

Interdependência entre Estrutura Atômica e Eletrônica de Grafeno Multicamada e Isolantes Topológicos

Paula Mariel Coelho Neto

Fevereiro - 2015

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

**Interdependência entre estrutura atômica e
eletrônica de Grafeno Multicamada e Isolantes
Topológicos**

Paula Mariel Coelho Neto
Orientador: Rogério Magalhães Paniago

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação do
Departamento de Física do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial à
obtenção do grau de MESTRE
em FÍSICA.

Fevereiro - 2015

***“SE FOSSE FÁCIL ACHAR O CAMINHO DAS PEDRAS
TANTAS PEDRAS NO CAMINHO NÃO SERIA RUIM.”
HUMBERTO GESSINGER – OUTRAS FREQUÊNCIAS***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Rogério Paniago por ter investido em mim como aluna desde a época de Monitoria Experimental e por ter me pressionado a todo o momento a dar o meu melhor, mesmo quando eu achava que era mais do que eu pudesse dar conta. Obrigada ainda por ter me proporcionado experiências enriquecedoras não só no laboratório de STM, mas também em nossas inúmeras idas ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A possibilidade de ter acesso a técnicas distintas em um laboratório tão avançado não tem preço.

À equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron por terem aceitado nossos projetos de pesquisa como relevantes à utilização de seu espaço.

Ao pessoal do laboratório, Ângelo, Gustavo, Lucas, Muriel e Ingrid, pelas amizades, risadas e discussões em torno das pesquisas em processo, sempre com o objetivo de ajudar e elevar o nível do resultado final.

Aos amigos que fiz no DF, Paulinho e Luiz Gustavo. Vocês tornaram meus dias mais agradáveis com sua companhia. Passamos pelos mesmos desafios e isso nos tornou mais próximos. À Paloma, que esteve presente nesses últimos anos em todos os momentos importantes da minha vida sempre me apoiando. Obrigada por tudo, amiga! Nossas conversas sempre me motivam e me alegram!

À minha mãe por me ouvir em todos os momentos de crise e colocar meus pés no chão e minha cabeça erguida para enfrentar o que quer que viesse pela frente. Você sempre acreditou em mim e agradeço sempre por ter uma mãe tão maravilhosa, que está sempre ao meu lado.

Ao meu marido, Guilherme, pelo amor e companheirismo sempre despendidos, mesmos nos meus momentos de maior frustração e estresse. Sem você, nenhuma realização em minha vida faria sentido. Obrigada por estar sempre comigo e me apoiar em todas as decisões que tomei. Te amo!

Agradeço ainda às instituições financiadoras que possibilitaram a realização de todo esse trabalho através do suporte financeiro e em infraestrutura: UFMG, LNLS, CNPq, Fapemig e INCT (Carbono).

ÍNDICE

RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO.....	8
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	10
2.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA	10
2.1.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO	11
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	20
2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR INCIDÊNCIA RASANTE.....	24
2.2.2 CRYSTAL TRUNCATION RODS.....	26
2.3 ABSORÇÃO DE RAIOS-X.....	30
3. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE SISTEMAS BIDIMENSIONAIS.....	34
3.1 GRAFENO.....	34
3.1.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	34
3.1.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	36
3.1.3 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO	41
3.2 ISOLANTES TOPOLÓGICOS – Bi_2Te_3	53
3.2.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	53
3.2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	54
3.2.3 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO	55
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ARTIGOS PUBLICADOS.....	688

RESUMO

Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de dois materiais que possuem comportamentos bidimensionais interessantes: grafeno epitaxial multicamada e um isolante topológico em específico, o Bi_2Te_3 .

A identificação do comportamento bidimensional do grafeno foi realizada por diversas técnicas no decorrer deste trabalho, entre elas, difração de raios-X (do inglês *X-ray diffraction*, XRD), espectroscopia Raman e absorção de raios-X na borda do carbono (do inglês *near edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS). Nós estudamos três amostras diferentes crescidas a partir de um substrato de SiC, que foram submetidas a diferentes tempos de crescimento, a fim de estabelecer uma relação entre o tempo de crescimento e o comportamento típico de grafeno (amostra de 60 minutos de crescimento) ou grafite (amostra de 30 minutos) dessas amostras. Comparando os perfis de absorção das amostras, vemos que a amostra de 45 minutos apresenta um perfil intermediário às outras duas estudadas. Ainda observamos e justificamos a existência de um estado de potencial imagem para a amostra de 60 minutos de crescimento. Logo, podemos tratá-lo como um estado referente ao grafeno.

O início da pesquisa em torno da segunda amostra por nós estudada se deu com a observação dos diferentes níveis topográficos da amostra de Bi_2Te_3 com a utilização de microscopia de varredura por tunelamento (do inglês *scanning tunneling microscopy*, STM). Também foi realizado um estudo teórico para explicar a complexa estrutura eletrônica deste isolante topológico e simular possíveis terminações atômicas estáveis. Esta amostra ainda foi caracterizada através de difração de raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os dados lá obtidos foram analisados e comparados a um modelo teórico. Através de nossos estudos, pudemos comprovar que uma bicamada de bismuto surge como um segundo estado estável em cima da amostra de cinco monocamadas de Bi_2Te_3 , se comportando como um gás bidimensional clássico de elétrons. O crescimento dessa bicamada é realizado através da submissão da amostra a altas temperaturas mas, uma vez obtido, o estado se torna estável a temperatura ambiente.

ABSTRACT

The structural and electronic properties of two materials with interesting bidimensional behavior were studied in this work: Multilayer Epitaxial Graphene and a topological insulator (Bi_2Te_3).

Identification of the two-dimensional behavior of graphene was held by several techniques, among them, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS). We studied three different samples grown by heating of a SiC substrate for different times to establish a relationship between the time of growth and graphene-like or graphite-like behaviour. Comparing the absorption profiles of these samples, we see that the sample of 45 minutes presents an intermediate profile to the others. We observe and justify the existence of an image potential state for sample of 60 minutes. Hence, we can treat it as a state of the Graphene.

