à Equação 2.8 e Equação 2.9 são representadas nos gráficos

mostrados na Figura 17 a seguir, sendo o (a) quando $Im(k) = 0$, ou seja, os valores de k reais e em (b), permitindo $Im(k) \neq 0$, k com valores imaginários. Sabe-se que os resultados com k puramente real referem-se aos estados eletrônicos do *bulk* e os que possuem parte complexa são os estados de superfície.

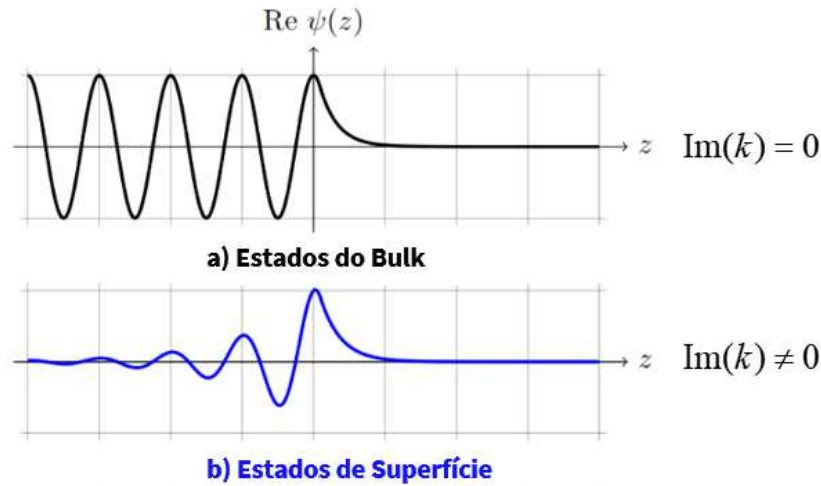


Figura 17 – Gráficos mostrando as soluções para o cristal semi-infinito. Em a) são os estados do *bulk*, ou seja, dentro do cristal são idênticos à solução de cristal infinito e fora do cristal são amortecidos pelo potencial do vácuo. Essa solução ocorre para os valores de k reais. Em b) são os estados de superfície, pois a parte real da função de onda se concentra justamente na região da superfície do material. Esses estados ocorrem quando k possui parte imaginária e, então, a solução é amortecida tanto dentro do cristal quanto fora. (Adaptado da Tese “Shockley Surface States from First Principles”, 2013, Knebl Dario Wolf.)

Possuindo as soluções da equação de Schrödinger em mãos, é possível obter a dispersão para a energia em função do vetor de onda. Entretanto, obtém-se $E(\vec{k})$ de uma maneira bastante satisfatória simplesmente utilizando a aproximação NFE para os elétrons dos estados de superfície. Ou seja, basta considerar a solução para elétrons livres na superfície (2DEG), porém com uma correção na massa:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.10)$$

Facilmente se observa na Equação 2.10 que seu gráfico será uma parábola, como mostrado a seguir na Figura 18.

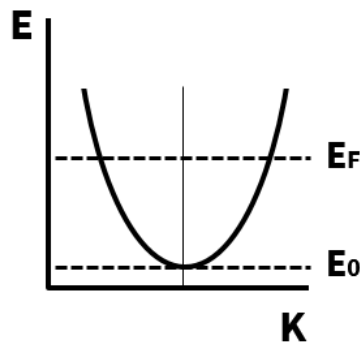


Figura 18 – Dispersão E versus k referente à Equação 2.10 (Gráfico feito pelo autor.)

Se os elétrons fossem realmente livres, na Equação 2.10, a massa “ m ” seria a massa do próprio elétron. Entretanto, como existe um ambiente de interação, ainda que leve, gera uma alteração na solução. Essa alteração costuma ser aglutinada no termo da massa e assim passa a ser chamada de massa efetiva. Neste trabalho, a massa efetiva (m^*) é um dos importantes parâmetros que foram obtidos a partir dos resultados de ARPES das amostras.

Um outro importante parâmetro que foi calculado, a partir dos dados experimentais obtidos, é o intervalo ($E_F - E_0$), ou seja, a altura em energia da parábola que é vista no experimento ARPES desde a sua base em E_0 até a energia de Fermi E_F . Energia de Fermi é normalmente definida como o nível ocupado de energia mais alto de um material à temperatura do zero absoluto. Em outras palavras, todos os elétrons em um corpo ocupam estados de energia iguais ou menores que a energia de Fermi daquele corpo à 0 K [22]. A nomenclatura usada aqui de E_F costuma ser um pouco “forçada” dentro da física do estado sólido, em muitas literaturas e na prática do dia-a-dia, pois acaba-se chamando a energia do último estado ocupado de “energia de Fermi” mesmo em outras temperaturas que não 0 K. Na modalidade do experimento ARPES realizado neste trabalho, pode-se medir somente os níveis de energia ocupados por elétrons, logo facilmente se vê o nível de Fermi, pois a intensidade da dispersão simplesmente vai à zero.

2.3.1 Efeito Rashba

A solução parabólica de Shockley tem bastante sucesso em descrever os estados de superfície medidos para várias amostras, principalmente de metais nobres na face (111). Entretanto, com o desenvolvimento dos analisadores, das lentes, dos sistemas de vácuo e dos canhões, obteve-se mais resolução para os estados de superfície desses metais e então percebeu-se que existe um desdobramento devido ao spin. Ou seja, devido ao Acoplamento Spin-Órbita (SOC) nos átomos, o estado de superfície se desmembra em duas parábolas, com uma pequena separação entre elas, esse é o chamado Efeito Rashba.

Esse efeito foi mostrado primeiramente por LaShell et al. [23] em um trabalho de fotoemissão que investigava justamente os estados de superfície do Au(111).

Para entender o desdobramento das parábolas, precisa-se entender um pouco mais sobre como a interação spin-órbita age. Quando se estuda as propriedades eletrônicas de cristais, a interação SO é relevante de duas maneiras: ela determina, em primeiro lugar, como os níveis de energia abrem para formar as bandas de valência e condução do cristal (então influencia nos possíveis *gaps*), mas, em segundo lugar, ela também afeta os estados localizados na superfície, levantando (quebrando) a degenerescência do spin. Sobre este último caso, que é a análise desta seção, existe um teorema fundamental na mecânica quântica que diz que a simetria de reversão temporal sempre preserva a degenerescência de Kramer entre cada função de onda e sua complexo conjugada. Então, como nos cristais a função de onda ψ^* está relacionada a ψ por meio da inversão da função de onda e do spin, pode-se afirmar que na Zona de Brillouin:

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \downarrow) \quad \text{chamada de simetria de reversão temporal} \quad (2.11)$$

Além disso, a maioria dos cristais (fcc, hcp) possuem simetria de inversão, isto é, a transformação $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, o que leva à identidade:

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow) \quad \text{chamada de simetria de inversão} \quad (2.12)$$

Isso significa que, no *bulk*, as duas simetrias requerem degenerescência de spin. Porém, isso não é mais verdade quando se fala de superfície, pois a simetria de inversão é quebrada na direção ortogonal à superfície. Por essa razão, na superfície do sólido é possível observar o desdobramento devido ao spin.

Para deduzir de maneira simplificada as equações do Efeito Rashba, obter as autoenergias do sistema, considera-se a Equação de Schrödinger Independente do Tempo 2D a seguir:

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.13)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano, ψ é a função de onda e E é a energia.

É necessário acrescentar manualmente no Hamiltoniano um segundo termo, que é

referente a interação Spin-Órbita:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{\hbar}{4m_e c^2} (\vec{p} \times \vec{E}) \sigma \quad (2.14)$$

onde \vec{E} é o vetor campo elétrico, \vec{p} é o momento linear e σ são as matrizes de Pauli.

Podemos reescrever

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{\hbar}{4m_e c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \sigma \quad (2.15)$$

onde V é o potencial elétrico relacionado ao campo elétrico \vec{E} .

As constantes e módulo de \vec{E} podem ser representados pelo parâmetro α . A Equação 2.13 fica:

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi(\vec{r}) - \alpha (\vec{r} \times \vec{p}) \sigma \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.16)$$

que pode ser resolvida analiticamente e possui como solução:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha_R |\vec{k}| \quad (2.17)$$

onde o α_R é chamado de Coeficiente Rashba.

O gráfico apresentado na Figura 19 mostra como é a dispersão de um estado de superfície sob o modelo de Shockley adicionando-se o Efeito Rashba.

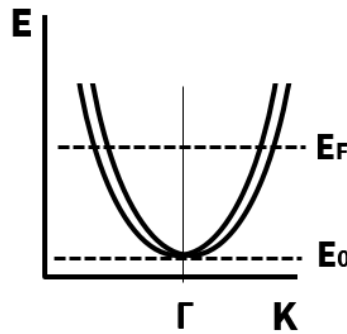


Figura 19 – Dispersão E versus k referente à Equação 2.17, mostrando o desmembramento em duas parábolas devido à interação Spin-Órbita (Gráfico feito pelo autor).

A partir de uma secção horizontal em certo valor de energia, pode-se obter o Coeficiente Rashba por meio da expressão:

$$\alpha_R = \frac{\hbar^2 \Delta k_{\parallel}}{2m^*} \quad (2.18)$$

onde Δk_{\parallel} pode ser calculado mais precisamente pela diferença entre os valores de x_V do vértice das parábolas (após o ajuste quadrático).

É possível também obter o coeficiente Rashba a partir de uma secção vertical na dispersão esquematizada na Figura 19, ou seja, para um certo valor de k_{\parallel} fixo. Nesse caso, o coeficiente seria obtido pela expressão:

$$\alpha_R = \frac{\Delta E}{2|k_{\parallel}|} \quad (2.19)$$

o que é especialmente útil, pois só utiliza os valores extraídos diretamente da dispersão experimental.

2.4 Estados de Superfície Topológicos

Como já falado, um novo tipo de estado de superfície tem sido estudado nos últimos anos: os estados topológicos. Na verdade, é proposto até mesmo em alguns trabalhos [4] que o conceito de estados provenientes de topologia é uma base que explica de uma maneira melhor alguns estados que já eram descritos anteriormente por outras abordagens, isso será discutido na subsecção 2.4.4.

2.4.1 Efeito Hall

Na linha histórica recente da descoberta dos estados topológicos mostrada na subsecção 2.2.3, percebe-se o quão relacionados estão com o Efeito Hall. O Efeito Hall Quântico e o Efeito Hall Quântico de Spin possuem, assim como os Isolantes Topológicos, propriedades ligadas à topologia. Para entender essa relação, pode-se começar do Efeito Hall Clássico e prosseguir temporalmente até o Efeito Hall Quântico de Spin.

O **Efeito Hall Clássico** foi explicado em 1879. Diz respeito ao fenômeno que ocorre quando um sólido é submetido a um campo elétrico, o qual gera uma corrente elétrica através do material. Adicionado a isso, é aplicado um campo magnético perpendicular ao plano da corrente elétrica. Como resultado disso, haverá uma deflexão no movimento dos portadores de carga, devido à Força de Lorentz, que acarretará no acúmulo de cargas nas bordas laterais do sólido gerando uma tensão transversal V_H (chamada de Tensão Hall) como se pode observar na Figura 20 [24]. A partir dessa Tensão Hall, é possível obter o valor da Resistência Hall, que varia linearmente com o Campo Magnético B.

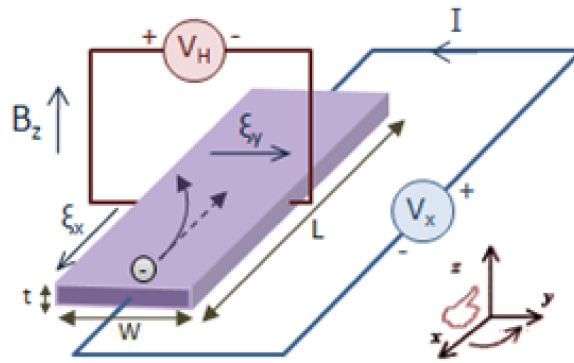


Figura 20 – Diagrama para o Efeito Hall observado em 1879. (Retirado de “<http://eletronicaegames.blogspot.com/2011/08/sensores-de-efeito-hall.html>”)

O acúmulo de cargas nas laterais vai aumentando até que chega o ponto em que a Força Elétrica gerada pelo Campo Elétrico devido a essas cargas se iguala com a Força Magnética devido ao Campo Magnético Externo. O Efeito Hall Clássico pode ser usado para medir a densidade de portadores de carga e o sinal deles (elétrons possuem carga negativa e buracos carga positiva), e pode ser usado também, em alguns casos, para medir o campo magnético. Posteriormente, experimentos indicaram que havia uma contribuição adicional à Resistência Hall em metais ferromagnéticos e paramagnéticos além do termo dependente de B [25]. Esse outro termo é proporcional à magnetização M do material.

$$R_H = R_0 B + R_{AM} \quad (2.20)$$

Essa parte adicional relacionada à magnetização não pode ser explicada como um resultado da Força de Lorentz. Então descobriu-se que é um resultado da topologia da estrutura de bandas do sólido e é conhecido como **Efeito Hall Anômalo Clássico (EHAC)**. Se observa, nos ferromagnetos, o acúmulo dos elétrons em um lado do material, será visto um desequilíbrio na população de *spin-up* em relação a de *spin-down* [26–28]. Já nos materiais paramagnéticos, esse movimento de elétrons dependente do spin continua mesmo quando a magnetização e o campo magnético aplicado são nulos, nesse caso o efeito é chamado de **Efeito Hall de Spin Clássico**. Assim como no EHAC, os elétrons com spins diferentes são espalhados para lados opostos do sólido. Esse fenômeno foi explicado tanto como um efeito extrínseco, causado por impurezas, quanto intrínseco, onde foi mostrado que a corrente transversal de spin era causada pelo acoplamento spin-órbita na estrutura de bandas, e não necessariamente precisaria de impurezas para acontecer [29, 30].

Já o **Efeito Hall Quântico**, explicado apenas a partir de 1980 por von Klitzing, Dorda e Pepper [31], diferente do Efeito Hall Clássico, apresenta uma Condutância Hall quantizada. Esse fenômeno foi medido experimentalmente em um gás bidimensional

de elétrons existente em uma junção de semicondutores, sob condição de baixa temperatura e forte campo magnético externo H . Observa-se uma corrente que surge nas bordas do material, enquanto o *bulk* (ou volume) permanece num estado isolante que se parece com um isolante atômico, conforme a Figura 21.

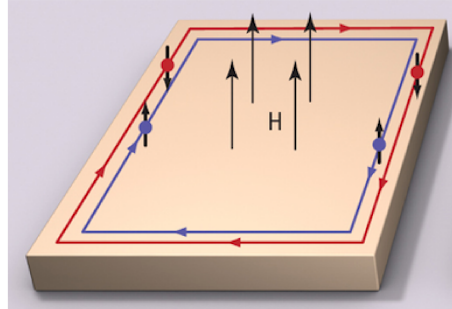


Figura 21 – Diagrama para o Efeito Hall Quântico observado em 1980. (Retirado de “<http://universe-review.ca/I13-07-QHspin.png>”)

A quantização da condutância Hall pode ser explicada em termos semi-clássicos, através das chamadas órbitas de Landau [32] mostradas na Figura 22. Cargas elétricas em movimento quando submetidas a campos magnéticos passam a se mover em órbitas circulares. Como os elétrons estão confinados à essas órbitas, ocorre quantização da energia e do raio, sendo os níveis chamados de Níveis de Landau. A expressão a seguir mostra a energia quantizada desses níveis:

$$E_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad \text{com } m = 0, 1, 2, 3... \quad (2.21)$$

onde ω_c é frequência angular dos elétrons nas órbitas.

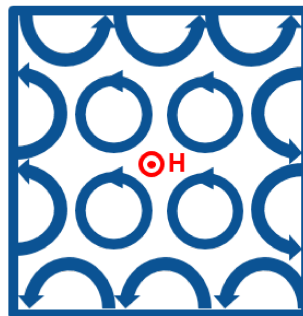


Figura 22 – Diagrama para o Efeito Hall Quântico explicado de maneira semi-clássica por meio das órbitas de Landau, cujas energias são dadas pela Equação 2.21. Em vermelho é mostrado o campo magnético externo H (Figura feita pelo autor).

Como visto na figura, pode-se ver que no interior formam-se órbitas fechadas, como um isolante atômico. Nas bordas, entretanto, como não é possível formar órbitas fechadas,

os elétrons saltam de uma semi-órbita para outra, constituindo um canal de condução unidirecional. Além desse estado de borda ser metálico, ele não perde energia por calor e os elétrons não sofrem espalhamento.

Não se pretende entrar em detalhes aqui, mas existem dois modos do Efeito Hall Quântico: o inteiro e o fracionário. Eles diferenciam basicamente na expressão da quantização da condutância Hall, onde o primeiro é em múltiplos inteiros de e^2/h e o segundo em múltiplos fracionários. É importante salientar essa diferença, pois historicamente foi o Efeito Hall Quântico Fracionário (FQHE) que quebrou o paradigma da Teoria de Fases de Landau, onde toda fase está relacionada a alguma quebra de simetria, porém diferentes estados FQH possuem a mesma simetria [33].

Por causa do campo magnético aplicado, esse sistema possui a simetria de reversão temporal quebrada de forma explícita. Sendo assim, os pesquisadores passaram a buscar materiais que possuem efeito semelhante sem a necessidade de um campo externo e, então, sem quebrar a simetria TR. Esses materiais serão justamente aqueles que apresentam o Efeito Hall Quântico de Spin, o que levou também a descoberta dos isolantes topológicos.

Antes disso, em 2004 [34] e 2005 [35] observou-se experimentalmente o **Efeito Hall de Spin**. O fenômeno havia sido predito em 1971 [36] pela primeira vez. Consiste na acumulação de spin nas superfícies laterais quando há uma corrente elétrica no material. Spins opostos ficam acumulados nas bordas opostas da amostra, e esse balanço constitui uma corrente de spin (Figura 23a). O efeito contrário também existe, ou seja, uma corrente de spin provocando uma corrente de carga (Figura 23b). Esses fenômenos são da mesma família do Efeito Hall Anômalo Clássico, ambos originando-se na interação spin-órbita.

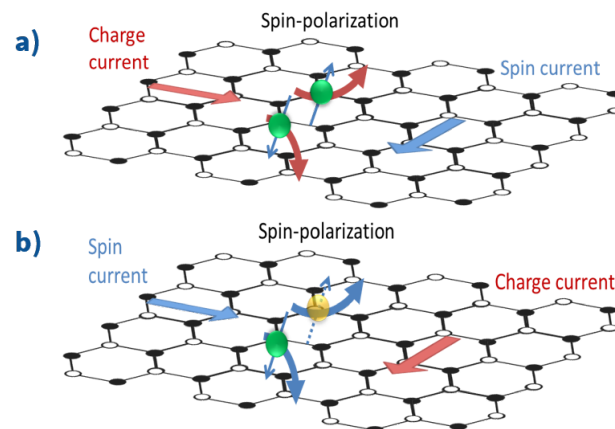


Figura 23 – Diagrama para a) o Efeito Hall de Spin direto e b) o Efeito Hall Inverso de Spin. (Retirado de “<https://en.wikipedia.org/wiki/File:SpinHallEffect.png>”).

Enfim, por último, o **Efeito Hall Quântico de Spin** teve seu desenvolvimento teórico e experimental totalmente relacionado à descoberta dos estados isolantes topológicos, como relatado na subseção 2.2.3.1 e na subseção 2.2.3.2. Entretanto, a primeira proposta para o fenômeno foi feita em 2005 por Kane e Mele [37] para o Grafeno, onde adaptaram o modelo anterior de F. Duncan Haldane de um efeito Hall quântico inteiro para esse mesmo material. Assim como no Efeito Hall Quântico, a condutância Hall é quantizada e, enquanto o interior da amostra fica em um estado isolante, um estado de condutor existe nas bordas. A principal diferença é que não é necessário um campo magnético externo, a própria forte interação spin-órbita existente provoca uma inversão na simetria das bandas do *bulk*. Como não há um campo magnético externo, a simetria de reversão temporal não é quebrada, apesar disso não ser necessário para esse estado existir. Além disso, como pode ser visto na Figura 24, que esquematiza o modelo de Kane-Mele [37], propõe-se que no estado Spin-Hall Quântico haja um desacoplamento dos spins, tal que há uma corrente nula de carga nas bordas, mas uma corrente de spin resultante diferente de zero. Essa é uma imagem idealizada, em sistemas reais é difícil obter esse total desacoplamento de spins.

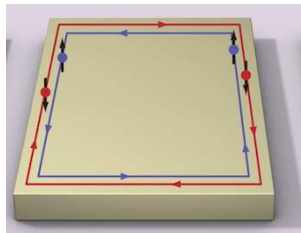


Figura 24 – Diagrama para o Efeito Hall Quântico de Spin observado experimentalmente em 2007. (Retirado de “universe-review.ca/I13-07-QHspin.png”).

2.4.1.1 Relação entre o Efeito Hall Quântico de Spin e os Isolantes Topológicos

O estado Isolante Topológico e o estado Hall Quântico de Spin são diferentes estados da matéria. O primeiro exibe uma simetria de ordem topológica protegida pela simetria da conservação de carga e simetria de reversão temporal. O segundo possui simetria de ordem topológica protegida pela simetria da conservação de carga e pela simetria da conservação do spin- S_z , entretanto, não é necessária a simetria da reversão temporal para proteger o estado Hall Quântico de Spin. Apesar de serem estados diferentes, é possível que um estado isolante topológico exiba o efeito Hall Quântico de Spin [38]. Agora, mesmo com essa diferença, ambos estados possuem origem na topologia das bandas eletrônicas do *bulk*.

2.4.2 Conceito de Topologia

Tradicionalmente, as fases da matéria condensada são classificadas, de acordo com a Teoria de Landau, a partir da simetria que essas fases quebram [39].

Na descoberta e estudo do Efeito Hall Quântico, percebeu-se essa nova fase da matéria que não está relacionada a uma quebra de simetria no conceito tradicional. O estado dos isolantes topológicos também segue esse padrão.

Na **matemática**, o conceito de Topologia tem como objetivo agrupar objetos em classes/ordens topológicas. O ponto mais importante desse agrupamento é a deformação suave do objeto.

Por exemplo, se considerarmos dois objetos diferentes, será possível, a partir de deformações contínuas e suaves, transformar um objeto no outro sem que haja necessidade de rasgá-lo ou furá-lo? Se possível, esses dois objetos pertencem à mesma classe topológica. Isso será mostrado na Figura 25.

Existe, então, um número (o **invariante topológico**) que serve de classificação para os objetos, tal que esse valor não varia durante esses processos de deformação suave.

Para classificar topologicamente superfícies, usa-se como invariante a quantidade G (genus). Ele é exatamente a quantidade de buracos que essa superfície possui. Mas G é calculado a partir de uma integral que leva em conta toda a superfície.

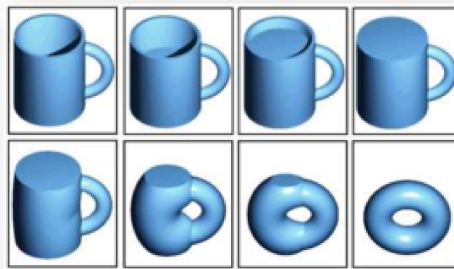


Figura 25 – Exemplo de deformação suave de um objeto. Nesse exemplo, $G=1$. E mostra-se que é transformar uma caneca em um toroide, logo, ambos fazem parte da mesma classificação topológica. (Retirado de [http://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_\(matem%C3%A1tica\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Topologia_(matem%C3%A1tica))).

Uma das aplicações de topologia na Física é na área de Física da Matéria Condensada. Sejam dois estados isolantes, ou seja, com *gap*. Cada um é descrito por um Hamiltoniano. Se for possível aplicarmos um processo adiabático sobre um dos Hamiltonianos tal que deforme-o transformando-o no outro, sem que o *gap* se feche no processo, então ambos estados fazem parte de uma mesma classe topológica. Se o *gap* se fechar no processo, então houve uma mudança de classe topológica e os estados são de topologia distinta.

2.4.3 Simetria e Cruzamento de Bandas

Quando se fala em simetria de bandas, diz respeito à paridade das bandas, ou seja, se a função de onda que a descreve é simétrica ou anti-simétrica. Podemos compreender melhor como funciona essa questão de simetria e cruzamento de bandas a partir de um exercício mental. Primeiro, pode-se pensar em dois materiais semicondutores diferentes e será explicado a seguir o que acontece na interface entre eles. Num segundo momento, imagina-se apenas um material e será considerada a sua interface com o vácuo, então a compreensão será facilitada.

Expondo-se a primeira situação por meio da Figura 26 e analisa-se a junção do semicondutor descrito em (a) com o mostrado em (b). O material (a) possui sua banda de condução com paridade p , também chamada de $(-)$. A sua banda de valência possui paridade s , também chamada de $(+)$.

Já o material (b) possui suas bandas com simetria invertida, ou seja, banda de condução com paridade s , também chamada de $(+)$. E a banda de valência possui paridade p , também chamada de $(-)$. Essa inversão não é hipotética, acontece realmente em alguns materiais devido a uma forte interação Spin-Órbita.

Unindo os dois materiais, o que acontece? Havendo a condição de que somente pode-se unir bandas com mesma paridade, então obrigatoriamente, haverá um cruzamento de bandas nessa situação. Esse ponto de cruzamento é, então, um estado metálico ($gap=0$) justamente na interface. Enfim, o material seria semiconductor (com gap) de modo geral, mas metálico na interface como se vê na Figura 26 (c).

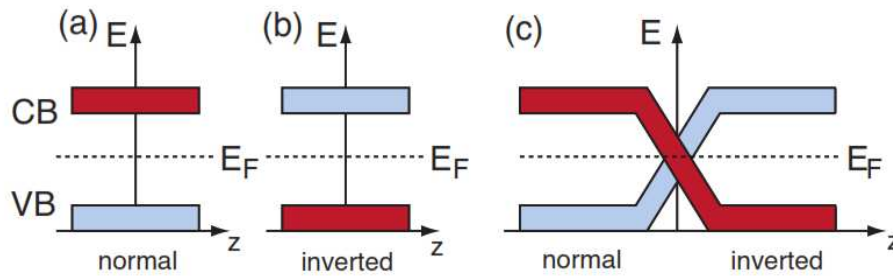


Figura 26 – Os esquemas mostram diagramas $E(z)$ de semicondutores. A banda superior (CB) é a banda de condução e a de baixo é a banda de valência (VB). As cores vermelho e azul são para representar a paridade da função de onda das bandas. a) Diagrama simplificado de bandas de um semiconductor com simetria ‘normal’ em relação a paridade das bandas, tal que a CB tem paridade p (ou -) e a VB tem paridade s (ou +). b) Esquema de um semiconductor com simetria de bandas invertida. c) A junção desses dois semicondutores produzindo um cruzamento de bandas, ou seja, um estado metálico de superfície. (Retirado do Review “Synchrotron-radiation studies of topological Insulators”. HOFMANN, Philip).

Um ponto muito importante aqui é o fato de que a existência de um estado condutor na superfície nada tem a ver com a superfície em si, e sim com as propriedades de banda do *bulk* dos materiais, o que faz desses estados pertencentes à classe topológica.

Extrapolando a questão, esse tipo de fenômeno também ocorre na superfície de um material com simetria invertida, ou seja, na interface com o próprio vácuo. Isso se deve ao fato de que o vácuo apresenta simetria “normal” ou “trivial”. Esses materiais são chamados, então, de **Isolantes Topológicos**. O Bi_2Se_3 [20] e o $HgTe$ [15] são exemplos de materiais que apresentam estados topológicos de superfície.

Já que o material Bi_2Se_3 foi citado, a Figura 27 a seguir mostra como a ligação entre os elementos possui diferentes hibridizações (o que depende do número de átomos vizinhos na rede) e que, somando a interação spin-órbita do passo II para o III, tem-se uma inversão na simetria de bandas do material, fazendo dele um isolante topológico [40].

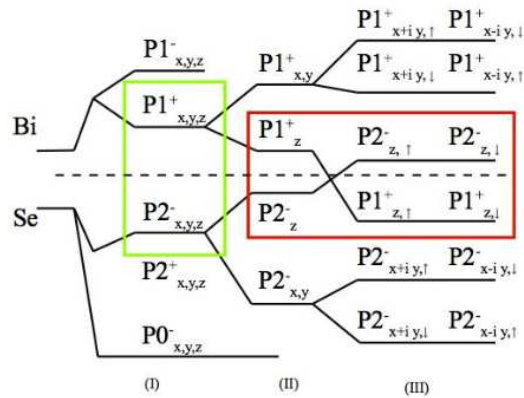


Figura 27 – Diagrama da evolução calculada a partir dos orbitais atômicos $p(x, y, z)$ do Bi e do Se atômicos nas bandas de condução e valência de Bi_2Se_3 no ponto gama Γ . Os três estágios diferentes (I), (II) e (III) representam o efeito de ativar a ligação química, o desdobramento devido ao campo cristalino e o SOC (interação spin-órbita), respectivamente. Com + e - são indicados os autovalores de paridade do estado considerado. Perceba que a diferença de simetria de paridade mostrada no retângulo verde comparado com o vermelho. A interação spin-órbita atua justamente nessa inversão de simetria. Retirado de “H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Nat Phys 5, 438 (2009)” [?].

Esse material tão interessante e fundamental no avanço do conhecimento dos isolantes topológicos já foi medido no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG por meio da técnica ARPES (assim como as amostras estudadas neste trabalho), mas a Figura 28 a seguir é um resultado obtido em 2012 pela equipe do professor Philip Hofmann na Dinamarca, especialmente o pesquisador Marco Bianchi. No resultado, percebe-se claramente o cruzamento das bandas.

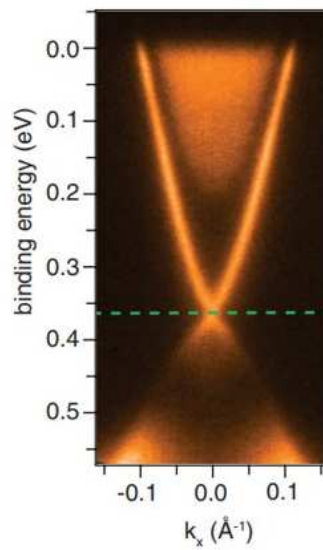


Figura 28 – Estado de Superfície Topológico do $Bi_2Se_3(0001)$ mostrado numa dispersão Energia *versus* k_x proveniente de um experimento ARPES. Destaca-se que, por ser um isolante topológico, o estado de superfície possui o famoso Ponto de Dirac, que é onde as bandas se cruzam. (Figura retirada do artigo "Bianchi. M, Hatch. R, Guan. D, et al. The electronic structure of clean and adsorbate-covered Bi_2Se_3 : an angle-resolved photoemission study. 2012. *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 27:124001" [41].

Quando se fala de estados topológicos de superfície prevê-se encontrar um cruzamento de bandas como falado e o ponto de cruzamento, que é o chamado de Ponto de Dirac, visto na Figura 28 anterior. Normalmente, a dispersão linear constitui uma estrutura tridimensional na forma cônica, sendo chamado então de Cone de Dirac (veja a Figura 29) a seguir.

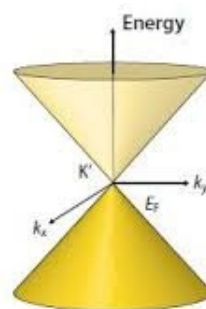


Figura 29 – A dispersão linear típica dos estados topológicos de superfície costuma constituir uma forma cônica, chamada de Cone de Dirac. Há um cone superior e um inferior e o ponto central de encontro é o Ponto de Dirac, onde ocorre o cruzamento das bandas. Figura adaptada de: <https://www.researchgate.net/figure/Band-structure-near-the-Fermi-level-of-graphene-A-2D-schematic-diagram-B-3D_fig2_325358295>.

Para se obter a dispersão tridimensional é necessário normalmente obter várias dispersões $E(k)$ em ARPES do tipo como visto na Figura 28, porém uma para cada ângulo. Isso é feito girando a amostra. Após obter as várias dispersões, há *softwares* que reúnem as imagens e dados para montar a estrutura tridimensional. Dada essa dispersão tridimensional, um dado muito relevante no estudo dos estados é a **Superfície de Fermi**. É simplesmente a superfície quando se toma $E = E_F$. É um corte horizontal na dispersão. Pode-se fazer esse corte em outros valores de energia também para outras análises. No caso da estrutura cônica, espera-se que um corte horizontal produza uma superfície (ou contorno) de Fermi circular. Entretanto, estudos [42] mostram que, para dispersões lineares muito similares, a superfície de Fermi pode diferir bastante, sendo até mesmo hexagonal como mostra a Figura 30 (B) a seguir.

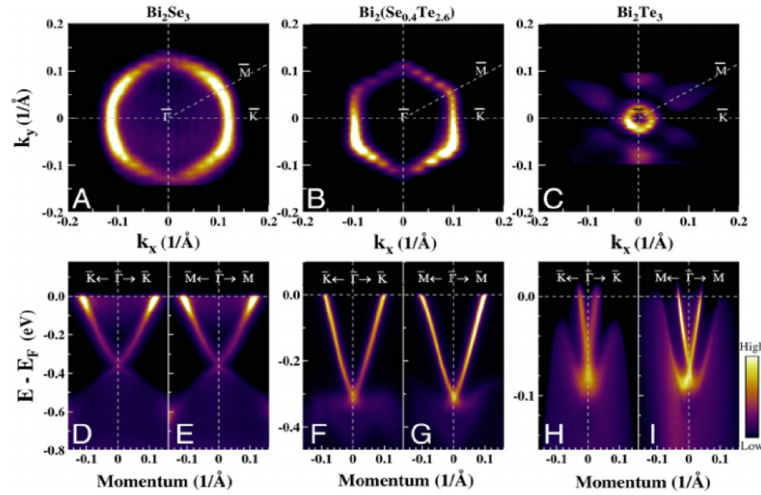


Figura 30 – Exemplos do mapeamento da superfície de Fermi de algumas amostras de Isolantes Topológicos: Bi_2Se_3 , $Bi_2(Se_{0.4}Te_{2.6})$ e Bi_2Te_3 . Repare que, apesar de a dispersão em ARPES ser linear e possuir ponto de Dirac nos três materiais (D/E, F/G, H/I), quando se estuda as superfícies de Fermi (A, B e C), percebe-se que as formas tridimensionais são bem diferentes. Somente A possui um estado que se pode dizer que é claramente cônico segundo estes resultados. Retirado de “Chen, Chaoyu and He, Shaolong. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (2012)” [42].

2.4.4 Qual a melhor abordagem: Shockley ou Topológica?

Agora que já foram descritas as abordagens Shockley e Topológica, pode-se lidar com uma recente questão. Apesar de maior parte da literatura falar do termo “Isolante Topológico”, recentemente tem havido publicações que falam de estados topológicos de superfície em materiais que não são isolantes de *bulk*, ou seja, estados topológicos até mesmo em metais. Veja abaixo dois artigos que parecem, em primeiro momento, contraditórios:

Pershoguba, S. S. & Yakovenko, V.M. **Shockley model description of surface states in topological insulators**. *Phys. Rev. B* 86, 075304 (2012)

Descrição do estado de um isolante topológico através do modelo de Shockley.

Yan, B., Stadtmüller, B., Haag, N. *et al.* **Topological states on the gold surface**. *Nat Commun* 6, 10167 (2015)

Descrição do estado de um metal através de topologia.

Ao que parece, então, dizer que um estado é do tipo Shockley e que um estado é Topológico não é algo autoexcludente. Pode-se descrever os mesmos estados de superfície das duas maneiras [4, 43].

Ainda assim, é necessário ir mais profundo no estudo dos estados para verificar qual abordagem é melhor para descrever cada situação ou mesmo descobrir a real natureza dos estados.

As superfícies (111) de metais nobres como Au, Ag e Cu têm sido exaustivamente estudados e descritos há muitos anos pelo modelo de Shockley. Entretanto, apesar da tradição, baseado principalmente na Referência [4], provou-se que a abordagem melhor para o caso dos metais nobres (incluindo o Au(111), amostra de estudo deste presente trabalho) é a topológica. E, na verdade, foi demonstrado que a real natureza do estado de superfície do ouro é topológica. Apresentam-se agora 5 motivos pelos quais a abordagem topológica é melhor para o Au(111).

1. O modelo de Shockley encaixa muito bem com os resultados experimentais dos estados de superfície **apenas** na região central da zona de Brillouin no ponto $\bar{\Gamma}$. Nas regiões mais afastadas, ocorre um desvio grande, principalmente para os níveis desocupados acima do Nível de Fermi. Isso pode ser visto na Figura 31 a seguir:

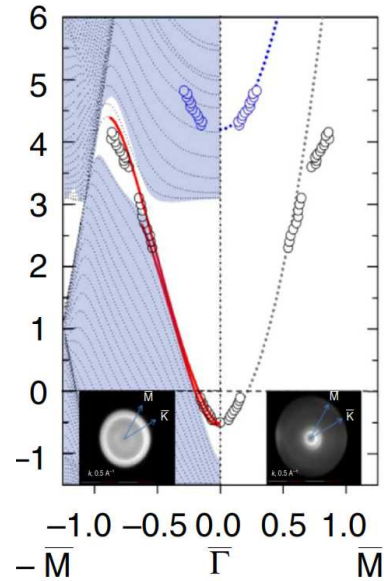


Figura 31 – A linha pontilhada preta no lado direito da figura se refere ao modelo de Shockley. As circunferências são resultados experimentais obtidos por ARPES. Percebe-se que na região do centro da BZ, abaixo do Nível de Fermi (zero), os dados experimentais e o modelo de Shockley batem de maneira excelente. Mas nas regiões afastadas, ocorre um grande desvio, principalmente a partir dos 3eV. Retirada do artigo “Yan, B., Stadtmüller, B., Haag, N. et al. Topological states on the gold surface. Nat Commun. 6,10167 (2015)”

2. Como visto nos cálculos apresentados na subseção 2.3.1, para obter o desdobramento devido ao spin é necessário acrescentar manualmente o Efeito Rashba na teoria NFE. Já a solução dos TSS's (estados de superfície topológicos) vem naturalmente com o desdobramento por ser uma formulação intrinsecamente quântica. Logo, percebe-se que a descrição topológica é mais robusta.
3. O modelo de Shockley, na maneira como foi apresentada na subseção 2.3.1 não leva em consideração as bandas do *bulk*, apesar do fato de que o próprio William Shockley considerava as bandas do *bulk* como fundamentais para a construção dos estados de superfície [9]. Entretanto, na maior parte dos trabalhos não se leva em conta qualquer propriedade das bandas do *bulk* e isso pode ser problemático. Já os estados topológicos são consequência da inversão de bandas levando a um cruzamento na superfície. Assim, para o modelo de Shockley, os estados de superfície são **desconexos** dos estados do *bulk* e, no modelo de topologia, tem que haver uma **conexão** dos estados de superfície com as bandas do *bulk*. E o desvio do comportamento NFE medido e relatado no tópico anterior aponta justamente para essa conexão com as bandas. Essa questão das conexões pode ser vista na Figura 32 a seguir:

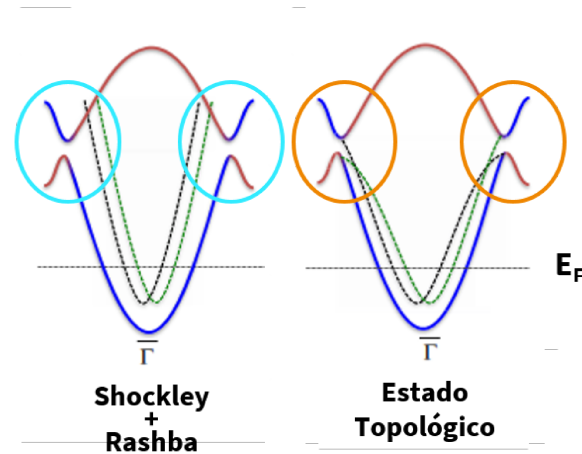


Figura 32 – Comparação entre o modelo de Shockley e o modelo Topológico no ponto de vista da conectividade com as bandas do *bulk*. Em azul claro, percebe-se que o modelo de Shockley + Rashba prevê um estado de superfície desconectado, enquanto o modelo baseado na topologia prevê estados de superfície que emergem da simetria de bandas do *bulk* (laranja). Adaptada do artigo “Yan, B., Stadtmüller, B., Haag, N. et al. Topological states on the gold surface. Nat Commun. 6,10167 (2015)” [4]

É importante observar na Figura 32 que na região abaixo do Nível de Fermi, os dois modelos de fato se assemelham muito.

- Como explicado na subseção 2.4.2, se dois estados podem ser conectados através de um processo adiabático, então eles pertencem à mesma classe topológica. Sob a luz desse conceito, para visualizar que o estado de superfície do ouro é de origem topológica, foi feita uma simulação aumentando a força da interação spin-órbita em 350% e, nesse caso, abre-se um *gap* indireto e percebeu-se claramente que os estados de superfície emergem das bandas do *bulk*, com um ramo se fundindo na banda de condução e outro ramo se fundindo na banda de valência. Esse fato é algo que não estava muito claro na realidade (100% SOC), pois, como todo metal, não há *gap*. Como os estados topológicos foram percebidos inicialmente em isolantes (e semicondutores), onde há *gap*, então perceber que os estados de superfície do ouro são derivados topologicamente precisou-se de um esforço de compreensão. Na simulação 350% SOC, obtém-se que $\nu_0 = 1$ (que é o invariante topológico Z2), logo, no estado natural o invariante também terá o mesmo valor. Então, conclui-se que o estado de superfície é um TDSS, pois estão conectados adiabaticamente, como esquematizado na Figura 33 a seguir. Outra evidência inequívoca disso é que existe apenas uma superfície de Fermi entre os pontos $\bar{\Gamma}$ e \bar{M} [12].

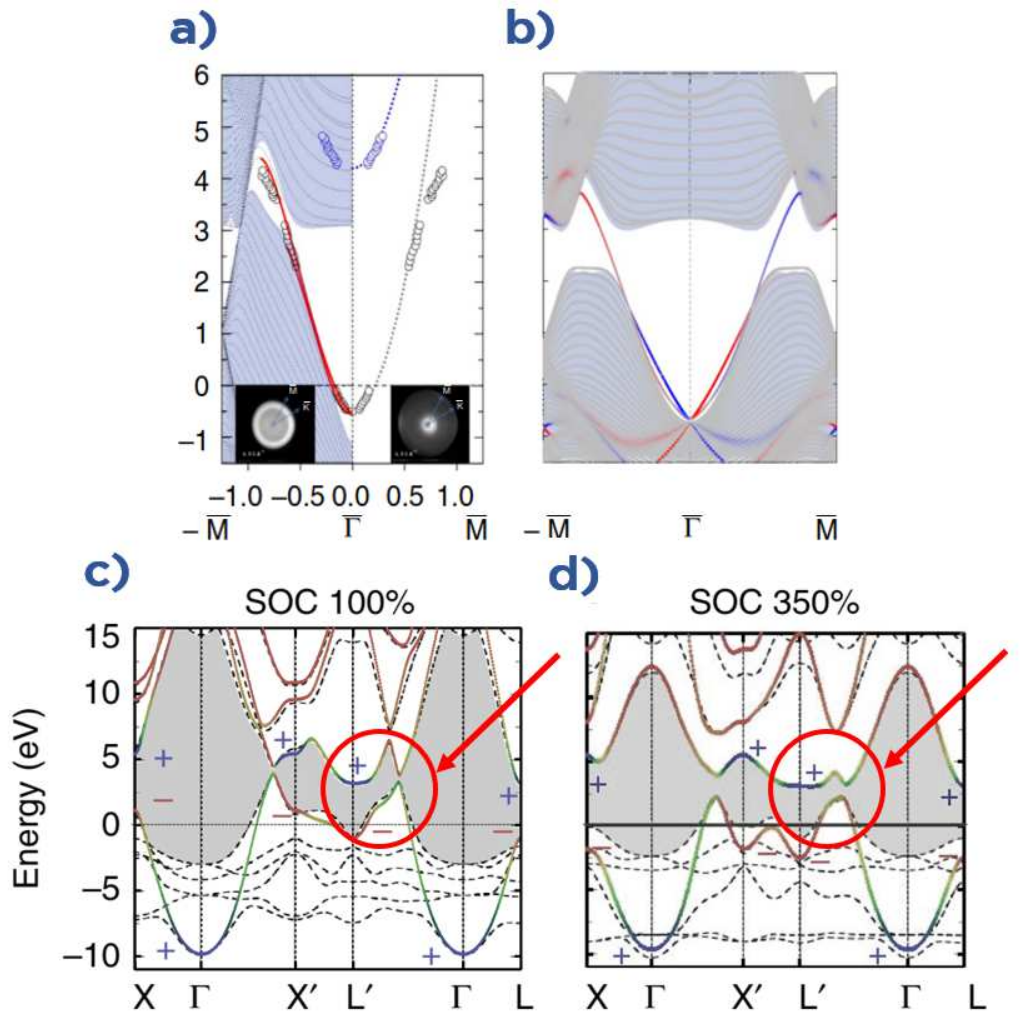


Figura 33 – Os gráficos visam mostrar que o estado de superfície do Ouro (**a** e **c**) é de origem topológica, pois, ao aumentar a intensidade do acoplamento spin-órbita em 350% (**b** e **d**) por meio de simulação, percebe-se claramente que os estados emergem da banda de condução. O ato de aumentar a intensidade visa abrir o *gap* na estrutura de bandas, pois o ouro normal é metálico, sem *gap*, o que dificulta visualizar a topologia. Além disso, ainda é feito o cálculo do invariante topológico na amostra 350% SOC simulada e obteve-se $\nu_0 = 1$. Como os dois estados estão conectados adiabaticamente, fica-se provado que $\nu_0 = 1$ para o Ouro 100% SOC (real), logo, seu estado de superfície é derivado topologicamente (chama-se de TDSS's). **a)** mostra o estado de superfície do Au(111), já em **c)** o cálculo da estrutura de bandas do *bulk* dessa amostra, no estado natural, ou seja, acoplamento spin-órbita (SOC) na intensidade normal (100%). Em **b)** tem-se o estado de superfície simulado para SOC numa intensidade aumentada para 350%, onde percebe-se a emersão dos SS's a partir das bandas do *bulk* e o *gap* entre a banda de valência e de condução do material também é aberto. Por fim, **d)** mostra o cálculo da estrutura de bandas do *bulk* para 350% SOC, vê-se que um pequeno *gap* indireto é aberto na região de aproximadamente $2,5\text{eV}$ (repare a diferença na região circulada de vermelho em **c)** e **d)**). Adaptado do artigo “Yan, B., Stadtmüller, B., Haag, N. et al. Topological states on the gold surface. Nat Commun. 6,10167 (2015)” [4]

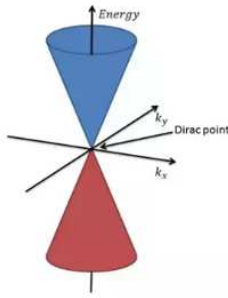
5. Alguém poderia pensar: “se a abordagem de Shockley é satisfatória para abaixo do nível de Fermi e a partir dela é possível obter parâmetros interessantes, então qual é a necessidade de usar a abordagem topológica?”. A resposta para esse questionamento é que entender a natureza de um estado faz diferença na prática e nas possíveis aplicações do material. Os TSS's ou TDSS's (estados de superfície derivados topologicamente) possuem proteção topológica via TRS (simetria de reversão temporal) [13,14], logo, entender que o SS do Ouro tem origem topológica influencia inclusive no modo como aborda-se experimentalmente a amostra em relação à robustez do estado. A origem topológica protege a existência dos SS's **dentro** do *gap*, mesmo diante de adsorções, reconstruções, etc na amostra e ainda permite uma manipulação versátil dos estados via confinamento quântico. Além disso, os TDSS's em metais nobres são mais estáveis do que os SS's triviais [4]. Enfim, entender que o estado de superfície no Au(111) é de natureza topológica permite uma melhor aplicação do material em situações diversas e um melhor entendimento de que os estados não são desconexos das bandas do *bulk*.

2.4.5 Relação entre Estados Topológicos de Superfície e Novas Tecnologias

Desde a concepção teórica e as primeiras descobertas experimentais dos estados topológicos de superfície, sempre houve um apontamento para o desenvolvimento de novas tecnologias para a chamada computação quântica. O mesmo objetivo está presente em outros materiais como o Grafeno, por exemplo.

O **primeiro ponto** é que esses materiais podem apresentar correntes tais que os portadores funcionam como a luz (partículas de Dirac), tal que possuem uma velocidade e condutância mais eficiente. Isso se deve ao fato de que a relação \mathbf{E} *versus* \mathbf{k} é linear no estado Cone de Dirac (Figura 34).

Relação **E** versus **k** é linear no estado Cone de Dirac. $E = \hbar v_{banda} k$



$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Relação para um elétron livre
(parábola)

$$E = \hbar c k$$

Relação para um fóton de luz
(linear)

Por isso que os portadores no estado topológico são “tipo-luz”.

Figura 34 – Cone de Dirac, onde o estado possui uma dispersão linear. Compara-se o fato de uma dispersão de elétron livre ser parabólica e que a energia de um fóton possui dispersão linear. Por isso que os portadores no estado topológico são chamados de “tipo-luz”. Figura do Cone de Dirac retirada do *site*: <quora.com/What-is-the-DIRAC-point-in-graphene-in-layman%E2%80%99s-terms>

O **segundo ponto** é que a corrente na borda/superfície dos materiais que apresentam esses estados topológicos possuem uma textura de spin topologicamente protegida. Ou seja, ocorre polarização de spin. Esse tipo de corrente é muito desejada para multiplicar a capacidade dos processadores nesses dispositivos quânticos.

O **terceiro ponto**, relacionado ao que foi explicado na subseção 2.4.1 sobre Efeito Hall Quântico, é que a corrente de borda não sofre processos de espalhamento e também não perde energia por calor.

Além do que foi falado, a relevância dos estados topológicos para a tecnologia está relacionado aos chamados **Férmions de Majorana**. São quase-partículas propostas teoricamente pelo físico italiano Ettore Majorana em 1937. Um dos pontos relevantes de serem quase-partículas é que são um híbrido de partícula e antipartícula.

O que diferencia uma partícula de sua antipartícula é principalmente a carga oposta. Sendo assim, eles podem se aniquilar em um encontro, como acontece na aniquilação elétron-pósitron emitindo fótons. Entretanto, se uma partícula tiver carga nula, então ela seria ao mesmo tempo sua partícula e antipartícula, não podendo aniquilar-se.

Tem-se procurado os férmions de Majorana no LHC, mas sem resultados [44], pois afirmam que a sensibilidade do equipamento é insuficiente. Entretanto, muitos físicos acreditam que os “férmions de Majorana” podem ser encontrados em sistemas de estado sólido, na verdade seriam excitações coletivas assim como os fônons. Na verdade, são paralelos feitos entre física de partículas e física do estado sólido. Mas há uma distinção e

o correto em estado sólido seria chamá-los de estados Majorana de borda (*Majorana bound states*). Eles são governados pela estatística não-abeliana. Um outro análogo mais comum entre a física do estado sólido com a física de partículas é a possível “aniquilação” entre elétrons (negativos) e buracos (positivos), tal que estes são considerados quase-partículas.

Em 2012, V. Mourik e outros pesquisadores observaram experimentalmente assinaturas desses férmions em nanofios híbridos de supercondutores e TIs (aqui está a relação com os isolantes topológicos) [45]. Elaboraram um experimento no qual elétrons e buracos podem ser preservados sem se fundirem, combinando esses materiais. A partir dessa união, cria-se um padrão de campos elétricos na interface que pode evitar que os elétrons caiam nos buracos, eventualmente permitindo a formação dos férmions de Majorana (ou excitações de borda de Majorana).

Além do interesse de física básica nos férmions de Majorana, eles também possuem grande utilidade na computação quântica. Quando dois férmions de Majorana são movimentados um em relação ao outro, cada um deles preserva a memória da sua posição anterior e isso permitiria a construção de computadores quânticos extraordinariamente estáveis e praticamente imunes à influência externa. A instabilidade e alta sensibilidade ao ambiente é justamente o maior problema da maior parte dos processadores quânticos já obtidos, tal que necessitam de UHV e baixas temperaturas [46] (constituindo uma barreira do ponto de vista comercial).

Um sistema de dois níveis de estados Majorana de borda é o chamado **QuBit** (quantum Bit, é a unidade de informação da computação quântica). A computação baseada em QuBits e não mais em Bits iria multiplicar em várias vezes a capacidade de processamento atual.

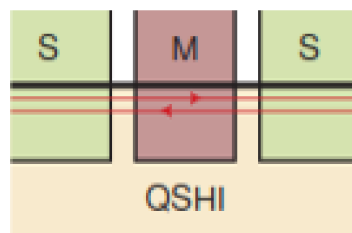


Figura 35 – Diagrama para uma junção Isolante Topológico/Supercondutor para obter os estados de Majorana. Retirada de M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Topological Insulators* (2010). [47]

3 Metodologia

3.1 Conhecendo e Preparando as Superfícies

A estrutura cristalina possui sua unidade básica (célula unitária) repetida em todas as direções do espaço no caso 3D. Quando o tema é sobre superfícies, chega um ponto onde essa estrutura de repetição deve ser interrompida por um corte. Os átomos que estão nessa camada mais superficial possuem interações com os átomos das camadas inferiores, porém eles não estão ligados mais a átomos acima deles. Ou seja, existem ligações pendentes nessa estrutura, isso produz desequilíbrios locais de forças, que permitem com que os átomos da superfície se reorganizem em novas posições, além de poder até facilitar a adsorção de impurezas do ar ou o próprio ar. Adicionado a isso, no ato de corte ou mesmo de crescimento desse cristal, várias falhas podem ocorrer como criação de degraus, falhas de empilhamento, vacâncias etc. Ou seja, existem vários fenômenos de superfície (observe a Figura 36) que afetam diretamente os resultados que deseja-se medir usando XPS, LEED e ARPES, que são as técnicas deste trabalho.