Our second study of interest started with the observation of different atomic levels of the sample of Bi_2Te_3 using Scanning Tunneling Microscopy (STM). A theoretical study was performed to explain the electronic structure of the topological insulator and simulate possible stable atomic terminations. The sample was also characterized by X-ray diffraction at the National Laboratory of Synchrotron Light at the XRD2 beam. Data was analyzed and compared to theoretical models. Through our studies, we demonstrate that a Bismuth bilayer emerges as a second stable state upon the sample of five monolayers of Bi_2Te_3 , behaving like a two-dimensional classical electron gas. The growth of this bilayer is accomplished through the submission of the sample at high temperatures but, once we obtain this configuration, the state becomes stable at room temperature.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre a estrutura atômica e eletrônica de um material é essencial para que este se torne aplicável na indústria. Dispositivos eletrônicos baseados em materiais isolantes topológicos, por exemplo, estão sendo testados graças a estudos que revelaram suas características mais interessantes. O grafeno por sua vez já é um material amplamente empregado em dispositivos eletrônicos graças a uma pesquisa aprofundada sobre suas propriedades eletrônicas que tem sido desenvolvida ao longo dos últimos anos.

Para que se tenha um conhecimento suficiente sobre a estrutura de qualquer tipo de material são necessárias técnicas de caracterização de amostras. As técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda têm o papel de, a partir de uma interação entre a sonda e a amostra em questão, detectar algumas grandezas físicas para o estudo das propriedades da superfície. As diferentes técnicas dessa família utilizam diferentes interações entre a sonda e a amostra, sendo esse trabalho focado na microscopia de varredura por tunelamento. Outras técnicas de alta relevância nesse trabalho foram passíveis de utilização graças ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Através da difração de raios-X obtivemos informações sobre o ordenamento atômico de nossas amostras, a estrutura de seu *bulk* e ainda a formação da cobertura das amostras, tudo dependendo de qual técnica de espalhamento foi utilizada – espalhamento sobre incidência rasante ou *Crystal Truncation Rods*. Já a partir da técnica de absorção de raios-X pudemos entender melhor a estrutura eletrônica das amostras de grafeno epitaxial multicamada e identificar seus estados desocupados.

Grafeno Epitaxial Multicamada

O grafeno já é um material bem conhecido e estudado [1], embora pesquisas atuais ainda revelem novos conhecimentos sobre o assunto. Ele é um material de estrutura hexagonal e bidimensional, no qual suas camadas interagem uma com as outras através de interações de van der Waals. Algumas de suas propriedades como resistência mecânica, flexibilidade, transparência e boa condutividade térmica e elétrica o fazem um material de interesse para a fabricação de dispositivos eletrônicos e um possível substituto do Silício. Sua fabricação é de baixo custo e pode facilmente ser produzido em larga escala.

Nesse trabalho, as amostras de grafeno multicamada foram obtidas através de um dos possíveis métodos de crescimento que ocorre a partir de um substrato de Carbetto de Silício (SiC). Esse processo é especialmente interessante por abrir a possibilidade de crescimento do grafeno

apenas em áreas desejadas do substrato e assim possibilitar a construção de diversos dispositivos eletrônicos.

Isolantes Topológicos: Bi_2Te_3

Bi_2Te_3 é parte de um grupo específico de materiais conhecidos como isolantes topológicos [2]. O que torna esse grupo tão especial e gera a motivação atual para seu estudo é seu comportamento no que diz respeito à condutividade. Eles são isolantes em seu volume (bulk) e condutores na superfície [3], características que os fazem materiais interessantes para a aplicação em dispositivos eletrônicos. Além disso, sua fabricação é relativamente simples, uma vez que técnicas similares de crescimento de materiais como o Silício podem ser empregadas para a obtenção de Bi_2Te_3 .

A estrutura atômica do Bi_2Te_3 é similar à do grafeno, uma vez que são interações de van der Waals que mantêm as camadas do material ligadas. Entretanto, sua configuração estável inclui cinco monocamadas. É um material promissor a ser estudado, uma vez que sua estrutura atômica e eletrônica ainda não foi completamente determinada.

As amostras por nós estudadas neste trabalho foram crescidas a partir do método Bridgman. São amostras de Bi_2Te_3 de orientação (0001) com superfícies preparadas em atmosfera de Argônio e aquecidas em Ultra-Alto Vácuo (UHV).

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

A técnica de microscopia de varredura por tunelamento faz parte de um grupo mais abrangente de técnicas de caracterização: as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (do inglês *scanning probe microscopy*, SPM) [4]. Esse tipo de técnica de caracterização faz uso de uma sonda mecânica, que é colocada próxima à superfície da amostra (interação localizada). Um esquema dessa varredura pode ser visto no esquema da figura 1 abaixo. Para posicionar a sonda, utiliza-se um mecanismo de aproximação. O piezoelétrico é responsável por promover uma movimentação lateral relativa entre a sonda e a amostra, movendo qualquer uma das duas, e a variação da interação ao longo da movimentação é monitorada por um sistema de *feedback* que controla a posição vertical da sonda. Todo esse processo é controlado por um computador que converte a informação obtida em imagem.