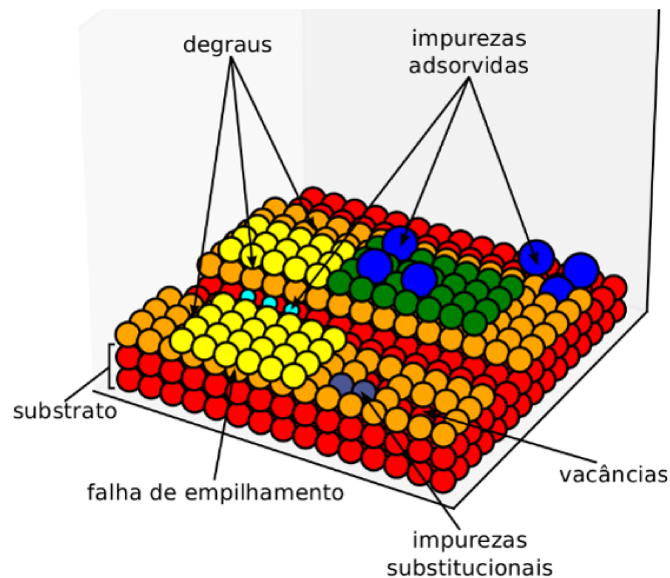


Figura 36 – Os vários fenômenos que ocorrem em uma superfície. Figura retirada da Dissertação de Mestrado de Leonardo Oliveira, “Determinação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Através de Difração de Fotoelétrons (PhD) de Monocamadas de Co Intercaladas na Interface Grafeno/Ni(111)”, UFMG, Belo Horizonte, (2019) [48]

Devido ao fato de as interações nas superfícies serem diferentes, algumas modificações na estrutura cristalina podem ocorrer nas primeiras camadas, além das que já foram mostradas. Muito comum nos metais é o fenômeno da **relaxação**, situação quando um pequeno rearranjo de átomos encontram uma nova posição de equilíbrio, mais favorável energeticamente. Nesse caso, ocorre uma mudança no espaçamento entre as camadas, mas sem alterar a periodicidade paralela à superfície ou mesmo a simetria. Como visto na Figura 37, o mais comum nos metais é a contração dessa distância interplanar em relação ao *bulk*, mas também existem materiais onde ocorre uma expansão [49]. Outro processo é a **reconstrução**, quando pode ocorrer a formação de uma estrutura superficial bem diferente da estrutura do *bulk*. O motor desse fenômeno continua sendo a busca por uma minimização da energia livre de superfície. Normalmente esse fenômeno ocorre em semicondutores e também em superfícies menos estáveis de alguns metais (como nas faces fcc(110)). É tão relevante entender se esses fenômenos estão ocorrendo em uma superfície, pois podem até mesmo levar a uma mudança brusca nas bandas de energia.



Figura 37 – Os vários fenômenos que ocorrem em uma superfície. Figura retirada da Dissertação de Mestrado de Leonardo Oliveira, “Determinação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Através de Difração de Fotoelétrons (PhD) de Monocamadas de Co Intercaladas na Interface Grafeno/Ni(111)”, UFMG, Belo Horizonte, (2019) [48]

Já o caso da **segregação** é quando átomos sobem do volume do cristal para a superfície ou, ao contrário, descem da superfície para o volume por meio de processos de aquecimento ou resfriamento e também está relacionado com o fenômeno de reconstrução. No caso deste trabalho, ocorreu isso na amostra de Cu_3Au , pois, ao aquecê-la, verificou-se a formação de uma estrutura contendo enxofre na superfície, e esse enxofre veio justamente do volume da amostra. Por último na Figura 37, tem-se o processo de **adsorção**. Moléculas inteiras ou átomos provenientes de impurezas ou gases acabam se prendendo à superfície dos materiais, muitas vezes formam até estruturas regulares, induzindo também processos de relaxação ou reconstrução. Reações de oxidação são provenientes de adsorções. Os processos de limpeza de amostra usados neste trabalho que serão explicados nas próximas

seções possuem como um dos principais objetivos remover essas impurezas adsorvidas, sendo as mais comuns o Carbono, o gás Oxigênio e o gás Nitrogênio.

Existe uma notação muito usada, desenvolvida por Wood [50], para descrever as superfícies:

$$X(hkl) \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R\Theta^\circ - A \quad (3.1)$$

sendo que X indica o composto ou elemento químico que constitui o substrato, (hkl) os índices de Miller que especificam o plano cristalino do substrato, a_1 e a_2 os vetores que compõem a rede bidimensional do cristal no volume. Já b_1 e b_2 são os vetores que compõem a rede da superfície. Θ é o ângulo em graus que os vetores da superfície estão girados em relação aos vetores do volume. No lugar de X deve ser colocado p se a célula foi primitiva ou c se a célula for centrada. O “ A ” indica a natureza do elemento químico, distinto do que constitui o substrato, denominado de adsorvato, se houver. A Figura 38 a seguir é um exemplo para o uso da notação.

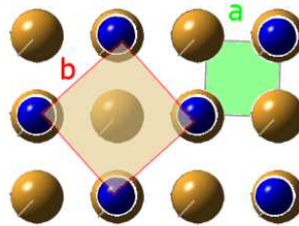


Figura 38 – Exemplo para utilização da notação de Wood na descrição de superfícies. Seja a estrutura do *bulk* com átomos em amarelo, marcada pelo quadrado verde de lado a . Seja ainda a estrutura da superfície, que sofreu uma reconstrução, com átomos em azul e marcada pelo quadrado amarelo de lado b . Adaptada de: S. Yasser. Interaction Mechanisms and Magnetization Dynamics in Ultrathin Antiferromagnetic Films and their Correlation with Structure and Morphology. Dissertação. (2016)

Nessa situação, suponhamos $a_1 = 1$ e $a_2 = 1$, pois no exemplo a estrutura do *bulk* tem simetria quadrada. Sendo assim, $b_1 = \sqrt{2}$ e $b_2 = \sqrt{2}$. A simetria da superfície mantém a simetria quadrada, porém ocorre uma expansão em relação ao *bulk*. E não somente isso, o padrão está rotacionado em $\Theta = 45^\circ$ com relação ao volume. Logo, poderíamos dizer $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ ou simplesmente $c(2 \times 2)$.

Sabendo dos fenômenos que ocorrem naturalmente em superfícies, o que se deseja obter nas amostras deste trabalho? O objetivo é que se tenha superfícies limpas, regulares

e estáveis. Para alcançar isso, as próximas seções descreverão os métodos bem sucedidos que foram utilizados.

3.1.1 Ultra Alto Vácuo (UHV)

Se uma superfície estiver exposta a uma atmosfera de gases e impurezas certamente ela irá sofrer os alguns dos processos citados na secção anterior. A amostra ficará suja, irregular e instável, assim, quando uma medida sensível à superfície for realizada, na verdade, o resultado estaria totalmente influenciado pelas impurezas, escondendo quase que totalmente a amostra. A primeira solução para isso é um sistema de Ultra Alto Vácuo.

Utilizando-se da teoria Cinética dos Gases, podemos calcular o tempo de formação de uma monocamada de átomos por adsorção em uma superfície [51]. Seja I o fluxo de moléculas colidindo em uma superfície:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (3.2)$$

onde p é a pressão da atmosfera no ambiente dessa amostra, m é a massa das moléculas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A partir disso, obtém-se a densidade molecular n (moléculas por volume) e o livre caminho médio λ (a distância média que uma molécula consegue percorrer sem que colida com outra molécula):

$$n = \frac{p}{k_B T} \quad (3.3)$$

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (3.4)$$

onde πd^2 é a área de seção transversal para moléculas esféricas de diâmetro d .

Calcula-se então o tempo de formação de uma monocamada de átomos τ :

$$\tau = \frac{n_0}{I} = \frac{n_0 \sqrt{2\pi mk_B T}}{p} \quad (3.5)$$

onde n_0 é o número de átomos em uma monocamada.

A partir dessa expressão, monta-se para cada pressão, quanto tempo demoraria para formar uma monocamada. De acordo com os dados, para realizar experimentos que demoram algumas horas, é necessário que a amostra esteja numa câmara cuja pressão esteja na ordem de 10^{-10} Torr.

Pressão p(Torr)	Tempo 1 ML
760	$\mapsto 17 \text{ ns}$
1	$\mapsto 13 \text{ } \mu\text{s}$
10^{-3}	$\mapsto 13 \text{ ms}$
10^{-6}	$\mapsto 13 \text{ s}$
10^{-9}	$\mapsto 3,5 \text{ hrs}$
10^{-10}	$\mapsto 8 \text{ hrs}$

Esses dados foram extraídos de [48]. Foi usada a Equação 3.5 para os cálculos considerando a massa molar média de 18.9647 g/mol e a temperatura ambiente $T \approx 293 \text{ K}$ para a atmosfera. Foi estimado um valor de aproximadamente 10^{16} átomos para a superfície, usando um diâmetro $d \approx 0.248 \text{ nm}$ e um cristal quadrado com 0.5 cm de lado.

Para se ter um pouco mais de ideia do poder do UHV (Ultra High Vacuum), pode-se calcular o livre caminho médio da Equação 3.4. À pressão atmosférica de 760 Torr, o livre caminho médio é de apenas 200 \AA . Já a uma pressão de 10^{-9} Torr, o livre caminho médio chega a 150 km . Ou seja, é pouco provável que um fotoeltron ejetado da amostra encontre alguma partícula entre a amostra e os detectores. É importante dizer que esses valores estimados e a necessidade inegociável do UHV funciona bem para superfícies metálicas, mas existem amostras que após clivadas podem ser medidas mesmo em pressão ambiente, apresentando resultados satisfatórios em LEED, por exemplo.

Para alcançar essa pressão tão baixa, foram necessárias 3 bombas de vácuo diferentes operando conjuntamente, cada uma em uma amplitude de pressões e ainda uma Bomba de Sublimação de Titânio (TSP) . São elas:

- **Bomba Mecânica:** da marca *Edwards*, e é responsável pelo primeiro estágio de sucção do ar de dentro da câmara, operando entre a pressão atmosférica até 10^{-3} Torr;
- **Bomba Turbomolecular:** da marca *Pfeiffer*, operando de 10^{-4} Torr até 10^{-10} Torr. Ela funciona com um conjunto de rotores girando um conjunto de lâminas anguladas em alta velocidade, até 1000 Hz ;
- **Bomba Iônica:** da marca *Gamma Vacuum*, opera entre 10^{-3} Torr até 10^{-11} Torr, porém, costuma-se integrá-la ao sistema somente quando a bomba turbo já levou o sistema a uma pressão de pelo menos 10^{-7} ou 10^{-8} Torr, pois assim diminui a contaminação interna dos componentes da iônica. Isso aumenta a durabilidade do equipamento. Essa bomba funciona emitindo elétrons de uma placa catódica,

então eles são acelerados em uma trajetória helicoidal através de ímãs, ionizando as moléculas de gás no caminho. Essas moléculas acabam presas nos tubos anódicos.

- **Bomba de Sublimação de Titânio (TSP):** consiste em um filamento de Titânio na região da câmara logo acima da bomba iônica. Quando corrente é aplicada sobre o filamento, partículas de Titânio são sublimados para todo o ambiente interno da câmara. Esse elemento é muito reativo, portanto, ele se gruda nas paredes internas da câmara e as moléculas indesejáveis no ar também aderem juntamente com ele. O sistema usado foi feito construído no próprio Laboratório de Física de Superfícies da UFMG e é de grande importância num estágio final de diminuir a pressão além de 10^{-8} Torr.

3.1.2 Procedimentos de Limpeza das Amostras: *Sputtering* e *Annealing*

Após a câmara estar na pressão de UHV desejada, pode-se iniciar os processos de limpeza da amostra, e estes são feitos em ciclos de *sputtering* e *annealing* com a amostra já dentro da câmara de vácuo.

O ***Sputtering*** consiste de bombardear a amostra com íons de gases nobres, por serem pouco reativos. Neste trabalho utilizou-se o Ar^+ e os átomos são acelerados até uma ordem em energia cinética de keV. Esse processo está esquematizado na Figura 39 a seguir.

Esse processo promove uma remoção de partículas adsorvidas na superfície, além de poder ser usado até para remover filmes finos e óxidos. Entretanto, a Figura 39 mostra também que é um processo que causa bastante desordem na superfície da amostra. Por isso se faz necessário um próximo processo para restaurar o ordenamento atômico na superfície, que será o aquecimento.

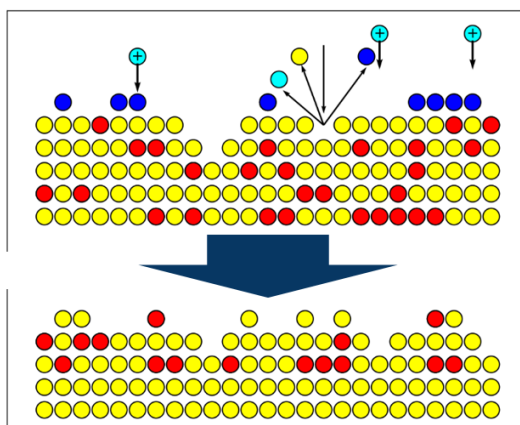


Figura 39 – Esquema sobre como o *Sputtering* limpa a superfície. Adaptada da Dissertação de Mestrado de Leonardo Oliveira, “Determinação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Através de Difração de Fotoelétrons (PhD) de Monocamadas de Co Intercaladas na Interface Grafeno/Ni(111)”, UFMG, Belo Horizonte, (2019). [48]

Já o ***Annealing*** ou aquecimento, como o próprio nome diz, é um processo de aumentar a energia térmica da amostra. Neste trabalho, as amostras foram aquecidas por meio do Efeito Joule em resistências elétricas presentes no manipulador. Esse manipulador é um equipamento onde as amostras são fixadas dentro da câmara e ele permite tanto aquecer, quanto resfriar as amostras. O manipulador utilizado neste trabalho é da PREVAC e possui 5 graus de liberdade, ou seja, por meio dele que ajusta-se a posição da amostra em x, y e z, além de permitir girar a amostra em θ e ϕ , sendo este de rotação contínua. O manipulador permite resfriamento da amostra com Nitrogênio líquido e também aqueci-

mento em até 1000°C .

O processo de *annealing* está esquematizado na Figura 40 e mostra que o principal objetivo da técnica é promover o ordenamento dos átomos na superfície, ordenamento esse que havia sido prejudicado pelo *sputtering*. Como os átomos estarão com maior energia cinética, eles poderão se movimentar mais facilmente para as suas posições que minimizam a energia estrutural. Durante o processo, partículas adsorvidas podem até mesmo deixar a superfície por evaporação. Neste trabalho, durante o aquecimento da amostra de Cu_3Au , observou-se o fenômeno de segregação de átomos de Enxofre saindo do volume para a superfície do material, o que foi determinante para os resultados obtidos.

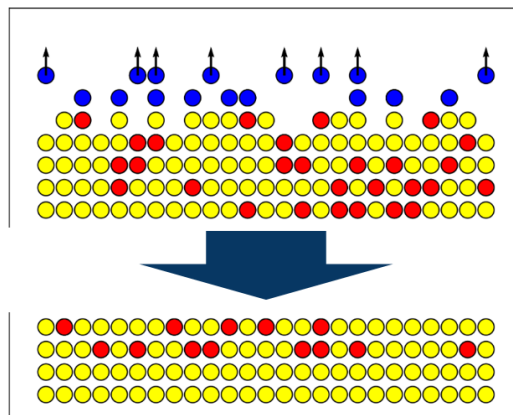


Figura 40 – Esquema do efeito organizacional do *annealing* na superfície. Adaptada da Dissertação de Mestrado de Leonardo Oliveira, “Determinação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Através de Difração de Fotoelétrons (PhD) de Monocamadas de Co Intercaladas na Interface Grafeno/Ni(111)”, UFMG, Belo Horizonte, (2019). [48]

3.1.3 Detalhes Ciclos de Limpeza das Amostras

Tanto o $Au(111)$ quanto o $Cu_3Au(111)$ utilizados neste trabalho foram fabricados na Holanda pela empresa "*Surface Preparation Laboratory*" (SPL) e a qualidade da amostra é tal que o *misscut* (incerteza angular no corte) nominal é de apenas $0,1^\circ$, que representa o intervalo de erro angular do corte da amostra em relação a superfície desejada, que no caso é a (111).

3.1.3.1 $Au(111)$

A amostra foi preparada com *sputterings* de 1,5 keV, 1,0 keV e 0,5 keV por 20 min cada um, alternados com *annealings* em $T = 700 K$ aproximadamente por 30 min. Verifica-se a eficácia dos ciclos de preparação por meio das técnicas de medição que serão descritas.

3.1.3.2 $Cu_3Au(111)$

Para uma limpeza, o mesmo procedimento realizado para o Ouro foi feito. Após isso, tentou-se utilizar da receita de preparação utilizada por O. Bauer, et al. [52] para obter a fase ordenada. Entretanto, não houve sucesso em obter o padrão p(2x2) no LEED, apenas o padrão p(1x1) foi obtido como será relatado nas próximas seções. A receita proposta era de realizar *sputterings* com Argônio por 30min (800-1050 eV) e *annealing* a 1000 k, isto é, acima da temperatura de transição ordem-desordem $T_0 = 663 K$ por 15 min, seguido de um resfriamento lento da amostra até 623 K (40 K abaixo de T_0) a 1 K/s e finalmente deixando a amostra em 623 K por cerca de 15 h com o objetivo de permitir uma ótima cristalização da fase ordenada do Cu_3Au . A receita foi seguida mais de uma vez, mas não houve êxito no resultado. Na seção dos resultados de XPS para o Cu_3Au , é apresentada uma hipótese do porquê não se conseguiu obter o padrão p(2x2) no LEED.

3.2 LEED (Difração de Elétrons de Baixa Energia)

A partir deste momento, passa-se a explicar acerca das principais técnicas de medição utilizadas neste trabalho. A primeira delas é a Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED - *Low Energy Electron Diffraction*) é uma técnica relativamente antiga e é extremamente sensível à superfície de um sólido. Elétrons de Baixa Energia são incididos na superfície da amostra e, por causa da faixa de energia, eles não penetram muito no cristal, pois interagem muito com o sólido. Essa interação está relacionada ao fato de que deve ser considerado o comportamento ondulatório dos elétrons nessa técnica e, com essas energias (entre 20 eV e 1000 eV), o comprimento de onda do elétron é da mesma ordem de grandeza do parâmetro de rede dos cristais, logo ocorrerá o fenômeno de difração [53] (veja a Figura 41 a seguir).

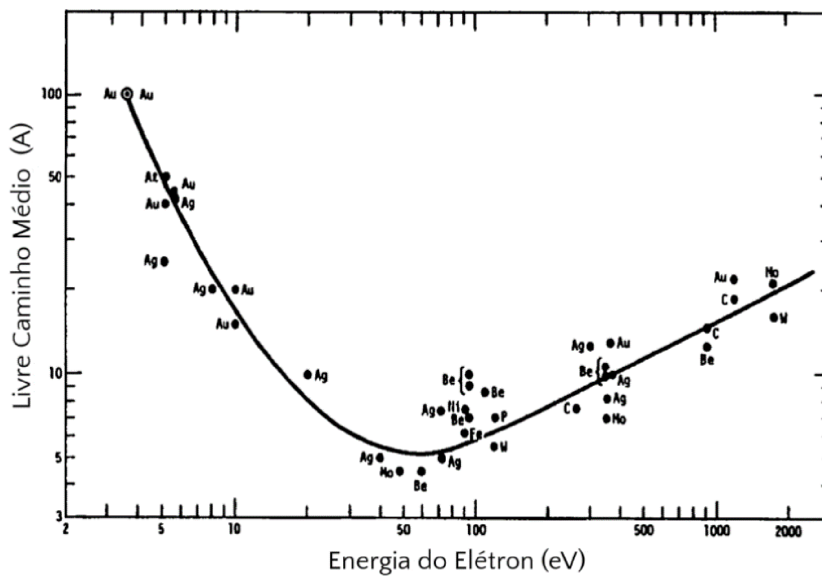


Figura 41 – Curva Universal do Livre Caminho Médio do Elétron *versus* Energia. Mostra que a faixa de energia usada no experimento LEED visa minimizar o livre caminho médio para menos de 10 Å, ou seja, cerca de 5 camadas atômicas, que está relacionado diretamente com a profundidade que o elétron penetra no cristal. Adaptado de “users.uj.edu.pl/~fpostaw/2_Pracownia/D1/jak_badac_powierzchnie_eng.htm”.

Então, os elétrons incidem na amostra, são difratados, elasticamente retro espalhados, acelerados e medidos numa tela fosforescente como visto na Figura 42 a seguir.

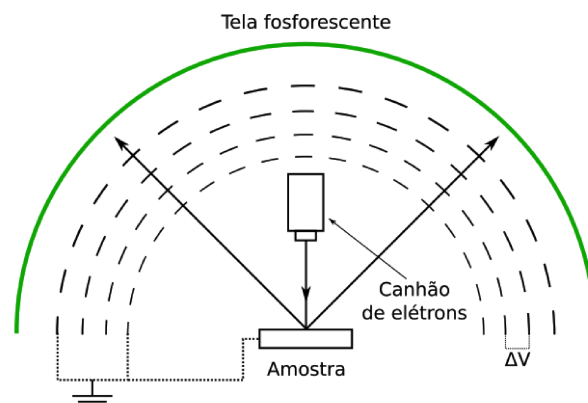


Figura 42 – Esquema da construção de como são feitos os experimentos LEED. Retirada da Dissertação de Mestrado de Leonardo Oliveira, “Determinação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Através de Difração de Fotoelétrons (PhD) de Monocamadas de Co Intercaladas na Interface Grafeno/Ni(111)”, UFMG, Belo Horizonte, (2019). [48]

Para cada energia do feixe incidente um padrão diferente é obtido. Pode ser feito um estudo acompanhando as intensidades dos pontos de difração e assim extrair uma curva de intensidade em função da energia, chamada de curva $I(E)$ ou $I(V)$. Esse processo está representado na Figura 43. Esse estudo quantitativo comparados com resultados teóricos obtidos via simulação para um modelo de superfície são os passos para descobrir a estrutura superficial da amostra. Isso não foi realizado neste trabalho, pois é necessário realizar a medida com o feixe incidindo perpendicularmente à amostra e esse posicionamento é bastante trabalhoso de ser alcançado no equipamento utilizado. Ainda assim, é uma perspectiva futura a realização dessas medidas. Neste trabalho foi realizada apenas uma análise qualitativa do padrão obtido no LEED, que já fornece informações importantes como a simetria de estrutura superficial e também se a amostra está limpa. Por exemplo, pontos bem definidos na tela fosforescente indicam que a amostra está bem preparada, enquanto que pontos turvos devem indicar desordenamentos na amostra.

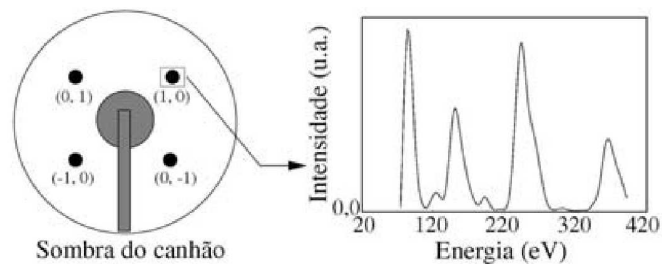


Figura 43 – Esquema de como são construídas as curvas $I(E)$ a partir do padrão de difração. Adaptado do artigo “C. M. C. de Castilho, V.B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota e V. E. de Carvalho. Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. Revista Bras. de Ens. de Física. 27, 527 (2005)” [53].

A técnica LEED captura em seu resultado apenas ordens de longo alcance, pois o feixe de elétrons possui de 1 a 3 mm de diâmetro, sendo assim, engloba uma quantidade muito grande de átomos. Logo, pequenas variações estruturais não periódicas, como ilhas isoladas, podem não influenciar o padrão de difração. Como mostrado na seção 2.1, o conceito de espaço recíproco de uma estrutura cristalina está totalmente relacionada ao padrão de difração obtido, logo, por isso é possível fazer o caminho contrário e obter como estão arranjos os átomos na superfície do material.

3.3 XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X)

Também é uma técnica de caracterização de superfícies muito útil e poderosa. Ela se baseia no Efeito Fotoelétrico observado primeiramente por H. Hertz (1886), W. Hallwachs (1888) e von Lenard (1900), mas explicado somente em 1905 por Albert Einstein [54]. Assim como nas primeiras investigações do efeito, a técnica de XPS também usa os raios-x como fonte de excitação.

A fonte de raios-X usada neste trabalho foi a CTX400 da *PSP Vacuum*. A emissão consiste em bombardear um anodo com elétrons emitidos de um filamento, que são acelerados por um grande potencial elétrico da ordem de 15 kV. Ao chegar no anodo, esses elétrons são freados e então emitem os fótons na faixa de comprimento de onda dos raios-X. No equipamento usado, pode-se escolher entre dois anodos: ou utiliza-se as linhas K_{α} do Magnésio ou do Alumínio, tal que os fótons têm energias de 1253,6 eV e de 1486,6 eV, e largura de pico de 0,7 eV e 0,85 eV respectivamente. Para medir picos com mais precisão costuma-se usar o anodo de Magnésio por ter largura de pico menor, logo, este foi o anodo usado neste trabalho.

Esses raios-X são emitidos por um anodo e incidem sobre a amostra, induzindo o processo de fotoemissão, governado pela equação do efeito fotoelétrico:

$$E_{Cin} = h\nu - E_{Lig} - \phi \quad (3.6)$$

onde E_{Cin} é a energia cinética medida do fotoelétron, $h\nu$ é a energia do fóton de raio-X utilizado, E_{Lig} é a energia de ligação do elétron no sólido e ϕ é a chamada função trabalho, que depende tanto da superfície quanto do analisador como visto na Figura 44. O fato de a técnica ser sensível apenas à superfície da amostra está relacionada ao fato de que os fotoelétrons possuem energia cinética da ordem de 50 eV até 1500 eV, o que, pela Figura 41, determina que esses elétrons tenham um livre caminho médio de, no máximo, poucos nanômetros. Ou seja, ainda que os fótons excitem átomos centenas de nanômetros de profundidade [55], apenas aqueles na região da superfície conseguirão escapar do material rumo ao analisador e detector. Neste trabalho, o analisador e detector usados foram o *PHOIBOS 100* e o *2D-CCD Detector* (uma matriz de *Micro-Channel Plates*), respectivamente, ambos da SPECS.

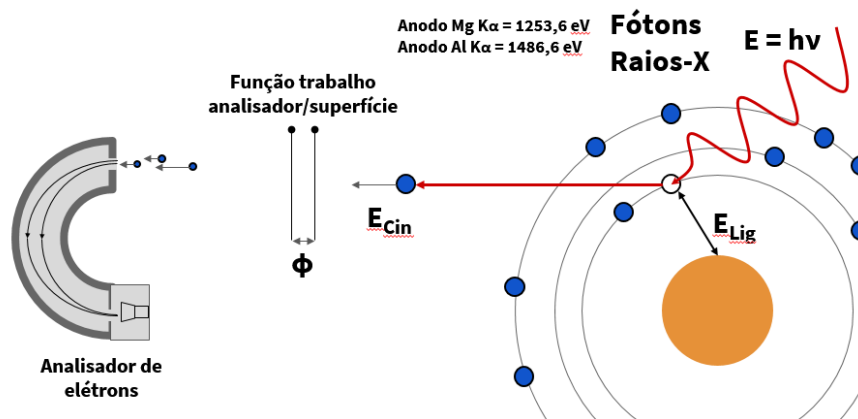


Figura 44 – Esquema para o Efeito Fotoelétrico num Experimento de XPS. Figura feita pelo autor.

Os fótons de raios-X possuem energia suficiente para penetrar fortemente nos átomos e excitar mesmo os níveis de caroço. Os níveis de valência, ocupados pelos elétrons mais fracamente ligados, mais externos no átomo, também são medidos pela técnica. Analisando a Equação 3.6, espera-se que um espectro de XPS seja exatamente o mapa da distribuição dos níveis de energia, pois apenas alguns valores de E_{Cin} e E_{Lig} são possíveis, constituindo os picos do espectro. Entretanto, alguns efeitos modificam essa simples relação.

Além dos picos já esperados (linhas elásticas), o espectro também é composto de um *background* inelástico para cada linha elástica e picos derivados de elétrons secundários como se vê na Figura 45. Também existem os picos relacionados aos elétrons chamados Auger, porém não estão destacados na Figura 45.