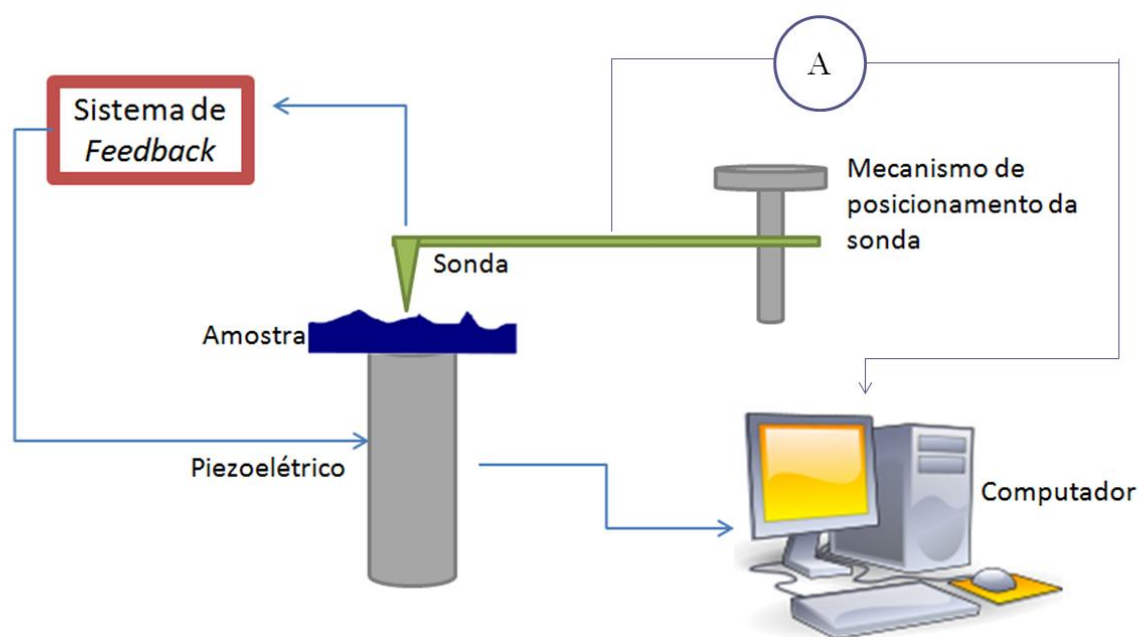


Figura 1: Elementos da Microscopia de Varredura por Sonda (SPM), incluindo sonda mecânica, piezoelétrico, sistema de monitoramento da interação sonda-amostra, mecanismo de posicionamento da sonda, computador e amostra.

As diversas técnicas de SPM se diferenciam pelo tipo de interação sonda-amostra adotado e alguns detalhes de montagem. Explicitaremos abaixo a técnica de microscopia de varredura por tunelamento que foi empregada nesse trabalho.

2.1.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO

Princípio de funcionamento do Microscópio de Varredura por Tunelamento – o Efeito Túnel

A mecânica clássica nos diz que para uma partícula com energia E menor do que um potencial V_0 específico, ou seja, $\frac{E}{V_0} < 1$, a partícula sempre seria refletida e para energias maiores do que este potencial, $\frac{E}{V_0} > 1$, ela sempre seria transmitida. Mas a mecânica quântica só garante que não haverá reflexão para $E \gg V_0$ e que não haverá transmissão para $E \ll V_0$. A situação em que a partícula atravessa uma barreira de potencial mesmo tendo $E < V_0$ é garantido pela mecânica quântica pelo fato de que a partícula pode se comportar como onda. Assim, a penetração nessa região classicamente proibida pode ocorrer, uma vez que a partícula pode ser vista tanto antes como depois da barreira de potencial com uma energia total definida e menor do que o potencial da barreira [5].

Suponhamos que uma partícula com energia E incida sobre uma barreira de potencial quadrada de largura a e altura V_0 , como na figura 2.

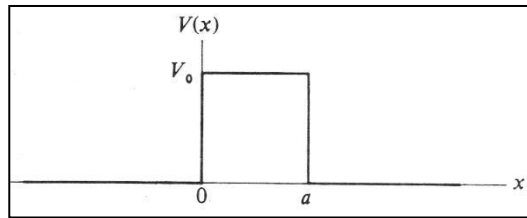


Figura 2: Barreira de potencial de altura V_0 e largura a (retirada da referência [5]).

A solução da equação de Schroedinger independente do tempo que descreve a função de onda da partícula deve ser abordada para partículas com energia maior e menor que o potencial da barreira. A equação ainda é dividida em três regiões para ser resolvida: ($x < 0$, $0 < x < a$, $x > a$).

Soluções de $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ para as regiões:

$$x < 0:$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1)$$

$$\psi(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}, \text{ sendo } k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2)$$

$$x > a:$$

$$\frac{-\hbar^2 d^2\psi(x)}{2m dx^2} = E\psi(x) \quad (3)$$

$$\psi(x) = Ce^{ik_a x} + De^{-ik_a x}, \text{ sendo } k_a = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4)$$

Como se trata da mesma partícula, sua energia E é a mesma nas duas regiões, independente da relação entre V_0 e E , pois a barreira só se encontra entre 0 e a . Portanto, para $x < 0$ e $x > a$, $V = 0$.

Logo:

$$k_1 = k_a$$

Obs.: na região $x > a$ não há nada que cause reflexão. Logo, $D = 0$.

$$\psi(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}, \text{ sendo } k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ em } x < 0 \quad (5)$$

$$\psi(x) = Ce^{ik_1 x}, \text{ sendo } k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ em } x > a \quad (6)$$

A região $0 < x < a$ depende do valor de E ser maior ou menor que V_0 para sua solução.

$0 < x < a$:

- $E < V_0$

$$\frac{-\hbar^2 d^2\psi(x)}{2m dx^2} = (E - V_0)\psi(x), \text{ sendo } (E - V_0) \text{ negativo}$$

$$\frac{\hbar^2 d^2\psi(x)}{2m dx^2} = (V_0 - E)\psi(x) \quad (7)$$

$$\psi(x) = Fe^{k_2 x} + Ge^{-k_2 x}, \text{ sendo } k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (8)$$

- $E > V_0$

$$\frac{-\hbar^2 d^2\psi(x)}{2m dx^2} = (E - V_0)\psi(x), \text{ sendo } (E - V_0) \text{ positivo}$$

$$\psi(x) = Fe^{ik_3 x} + Ge^{-ik_3 x}, \text{ sendo } k_3 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad (9)$$

Na figura 3, temos um gráfico da densidade de probabilidade de $\psi(x)$ em função da posição x .