As linhas elásticas são devido aos elétrons que saíram do material sem perder nenhuma energia, portanto, estavam numa região bem superficial na amostra e sobre esses é que a maior atenção deste trabalho recai. Já o *background* inelástico está relacionado aos elétrons das linhas elásticas, porém foram emitidos em planos atômicos mais internos, o que os leva a perder energia cinética de modo aleatório e múltiplo até escaparem do material. Os picos de elétrons secundários ficam na região de baixas energias e são aqueles que, em grande quantidade vêm também de planos atômicos mais internos e, por uma combinação de fatores, sofrem processos de espalhamentos inelásticos mais específicos perdendo energia cinética. Normalmente, ajusta-se a faixa de energia para obtenção do espectro excluindo essa região de baixa energia cinética contendo os elétrons secundários, pois, na maior parte das vezes, eles são irrelevantes ao estudo. A diferença dos elétrons secundários para o *background* inelástico está relacionado com a energia cinética com que os elétrons são ejetados, definindo seu livre caminho médio dentro do material e assim às interações as quais eles se relacionarão no sólido, como elétron-elétron e elétron-fônon.

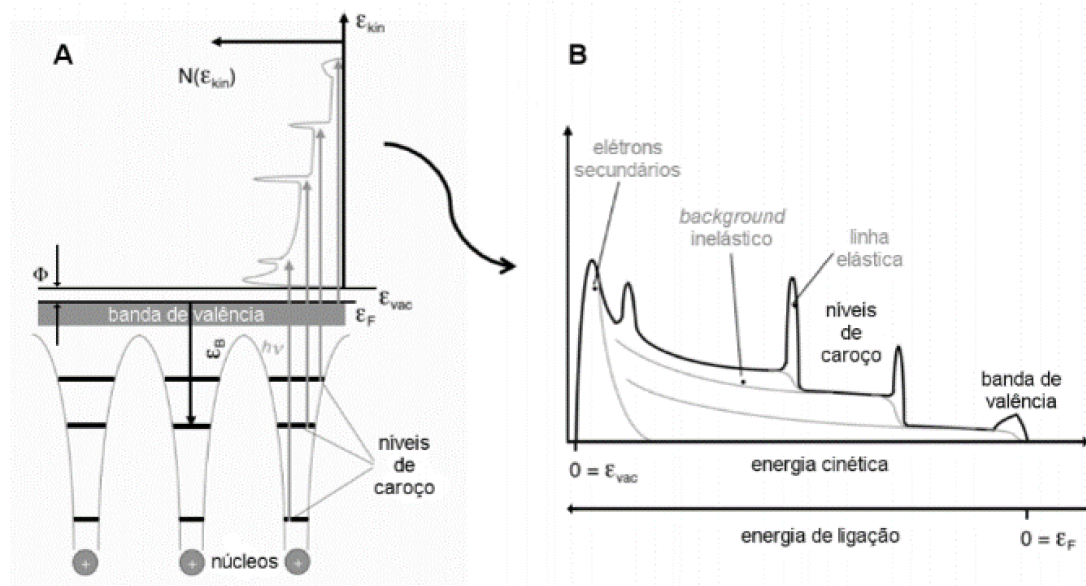


Figura 45 – A) Esquema para os níveis de energia de um átomo e B) a relação desses níveis com um exemplo de espectro obtido por XPS. Imagem retirada de “LIMA, L. H. de. Monocamadas sp^2 corrugadas e suas aplicações. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física Gleb Wataghin, São Paulo, (2014)” [56].

Os elétrons Auger são resultado de um outro processo, e não o efeito fotoelétrico propriamente dito. Os elétrons são emitidos pelo processo de relaxação dos íons excitados remanescentes da fotoemissão. A Figura 46 mostra esse processo em que a vacância criada pelo processo de fotoemissão em um estado eletrônico mais interno (buraco de caroço) é preenchida por um elétron proveniente de um estado de menor energia de ligação (mais externo). A energia liberada é então transferida para um segundo elétron que é emitido para o vácuo (elétron Auger). Esse elétron possui energia cinética igual a diferença de energia entre o estado do íon inicial e do íon final duplamente carregado, portanto sendo independente da energia do fóton incidente.

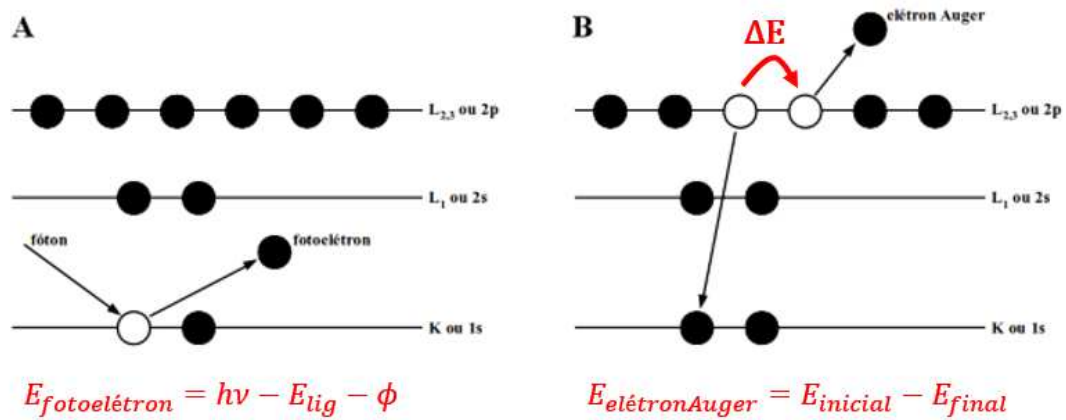


Figura 46 – A) Esquema para a emissão de um fotoelétron e B) para emissão de um elétron Auger, sendo que o processo começa com um elétron preenchendo justamente o buraco deixado pelo fotoelétron emitido. Adaptada de “sciencedirect.com/topics/materials-science/auger-electron-spectroscopy”.

Em um espectro de XPS, facilmente pode-se distinguir as linhas Auger das linhas de fotoemissão. Basta comparar dois espectros obtidos com fótons de energias diferentes, um usando o anodo de Mg e outro usando o anodo de Al por exemplo. As linhas Auger não se movem quando a escala utilizada é a energia cinética, enquanto que os picos de fotoemissão não se movem quando a escala utilizada é a energia de ligação.

Neste trabalho, o XPS foi usado em primeiro lugar para verificar a limpeza das amostras por meio da verificação de quais elementos estão presentes. Percebe-se quais elementos estão presentes pelas linhas de fotoemissão, bem características para cada elemento [55]. Quando observa-se linhas do Oxigênio, Carbono ou outros elementos que não o Ouro e o Cobre são sinais de impurezas, necessitando de mais ciclos de *sputtering* e *annealing*. Em segundo ponto, utilizou-se a técnica para medir a concentração relativa entre Cobre e Ouro na amostra de Cu_3Au e esse resultado acabou se tornando central para as conclusões deste trabalho.

A concentração relativa [55] C de um elemento X a partir de um espectro de XPS é obtido pela equação:

$$C_{\text{elementoX}} = \frac{A_{\text{elementoX}}}{\sum_i \frac{A_i}{S_i}} \quad (3.7)$$

onde $A_{\text{elementoX}}$ é a área do pico do elemento X, $S_{\text{elementoX}}$ é o fator de sensibilidade para aquele pico daquele elemento específico (valor tabelado em [55]). O termo do somatório é a

adição das razões Área Pico/Fator de Sensibilidade para cada um dos elementos presentes no espectro. Essas áreas são calculadas a partir de softwares e no caso deste trabalho foi usado o “CasaXPS”.

Enfim, resumindo, consegue-se obter por meio do método XPS:

- A composição química das primeiras camadas atômicas da amostra;
- As concentrações relativas entre os elementos da amostra;
- Observar se a amostra está com algum contaminante, sujeira ou gases adsorvidos;
- Sondar o ambiente químico e o estado de oxidação dos elementos (relacionado a como estão ligados);
- Descobrir a espessura de um filme ou de diferentes regiões da amostra; e
- Realizar um estudo sobre os níveis de energia eletrônicos dos átomos e também sobre os elétrons Auger.

3.4 ARPES (Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo)

Para finalizar a descrição das técnicas utilizadas neste trabalho, descreve-se agora o ARPES. Essa foi a técnica mais importante para o estudo dos estados de superfície nesta dissertação.

Nas últimas décadas, a análise dos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi avançou enormemente devido ao método ARPES, pois desenvolveram-se espectrômetros de alta resolução em momento/energia e também combinou-se a técnica com fontes de radiação síncrotron, que permite a variação da energia do fóton para um mapeamento ainda melhor da dispersão de bandas perpendicular à superfície do substrato. Aqui, entretanto, utilizou-se o modo convencional de ARPES, a energia do fóton é mantida fixa, pois é usada uma lâmpada de Hélio produzida pela *SPECS* (modelo *UVS 300*), emitindo fótons He $I\alpha$ com $h\nu = 21,2$ eV.

Assim como o XPS, o ARPES é uma técnica baseada na fotoemissão. Ao invés de raios-X, os fótons He $I\alpha$ estão na faixa de UV. Como a energia de um fóton UV é bem inferior a de um fóton na faixa do Raio-X, os elétrons que são excitados são os mais fracamente ligados nos átomos da superfície. Logo, pode-se estudar os níveis de valência e os estados de superfície, que é o foco deste trabalho. Os fotoelétrons são recolhidos pelo sistema de lentes e levados ao analisador eletrostático esférico, para que sejam separados em energia cinética e também em momento \vec{k} , e então incidem sobre o detector bidimensional,

para que assim seja formada uma imagem no CCD e formada a dispersão no computador. Como já dito na seção anterior, o analisador e detector usados foram o *PHOIBOS 100* e o *2D-CCD Detector* (uma matriz de *Micro-Channel Plates*), respectivamente, ambos da *SPECS*. Um esquema para o analisador e detector é mostrado na Figura 47 a seguir.

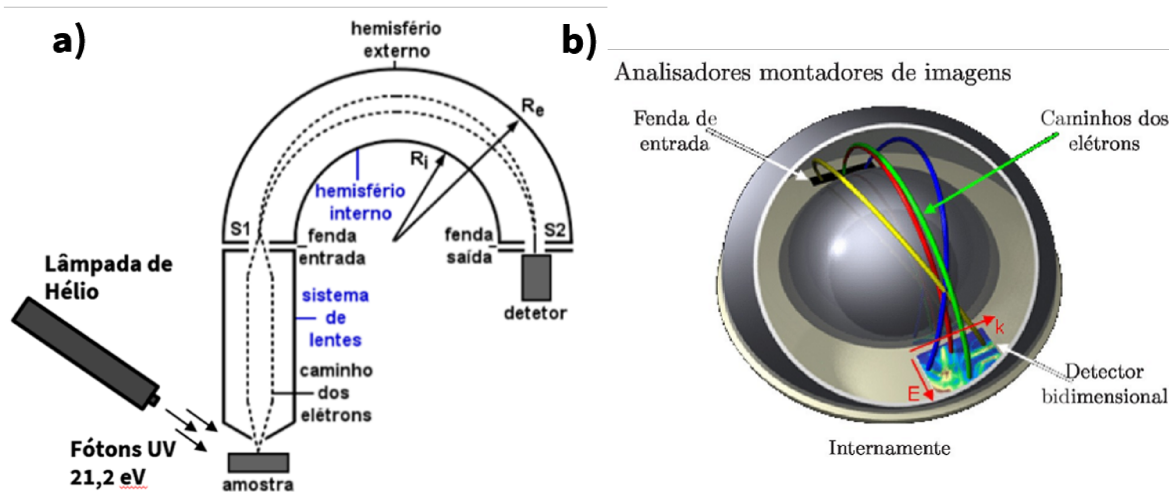


Figura 47 – Esquema de montagem do ARPES. Em a) observa-se um corte vertical do sistema mostrando desde o canhão de UV, os fotoelétrons ejetados da amostra passando pelas lentes e analisados pelos hemisférios até finalmente chegarem no detector bidimensional. Em b) vê-se com mais detalhes o funcionamento do analisador e detector para a formação das imagens. Retirado dos slides de Williams P. Fernandes para a disciplina de Física Experimental Avançada, UFMG, Novembro de 2017.

É importante dizer que há um experimento totalmente relacionado ao ARPES que é o UPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por UV). O UPS é o análogo idêntico ao XPS, mudando somente a fonte de fótons e suas energias. O espectro obtido é do mesmo tipo nos dois experimentos, a faixa de medida e resolução é que mudam (veja as duas primeiras imagens na Figura 48). O ARPES é nada mais que o experimento UPS, porém com resolução angular, separando os fotoelétrons de acordo com o k_{\parallel} que possuem. Assim, pode-se fazer uma conexão direta e visual dos estados que são excitados e o tipo de resultado obtido no XPS, UPS e ARPES, o que é visto a seguir na Figura 48.

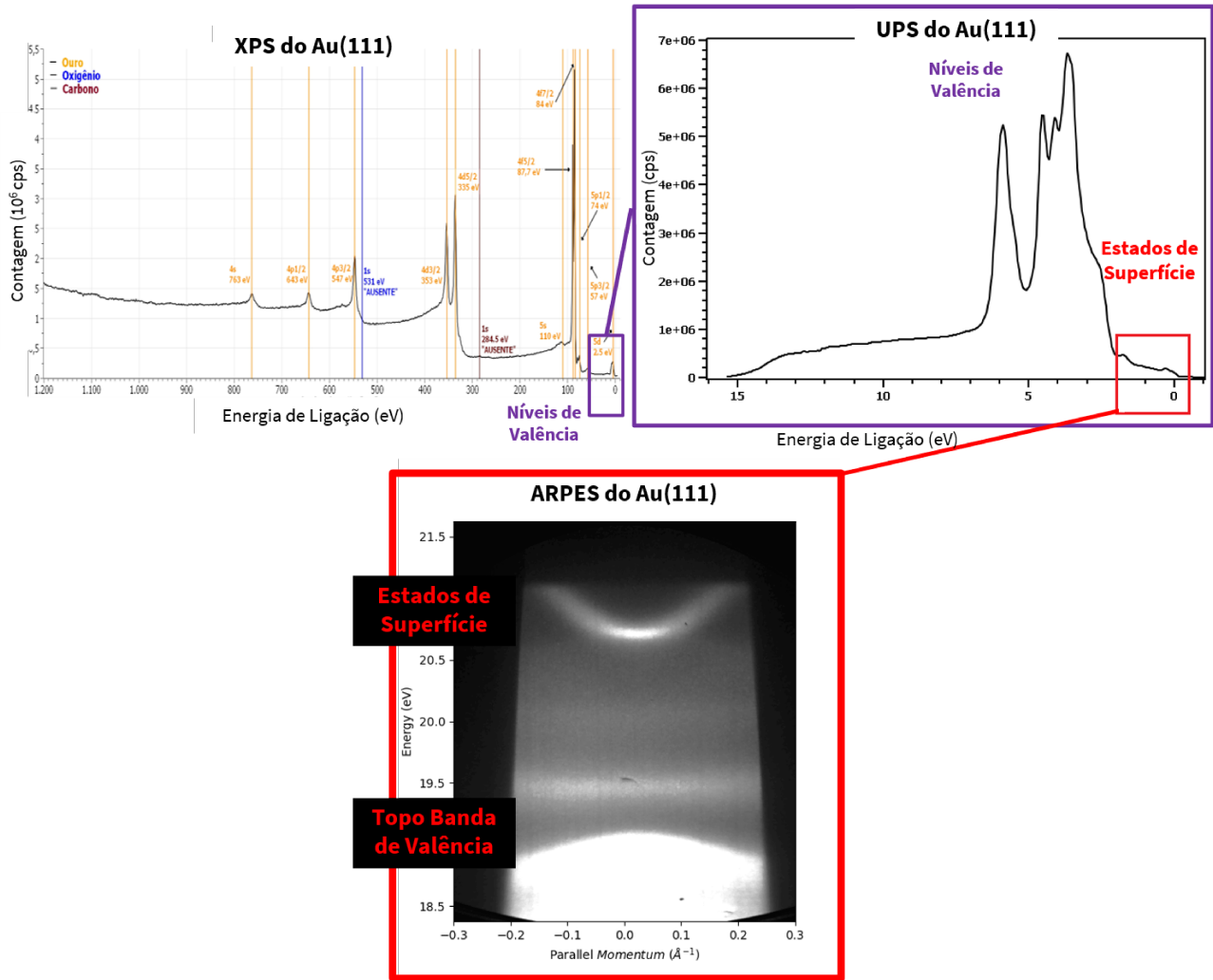


Figura 48 – Neste esquema, percebe-se a faixa de energia a que cada tipo de experimento está localizado. À esquerda está uma medida de XPS da amostra de Au(111) limpa onde percebe-se as linhas características do Ouro. Destaca-se em um retângulo roxo os estados próximos ao nível de Fermi (zero em energia de ligação). À direita está uma medida de UPS, que é muito semelhante ao XPS, porém utiliza-se fótons UV, logo, são excitados apenas os níveis de baixa energia, é como se fosse uma medida de alta resolução dos estados dentro do retângulo roxo. Nessa medida percebe-se os picos relacionados aos níveis de valência e mais próximo ainda do zero em energia estão os, quase imperceptíveis, níveis de superfície. Esses níveis de superfície são estudados no ARPES, utilizando os fótons UV para realizar a fotoemissão, entretanto, os fotoelétrons são recolhidos e resolvidos em ângulo pelo analisador e detector formando uma imagem, que é a dispersão destacada em vermelho mais abaixo. Todas essas medidas foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

A Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo é uma excelente ferramenta para se obter [57]:

- Informação direta sobre os estados eletrônicos, ou seja, a dispersão $E(\vec{k})$ com alta resolução para os estados próximos ao nível de Fermi da amostra;
- A superfície de Fermi da amostra;
- A força e a natureza das correlações de muitos corpos presentes nas amostras;
- Uma comparação direta do resultado com a teoria, ou seja, pouco ou nenhuma modelagem dos dados é necessária;
- Resultados mesmo sobre amostras pequenas ($100 \mu m \times 100 \mu m \times 10 nm$).

Mesmo assim, a técnica também possui suas limitações. No caso do equipamento usado neste trabalho, tem-se que ele não consegue sondar o *bulk* da amostra, requer que a superfície esteja limpa e atômica e plana em UHV e não é possível se fazer estudos em função de pressão ou com campos magnéticos. Os equipamentos que usam fonte de luz síncrotron podem sondar também o *bulk*.

Em relação a esta técnica, das aplicações listadas acima, aquela que teve foco neste trabalho foi de tentar obter a dispersão $E(\vec{k})$ experimentalmente para as amostras de $Au(111)$ e $Cu_3Au(111)$. Os resultados dessas dispersões forneceram importantíssimas conclusões, entretanto tem-se perspectivas futuras o aprofundamento buscando a superfície de Fermi dos estados de superfície e o estudo das correlações de muitos corpos, principalmente na amostra de Cu_3Au .

Apesar de a fotoemissão também estar presente no XPS, um pouco mais do desenvolvimento matemático por trás da técnica foi deixado para esta seção, pois em XPS a informação mais importante é somente a energia dos fotoelétrons, enquanto aqui o momento também entra em cena. Para esse estudo, dois modelos podem ser usados, o que será mostrado nos esquemas a seguir na Figura 49 e na Figura 50.

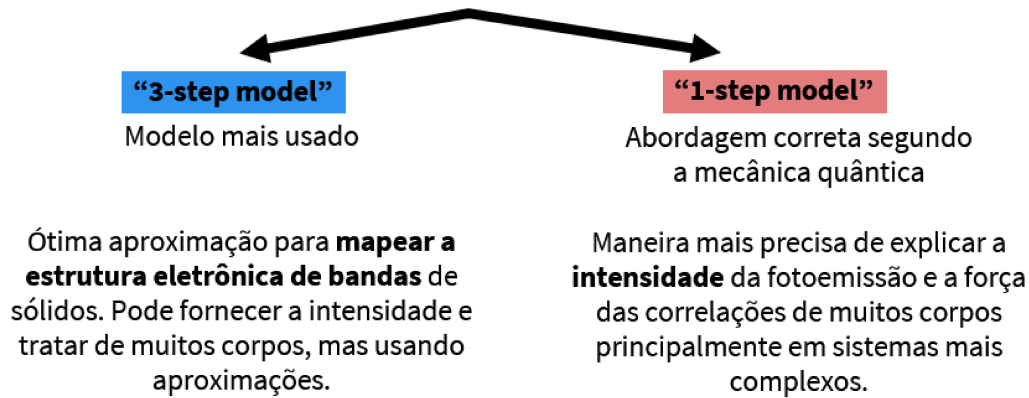


Figura 49 – Fluxograma feito pelo autor para diferenciar os dois principais modelos de descrição da fotoemissão e seus respectivos usos.

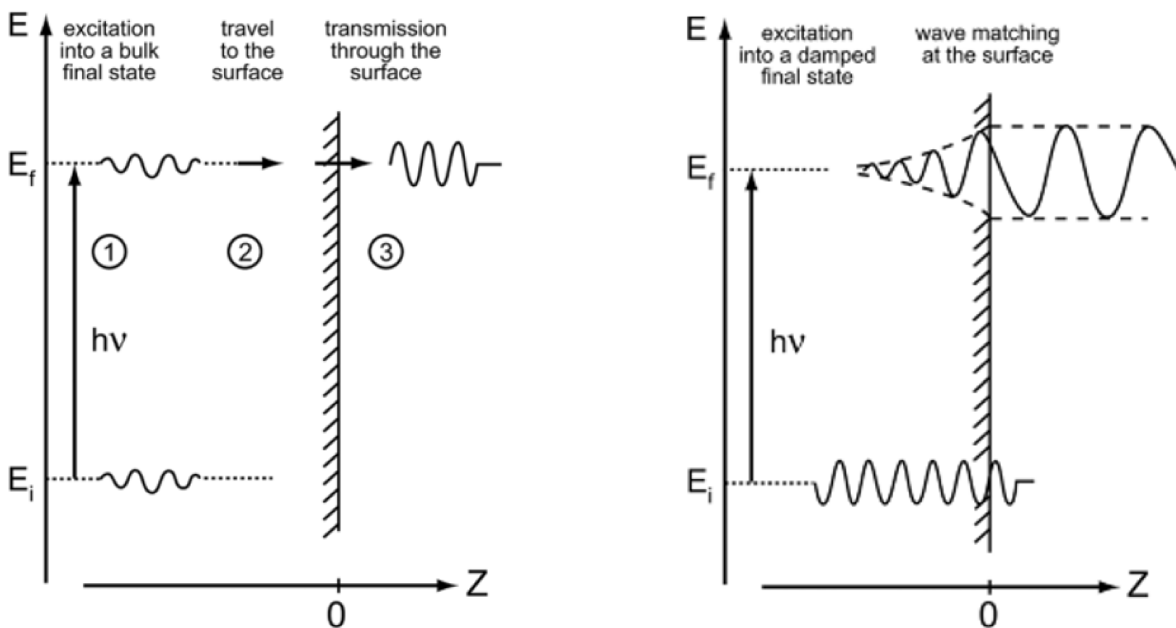


Figura 50 – Esquema dos modelos para a fotoemissão. À esquerda, tem-se o “3-step model”, o processo de fotoemissão é separado em 3 passos independentes. O primeiro passo é a excitação do elétron de um estado E_i do *bulk* para E_f devido à incidência de um fóton. O segundo passo é a análise da viagem do fotoelétron dentro do material rumo à superfície. E o último é o processo de transmissão do fotoelétron através da superfície. À direita, tem-se o “1-step model”, o qual trata a fotoemissão como um único processo quântico, uma transição ótica de um estado inicial de Bloch do *bulk* do cristal para um estado final chamado “LEED invertido no tempo”, que é um estado amortecido como mostra o esquema. Adaptado de “Andrea Damascelli. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. Physica Scripta. Vol. T109, 61, (2004)”.

3.4.1 3-STEP MODEL versus 1-STEP MODEL

A distinção das duas abordagens mostradas na Figura 50 é alvo de muita confusão nas literaturas. Basicamente, o **3-Step Model** é originado num trabalho sobre fotoemissão por Berglung e Spicer [58]. Nesse modelo a fotocorrente é decomposta de 3 fatores separados: 1) a probabilidade de um elétron em estado inicial no volume de um sólido ser promovido para um estado excitado após a incidência de radiação, 2) da probabilidade desse elétron ser espalhado em seu caminho para a superfície, pelos átomos do volume, e 3) da probabilidade do elétron ser transmitido através da barreira de potencial da superfície para o estado final de elétron livre no vácuo, onde será medida pelo detector. O ponto principal dessa abordagem é que as entidades são calculadas separadamente, o que é facilmente acessível se considerar que uma não interfere na outra.

Num estudo onde o objetivo está nos estados de valência (ou de superfície) de um material, ou seja, o foco está no processo de excitação de um estado de banda ocupada e na obtenção da fotocorrente que leva à dispersão $E(\vec{k})$, então os outros 2 fatores (dispersão no *bulk* e transmissão) são considerados menos importantes e costumam ser negligenciados. Essa é a alma que deve ser levada em conta quando se fala sobre o modelo de 3 etapas. O objetivo deste trabalho é justamente esse, por isso o *3-Step Model* se encaixa com mais facilidade e traz ótimos resultados.

Em contraste, se as 3 etapas forem avaliadas mantendo a interferência que uma causa na outra e a coerência quântica, então trata-se do chamado **1-Step Model**. Essa abordagem foi originalmente desenvolvida para se obter, com alta confiabilidade, resultados teóricos para as intensidades da espectroscopia das bandas de valência e assim investigar tanto propriedades do *bulk* quanto da superfície. Esse esforço teórico trouxe a análise para o mesmo nível que já existia para a técnica LEED, que já tinha cálculos refinados para computadores. O espalhamento no *bulk* e na superfície é condensada em um estado final coerente que precisa ser introduzido dentro do elemento da matriz de fotoexcitação, o conhecido como “estado LEED invertido no tempo”.

Hoje em dia, qualquer cálculo computacional mais atualizado usa o modelo de uma etapa, mesmo se existirem fatores simplificadores na análise. Além disso, existem vários graus de sofisticação no modelo, depende da extensão dos efeitos de muitos corpos que se quer levar em conta.

O fato de que o *1-Step Model* normalmente está relacionado aos cálculos mais avançados, que levam em consideração as correlações de muitos corpos, traz consigo uma confusão comum, pois o modelo originalmente foi projetado como uma teoria de uma única partícula, aplicando a Regra de Ouro de Fermi para estados de uma partícula. Porém, para

levar em conta as interações de muitos corpos, em princípio deve-se usar corretos estados finais [59]. Então, isso se encaixa muito bem com o conceito do modelo de um passo, pois ele visa obter o estado final de maneira correta do ponto de vista quântico. Sendo assim, tanto o *1-Step Model* como o *3-Step Model* normalmente usam a aproximação de partícula independente e, partindo disso, conseguem explicar efeitos de muitos corpos com excelente precisão. Então, vale dizer ainda que, apesar das simplificações e de ser uma abordagem fenomenológica, também se usa o modelo de 3 passos para estudar efeitos de muitos corpos e, em muitos sistemas, os resultados são satisfatórios.

Como dito, o ponto fraco bastante considerável do *3-Step Model* é a sua limitação para uma descrição quantitativa rigorosa do ponto de vista quântico para o espectro de fotoemissão. Então, o modelo de 1 etapa corrige esse problema, pois inclui, além do que já foi falado, os seguintes ingredientes [60]:

- Todas as probabilidades de transição para todas excitações eletrônicas são calculadas na base de uma estrutura de bandas realista para um sistema semi-infinito. Essa estrutura de bandas pode ser derivada, por exemplo, da *Density Functional Theory* (DFT) [61];
- Devem ser levados em conta os estados de superfície ou transições para estados finais evanescentes;
- A forte interação elétron-elétron é considerada, levando consigo os múltiplos eventos de espalhamento que o fotoelétron experimenta no estado final. Essa abordagem apropriada só é possível num modelo de apenas um passo, pois considera a excitação e o subsequente transporte num mesmo processo;
- Deve-se considerar os múltiplos espalhamentos das funções de onda dos elétrons na região da superfície e sob um potencial superficial. Nesse sentido, o modelo de uma etapa se assemelha à teoria LEED e à de PED (Difração de Fotoelétrons) quanto à parte da dispersão do fotoelétron no material até a superfície e sua consequente transmissão para o vácuo, e é justamente o ponto negligenciado pelo *3-Step Model*. No LEED e PED, o efeito da difração é muito nítido, mas em ARPES não. Entretanto, mesmo assim o efeito deve ser considerado para uma análise quantitativa apropriada;
- Pode-se incluir ainda efeitos devido ao acoplamento *spin*-órbita e ao *spin* do elétron, no caso em que um formalismo relativístico do tipo Dirac está envolvido. Somente acrescentando isso é que se torna possível calcular fenômenos de dicroísmo magnético e polarização de *spin* no espectro.