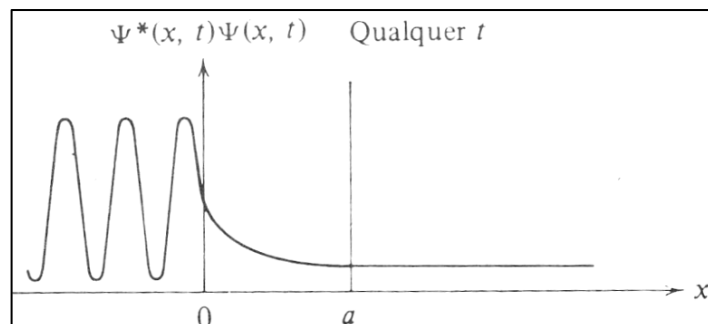


Figura 3: Densidade de probabilidade da função de onda $\psi(x)$ ao atravessar uma barreira de potencial (retirado da referência [5]).

Antes da barreira de potencial, a densidade de probabilidade de $\psi(x)$ é oscilatória. Dentro da barreira, ela decai com a distância x de tal maneira que se a barreira tiver largura infinita, a densidade de probabilidade cai a zero. Em $x > a$, ela volta a ser oscilatória mas sua amplitude é muito atenuada.

Observações quanto à amplitude das funções de onda

As constantes (A, B, C, D, F e G) poderão ser determinadas através de argumentos das exigências de continuidade de $\psi(x)$ e $\frac{d\psi(x)}{dx}$ em $x = 0$ e $x = a$. As constantes estarão em função de uma constante arbitrária (C). O valor de G não será nulo, pois, a partícula poderá ser refletida dentro da barreira devido à descontinuidade no potencial em $x = a$.

Coefficientes de Transmissão

Utilizamos tal coeficiente para saber a probabilidade de uma onda ser transmitida pela barreira de potencial. Para o caso em que $E < V_0$, esta será a probabilidade de ocorrer o efeito túnel [5].

O coeficiente de Transmissão T é definido pela razão entre a intensidade multiplicada pela velocidade da partícula logo depois e logo antes de atravessar a barreira.

$$T = \frac{v_1 C * C}{v_1 A * A} = \frac{C * C}{A * A} \quad (10)$$

O valor de T estará entre 1 e 0, explicitando o fato de que a partícula nem sempre será transmitida ou refletida. Uma propriedade que detectamos instintivamente é que $R + T = 1$, sendo R o Coeficiente de Reflexão. Ou seja, a partícula com certeza será ou transmitida ou refletida. Ela não se divide nem mesmo desaparece na barreira de potencial. A soma de R e T é igual ao fluxo de probabilidade incidente. Mas como o que nos interessa é o efeito túnel, não trataremos aqui do coeficiente de reflexão.

Como queremos determinar o coeficiente T, devemos expressar A em função de C.

Encontramos F e G em função de C:

$$F = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{ik_1}{k_2} \right) C e^{ik_1 a} e^{-k_2 a} \quad (11)$$

$$G = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{ik_1}{k_2} \right) C e^{ik_1 a} e^{k_2 a} \quad (12)$$

Em seguida encontramos A, que inicialmente era escrito em função de F e G e agora pode ser explicitada apenas em função de C:

$$A = \frac{C e^{ik_1 a}}{4ik_1 k_2} [(ik_1 + k_2)^2 e^{-k_2 a} - (ik_1 - k_2)^2 e^{k_2 a}] \quad (13)$$

Com o valor de A, podemos calcular seu complexo conjugado e obter o valor de T:

$$A^* = \frac{-C^* e^{-ik_1 a}}{4ik_1 k_2} [(-ik_1 + k_2)^2 e^{-k_2 a} - (-ik_1 - k_2)^2 e^{k_2 a}] \quad (14)$$

Logo,

$$T = \frac{C^* C}{A^* A} = \left[1 + \frac{\sinh^2(k_2 a)}{4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} \right]^{-1} \quad (15)$$

Se E for muito menor que o potencial da barreira, o que fará $k_2 a$ se tornar muito grande, a constante F será aproximadamente nula, pois ela depende de $e^{-k_2 a}$. T, então, será dado por:

$$T \cong 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) e^{-2k_2 a} \quad (16)$$

Em uma boa aproximação, T será extremamente pequeno.

Os cálculos foram realizados para $E < V_0$, mas podemos encontrar analogamente T para o caso $E > V_0$, que seria:

$$T = \left[1 + \frac{\sinh^2(k_3 a)}{4 \frac{E}{V_0} \left(\frac{E}{V_0} - 1 \right)} \right]^{-1} \quad (17)$$

A figura 4 mostra a relação entre o coeficiente de transmissão e a razão E/V_0 . Vemos que $T \rightarrow 0$ para $\frac{E}{V_0} \rightarrow 0$ e $T \rightarrow 1$ para $\frac{E}{V_0} \rightarrow \infty$, sendo que T passa a aumentar próximo de $\frac{E}{V_0} = 1$. T aumenta gradativamente de seu valor mínimo zero até seu valor máximo 1, mostrando que há transmissão para valores de E menores que o potencial da barreira.

Tanto o coeficiente de reflexão quanto o de transmissão oscilam para valores altos de energia devido à interferência entre as reflexões que ocorrem nas duas descontinuidades da barreira.

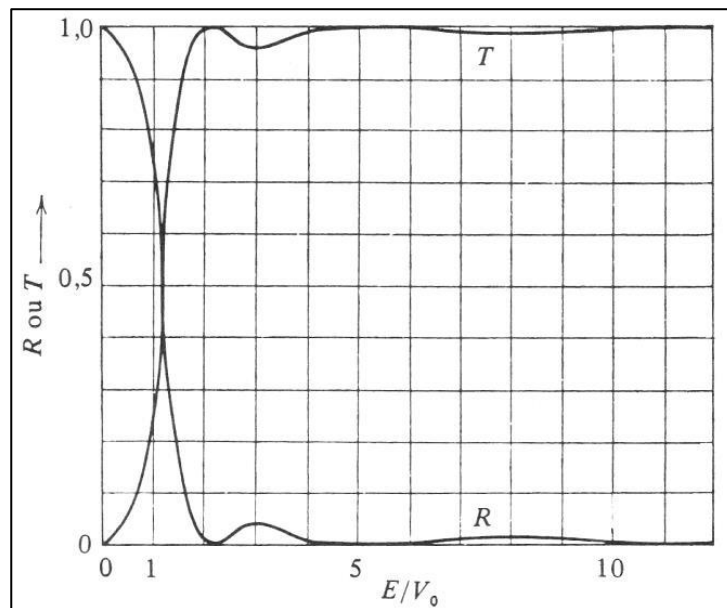


Figura 4: Gráfico dos coeficientes de reflexão (R) e transmissão (T) em função da razão entre a energia da onda e o potencial da barreira (retirada da referência [5]).

No caso do Efeito Túnel no STM, a largura da barreira potencial é equiparada à distância entre a ponta do microscópio e a amostra estudada. O elétron sofre uma diferença de potencial aplicada entre a ponta e a amostra e sofre o Efeito Túnel, passando de um para o outro. Esta é a corrente que é medida no experimento descrito a seguir. Ela é proporcional ao coeficiente de transmissão T (probabilidade de a partícula ser transmitida através da barreira).

STM: surgimento e funcionamento

Os experimentos realizados por G. Binnig e H. Rohrer em 1981 foram o primeiro passo para o desenvolvimento da microscopia de varredura por tunelamento. Os resultados de resolução espacial do Si 7x7 lhes renderam o prêmio Nobel de 1986 [6].

O STM é uma técnica de microscopia na qual a interação entre a ponta do microscópio e a superfície da amostra é realizada através da corrente de tunelamento gerada. É uma técnica não destrutiva que mantém a integridade da amostra. A ponta do microscópio que é controlada por piezos-elétricos tem a mobilidade de alcançar qualquer ponto da amostra, fazendo com que a varredura possa ser feita em qualquer região de interesse. A aproximação entre a ponta e a amostra também é controlada por piezos, tendo um ajuste grosso e um ajuste fino, para evitar a colisão da ponta.

A ponta do microscópio normalmente é feita a partir de um fio de tungstênio e é preparada através de uma corrosão em uma solução básica, que pode ser de NaOH, como mostra a figura 5.

Tal corrosão gera uma extremidade do fio extremamente fina cujo diâmetro ideal seria de um átomo. Dessa maneira, a interação com a amostra, que acontece na extremidade do fio, ocorrerá átomo a átomo e não em terraços atômicos. Além disso, a ponta não deve ser muito comprida, pois senão, ela vibrará muito em sua extremidade livre e isso fará com que a resolução obtida não seja confiável, uma vez que a angulação entre a ponta e a amostra, além de não ser constante, não poderá ser determinada.

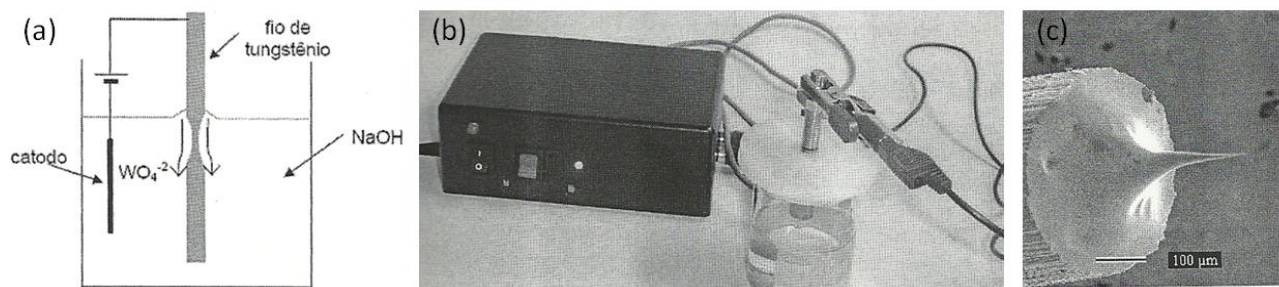


Figura 5: (a) Esquema de corrosão do fio de Tungstênio para confecção da ponta do STM. (b) Montagem experimental para a fabricação da ponta no Laboratório de STM da UFMG. (c) Imagem de microscopia eletrônica de uma ponta de STM.

Como é mostrado pela equação (16), $T \propto e^{-2k_2a}$, sendo T o coeficiente de transmissão e a a largura da barreira. No caso do STM, a densidade de corrente de tunelamento J medida está relacionada com a passagem de elétrons da ponta para a amostra (ou o contrário, dependendo do sinal da tensão estabelecida) e essa corrente também varia exponencialmente, relacionada com a distância entre a ponta e a amostra: $J \propto e^{-A\phi^{\frac{1}{2}}x}$. Com uma mudança de apenas um átomo na largura da barreira de potencial (distância entre a ponta e a amostra), a corrente de tunelamento se altera em três ordens de grandeza. O termo ϕ representa a função trabalho do material do qual é constituído a amostra. Logo, temos que a densidade de corrente em um material com função trabalho ϕ aumenta exponencialmente com a distância assim como o coeficiente de transmissão em uma barreira de potencial. Portanto, o que determina a largura da barreira de potencial e, conseqüentemente, a corrente de tunelamento registrada é a distância entre a ponta e a amostra.

A figura 6 mostra a relação entre corrente de tunelamento de uma amostra de Pt para uma ponta de W e distância da ponta. Ela foi obtida pelo primeiro microscópio de tunelamento, em 1982. As funções apresentadas representam exponenciais do tipo $J \propto e^{-A\phi^{\frac{1}{2}}x}$. Com o eixo y do gráfico estando em escala log, a inclinação das retas representadas se relacionam com a função trabalho ϕ da amostra [7]. As amostras A, B e C não passaram por muitos ciclos de limpeza e por isso ainda se encontravam contaminadas. Além disso, elas não estavam em ambiente de UHV. Elas apresentavam funções trabalho muito próximas, que eram resultado não só da substância da

amostra, mas também das impurezas de sua superfície. Após diversos ciclos de limpeza e a mudança da pressão do ambiente para UHV, a amostra de Platina passou a ter uma função trabalho maior, agora relacionada mais diretamente apenas à Pt, uma vez que as impurezas presentes no sistema foram diminuídas. Essa análise nos mostra como a limpeza da amostra e o ambiente de UHV são essenciais para a aquisição de dados relacionados ao nosso sistema de interesse com o mínimo de influência de impurezas, que alteram a corrente de tunelamento e distorcem a imagem final obtida.