Enfim, relacionando com este presente trabalho, para uma descrição quantitativa do estados de superfície com desdobramento de *spin* de parábolas, como descrito fenome-

nologicamente pelo Efeito Rashba, ou estados com cruzamento de bandas (ponto de Dirac), a abordagem do *1-Step Model* seria essencial, o que é uma perspectiva futura. Entretanto, maior parte da discussão trata os processos de maneira individualizada e somente a parte cinemática, então o *3-Step Model* acaba encontrando sua utilidade como já falado.

3.4.2 Alguns Cálculos em Fotoemissão

Deseja-se mostrar nesta seção alguns resultados matemáticos básicos relacionados à fotoemissão. A fotoemissão é um processo de transição entre um estado inicial e um estado final, tal que o modelo que a descreve pode variar, mas independente disso pode-se escrever a intensidade como sendo proporcional à **probabilidade de transição** dada pela Regra de Ouro de Fermi:

$$\begin{aligned} I(f) \propto P_{i,f} &= \frac{1}{\hbar} |M_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde $M_{i,f}$ é o elemento de matriz de interação, \mathcal{H}_{int} é o Hamiltoniano de interação causado pela incidência de luz e Ψ_i e Ψ_f são os estados inicial e final do sistema, respectivamente.

Diante da Equação 3.8, uma grande diferença entre o *3-Step Model* e o *1-Step Model* está na escolha dos estados inicial e final do sistema. Essa diferença pode ser vista na Figura 50, pois no primeiro considera-se o estado final de elétron aproximadamente livre, uma onda plana. Enquanto o segundo considera como estado inicial as ondas de Bloch do *bulk* do material e o estado final leva em conta a superfície, o que conduz a uma sobreposição e casamento de onda plana do elétron livre com uma onda evanescente dentro do material (esse é o chamado Estado LEED invertido no tempo). A Equação 3.8 já é uma aproximação (Teoria de Perturbação de Primeira Ordem) e é suficiente para excelentes resultados em qualquer um dos dois modelos, e além disso, para campos externos de baixas intensidades a aproximação é ainda mais natural, o que é o caso da maioria dos experimentos.

Maior parte da “física” está escondida no **elemento de matriz** $M_{i,f}$, então a seguir ele será melhor desenvolvido. É nele que está contida a interação luz-matéria. Escreve-se o Hamiltoniano para um elétron e um potencial externo $V(\vec{r})$ devido ao campo eletromagnético incidente:

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + V(\vec{r}) \\
&= \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2mc} [\vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r})] + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r})|^2
\end{aligned} \tag{3.9}$$

onde $\vec{A}(\vec{r})$ é o potencial vetor do campo E.M.

Assim, pode-se separar o Hamiltoniano em uma parte ordinária e uma parte perturbativa \mathcal{H}_{int} .

$$H = H_0 + \mathcal{H}_{int} \tag{3.10}$$

tal que

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_{int} = -\frac{e}{2mc} [\vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r})] + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r})|^2 \tag{3.11}$$

Os estados Ψ_i e Ψ_f são os autoestados do Hamiltoniano não perturbado H_0 . Em muitas literaturas usa-se o rótulo ‘N’ nesses autoestados (Ψ_i^N e Ψ_f^N) para indicar que são estados de N elétrons que está sendo considerado.

Pode-se simplificar a expressão para o potencial utilizando o Calibre de Coulomb para o potencial vetor:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0 \tag{3.12}$$

e utilizando-se da relação

$$[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r})] = i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \tag{3.13}$$

e após algumas simplificações, \mathcal{H}_{int} fica:

$$\mathcal{H}_{int}(\vec{r}) = -\frac{e}{mc} [\vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p}] + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r})|^2 \tag{3.14}$$

onde o segundo termo é desprezado, pois, como a Equação 3.8 do *I(f)* já está sendo tratada apenas como uma aproximação de 1ª ordem, então aqui é mantido o padrão.

O elemento de matriz $M_{i,f}$ fica:

$$M_{i,f} = \langle \Psi_f | V_I | \Psi_i \rangle = -\frac{e}{mc} \langle \Psi_f | \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \tag{3.15}$$

e, pela Equação 3.12 e a relação de comutação $[H_0, \vec{p}] = i\hbar \nabla V$, finalmente obtém-se:

$$M_{i,f} = \frac{ie\hbar}{mc} \langle \Psi_f | \vec{A}(\vec{r}) \cdot \nabla V | \Psi_i \rangle \tag{3.16}$$

sendo que esse modo de escrever o elemento de matriz tem sido usualmente chamado na literatura como sendo elemento de matriz na “*forma de velocidade*”. Certamente essa

abordagem pode ser mais sofisticada do que o apresentado dependendo do tipo de interação que será levada em conta. Normalmente, essas expressões são usadas em contextos de *1-Step Model*, pois leva a uma maior complexidade [57].

Com algumas simplificações já é possível obter uma expressão para o **Perfil de Linha/Forma da Linha** da medida em ARPES [62], ou seja, o perfil da intensidade em cada pequeno intervalo medido. Usando funções de onda de partícula única para simplificar a análise e escrevendo o estado final como:

$$\Psi_f = \sum_n c_f(t) \phi_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \quad (3.17)$$

onde E_n e ϕ_n são soluções para o Hamiltoniano H_0 não perturbado (e, portanto, não leva em conta as interações): $H_0 \phi_n = E_n \phi_n$. Essa forma para o estado final é uma sobreposição de ondas planas com soluções evanescentes, logo, está relacionado ao chamado estado LEED invertido no tempo usado no *1-Step Model*.

O perfil da linha está relacionado com o módulo quadrado da projeção do estado final sobre o estado inicial, e a dependência temporal pode ser escrita, sem perda de generalidade, como $c_f(t) \propto e^{\frac{-t}{2\tau}}$. Seguindo com os cálculos a bem conhecida Lorentziana é obtida para o perfil de intensidade. Além disso, aqui também se introduz a partir do τ o importante conceito do **tempo de vida do estado excitado**, que expressa quanto tempo demora para que o buraco deixado pelo fotoelétron seja novamente preenchido por outro elétron.

$$|c_f(t)|^2 \propto \frac{\left(\frac{\Gamma}{2\hbar}\right)^2}{(\nu - \nu_{f,i})^2 + \left(\frac{\Gamma}{2\hbar}\right)^2} \quad (3.18)$$

onde $\Gamma := \frac{\hbar}{\tau}$ e $h\nu_{f,i}$ é a diferença de energia entre o estado inicial e final.

Prosseguindo para outros importantes e relevantes resultados em fotoemissão, depara-se com a **função espectral** $\mathcal{A}(\omega, \vec{k})$. A função espectral é parte essencial no entendimento da intensidade medida no detector, que pode ser escrita, agora de maneira mais correta, por:

$$I(\omega, \vec{k}, h\nu) \approx \sum_{f,i} |\langle \phi_f | \mathcal{H}_{int} | \phi_i \rangle|^2 \mathcal{A}(\omega, \vec{k}, T) \quad (3.19)$$

Mas como e por que essa função aparece na expressão da intensidade, sendo que na Equação 3.8 e na Equação 3.16 ela não estava presente? No contexto do *1-step model*, a função espectral surge do fato de que o sistema como um todo participa do processo de fotoemissão e não somente o fotoelétron, pois todas as outras partículas precisam relaxar devido à fotoexcitação. Então, para uma abordagem mais correta, é necessário abrir mão

de funções de onda de partícula única e partir para funções de onda que descrevem todo o sistema. Nesse caso, simplificadamente pode-se escrever:

$$\Psi_i = \phi_{i,s}\epsilon_{i,r} \quad e \quad \Psi_f = \phi_{f,s}\epsilon_{f,r} \quad (3.20)$$

onde o ϕ representa a função de onda de partícula única enquanto o ϵ representa todas as outras partículas restantes (por isso o ‘r’ subscrito) que constituem o sistema. Lembrando que, por se tratar do modelo de um passo, os estados inicial e final devem ser escritos de maneira correta (estados de Bloch do *bulk* e estado LEED invertido no tempo, respectivamente). O fato de os elétrons interagirem entre si e com quasi-partículas (como fônons, plasmons, etc...) leva a um quadro extremamente complicado de analisar e realmente evoca a teoria de muitos corpos, brevemente citada anteriormente. Esse método, em vez de considerar o sistema como sendo composto por N partículas interagentes, considera-o como M quasi-partículas não interagentes. É como se os elétrons das amostras usadas neste trabalho estivessem de alguma maneira “vestidos” com todas as outras interações [63]. Logo, voltando para os resultados apresentados para o elemento de matriz de interação na Equação 3.16, além de um termo relativo à interação amostra/campo eletromagnético ($\langle \phi_{f,s} | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | \phi_{i,s} \rangle$), haverá um outro termo que descreve a relaxação das outras partículas ($\langle \epsilon_{f,r} | \epsilon_{i,r} \rangle$).

Assim, a **função espectral**, a partir da teoria de muitos corpos, será dada por:

$$\mathcal{A}(\omega, \vec{k}) = \sum_f |\langle \epsilon_{f,r} | \epsilon_{i,r} \rangle|^2 \delta(E_{cin} + E(M+1) - E(M) - \hbar\omega) \quad (3.21)$$

onde $E(M+1)$ e $E(M)$ indicam a energia do sistema depois e antes da criação do par elétron-buraco, respectivamente. É importante notar aqui que a Equação 3.19 e a Equação 3.21 não estão considerando a “função transmissão” do analisador, a qual descreve a sensibilidade do detector de acordo com os parâmetros de medição. Isso influencia na intensidade, mas não influencia no perfil da linha da medida. Além disso, a resolução finita do espectrômetro e da fonte de fótons não-monocromada também está sendo negligenciada nessas equações, mas poderia ser contornado adicionando uma Gaussiana para modular a função espectral.

Já no contexto do *3-Step Model*, a função espectral pode vir de um mesmo desenvolvimento e também considerar a teoria de muitos corpos, entretanto, esse modelo não leva em conta os estados de maneira fisicamente correta (o estado final é um estado de elétron livre) ao calcular o elemento de matriz na Equação 3.19.

Um último resultado matemático da teoria de fotoemissão que será apresentado neste trabalho é relacionado ao conceito de “**auto-energia**” Σ que está totalmente ligado à questão dos muitos corpos retratada na função espectral. Logo, a auto-energia diz respeito

a uma energia de interação entre as partículas.

A Equação 3.21, apesar de correta, não é experimentalmente útil. Então pode-se transformá-la a partir da quantização do campo eletromagnético e a partir da definição da auto-energia Σ . O primeiro pode ser introduzido facilmente considerando o campo como um sistema de partículas (fótons) tal que durante o processo um fóton é criado ou aniquilado. Já o segundo conceito pode ser adicionado de uma maneira intuitiva. É como se todas as interações de muitos corpos não permitissem que o estado não interativo (decorrente de H_0) fique sem ser perturbado por muito tempo. Elas irão alterar sua energia e também seu tempo de vida. Mas como introduzir essa mudança na energia e no tempo de vida? Deve-se acrescentar um termo complexo na energia e ele cuidará do tempo de vida:

$$\Sigma = \Sigma' + i\Sigma'' \quad (3.22)$$

Com cuidado os cálculos são realizados usando a ferramenta das “Funções de Green”, que permite que se escreva a **função espectral** na forma mais conhecida e usada:

$$\mathcal{A} = \frac{\pi^{-1} |\Sigma''(\vec{k}, E; T)|}{(E - \epsilon(\vec{k}) + \Sigma'(\vec{k}, E; T))^2 - \Sigma''(\vec{k}, E; T)^2} \quad (3.23)$$

onde, nessa notação, o termo $\epsilon(\vec{k})$ é a relação de dispersão obtida experimentalmente e, em geral, o Σ , que depende do momento, da energia e da temperatura T , contém todas as interações de muitos corpos.

3.4.3 A Cinemática da Fotoemissão no *3-Step Model*

Essa análise cinemática é semi-clássica e foi a mais útil para este trabalho. As probabilidades de espalhamento no *bulk* e transmissão costumam ser negligenciados, pois os elétrons envolvidos já estão muito perto da superfície cristalina, logo a ocorrência de espalhamento é mínima. Nos cálculos, deve-se considerar tanto a conservação de energia quanto a conservação de momento, envolvendo o fóton e o sistema de N elétrons como um todo:

$$E_f^N - E_f^i = h\nu \quad (3.24)$$

$$\vec{k}_f^N - \vec{k}_f^i = \vec{k}_{h\nu} \quad (3.25)$$

onde $\vec{k}_{h\nu}$ é o momento do fóton incidente.

As duas equações anteriores, por serem tão amplas, são difíceis de serem aplicadas. Então, no modelo é necessário simplificar a análise. Uma aproximação aqui é de um quadro de elétron não interagente. Assim, a equação de conservação de energia especificamente para o fotoelétron é simplesmente a Equação 3.6 do efeito fotoelétrico $E_{cin} = h\nu - \phi - |E_{lig}|$.

Para avançar na construção, pode-se pensar, agora, em ordem inversa, do final para o início. O fotoelétron que foi emitido estará no vácuo, portanto, estará livre e sua energia é:

$$E_{cin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (3.26)$$

Isolando o vetor de onda k , obtém-se:

$$k = \frac{\sqrt{2mE_{cin}}}{\hbar} \quad (3.27)$$

O momento do fotoelétron pode ainda ser escrito em termos das componentes perpendicular e paralela à superfície (Figura 51):

$$\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp} \quad (3.28)$$

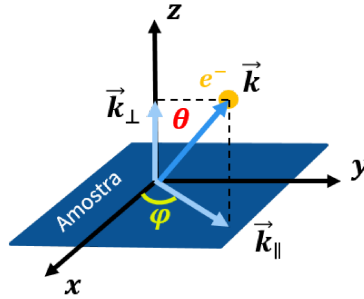


Figura 51 – Decomposição do momento externo do fotoelétron. Esquema feito pelo autor.

A componente paralela à superfície pode ser decomposta em \vec{k}_x e \vec{k}_y , enquanto a componente perpendicular será a própria componente \vec{k}_z .

$$\vec{k}_{\parallel} = \vec{k}_x + \vec{k}_y \quad (3.29)$$

e

$$\vec{k}_{\perp} = \vec{k}_z \quad (3.30)$$

Agora, pode-se relacionar essas componentes com os ângulos do experimento conforme a Figura 51:

$$\vec{k}_{\parallel} = \begin{cases} \vec{k}_x = k \sin \theta \cos \varphi \hat{x} \\ \vec{k}_y = k \sin \theta \sin \varphi \hat{y} \end{cases} \quad (3.31)$$

ou simplesmente,

$$k_{\parallel} = k \sin \theta \quad (3.32)$$

E a componente perpendicular,

$$\vec{k}_{\perp} = \vec{k}_z = k \cos \theta \hat{z} \quad (3.33)$$

Toda a análise até agora foi da parte **externa** do momento. Como relacionar isso com o momento do elétron quando ele ainda estava dentro do material? (De fato, o que busca-se é justamente as informações sobre os elétrons dentro do material e não fora). A chave é considerar que o momento **paralelo se conserva**, pois o momento paralelo que o fóton transmite para o elétron é desprezível (veja a Figura 52a). Então, num esquema de zona-reduzida, a transição do estado inicial para o final pode ser vista como direta. Vale dizer que, como o momento do fóton está sendo negligenciado, a equação para conservação de momento ficará inválida e alguns esquemas são somente representativos. Enfim, nessa análise,

$$k_{\parallel,int} = k_{\parallel,ext} \iff k_{int} \sin(\theta_{int}) = k_{ext} \sin(\theta_{ext}) \quad (3.34)$$

Algo que precisa ser lembrado quanto à componente paralela do momento é que, em primeira aproximação, o elétron medido é um elétron de Bloch, então pode ser necessário acrescentar (ou subtrair) na equação de conservação o vetor \vec{G} da rede recíproca cristalina para que o momento fique reduzido à primeira zona de Brillouin: $k_{\parallel,int}^{\vec{}} = k_{\parallel,ext}^{\vec{}} \pm \vec{G}$ [57].

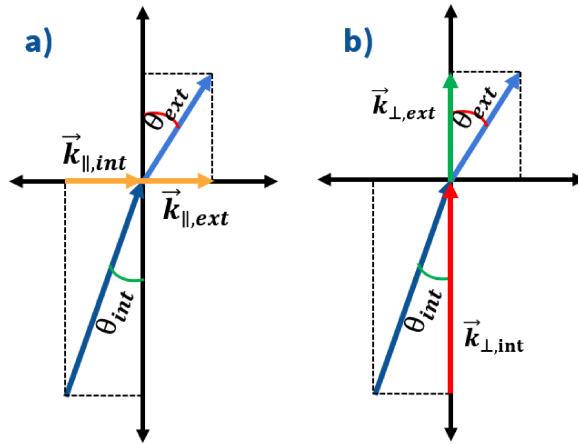


Figura 52 – Esquema mostrando que: a) a componente perpendicular de k não se conserva e b) que a paralela conserva. Esquema feito pelo autor.

O momento perpendicular não se conserva (Figura 52a), pois ocorre quebra de simetria translacional na superfície. Sendo assim, é bastante complicado conectar a componente externa com a interna. O que pode-se fazer é determinar \vec{k}_{\perp} por meio da Equação 3.27, sendo que para a componente interna, deve-se fazer alguma aproximação para um potencial V_1 [64]:

$$k_{\perp,ext} = k_{z,ext} = \frac{\sqrt{2mE_{cin}}}{\hbar} \cos(\theta_{ext}) \quad (3.35)$$

$$k_{\perp,int} = k_{z,int} = \frac{\sqrt{2m(E_{cin} + V_1)}}{\hbar} \cos(\theta_{int}) \quad (3.36)$$

As expressões que possuem termos relacionados aos ângulos internos são pouco úteis, já que não são os ângulos do experimento. Então, é possível obter ainda uma outra expressão para $k_{\perp,int}$ [57], mas em função do ângulo θ_{ext} , que é medido diretamente no experimento. Entretanto, também dependerá do ajuste de um potencial, que será chamado aqui de V_0 e será necessário considerar que o estado final é do tipo Bloch. Lembrando que:

$$\vec{k}_{ext} = \vec{k}_{\parallel,ext} + \vec{k}_{\perp,ext} \iff k_{ext}^2 = k_{\parallel,ext}^2 + k_{\perp,ext}^2 \quad (3.37)$$

e semelhantemente à Equação 3.26, podemos escrever a energia do elétron dentro do material (E_f), que é o estado final de Bloch no *bulk*:

$$E_f = \frac{\hbar^2(k_{\parallel,ext}^2 + k_{\perp,ext}^2)}{2m} - |E_0| = \Phi + E_{cin} \quad (3.38)$$

ou seja, o elétron dentro do material, o qual consideramos aproximadamente livre (NFE) com dispersão parabólica e ponto mínimo definido por $|E_0|$. Vale dizer neste ponto que ao invés do estado final de Bloch na aproximação NFE, poderia-se ter usado a energia como resultado do cálculos de estruturas de bandas, o que seria mais preciso. A segunda igualdade da equação pode ser entendida a partir do esquema da Figura 53 a seguir, onde o elétron vence a barreira de potencial da função trabalho Φ e é ejetado com energia cinética E_{cin} :

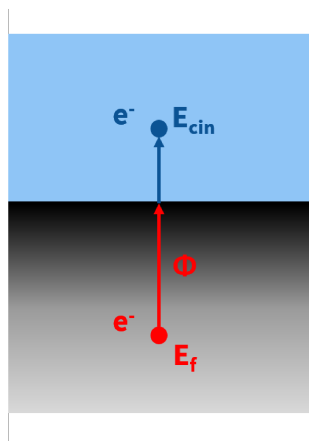


Figura 53 – Esquema de energia para a fotoemissão. Esquema feito pelo autor.

Normalmente, se usa mais o potencial V_0 e E_0 que é a energia mínima de um certo estado. Veja a relação a partir da Figura 54 a seguir:

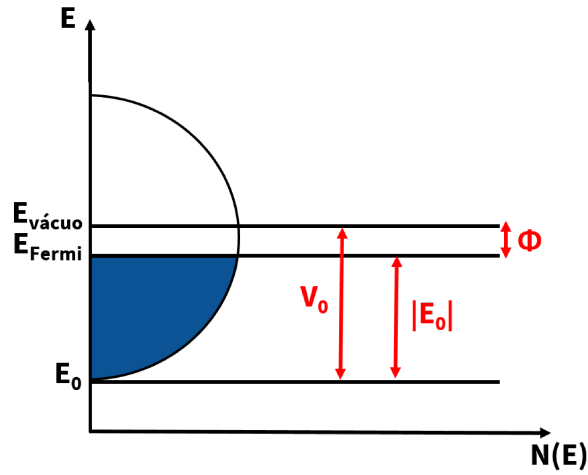


Figura 54 – Esquema de energia relacionando V_0 , E_0 e Φ . Esquema feito pelo autor.

então,

$$\Phi = V_0 - |E_0| \quad (3.39)$$

logo, substituindo a Equação 3.39, a Equação 3.32 e separando a parte do k_{\parallel} do k_{\perp} na Equação 3.38:

$$E_{cin} + \Phi = \frac{\hbar^2(k_{\parallel,int}^2 + k_{\perp,int}^2)}{2m} - |E_0|$$

$$E_{cin} + (V_0 - |E_0|) = E_{cin} \sin^2(\theta_{ext}) + \frac{\hbar^2 k_{\perp,int}^2}{2m} - |E_0| \quad (3.40)$$

$$E_{cin} \underbrace{(1 - \sin^2(\theta_{ext}))}_{\cos^2(\theta_{ext})} + V_0 = \frac{\hbar^2 k_{\perp,int}^2}{2m}$$

e finalmente, isolando k_{\perp} ,

$$k_{\perp,int} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{cin} \cos^2(\theta_{ext}) + V_0)} \quad (3.41)$$

Como falado, para tentar obter k_{\perp} , é necessário fazer considerações sobre V_0 ou então são situações específicas em que a análise é simplificada de alguma maneira. Um modo experimental de obter V_0 é medir o espectro para emissão normal, enquanto varia-se a energia do fóton (necessário fonte de luz síncrotron). Assim, obtém-se a periodicidade de $E(k_{\perp})$ e leva diretamente à V_0 .

Espera-se que a aproximação de estados finais NFE somente funcionem bem

para materiais cuja superfície de Fermi seja esférica (parecida com elétron livre). Isso acaba valendo para metais alcalinos por exemplo. Mas usa-se essa aproximação, muitas vezes, de maneira indistinta.

Neste trabalho, a expressão usada com maior frequência foi a Equação 3.27 combinada com a Equação 3.32 com a simples finalidade de converter θ em k_{\parallel} , pois o experimento fornece a dispersão de Energia em função de θ . Para que esse processo de conversão e plotagem fosse facilitado, o programa “*ARPES-K_Warp MANUAL*” [65] desenvolvido por Clóvis Vieira (*Copyright 2020, LabSurf UFMG*) foi usado.

3.4.4 Parâmetros “Cinmáticos” Extraídos a partir da Dispersão ARPES

A partir do momento que obtém-se uma **parábola** como estado de superfície, muito comum nas faces (111) dos metais nobres como é o caso do Ouro e do Cu_3Au limpo, alguns parâmetros característicos podem ser extraídos da curva. O primeiro deles é a **massa efetiva** m^* . O resultado da massa efetiva mostra que, apesar de o elétron ter um comportamento aproximado ao do elétron livre, ele sente sim uma interação com o material que modifica fortemente a sua curva $E(\vec{k})$. Quanto menor a razão massa efetiva/massa do elétron, mais os elétrons desse estado de superfície se afastam do comportamento de elétron livre. Para obtê-lo, realiza-se um ajuste por uma função polinomial do segundo grau e a partir disso obtém-se a massa efetiva fazendo essa função se igualar a:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3.42)$$

Chamando de “a” o coeficiente do termo quadrático obtido no ajuste, então:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a} \quad (3.43)$$

Um segundo parâmetro possível de se extrair é a “altura” da parábola entre o seu fundo e o nível de Fermi $E_F - E_0$.

Para estados de superfície parabólicos com desdobramento devido ao *spin*, pode-se ainda obter a separação Δk_{\parallel} entre as parábolas e o coeficiente Rashba α_R como já explicado na subseção 2.3.1.

4 Resultados

4.1 Amostra de Au(111)

A amostra de Au(111) já foi exaustivamente estudada em várias literaturas, entretanto, foi de muita importância sua medição neste trabalho para averiguar a calibração do equipamento, dominar as técnicas, discutir a real natureza dos estados de superfície e realizar alguma comparação com a amostra de $Cu_3Au(111)$. Felizmente, os resultados para as três técnicas foram dentro do esperado.

4.1.1 XPS

Observe no gráfico a seguir (Figura 55) o espectro obtido para o Ouro. Após ciclos de *sputtering* e *annealing* verificou-se que a amostra de fato ficou limpa, sem a presença dos contaminantes mais comuns como o Oxigênio e o Carbono.

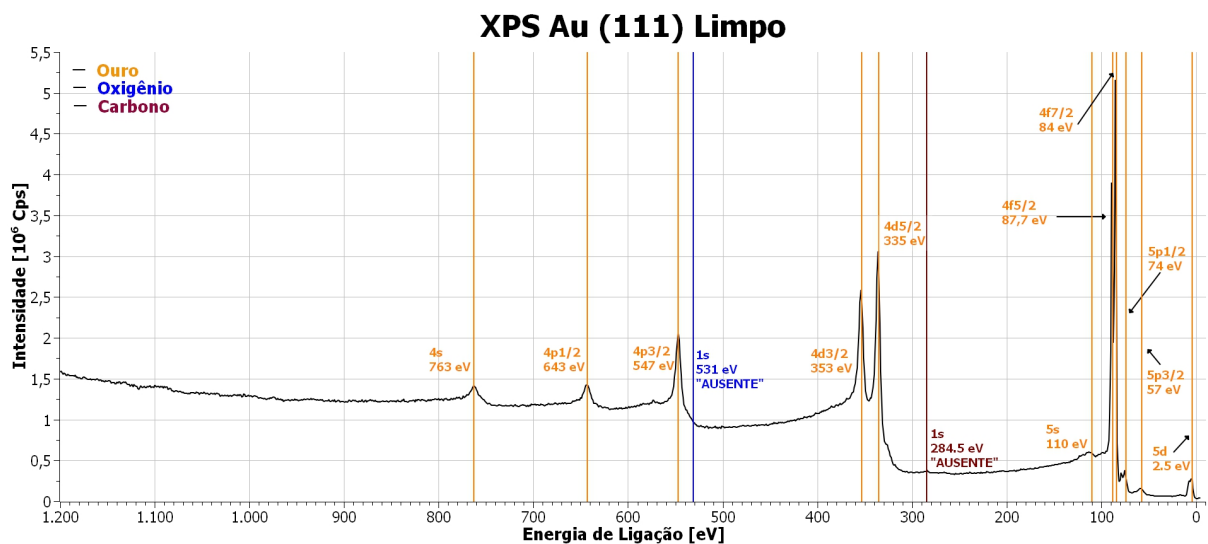


Figura 55 – Resultado obtido em XPS para a amostra de Au(111). Observa-se em laranja as linhas correspondentes ao Ouro, claramente presente na amostra. Em azul, analisa-se se em 531 eV observa-se algum sinal do Oxigênio, visto que é a energia onde haveria o pico mais intenso. Nenhum sinal de oxigênio foi observado. Igualmente não foi visto Carbono em 284,5 eV (linha vermelha), contaminante comum devido à poeira ou ao manuseio das amostras. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

4.1.2 LEED

Visto que o XPS atestou que não havia impurezas na superfície da amostra, restava agora visualizar se a superfície estava bem estruturada. Para isso, seria necessário observar pontos intensos e bem resolvidos no padrão de difração $p(1 \times 1)$ LEED. De fato, a Figura 56 a seguir mostra que a amostra ficou com uma superfície bem preparada e, de acordo com o esperado quando comparado com outras literaturas (Figura 57).