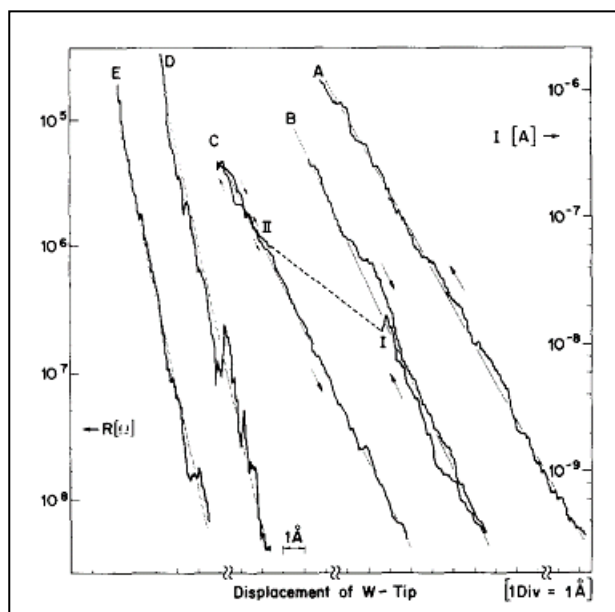


Figura 6: Relação entre a corrente de tunelamento entre uma amostra de Pt e uma ponta de W e a distância da ponta. O eixo y do gráfico apresenta escala log (retirada da referência [7]).

As técnicas mais empregadas, e que também foram utilizadas neste trabalho, para limpeza de amostras são o *Sputtering* e o *Annealing*. O *Sputtering* consiste no bombardeamento de átomos ionizados de gás nobre, no nosso caso Argônio, em atmosfera inerte. Sua função é eliminar, através de colisões entre íons de A_r e a amostra, átomos indesejáveis que estão depositados na superfície. Mas, após esse procedimento, a superfície passa a ser irregular, com buracos e desníveis não definidos. Para que ela volte a ser lisa e regular, o *Annealing* é aplicado. É um procedimento de aquecimento da amostra, no qual se aumenta a mobilidade dos átomos para que estes se reorganizem. É neste momento que ocorre também a evaporação de átomos menos ligados à amostra, que ocorre inclusive em nível de *bulk*, como veremos na obtenção de nossas amostras de grafeno multicamada.

Observando um esquema de varredura feita na figura 7, podemos perceber que o valor da corrente de tunelamento é alterado pelo fato da distancia x , entre ponta e amostra, se modificar [8]. Isso ocorre por dois motivos principais:

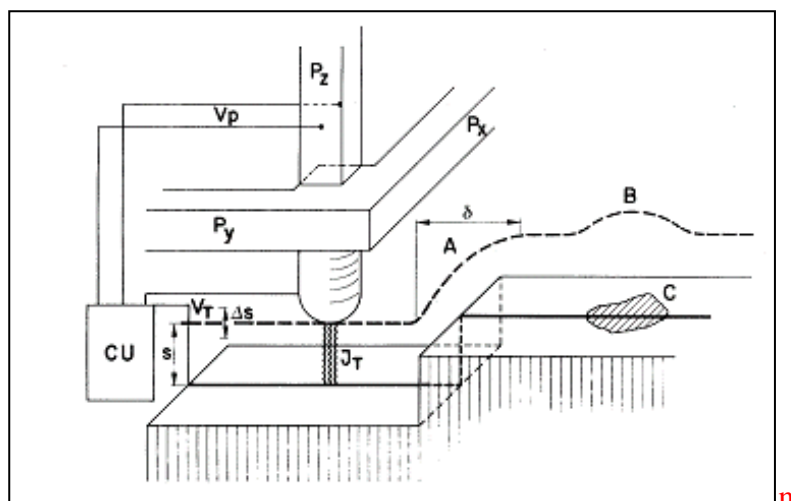


Figura 7: Montagem esquemática de uma varredura por STM na superfície de um material. O piezoelétrico é responsável pelos movimentos em P_x , P_y e P_z . A densidade de corrente J_t com a variação da distância s entre a ponta e a amostra (retirada da referência [8]).

- Em A: a própria topografia da superfície força uma aproximação entre a ponta e a amostra, o que faz com que ocorra uma mudança instantânea na corrente de tunelamento. Mas assim que ocorre esta mudança, a ponta, programada para manter a corrente constante, se retrai de tal forma a manter a mesma distância da amostra que tinha antes de ultrapassar essa variação topográfica.

- Em B: é notada, na amostra uma estrutura diferente da que forma o material estudado (exemplo: molécula de água em uma superfície de platina). Esta estrutura terá uma função trabalho também diferente da função da amostra. Como a corrente de tunelamento depende da função trabalho da amostra, ao passar por esta região, ela instantaneamente altera seu valor, fazendo com que a ponta tenha que ser deslocada de modo a restabelecer o valor inicial da corrente.

A imagem que será observada a partir da varredura também depende de como os átomos estão arranjados na superfície, ou seja, de como a amostra foi cortada. O tipo de corte é definido dependendo do vetor perpendicular ao plano em que foi cortado (ex.: $(1,1,0)$, $(0,0,1)$).

A figura 8 representa uma das primeiras imagens obtidas através de um microscópio de varredura por tunelamento por Binnig e Rohrer em uma amostra de Si (111) após ciclos de *Annealing* e *Sputtering*. Observa-se a chamada reconstrução 7×7 e a obtenção desta imagem culminou, três anos depois, no prêmio Nobel de Binnig e Rohrer [9].

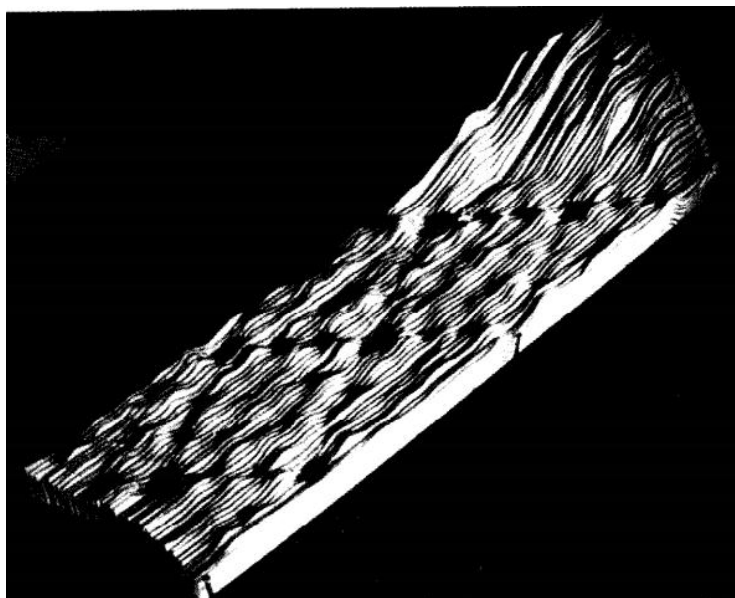


Figura 8: Imagem de STM realizada em 1983 da superfície do Si (111) com reconstrução 7x7 (retirada da referência [9]).

Em resumo, Binnig e Rohrer mostraram que uma topografia em três dimensões com resolução atômica de uma superfície pode ser conseguida através do STM, ou seja, com uma resolução melhor que outros procedimentos. A técnica não destrói a amostra e usa campos menos intensos. A alta densidade de corrente não se mostrou como sendo um problema e a técnica foi aplicada posteriormente em semicondutores com sucesso. Ficou evidente também a importância dos estudos de varredura feita em alto vácuo, inclusive para outros campos.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a análise de padrões de Moiré de grafeno crescido sob SiC e estudo da estrutura atômica de isolantes topológicos. No caso do primeiro material, foi possível identificar ângulos comensuráveis entre as camadas de grafeno e assim compreender melhor suas propriedades de empilhamento. No segundo caso, obtivemos informações importantes a respeito de como o material se comporta ao ser clivado e, posteriormente, esta análise nos levou a conclusões importantes a respeito da estrutura atômica do isolante topológico.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica que nos gera informações sobre a estrutura cristalográfica na amostra em estudo de forma não destrutiva. A partir dela, o arranjo espacial dos átomos e moléculas pode ser estudado, uma vez que o comprimento de onda do raio-x é comparável com a distância interatômica. Os raios-X são altamente penetrantes, o que possibilita a aquisição de dados relacionados ao bulk do material estudado. Os feixes de raios-X utilizados neste trabalho são provenientes de uma fonte de radiação Síncrotron.

Fonte de Radiação Síncrotron

Um anel gerador de radiação Síncrotron é um aparato tecnológico de alto investimento para emissão de radiação, entre elas, o Raio-x. Nele, os elétrons viajam próximos à velocidade da luz em um padrão circular e são mantidos à energia constante. Eles são mantidos nessa órbita por magnetos e dispositivos de inserção (chamados de wigglers ou onduladores) posicionados nas seções retas do anel. Características importantes a serem conhecidas no que diz respeito ao feixe de radiação síncrotron são seu brilho, colimação, área da fonte e distribuição espectral [10]. Dois outros parâmetros que descrevem o feixe são a frequência angular (ω_0) e γ , a energia relacionada à energia de repouso do elétron ($\gamma = \epsilon_0/mc^2$). Para fótons de frequência ω acima de $\gamma^3 \omega_0$, o espectro cai rapidamente e a radiação emitida é confinada em um cone de abertura $1/\gamma$, como mostra a figura 9.

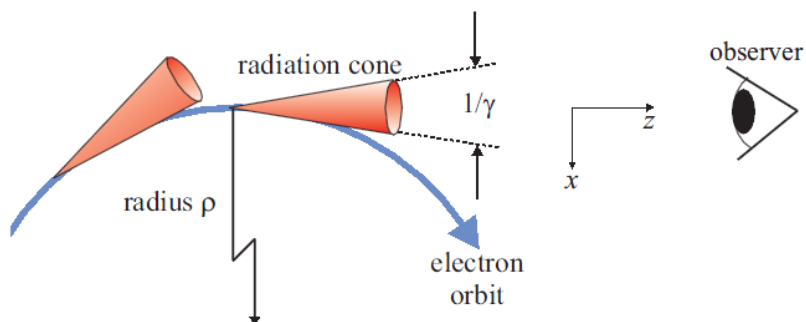


Figura 9: Aspecto circular de um feixe de radiação síncrotron, evidenciando a abertura do cone no qual a radiação emitida é confinada (retirada da referência [10]).

Enquanto o elétron percorre uma trajetória linear com velocidade constante, ele não irradia, mas sua mudança de velocidade em cada vértice o faz irradiar. Cada linha de luz direciona um tipo de radiação com determinada frequência para que diversas técnicas de caracterização que envolvam interação entre radiação e matéria sejam possíveis no anel.

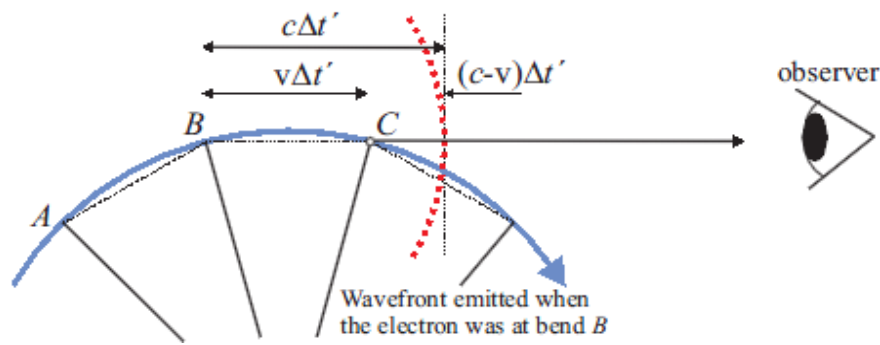


Figura 10: Relação entre ondas emitidas pelos elétrons em cada um dos vértices do anel (retirada da referência [10]).