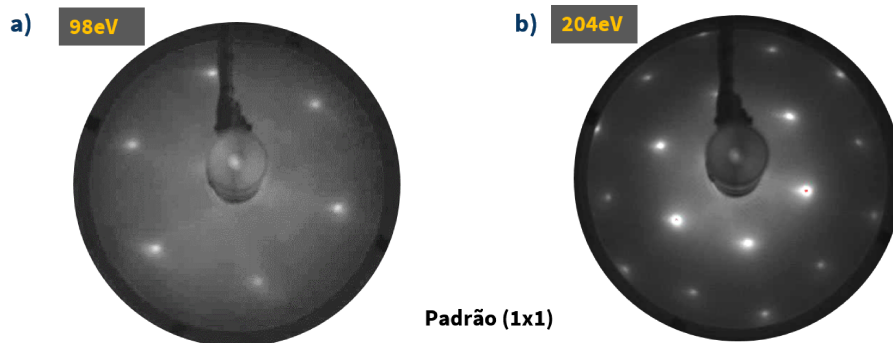


Figura 56 – Resultados obtidos em LEED para a amostra de Au(111). O feixe de elétrons foi ajustado para a) 98 eV e b) 204 eV. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

Repara-se que, assim como a face (111) do Ouro possui forma hexagonal na Zona de Brillouin da superfície (mostrado na Figura 7a), também o padrão LEED possui essa forma com δ -spots (pontos luminosos) nos vértices. Isso mostra como realmente o padrão de difração está intrinsecamente relacionado ao espaço recíproco.

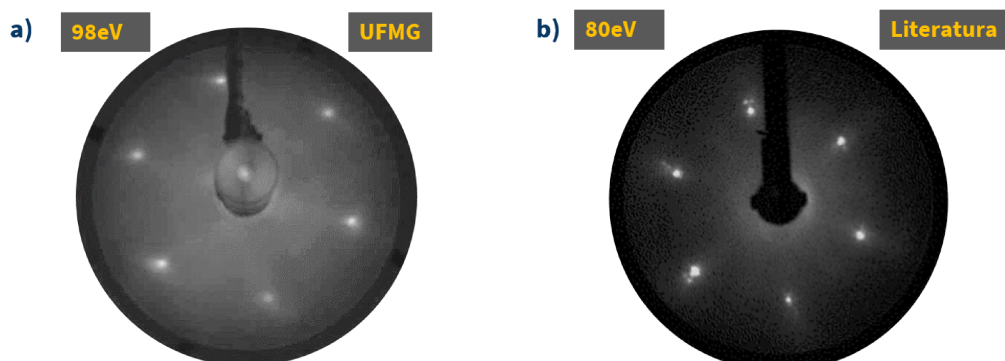


Figura 57 – Comparativo do Resultado Obtido em LEED para o Au(111) neste trabalho e um mesmo Resultado encontrado na Literatura [66]. As duas não estão na mesma energia, entretanto estão próximas, então é possível ver como o padrão está em acordo. a) Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019 e b) retirada de [66].

4.1.3 ARPES

Finalmente, aqui é visto claramente o estado de superfície parabólico do Au(111) medido na técnica ARPES com a amostra em uma temperatura de $T = -140^\circ\text{C}$. Na Figura 58a pode-se ver o estado de superfície acima e a banda de valência abaixo. Já na Figura 58b, vê-se que a medida foi feita para um intervalo de energia específico, focado no estado de superfície, e a resolução foi suficiente para resolver o desdobramento do spin, um ótimo resultado para atestar a capacidade do equipamento. A amostra foi resfriada por meio do manipulador que permite a circulação de Nitrogênio Líquido.

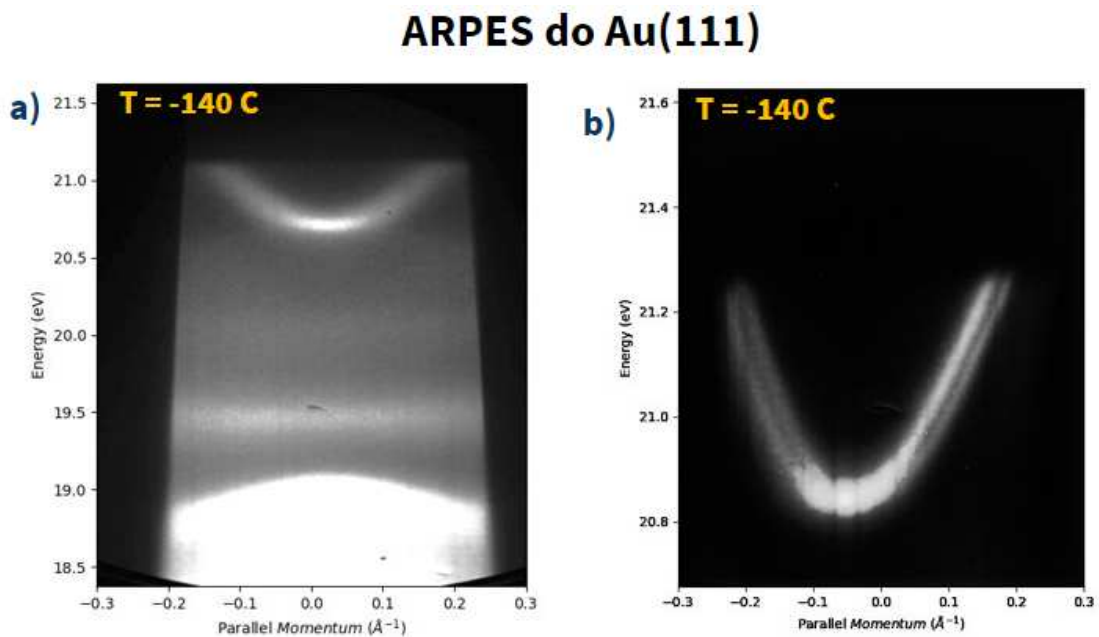


Figura 58 – Dispersão Energia *versus* Momentum Paralelo a partir dos resultados obtidos em ARPES para a amostra de Au(111) em $T = -140^\circ\text{C}$. Em a) ajustou-se a energia de passagem para que seja visto o topo da banda de valência em baixo e acima o estado de superfície. Isso mostra como, de fato, o estado de superfície se localiza no *gap* das bandas do bulk. Em b) ajustou-se a energia de passagem para observar com alta resolução o estado de superfície com o desdobramento devido ao *spin*. Experimentos realizados no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

EXTRAINDO PARÂMETROS DA DISPERSÃO

As duas parábolas foram extraídas a partir da Figura 58b. Originalmente, os eixos experimentais são Energia Cinética *versus* Ângulo em Graus, mas foram transformados pelo programa *ARPES-K_Warp MANUAL* [65] em Energia *versus* k_{\parallel} por meio da Equação 3.32. As duas parábolas foram extraídas e plotadas separadamente (Figura 59) para que fosse feito um ajuste parabólico e assim poder obter os parâmetros desejados.

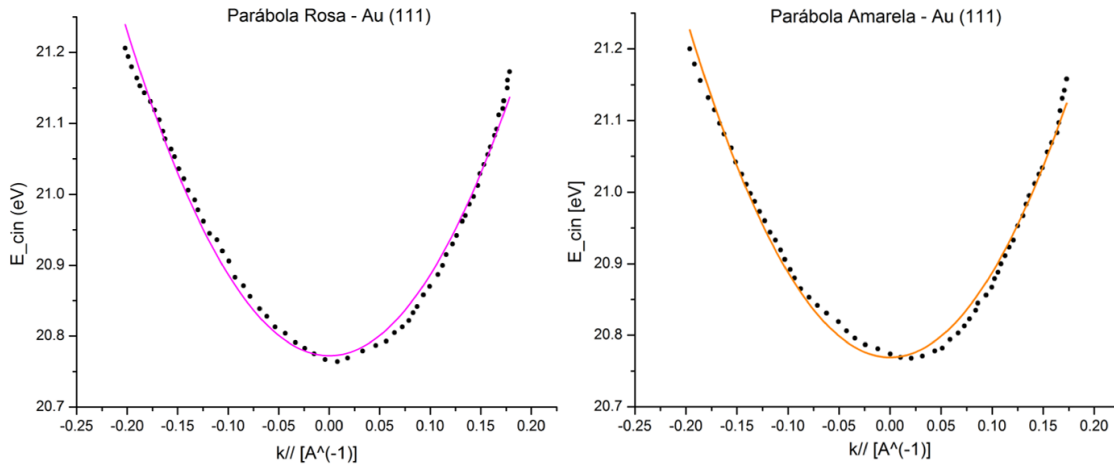


Figura 59 – Gráficos das duas parábolas E_{cin} (eV) *versus* k_{\parallel} (\AA^{-1}) extraídos da dispersão do estado de superfície do Au(111). Gráficos feitos pelo autor.

Massa Efetiva m^*

Foi realizado um ajuste por polinômio do segundo grau ($f(x) = ax^2 + bx + c$) nas duas parábolas. As duas parábolas foram centralizadas antes que os gráficos fossem traçados. O termo mais importante aqui é o “ a ”, o qual acompanha o termo quadrático. Na parábola rosa, $a \approx 11.456$ e na parábola amarela, $a \approx 11.879$. Usando a Equação 3.43, $m^* = \hbar^2/2a$ e obtendo o valor mais provável com sua respectiva incerteza, tem-se que:

$$\frac{m^*}{m_e} = 0.32 \pm 0.01$$

sendo que na literatura já foram encontrados resultados entre 0.25 [67] até 0.37 [68], tal que o resultado encontrado está dentro da plausibilidade.

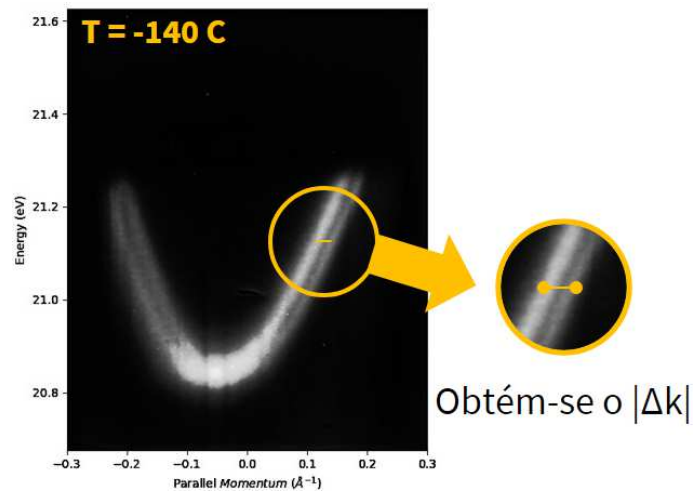
Separação $|\Delta k_{\parallel}|$ 

Figura 60 – Obtendo o $|\Delta k|$ a partir da dispersão do Au(111). Esquema feito pelo autor.

Foi escolhido o método de secção horizontal para se obter o Coeficiente Rashba da Equação 2.18, para isso a separação em k_{\parallel} é necessária. A partir do gráfico da Figura 60, manualmente se mediu a distância horizontal entre as parábolas em vários pontos, inclusive também a partir dos vértices das parábolas ajustadas, e assim calculou-se o $|\Delta k_{\parallel}|$ e sua respectiva incerteza de maneira estatística (desvio padrão):

$$|\Delta k_{\parallel}| = (0.024 \pm 0.002) \text{Å}^{-1}$$

também foi um bom resultado, visto que em [23, 67, 69] aponta-se para $|\Delta k_{\parallel}| = 0.026 \text{Å}^{-1}$.

A seguir, na Figura 61, são mostrados dois gráficos de perfis de intensidade extraídos da dispersão do Ouro (Figura 58) como exemplo. Para obter o Coeficiente Rashba α_R , pode-se usar tanto um corte horizontal (e aplicar a Equação 2.18) quanto um corte vertical (e aplicar a Equação 2.19).

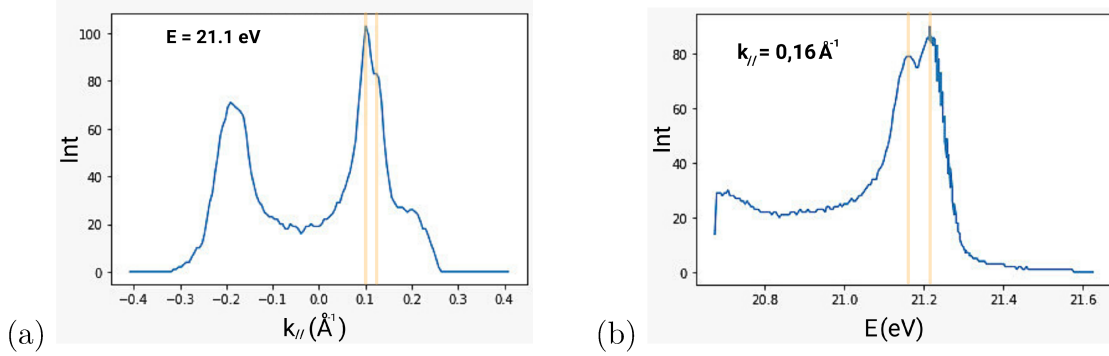


Figura 61 – Curvas de Perfil de Intensidade com (a) Energia Fixa em $E = 21,1\text{eV}$ e (b) Vetor de Onda Paralelo Fixo em $k_{\parallel} = 0,16\text{\AA}^{-1}$. Para esses valores ficou mais nítida a separação entre as duas parábolas em (b) e, nesse caso, para calcular o Coeficiente Rashba α_R , seria melhor utilizar a Equação 2.19. Entretanto, neste trabalho, foi escolhido utilizar cortes horizontais (E fixo) em vários pontos da dispersão e assim obter estatisticamente o valor de $|\Delta k_{\parallel}|$ mais provável.

Coeficiente Rashba α_R

A partir da Equação 2.18 e do resultado anterior, obteve-se que:

$$\alpha_R = 0.29 \pm 0.04 \text{ eV}\text{\AA}$$

está também dentro do esperado, pois em [23, 67, 69] aponta-se para $\alpha_R = 0.33\text{eV}\text{\AA}$.

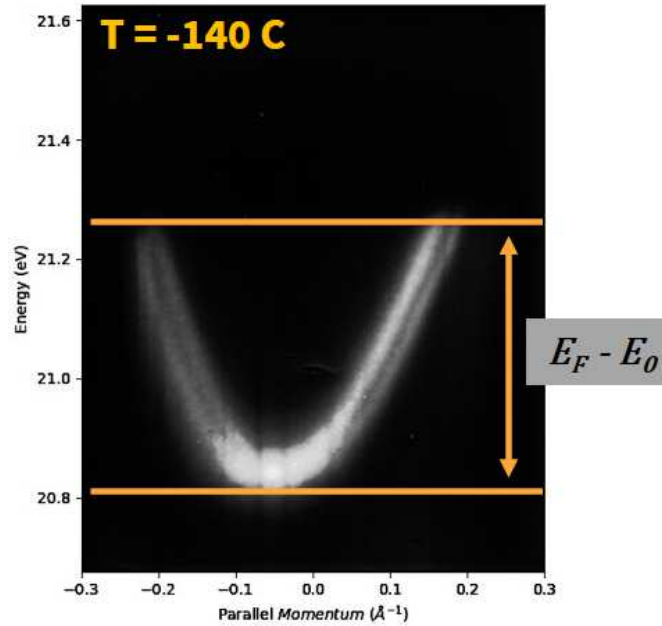
Altura da Parábola $E_F - E_0$ 

Figura 62 – Extraíndo a altura da parábola do estado de superfície do Au(111). Esquema feito pelo autor apenas para ilustrar.

Obteve-se, a partir da Figura 62, de modo bastante visual, que

$$E_F - E_0 = (47 \pm 2) \times 10 \text{ meV}$$

o que também foi um bom resultado, dentro do esperado considerando as incertezas, pois segundo as referências [23, 67, 69], $E_F - E_0 = (487 \pm 1) \text{ meV}$. Todos os valores obtidos dos parâmetros e os valores presentes na literatura foram colocados na Tabela 1.

4.2 Amostra de $Cu_3Au(111)$

Inicialmente apresenta-se os resultados para a amostra de $Cu_3Au(111)$ **sem** a presença do sulfeto, o que será muito relevante para comparar com os resultados do Au(111) e perceber a diferença grande quando se formar a liga na superfície com cobre, ouro e enxofre. Lembrando que essa estrutura ordenada contendo enxofre só era formada após a realização de *annealing*, portanto, os resultados desta subseção referem-se à amostra pós-*sputtering* apenas. A seguir, na Figura 63, um esquema figurativo para a amostra foi feito:

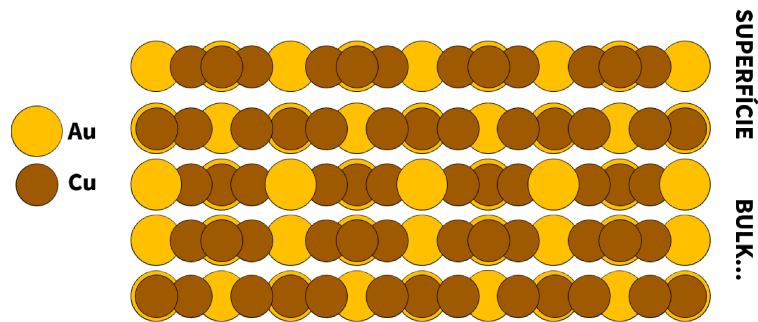


Figura 63 – Esquema de estrutura para o $Cu_3Au(111)$ visto lateralmente. Essa estrutura é apenas figurativa, visto que pode não representar a estrutura real. Esquema feito pelo autor.

4.2.1 XPS

Além de observar que a amostra estava limpa, neste ponto o XPS também foi útil para calcular as concentrações relativas utilizando a Equação 3.7. Na Figura 64 a seguir, vê-se as principais assinaturas energéticas do Cobre (verde) e do Ouro (laranja).

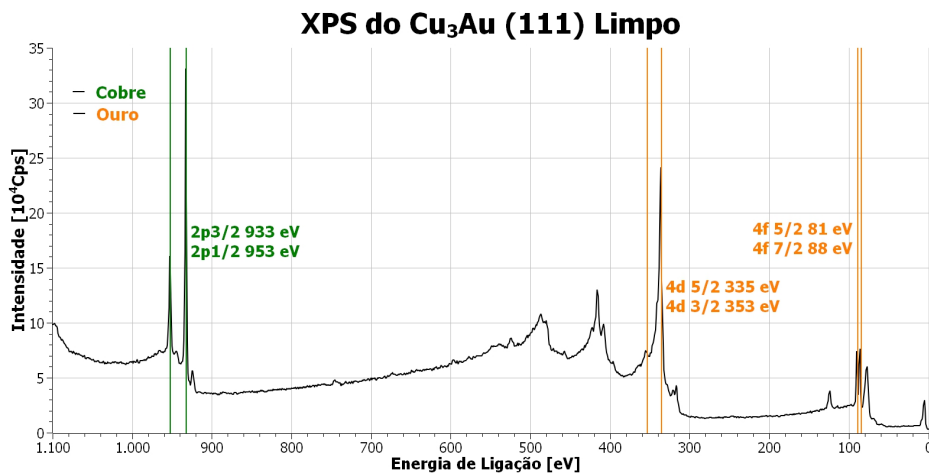


Figura 64 – Resultados obtidos em XPS para a amostra de $Cu_3Au(111)$ limpo após ciclos de *annealing* e *sputtering*, porém medindo após um *sputtering*. Quando se diz que a amostra está “limpa” é porque não houve a formação da estrutura contendo enxofre que será descrita na seção 4.3. Destaca-se no gráfico as principais assinaturas do Ouro (laranja) e do Cobre (verde), confirmando a composição da amostra. Os picos não identificados também são fotoemissões do ouro e cobre, podendo ser níveis de caroço ou devido a outros efeitos como mencionado na seção 3.3. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

No espectro anterior, as assinaturas características do Ouro e do Cobre foram destacadas e estão de acordo com [55].

Já na Figura 65 a seguir, a partir do mesmo espectro, destaca-se a ausência de contaminantes como Oxigênio, Carbono e Enxofre para validar os procedimentos usados para limpar a amostra.

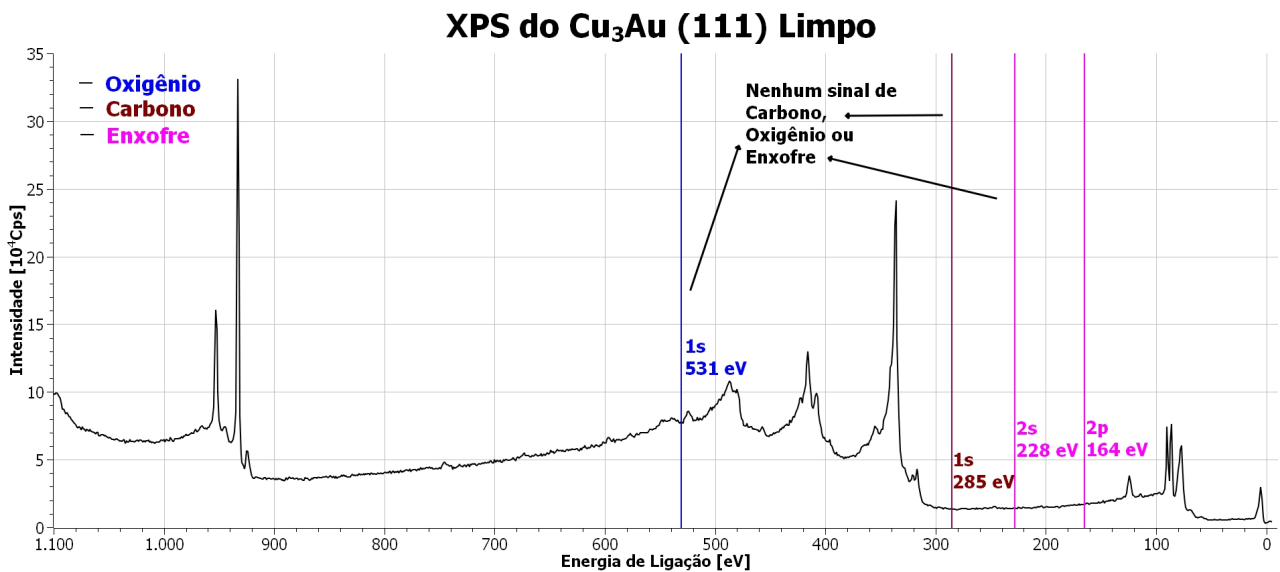


Figura 65 – Resultados obtidos em XPS para a amostra de $Cu_3Au(111)$ pós-*sputtering*. Destaca-se a ausência dos comuns contaminantes Oxigênio e Carbono quando a amostra está suja e também a ausência de Enxofre. Isso confirma que os processos de limpeza foram bem sucedidos. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

Foi calculado (Equação 3.7) que a amostra em estágio inicial, ainda suja, possuía $C_{Cu} = 0.66$, $C_{Au} = 0.09$ e $C_C = 0.25$. Ou seja, realmente havia uma presença muito grande de carbono devido a impurezas. Após a limpeza completa, a partir do espectro mostrado na Figura 64, as concentrações calculadas foram de $C_{Cu} = 0.88$ e $C_{Au} = 0.12$. Esses resultados foram muito diferentes do esperado, que seria numa proporção 3:1, ou seja, 75% para 25%. Foi encontrado muito mais Cobre (88%) na superfície da amostra do que o nominalmente dito pela fornecedora. Isso afetou todos os outros resultados, de LEED e de ARPES. Pode ser que seja um problema apenas na superfície da amostra, porém ainda requer-se fazer um experimento capaz de sondar o *bulk* da amostra para verificar se as proporções se mantêm diferentes do nominal ou confirmam se a alta presença de cobre na superfície é devido a um fenômeno como a sublimação de Ouro por exemplo.

4.2.2 LEED

O resultado obtido em LEED para a amostra de $Cu_3Au(111)$ pós-*sputtering*, na fase chamada desordenada por [52], é mostrado a seguir na Figura 66a. Ao lado, na Figura 66b, é mostrado um resultado LEED presente na literatura [52], porém este foi realizado com a amostra na fase ordenada. Neste trabalho um grande esforço foi feito na preparação da amostra para que pudesse ser obtida a fase ordenada. Os mesmos processos descritos na literatura foram realizados (subseção 3.1.3.2). Provavelmente, o que impediu foi a divergência nominal/experimental da concentração relativa entre Cobre e Ouro da amostra usada neste trabalho como mostrado na subseção 4.2.1.

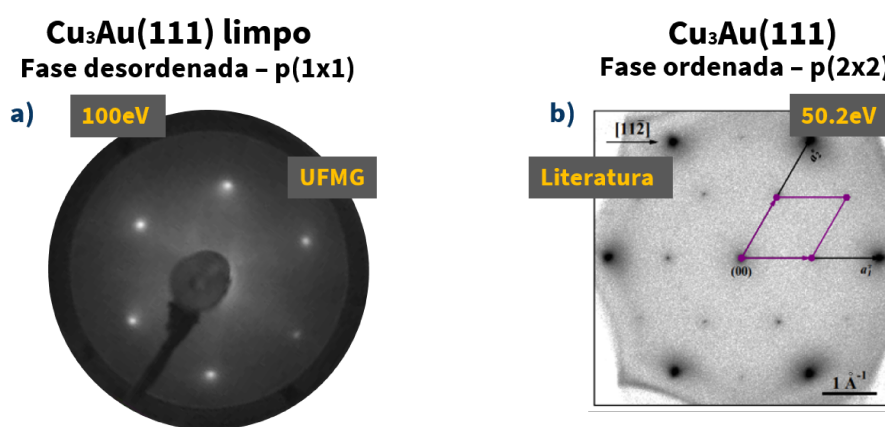


Figura 66 – Comparação entre o resultado LEED obtido para o $Cu_3Au(111)$ na fase chamada desordenada com o resultado de [52] para a fase ordenada. A mesma receita de preparação foi realizada, porém não alcançou-se a fase ordenada. Isso se deve provavelmente à divergência nominal/experimental da concentração relativa de cobre e ouro. Em a) o padrão visto é p(1x1) à 100eV e em b) é um padrão p(2x2) à 50,2eV. Imagem a) realizada na UFMG em 2019 e b) retirada de “o. Bauer et al. 2016” [52].

4.2.3 ARPES

Mesmo não obtendo a fase ordenada presente em [52], ainda assim realizou-se a medida de ARPES para a amostra (Figura 67) e foi possível visualizar claramente um estado de superfície parabólico, comum para a superfície (111) de metais. Esse tipo de estado, como explicado anteriormente, são normalmente explicados pela teoria de Shockley.

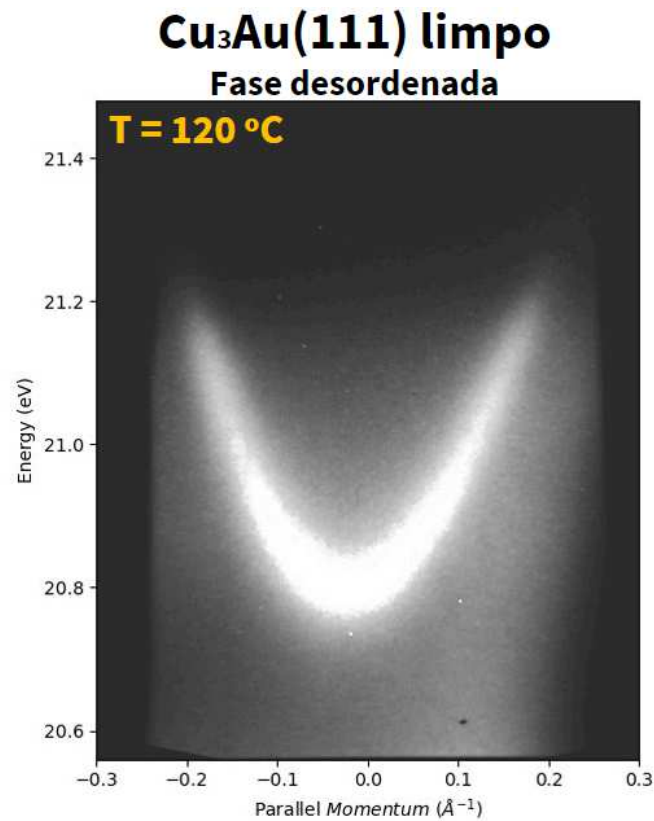


Figura 67 – Dispersão Energia *versus* Momentum a partir do resultado obtido em ARPES para o estado de superfície da amostra de $Cu_3Au(111)$ pós-*sputtering* e na fase chamada desordenada segundo [52]. A medida foi realizada em $T = 120^\circ C$. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

EXTRAINDO PARÂMETROS DA DISPERSÃO

Novamente, após o uso do software “*ARPES-K_Warp MANUAL* [65]” para transformação dos dados obtidos e plotagem do gráfico, extraiu-se a parábola e realizou-se um ajuste polinomial de segundo grau para obter os parâmetros do estado de superfície (Figura 68).

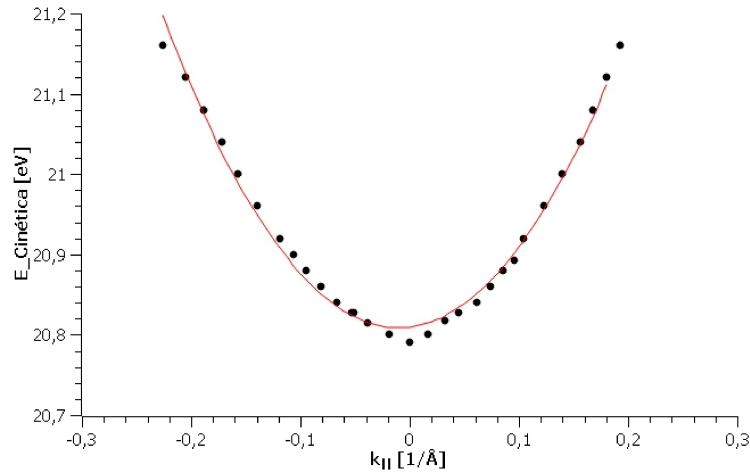


Figura 68 – Parábola extraída da dispersão, colocando os eixos corretos E_{cin} versus $k_{||}$ e fazendo o ajuste quadrático. Gráfico feito pelo autor.

Massa Efetiva m^*

Utilizando o mesmo processo da subseção 4.1.3, obteve-se que $a = 8.3219$ (coeficiente quadrático) e assim:

$$\frac{m^*}{m_e} = 0.46 \pm 0.02$$

Não há nenhuma literatura que se conheça medindo esse valor de massa efetiva para um estado de superfície parabólico no $Cu_3Au(111)$. Entretanto, é possível compará-lo com o valor da massa efetiva do estado de superfície do $Cu(111)$. Ainda mais que os resultados XPS da subseção 4.2.1 mostraram uma presença muito alta de cobre na amostra, então deve se aproximar ainda mais do estado de superfície do $Cu(111)$. As referências [70,71] mostram $m^*/m_e = 0.37$ a 0.47 , logo, os valores encontrados neste trabalho para o $Cu_3Au(111)$ podem ser considerados plausíveis.

Altura da Parábola $E_F - E_0$

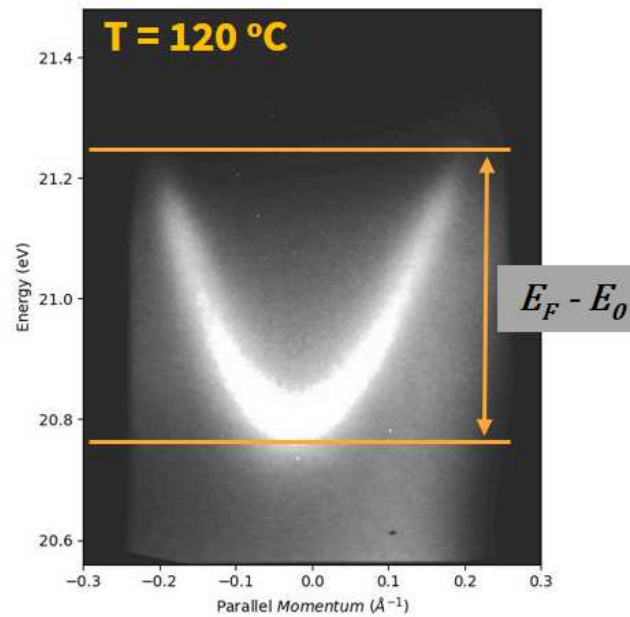


Figura 69 – Esquema para obter a Altura da Parábola na Dispersão do $Cu_3Au(111)$ pós-*sputtering* na fase chamada desordenada. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

A partir da Figura 69 acima, obteve-se que:

$$E_F - E_0 = (45 \pm 5) \times 10 \text{ meV}$$

sendo que na literatura [70, 71] para o $Cu(111)$ encontraram valores de $E_F - E_0 = 380$ a 440 meV . Assim, como há quase 90% de cobre na superfície da amostra pelos resultados de XPS, pode-se entender que os resultados de $E_F - E_0$ estão dentro da plausibilidade. Os parâmetros obtidos do estado parabólico desta amostra comparados com os dados do $Au(111)$ e do $Cu(111)$ foram colocados na Tabela 1.

4.3 Amostra de um Sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$

Durante os processos de limpeza e preparação da amostra, sempre foram feitas medidas de LEED e ARPES para verificar em qual estágio ela estava. Esperando encontrar o padrão $p(2 \times 2)$ da Figura 66b (referente à fase chamada ordenada segundo [52]), inesperadamente encontrou-se um padrão LEED de ótima qualidade em termos de resolução, mas totalmente diferente do esperado para essa fase, veja a Figura 73. Esse resultado só aparecia após os *annealings* longos da receita de [52], enquanto o resultado da Figura 66 aparecia após os *sputterings*.

Utilizando o *software* “LEEDpat” desenvolvido por Klaus E. Hermann (Fritz-Haber-Institut Berlin, Alemanha) e Michel A. Van Hove (Hong Kong Baptist University, Hong Kong (SAR)), no qual é possível propor estruturas e os respectivos padrões LEED gerados, obteve-se que a estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ era provável (ver Figura 74). Pesquisando-a em literaturas relacionadas ao cobre ou ouro, encontrou-se o artigo [72] que descrevia a formação de estruturas ordenadas contendo enxofre sobre o $Cu(111)$, chamadas informalmente de sulfetos. Nesse artigo encontraram um padrão LEED muito semelhante à Figura 73 desta dissertação. Visando entender o que estava acontecendo, verificou-se o XPS para ver se havia mesmo assinatura de algum elemento, então comprovou-se a presença de Enxofre na amostra, veja Figura 71. Então, entendeu-se que este padrão estava ocorrendo devido ao *annealing*, pois ele provocaria a segregação de enxofre do *bulk* para a superfície da amostra, levando a formação de uma liga relacionando Cobre, Ouro e Enxofre. Lembrando: esse padrão (Figura 73) não era observado após *sputterings*, somente após os *annealings*.

A Figura 70 a seguir é um esquema especulativo que mostra um sulfeto sendo formado na superfície da amostra de $Cu_3Au(111)$ por meio da segregação de Enxofre a partir do *bulk* durante o *annealing*, que é a hipótese adotada neste trabalho.

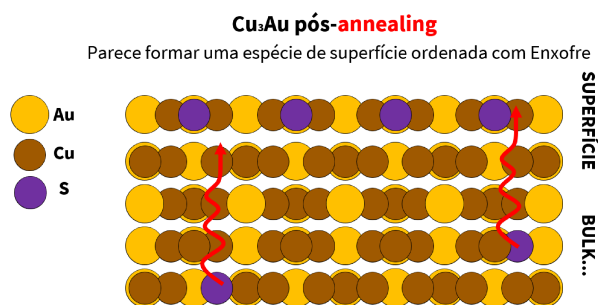


Figura 70 – Esquema apenas especulativo para a situação descrita, quando possivelmente uma liga envolvendo Enxofre, Cobre e Ouro foi formado na superfície devido ao processo de segregação durante o *annealing* da amostra de $Cu_3Au(111)$. Esquema feito pelo autor.

4.3.1 XPS

A seguir, na Figura 71, vê-se que, de fato, foi identificada uma quantidade pequena (porém significativa) de enxofre na superfície da amostra após o *annealing* devido ao fenômeno de segregação.

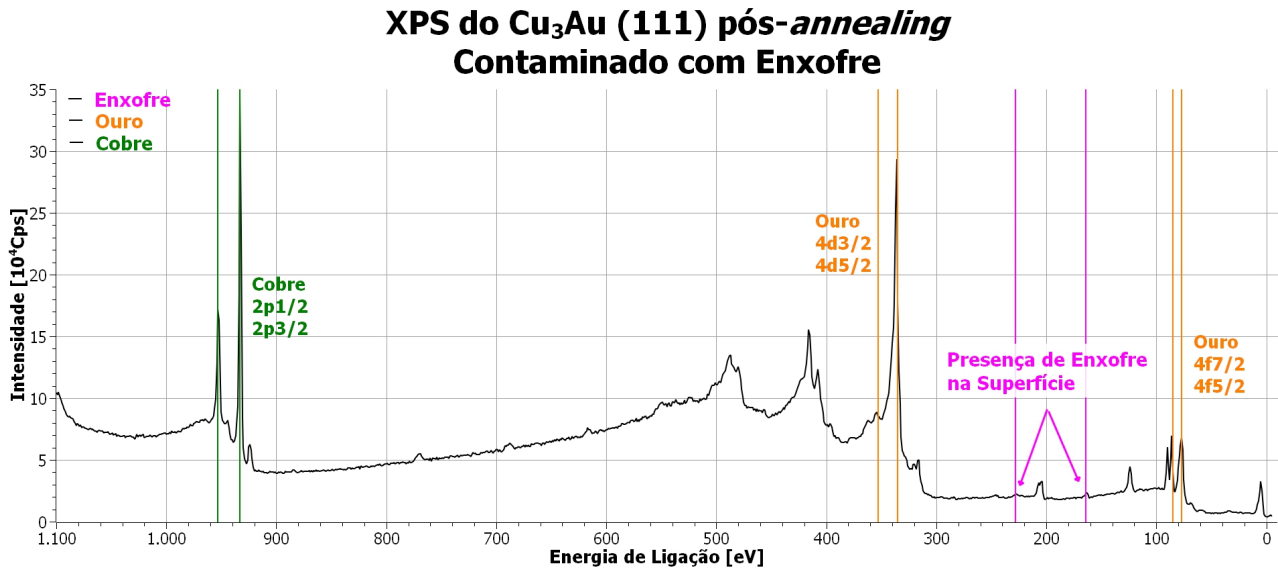


Figura 71 – Resultado de XPS para a amostra de Cu_3Au (111) após realização de *annealing* provocando uma segregação de Enxofre presente no *bulk* da amostra para a formação de algum sulfeto na superfície. Destaca-se no gráfico as principais assinaturas energéticas do Ouro (laranja) e do Cobre (verde). Em contraste com a Figura 64, picos com as assinaturas energéticas de enxofre foram localizados (rosa). Foram calculadas as concentrações usando a Equação 3.7 e obteve-se que $C_{\text{Cu}} = 0.90$, $C_{\text{Au}} = 0.07$ e $C_{\text{S}} = 0.03$. Resultados obtidos no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

Na Figura 72 abaixo, mostra-se uma medida feita com maior resolução na região das principais assinaturas energéticas do Enxofre. É importante notar que esses dois pequenos picos não foram observados na Figura 65, pois o processo de *sputtering* era suficiente para remover o Enxofre da superfície e desfazer a estrutura ordenada.

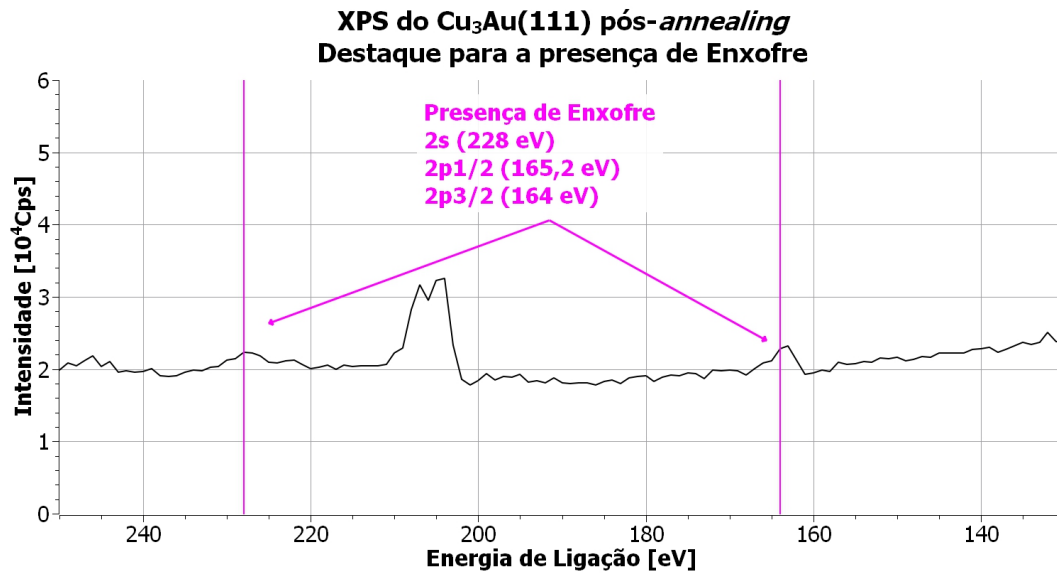


Figura 72 – Mostrando a presença de enxofre por meio do XPS. Vale dizer que, apesar dos picos terem pouca intensidade comparados ao Cobre e o Ouro, eles representam uma considerável presença de enxofre (3%) na região superficial.

Foram calculadas as concentrações usando a Equação 3.7 e obteve-se que $C_{Cu} = 0.90$, $C_{Au} = 0.07$ e $C_S = 0.03$. Novamente, destaca-se o fato que há uma grande quantidade de Cobre e pouca de Ouro. Os poucos 3% de Enxofre já foram suficientes para fazer aparecer o padrão LEED totalmente diferente do visto em Figura 66 e um resultado altamente inesperado em ARPES Figura 77, o qual foi determinante para motivar este presente trabalho.

4.3.2 LEED

Vê-se a seguir, na Figura 73, a comparação “Literatura *versus* Resultados” para a estrutura ordenada contendo enxofre formada sobre $Cu_3Au(111)$. Como já falado, o padrão de difração obtido (Figura 73b) é referente a uma estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ obtida por tentativa via o *software LEED-Pat* (ver Figura 74). Depois, verificou-se nas literaturas se haviam trabalhos envolvendo cobre e enxofre com essa mesma estrutura e padrão de difração sendo relatados. Foi assim que encontrou-se o artigo de Juanjuan Jia et. al. (2014) [72], o qual estudou diferentes estruturas superficiais de uma estrutura de enxofre e cobre sobre o $Cu(111)$, inclusive um padrão LEED muito semelhante ao obtido nesta dissertação (ver Figura 73a). A estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ envolvendo Enxonfre sobre $Cu(111)$ já vem sendo proposta desde 1968 (J. L. Domange e J. Oudar) [73] e houve determinação estrutural via LEED já em 1999 (M. Saidy e K. A. R. Mitchell) [74] e 2000 (G. J. Jackson, et al.) [75].

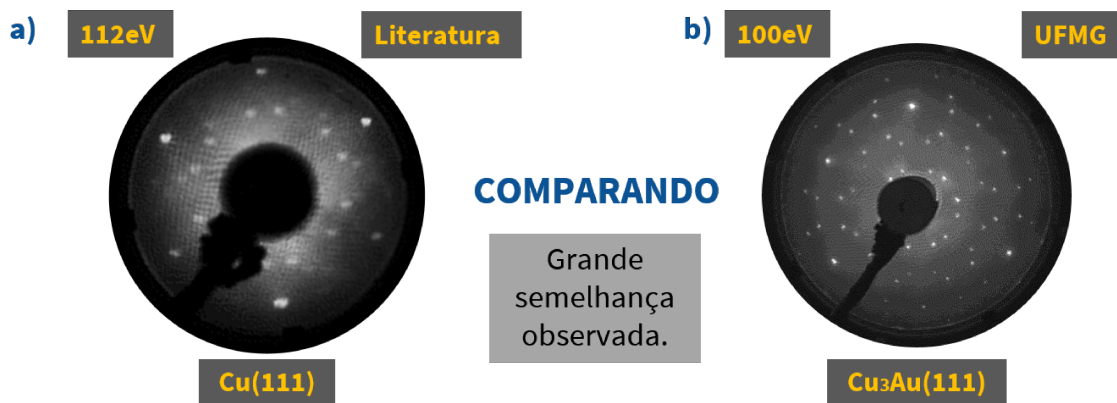


Figura 73 – Semelhança observada entre o padrão LEED obtido com a amostra de $Cu_3Au(111)$ em comparação com o resultado para a amostra de $Cu(111)$ presente na literatura, ambas com uma liga contendo enxofre sendo formada na superfície. Em a) observa-se, com os elétrons à 112eV, o padrão LEED encontrado na literatura [72] para um sulfeto formado sobre $Cu(111)$. Em b) mostra-se o resultado obtido para a amostra de $Cu_3Au(111)$, com elétrons à 100eV. Esses padrões referem-se a uma estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ [72–76]. a) Figura retirada de Jia. Juanjuan, et al. (2014) [72] e b) Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

Na Figura 74 a seguir é mostrada a visualização do programa LEEDpat já com parâmetros inseridos tal que é gerado um padrão de difração muito semelhante ao observado nos resultados (Figura 73b):

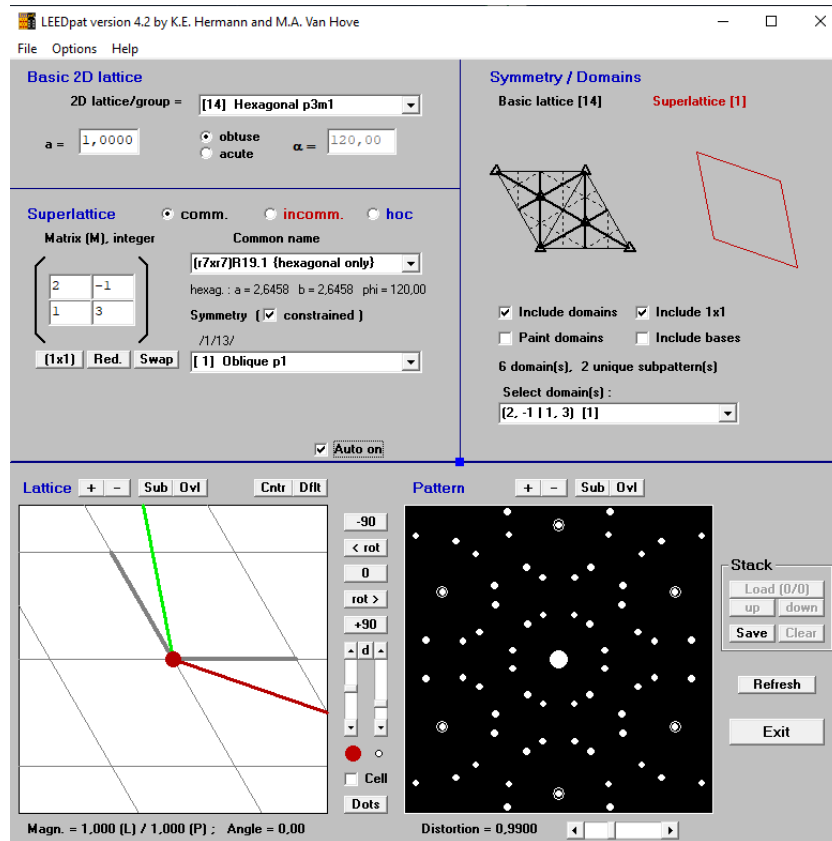


Figura 74 – Visão do programa LEEDpat desenvolvido por Klaus E. Hermann (Fritz-Haber-Institut Berlin, Alemanha) e Michel A. Van Hove (Hong Kong Baptist University, Hong Kong (SAR)). Nele é possível configurar estruturas superficiais e observar os padrões LEED que seriam gerados. Combinações foram sendo buscadas nos parâmetros até que obteve-se o mesmo padrão observado no experimento. Foi assim que obteve-se a estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ e depois foi confirmada pelo estudo nas literaturas anteriores.

Realmente o padrão LEED obtido na amostra de $Cu_3Au(111)$ (Figura 73b) é muito semelhante ao obtido de um sulfeto sobre $Cu(111)$ (Figura 73a). Como havia muito mais cobre do que o esperado na superfície da amostra como o XPS revelou, a semelhança com a amostra de Cobre puro pode ser mais efetiva. Esquemas podem ser propostos para que se obtenha essa simetria LEED. O estudo de Jia. Juanjuan, et al. (2014) [72], ampliando e ratificando muitos estudos anteriores em LEED como [73, 74] e STM [76], construiu um esquema para o Sulfeto sobre $Cu(111)$ com a seguinte estrutura (Figura 75):

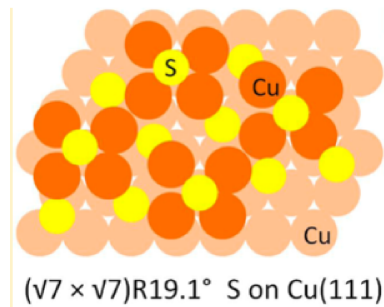


Figura 75 – Estrutura proposta para o Sulfeto formado sobre $Cu(111)$ descrita por $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ e que gera o padrão LEED mencionado. Figura retirada de Jia. Juanjuan, et al. (2014) [72]. Tal proposta confirma muitos estudos anteriores em LEED, STM e outras técnicas nessa mesma amostra [73–76]

Neste trabalho também foi simulada uma possível estrutura superficial que pudesse gerar tal padrão LEED (Figura 76). Essa simulação buscou repetir a estrutura proposta da Figura 75, pois ainda não foi feita uma simulação que inclua o Ouro, somente o Cobre (azul claro) e enxofre (azul escuro). A inclusão do Ouro é uma perspectiva futura, mas, ao que parece pelos resultados em LEED qualitativos, o ouro não provocou muita diferença. Pode ser que, na amostra de $Cu_3Au(111)$, os átomos de ouro tenham substituído de forma aleatória os átomos de cobre em relação ao sulfeto formado nas amostras de cobre puro, dessa maneira, o padrão LEED realmente se mantém do ponto de vista qualitativo.

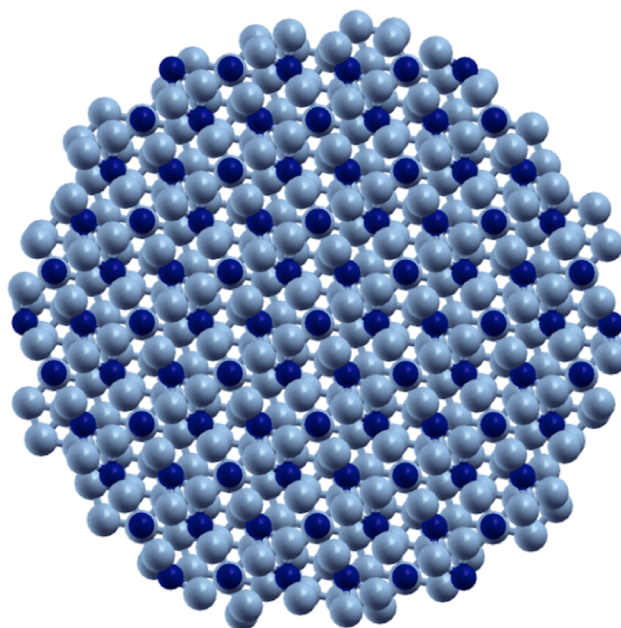


Figura 76 – Simulação de estrutura para a superfície, semelhante ao apresentado na Figura 75, que possa gerar o padrão LEED obtido. Aqui, em azul claro estão representados os átomos de Cobre e em azul escuro, de Enxofre. Não foi ainda proposta uma estrutura incluindo o Ouro, mas é uma das perspectivas futuras. Figura feita pela equipe do Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2020.

4.3.3 ARPES

Por último, apresenta-se aqui talvez o resultado mais interessante deste trabalho. Com 3% de enxofre na superfície, o padrão LEED já foi totalmente transformado, mas além disso, um estado de superfície completamente diferente foi visto em ARPES. O estado observado possui um cruzamento de bandas, o que indica um ponto de Dirac. Estados semelhantes são comuns em amostras Isolantes Topológicos como Bi_2Se_3 como visto na Figura 28. A seguir, a Figura 77 mostra esse estado de superfície e também linhas horizontais foram traçadas visualmente para poder tirar um importante parâmetro (diferença de energia entre o Nível de Fermi E_F e o Ponto de Dirac E_{DP}). As cores da imagem foram invertidas para melhorar a visibilidade do estado.

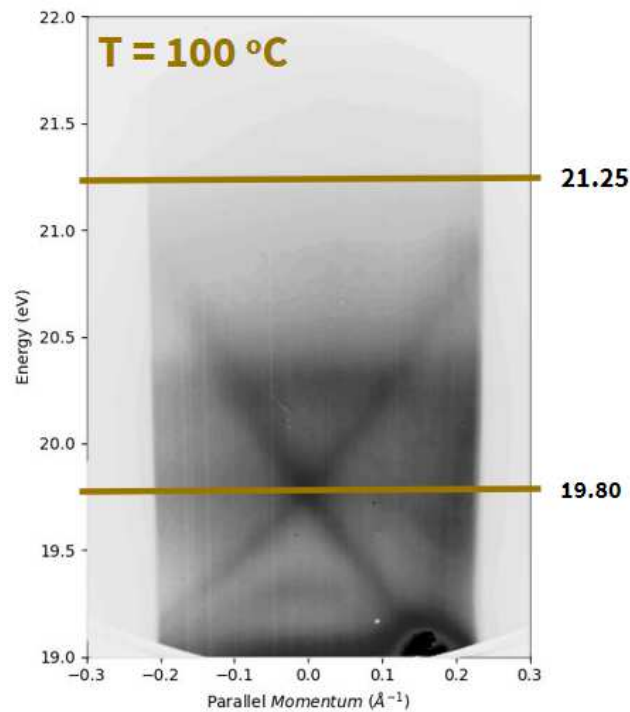


Figura 77 – Dispersão Energia *versus* Momentum Paralelo a partir do resultado obtido em ARPES do estado de superfície para a amostra de $Cu_3Au(111)$ com a presença do Sulfeto. Foi realizada uma inversão de cores por meio de software de edição de imagens para melhorar a visibilidade do estado. Regiões claras ficaram escuras (maior contagem de fotoelétrons) e escuras ficaram claras (menor contagem de fotoelétrons). As linhas horizontais e os respectivos valores em energia foram obtidos por uma abordagem visual, já que a determinação do Nível de Fermi estava dificultada pela fraca intensidade dos estados próximos a ele. Experimento realizado no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019.

A diferença de energia entre o Nível de Fermi E_F e o Ponto de Dirac E_{DP} :

$$E_F - E_{DP} \approx 1,45 \text{ eV}$$

Um segundo parâmetro que pode caracterizar essa dispersão é o Δk no nível de Fermi, ou seja, a separação entre o ramo da esquerda e o ramo da direita do estado “*V-shaped*” (em forma de V):

$$\Delta k \approx 0,66 \text{ \AA}^{-1}$$

Ambos resultados são aproximações “grosseiras”, pois a intensidade desses estados estavam fracas ao se aproximar do nível de Fermi, dificultando o cálculo dos dois parâmetros. Ainda que a dispersão seja semelhante àquelas presentes nos Isolantes Topológicos 3D no que se refere ao aspecto linear e cruzamento de bandas, existem também aspectos de distinção que não podem ser ignorados (Figura 78). Dentro dos cones (superior e inferior) da dispersão nos IT’s tradicionais, existem estados que seguem um padrão parabólico.

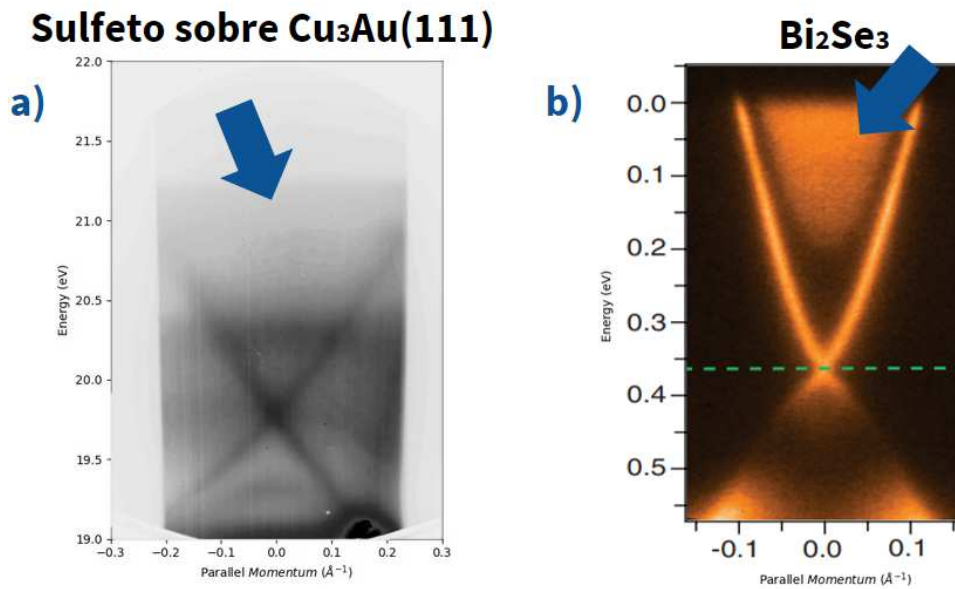


Figura 78 – Esquema comparando a dispersão ARPES do a) Sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$ e b) o estado de superfície do $Bi_2Se_3(0001)$. Com as setas azuis destaca-se a presença de um estado parabólico preenchido dentro do cone do Bi_2Se_3 e a ausência deste dentro do cone do $Cu_3Au(111)$. a) É resultado de experimento realizados no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG em 2019 e b) é um resultado adaptado a partir do artigo "Bianchi. M, Hatch. R, Guan. D, et al. The electronic structure of clean and adsorbate-covered Bi_2Se_3 : an angle-resolved photoemission study. 2012. *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 27:124001" [41].

O estado parabólico interno ao cone, coexistente com o estado topológico, no Bi_2Se_3 foi explicado por [77] como sendo um estado de origem 2DEG (gás de elétrons de 2 dimensões) e, conseqüentemente, entra na abordagem Shockley-Rashba.

Por fim, reúnem-se todos os dados obtidos e os valores presentes na literatura para comparação na Tabela 1 a seguir. Nela vê-se que os resultados estão dentro da razoabilidade.

Tabela 1 - Comparativo final dos principais parâmetros extraídos dos Estados Shockley de Superfície.

AMOSTRA	FONTE	$\frac{m^*}{m_e}$	$ \Delta k_{\parallel} $ [Å ⁻¹]	α_R [eVÅ]	$E_F - E_0$ [meV]
Au(111)	Resultado	0.32 ± 0.01	0.024 ± 0.002	0.29 ± 0.04	$(47 \pm 2)10$
Au(111)	Literatura	0.25 a 0.37 ^[a]	0.026 ^[b]	0.33 ^[c]	487 ± 1 ^[d]
Cu₃Au(111)	Resultado	0.46 ± 0.02	—	—	$(45 \pm 5)10$
Cu(111)	Literatura	0.41 a 0.47 ^[e]	0.006 ^[f]	0.056 ^[g]	$(41 \pm 3)10$ ^[h]

Resultados obtidos para o *Au(111)* e o *Cu₃Au(111)* a partir dos experimentos em ARPES comparados com os principais valores encontrados na literatura para o *Au(111)* e o *Cu(111)*, já que não encontrou-se na literatura um estudo de fotoemissão ARPES sobre *Cu₃Au(111)*. Referências [a]: [4, 67, 68]; [b, c, d]: [23, 67, 69]; [e]: [70, 71, 78, 79], [f]: [70], [g]: calculado pelo autor a partir dos valores de [70]; [h]: [70, 71, 78, 79].

5 Conclusões

5.1 Teóricas

A melhor abordagem para os estados de superfície nas amostras de metais nobres é a de estados derivados topologicamente (TDSS's) apesar da tradição de usar o modelo de Shockley acrescido do efeito Rashba. Isso também contraria a tradição de usar a abordagem topológica apenas nos materiais isolantes de *bulk*. Na verdade, não apenas é uma melhor abordagem, mas demonstrou-se por vários argumentos que a real natureza do estado de superfície do ouro é topológica, o que faz diferença prática, pois estados topológicos possuem maior robustez e amplia o leque de possibilidades de manipulação quântica desses estados.

Inclusive, o fato de ter que se acrescentar manualmente o Efeito Rashba no modelo de Shockley para explicar o desdobramento devido ao *spin* observado experimentalmente em algumas amostras faz desse modelo mais pobre matematicamente do que a abordagem topológica, visto que esta tem fundamentação quântica e já apresenta efeitos de *spin* intrinsecamente.

Na prática, para obter os parâmetros que caracterizam os estados de superfície parabólicos, utiliza-se a abordagem de Shockley, que é derivada da aproximação NFE (Elétrons Aproximadamente Livres). Assim, encontra-se a massa efetiva, coeficiente Rashba e outros. Entretanto, para um estudo mais completo e aprofundado, e que permita uma melhor relação com novas tecnologias, se faz necessário entender que a real natureza dos estados deriva de propriedades relacionadas à simetria de bandas do *bulk*, ou seja, topológicas.

5.2 Experimentais

Os valores dos parâmetros associados à parábola encontrados para a amostra de $Au(111)$ estão bastante satisfatórios comparados às várias literaturas que estudaram exaustivamente esse estado. Isso foi um resultado muito importante especialmente para o Laboratório de Física de Superfícies da UFMG, provando a capacidade do equipamento em resolver o desdobramento devido ao *spin* no estado de superfície.

Os resultados para o $Cu_3Au(111)$ limpo foram diferentes do esperado em todas as técnicas. No XPS, observou-se uma alta concentração de Cobre (88%) contra apenas

12% de Ouro, ao invés da proporção nominal de 75%/25%. A hipótese de que houve um erro ou do fabricante da amostra ou do processo de comercialização não foi descartado. Um processo de enriquecimento de cobre na superfície por meio de processos de segregação é possível, mas não se acredita ser essa a causa, pois foi feito um XPS com a amostra “virgem”, sem qualquer *annealing*, e a concentração relativa entre Cobre e Ouro se manteve nessa mesma faixa. Há também a hipótese de sublimação de ouro na superfície mesmo antes dos experimentos.

Apesar de se ter realizado as receitas de preparação presentes em algumas Literaturas para a obtenção da fase ordenada $p(2 \times 2)$ do $Cu_3Au(111)$, não houve êxito em observar essa fase em LEED. Provavelmente isso não se deve à alguma falha de preparação da amostra, nem falha de uso da técnica e sim se deve à alta concentração de Cobre na superfície, provada pelo XPS. Na ausência da proporção correta de átomos na superfície, a reconstrução ordenada na superfície não aconteceu e, de fato, não deveria acontecer. O padrão LEED $p(1 \times 1)$ obtido como resultado, o qual foi nomeada comparativamente de fase “desordenada”, está muito mais relacionado ao padrão $p(1 \times 1)$ observado nas amostras de $Cu(111)$ em algumas literaturas do que à fase desordenada em si da amostra de $Cu_3Au(111)$ contida na literatura. O resultado para a dispersão do estado de superfície obtido em ARPES correspondente a esse padrão LEED foi parabólico e os valores de massa efetiva e altura da parábola também se aproximam do se esperava para uma amostra de $Cu(111)$.

Em relação à mesma amostra de $Cu_3Au(111)$, porém após formar o sulfeto na superfície devido à segregação de Enxofre a partir do *bulk* durante o *annealing*, resultados muito interessantes foram obtidos. Pode-se considerar que são resultados inéditos, pois não foram encontrados na literatura estudos em ARPES e LEED desses tipos de sulfetos formados sobre substratos de $Cu_3Au(111)$. A presença de enxofre na superfície foi verificada pelo XPS e a concentração é de apenas 3% em média. Mesmo sendo pequena essa concentração, foi o suficiente para formar uma estrutura ordenada juntamente com o Cobre e com o Ouro, tal que uma reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ - S$ foi estimada a partir do LEED. É um padrão muito semelhante ao observado em algumas literaturas para um sulfeto sobre $Cu(111)$. Como havia menos ouro que o esperado na superfície da amostra, pode ser que, na liga formada com enxofre, o ouro tenha se distribuído aleatoriamente não provocando mudança qualitativa no padrão LEED comparado ao padrão do sulfeto sobre $Cu(111)$. O estado de superfície obtido em ARPES foi o mais surpreendente, pois observa-se a existência do cruzamento de bandas formando possivelmente um ponto de Dirac, ou seja, um estado metálico na superfície com origem topológica. Como não se encontrou um estudo ARPES nem mesmo para Sulfeto sobre $Cu(111)$, então não foi possível realizar uma comparação assim como foi feito para os resultados LEED.

Apesar da semelhança observada entre a dispersão do sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$ em relação a linearidade e cruzamento das bandas dos Isolantes Topológicos, também foi vista uma diferença bastante relevante: um estado parabólico do tipo 2DEG no interior dos cones presente nos isolantes topológicos 3D tradicionais e ausente no sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$.

5.3 Perspectivas

Este trabalho despertou a necessidade de aprofundamento em vários aspectos, uma continuidade está em perspectiva. Em relação ao $Cu_3Au(111)$, está em vista fazer uma técnica que sonde o *bulk* da amostra para verificar se as concentrações de cobre e ouro obtidas na superfície pelo XPS se mantêm para o volume, para assim descartar a hipótese de segregação de cobre e atestar se, de fato, a amostra foi rotulada de maneira equivocada ou se houve algum outro fenômeno que aumentou a concentração relativa de cobre na superfície. Será necessário um estudo completo novamente com uma amostra “real” de $Cu_3Au(111)$, isto é, que tenha com as proporções corretas entre os elementos.

Além disso, como o padrão LEED do Sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$ parece não ter sido muito afetado pela presença de Ouro na amostra quando é comparado com o padrão de Sulfeto sobre $Cu(111)$, é preciso fazer um estudo de fotoemissão em ARPES para a amostra de Sulfeto sobre $Cu(111)$ para verificar se o estado de superfície com possível ponto de Dirac está sendo afetado ou não pelo Ouro, pois não foi encontrado um estudo desse tipo na literatura.

Ainda sobre o estado de superfície medido para o Sulfeto sobre $Cu_3Au(111)$, planeja-se levantar a superfície de Fermi desse estado por meio de um estudo ARPES mais completo, só assim será verificado de maneira tridimensional se é um cone ou outra forma. O estado parecia ser bastante sensível ao vácuo e à temperatura, e com um tempo curto ele ia perdendo sua boa resolução em ARPES, então isso pode ser uma dificuldade prática, pois para esse experimento, é requerido mais tempo. Também será preciso usar *softwares* que fazem a união das dispersões para cada ângulo e assim formar a imagem para a superfície de Fermi, estes precisam ser desenvolvidos ou comprados. A partir de todo esse esforço, uma análise quantitativa dos estados e o estudo das interações de muitos corpos pode ser feito.

Além de um estudo mais profundo em ARPES, também deseja-se realizar um

estudo quantitativo de LEED, montando as curvas $I(E)$ ou $I(V)$. A partir dessas curvas e com o uso de *softwares*, modelagens para a estrutura da superfície também podem ser apresentadas, principalmente para a amostra que apresentou uma estrutura ordenada contendo enxofre, cobre e ouro.

Todas as perspectivas anteriores necessitarão da implementação de alguma técnica que permita formar “sulfetos” nas amostras. Após vários ciclos de preparação e limpeza, o Enxofre que estava segregando a partir do volume simplesmente foi eliminado por completo. Logo, para repetir os experimentos mais vezes e até mesmo formar o sulfeto sobre uma amostra de $Cu(111)$ é necessário elaborar um processo não danoso ao equipamento, visto que muito enxofre é extremamente prejudicial aos componentes internos da câmara de UHV e os instrumentos internos a ela.

Por fim, com o auxílio de simulações computacionais, muitos avanços serão obtidos para o estudo dessas amostras. A estrutura do sulfeto sobre $Cu(111)$ ainda não é uma unanimidade, e menos ainda se conhece sobre como será no $Cu_3Au(111)$. Precisa-se propor estruturas, simular resultados e ver o que explica melhor os padrões LEED juntamente com as dispersões em ARPES. Tendo feito essas simulações, pode-se até mesmo mostrar com mais clareza a natureza topológica do estado medido que possui ponto de Dirac, pois uma estrutura de bandas pode ser calculada.

Enfim, muitos aprendizados foram alcançados neste trabalho, resultados inéditos foram obtidos, porém abriu-se o caminho para muito trabalho pela frente.

Referências

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al.: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306:666, (2004). Citado na página 15.
- [2] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang: *Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe quantum Wells*. Science, 314:1757, (2006). Citado na página 15.
- [3] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al.: *A Topological Dirac Insulator in a Quantum spin Hall Phase*. Nature, 452:970, (2008). Citado na página 15.
- [4] B. Yan, B. Stadtmüller, N. Haag et al.: *Topological States on the Gold Surface*. Nature Communications, 6:10167, (2015). Citado 8 vezes nas páginas 18, 19, 41, 52, 54, 55, 56 e 114.
- [5] Neil Ashcroft, and N. David Mermin. Cengage Learning, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 23.
- [6] Kittel, Charles: *Introdução à Física do Estado Sólido*. Ed. LTC, 8a Edição, (2006). Citado 3 vezes nas páginas 23, 27 e 28.
- [7] Tamm, Igor E.: *On the Possible Bound States of Electrons on a Crystal Surface*. Phys. Z. Sowjetunion, 1:733, (1932). Citado na página 27.
- [8] Lau, W. S.: *USLI Front-End Technology*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (2018). Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- [9] Shockley, William: *On the Surface States Associated with a Periodic Potential*. Phys. Rev., 56:317, (1939). Citado 2 vezes nas páginas 28 e 53.
- [10] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. C. Zhang: *Spin-Hall Insulator*. Phys. Rev. Lett., 93:156804, (2004). Citado na página 31.
- [11] C. L. Kane, and E. J. Mele: *Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect*. Phys. Rev. Lett., 95:146802, (2005). Citado na página 31.
- [12] Liang Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele: *Topological Insulators in Three Dimensions*. Phys. Rev. Lett., 98:106803, (2007). Citado 2 vezes nas páginas 31 e 54.
- [13] J. E. Moore, and L. Balents: *Topological Invariants of Time-reversal-invariant Band Structures*. Phys. Rev. B, 75:121306(R), (2007). Citado 2 vezes nas páginas 31 e 56.

- [14] Roy, Rahul: *Z₂ Classification of Quantum Spin Hall Systems: An Approach using Time-reversal Invariance*. Phys. Rev. B, 79:195321, (2009). Citado 2 vezes nas páginas 32 e 56.
- [15] B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang: *Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells*. Science, 314:1757, (2006). Citado 2 vezes nas páginas 32 e 48.
- [16] Liang Fu, and C. L. Kane: *Topological insulators with inversion symmetry*. Phys. Rev. B, 76:045302, (2007). Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- [17] M. König, S. Wiedmann, C. Brune et al.: *Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells*. Science, 318:766, (2007). Citado na página 33.
- [18] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al.: *A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase*. Nature, 452:970, (2008). Citado na página 33.
- [19] Lenoir, B. et. al.: *Fifteenth International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, California) 1–13*. IEEE, New York, (1996). Citado na página 33.
- [20] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al.: *Observation of a Large-gap Topological-insulator Class with a Single Dirac Cone on the Surface*. Nature Physics, 5:398–402, (2009). Citado 2 vezes nas páginas 34 e 48.
- [21] T. Zhang, P. Cheng, Xi Chen et al.: *Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry*. Phys. Rev. Lett., 103:266803, (2009). Citado na página 34.
- [22] *What is Fermi energy?* Metropolia. <https://wiki.metropolia.fi/pages/viewpage.action?pageId=108377262>. Citado na página 38.
- [23] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen: *Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 77:3419, (1996). Citado 5 vezes nas páginas 39, 95, 96, 97 e 114.
- [24] Hall, E. H.: *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*. American Journal of Mathematics, 2 (3):287, (1879). Citado na página 41.
- [25] Ph.D., E.H. Hall: *XVIII. On the “Rotational Coefficient” in nickel and cobalt*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 12(74):157, (1881). Citado na página 42.
- [26] R. Karplus, and J. M. Luttinger: *Hall Effect in Ferromagnetics*. Phys. Rev., 95:1154, (1954). Citado na página 42.

- [27] Chang, Ming-Che, and N. Qian: *Berry Phase, Hyperorbits, and the Hofstadter Spectrum*. Phys. Rev. Lett., 75:1348, (1995). Citado na página 42.
- [28] D. Xiao, Ming-Che Chang, and Q. Niu: *Berry phase effects on electronic properties*. Rev. Mod. Phys., 82:1959, (2010). Citado na página 42.
- [29] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. Zhang: *Dissipationless quantum spin current at room temperature*. Science, 301(5638):1348, (2003). Citado na página 42.
- [30] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu et al.: *Universal Intrinsic Spin Hall Effect*. Phys. Rev. Lett., 92:126603, (2004). Citado na página 42.
- [31] K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper: *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*. Phys. Rev. Lett., 45:494, (1980). Citado na página 42.
- [32] L. Landau, and E. Lifschitz: *Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory. Course of Theoretical Physics*. 3rd ed. London: Pergamon Press, 3, (1977). Citado na página 43.
- [33] V. Rychkov, S. Borlenghi, H. Jaffres et al.: *Spin Torque and Waviness in Magnetic Multilayers: A Bridge between Valet-Fert Theory and Quantum Approaches*. Phys. Rev. Lett., 103:066602, (2009). Citado na página 44.
- [34] Y. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard et al.: *Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors*. Science, 306 (5703):1910, (2004). Citado na página 44.
- [35] J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova and T. Jungwirth: *Experimental Observation of the Spin-Hall Effect in a Two-Dimensional Spin-Orbit Coupled Semiconductor System*. Phys. Rev. Lett., 94(4):047204, (2005). Citado na página 44.
- [36] M. I. Dyakonov, and V. I. Perel: *Possibility of Orienting Electron Spins with Current*. Sov. Phys. JETP Lett., 13:467, (1971). Citado na página 44.
- [37] C. L. Kane, and E. J. Mele: *Quantum Spin Hall Effect in Graphene*. Phys. Rev. Lett., 95:226801, (2005). Citado na página 45.
- [38] *Quantum Spin Hall Effect*. English Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_spin_Hall_effect. Citado na página 46.
- [39] Landau, L.: *On the Theory of Phase Transitions*. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 7:19, (1937). Citado na página 46.
- [40] H. Zhang, C. Liu, X. Qi et al.: *Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*. Nat Phys, 5:438, (2009). Citado na página 49.

- [41] M. Bianchi, R. Hatch, D. Guan et al: *The electronic structure of clean and adsorbate-covered Bi₂Se₃: an angle-resolved photoemission study*. *Semicond. Sci. Technol.*, 27:124001, (2012). Citado 2 vezes nas páginas 50 e 113.
- [42] C. Chaoyu, and H. Shaolong: *Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.*, (2012). Citado na página 51.
- [43] Yakovenko, S. Pershoguba and V.: *Shockley model description of surface states in topological insulators*. *Phys. Rev. B.*, 86:075304, (2012). Citado na página 52.
- [44] *Fermions de Majorana*. Inovação Tecnológica. <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=fermions-de-majorana#.X91N4thKiUk>. Citado na página 57.
- [45] V. Mourik, et al.: *Signatures of Majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices*. *Science*, 336:6084, (2012). Citado na página 58.
- [46] *Majorana fermion*. English Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Majorana_fermion. Citado na página 58.
- [47] Kane, M. Hasan and C.: *Topological Insulators*. (2010). Citado na página 58.
- [48] Sousa, Leonardo Oliveira Machado de: *Determinação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais Através de Difração de Fotoelétrons (PhD) de Monocamadas de Co Intercaladas na Interface Grafeno/Ni(111)*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 59, 60, 63, 65, 66 e 68.
- [49] K. Oura, V.G. Lifshits, A. Saranin et al.: *Surface Science: An Introduction. Advanced Texts in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, (2003). Citado na página 60.
- [50] Wood, E. A.: *Vocabulary of Surface Crystallography*. *Journal of Applied Physics*, 35:1306, (1964). Citado na página 61.
- [51] Stuart, R.V.: *Vacuum technology, thin films, and sputtering: an introduction*. Academic Press, (1983). Citado na página 62.
- [52] O. Bauer, C. H. Schmitz, J. Ikononov et al.: *Au enrichment and vertical relaxation of the Cu₃Au(111) surface studied by normal-incidence x-ray standing waves*. *Phys. Rev. B*, 93:235429, (2016). Citado 4 vezes nas páginas 67, 101, 102 e 105.

- [53] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares et al.: *Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas*. Revista Bras. de Ens. de Física, 27:527, (2005). Citado 2 vezes nas páginas 67 e 69.
- [54] Einstein, A.: *On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light*. Anaalen der Physik, 17:132, (1905). Citado na página 70.
- [55] Perkin-Elmer Corporation: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Editor Jill Chastain, (1992). Citado 3 vezes nas páginas 70, 73 e 99.
- [56] Lima, Luis Henrique de: *Monocamadas sp^2 corrugadas e suas aplicações*. Tese de Mestrado, Universidade de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin, São Paulo, 2014. Citado na página 72.
- [57] Andrea Damascelli: *Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES*. Physica Scripta, T109:61, (2004). Citado 4 vezes nas páginas 77, 83, 87 e 88.
- [58] C. N. Berglung, and W. E. Spicer: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*. Phys. Rev., 136:4A, (1964). Citado na página 79.
- [59] W. Schattke, and M. Van Hove: páginas 52–83. WILEY-VCH GmbH Co. KGaA, Vienna, 2003. Citado na página 80.
- [60] Schneider, C. M.: *Photoelectron Emission Spectroscopy*. Scattering Methods for Condensed Matter Research: Towards Novel Applications at Future Sources. Lecture Notes of the 43rd IFF Spring School, (2012). Citado na página 80.
- [61] Capelle, K.: *A bird's-eye view of density-functional theory*. Dept de Física e Informática do Instituto de Física de São Carlos, USP, (2002). Citado na página 80.
- [62] Bianchi, Marco: *Electronic structure and electron dynamics of the topological insulator Bi_2Se_3* . Tese de Doutorado, Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, 8000 Aarhus C, Dinamarca, 2012. Citado na página 83.
- [63] Mattuck, R. D. Dover Publications, 1992. Citado na página 84.
- [64] Palczewski, Ari Deibert: *Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) studies of cuprate superconductors*. Tese de Doutorado, Iowa State University, (2010). Citado na página 87.
- [65] Vieira, C. G.: *Software: ARPES-K_Warp MANUAL*. Copyright 2020, LabSurf UFMG. clovisguerim@ufmg.br, Version 1.0. Citado 3 vezes nas páginas 90, 94 e 103.
- [66] *LEED AES Data Library - Crystal Au (111)*. OCI Vacuum Microengeneering Inc. http://www.ocivm.com/_leed_aes_data_gold.html. Citado na página 92.

- [67] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt et al.: *Direct measurements of the L-gap surface states on the 111 face of noble metals by photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B., 63:115415, (2001). Citado 5 vezes nas páginas 94, 95, 96, 97 e 114.
- [68] D. P. Woodruff, W. A. Royer, and N. V. Smith: *Empty surface states, image states, and band edge on Au(111)*. Phys. Rev. B., 34:764, (1986). Citado 2 vezes nas páginas 94 e 114.
- [69] A. Dendouan, et al.: *Evolution of the Rashba spin-orbit-Split Shockley state on Ag/Pt (111)*. Phys. Rev. B., 83:195427, (2011). Citado 4 vezes nas páginas 95, 96, 97 e 114.
- [70] A. Tamai, et al.: *Spin-orbit splitting of the Shockley surface state on Cu(111)*. Phys. Rev. B., 87:075113, (2013). Citado 3 vezes nas páginas 103, 104 e 114.
- [71] P. O. Gartland, and B. J. Slagsvold: *Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper*. Phys. Rev. B., 12:4047, (1975). Citado 3 vezes nas páginas 103, 104 e 114.
- [72] J. Jia, A. Bendounan, K. Chaouchi and Vladimir A. Esaulov: *Sulfur Interaction with Cu(100) and Cu(111) Surfaces: A Photoemission Study*. J. Phys. Chem. C., 118 (42):24583, (2014). Citado 3 vezes nas páginas 105, 108 e 110.
- [73] J.L. Domange, and J.Oudar: *Structure et conditions de formation de la couche d'adsorption du soufre sur le cuivre*. Surface Science, 11:124, (1968). Citado 2 vezes nas páginas 108 e 110.
- [74] M. Saidy, and K.A.R. Mitchell: *Tensor LEED analysis for the Cu(111)-($\sqrt{7}\sqrt{7}$)R19.1-S surface structure*. Surface Science, 441:425, (1999). Citado 2 vezes nas páginas 108 e 110.
- [75] G. J. Jackson, et al.: *The structure of the Cu(111)($\sqrt{7}\sqrt{7}$)R19 – S surface phase: a new normal-incidence X-ray standing wave study*. Surface Science, 453:183, (2000). Citado 2 vezes nas páginas 108 e 110.
- [76] S. M. Driver, and D. P. Woodruff: *A new pseudo-(100) sulphur-induced reconstruction of Cu(111) observed by scanning tunnelling microscopy*. Surface Science, 479:1, (2001). Citado 2 vezes nas páginas 108 e 110.
- [77] M. Bianchi, D. Guan, and S. Bao: *Coexistence of the topological state and a two-dimensional electron gas on the surface of Bi₂Se₃*. Nature Communications, 1, (2010). Citado na página 113.
- [78] Gaylord, S. Kevan and R.: *High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces*. Physical Review B, 36:11, (1987). Citado na página 114.

- [79] JP. Echenique, J. Osma, M. Machado et al.: *Surface-state electron dynamics in noble metals*. Progress in Surface Science, 67:271–283, (2001). Citado na página 114.