Na figura 10, temos que $c\Delta t'$ é a distância que a frente de onda emitida em B anda até o elétron chegar em C. Consideramos $v\Delta t'$ a distância percorrida pelo elétron até ele emitir novamente. Um observador percebe as duas ondas emitidas separadas por um intervalo de tempo de $\Delta t = (c-v)\Delta t'/c$.

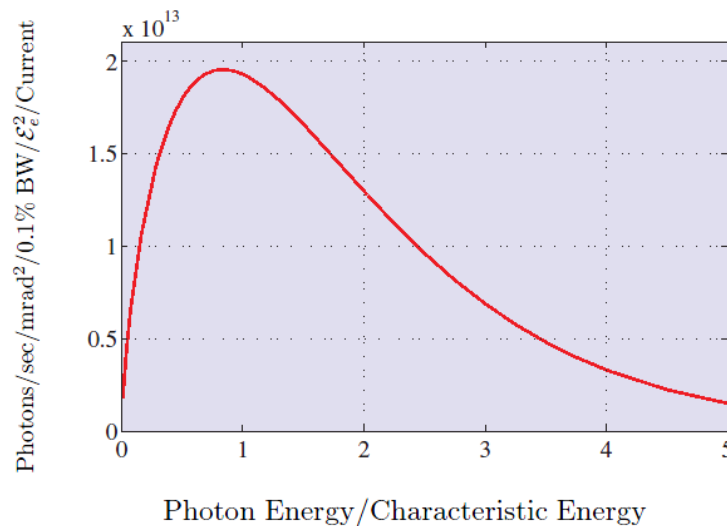


Figura 11: Gráfico de fótons emitidos com relação à sua energia. O pico do gráfico está relacionado à energia da frequência característica (retirada da referência [10]).

Chamamos de frequência característica (ω_c) a frequência na qual a emissão é máxima, sendo que o espectro do brilho é função de ω/ω_c . O pico do gráfico da figura 11 está relacionado à energia da frequência característica. Em uma órbita circular imersa em um Campo Magnético \mathbf{B} , a frequência característica é inversamente proporcional à duração do pulso e consequentemente proporcional a $(\gamma^3 \omega_0)$. Através de alguns cálculos pode-se, inclusive, provar que é igual a $\frac{3}{2} (\gamma^3 \omega_0)$.

Em suma, a fonte de radiação de luz síncrotron trabalha com a emissão de radiação por elétrons que viajam em uma órbita circular a velocidades extremamente altas. A amostra é posicionada em um goniômetro de quatro círculos que permite a rotação e a translação da amostra

em relação ao feixe em diversos graus de liberdade. Uma vez posicionada a amostra no goniômetro, ela é alinhada ao feixe para que o experimento se inicie.

Análise Cristalográfica

Os cristais são arranjos periódicos de átomos ou moléculas que se organizam em uma estrutura geométrica bidimensional ou tridimensional específica. Se uma amostra segue o mesmo padrão cristalino em toda sua extensão, ela é chamada de monocristal. Se for formada de pequenos cristais aleatoriamente distribuídos, chamamos essa amostra de policristal.

Para representar a estrutura de um material cristalino tridimensional criamos um artifício matemático que sintetiza a geometria da estrutura periódica a ser estudada. A ele chamamos de rede de Bravais. A rede de Bravais de uma estrutura cristalina contém informação das posições reais ocupadas por cada átomo, representando a realidade física da estrutura.

Os pontos de uma rede de Bravais são similares por translação e cada um desses pontos é posicionado no espaço através de um vetor posição \mathbf{R} da forma:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (18)$$

em que \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são vetores não coplanares e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Os vetores \mathbf{a}_i são chamados de vetores primários, aqueles que geram a rede.

Considera-se um conjunto de vetores \mathbf{R} constituindo uma rede de Bravais e uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. A partir dos valores de \mathbf{k} que forem invariantes pelas mesmas operações de simetria que a rede de Bravais, teremos um conjunto de vetores \mathbf{G} que definirão a rede recíproca [11]. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda \mathbf{G} em que as ondas planas $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ têm a mesma periodicidade da rede de Bravais.

Matematicamente, ainda podemos expressar como:

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (19)$$

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 1 \quad (20)$$

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = 2\pi m \quad (21)$$

Os vetores \mathbf{G} da rede recíproca também possuem uma base, \mathbf{b}_i , que se relaciona com os vetores primários da rede de Bravais da seguinte maneira:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (22)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (23)$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (24)$$

Podemos definir ainda os planos cristalinos de uma amostra como sendo agrupamento de pontos não colineares da rede. Para definirmos esses planos, é importante saber que planos paralelos, separados entre si por uma distância d possuem em comum um vetor perpendicular a eles cujo módulo é $2\pi/d$. A este vetor, daremos o nome de G_{min} , e é representado por:

$$G_{min} = hb_1 + kb_2 + lb_3 \quad (25)$$

h , k e l são por sua vez os Índices de Miller.

Os índices de Miller nos possibilitam identificar um plano específico na própria rede real, uma vez que eles são o inverso dos números n_1, n_2 e n_3 . Toda estrutura pode ser descrita por estes índices, que estão relacionados com a direção do plano da superfície.

A célula unitária está relacionada ao volume do espaço que, quando transladado através de todos os vetores em uma rede cristalográfica, recompõe todo o espaço. Ela é chamada de Célula Unitária Primitiva e, para cada rede, podemos criar algumas células distintas, contanto que cada uma delas limite apenas um ponto da rede [11]. A medida das três dimensões de uma célula unitária são chamados de parâmetros de rede (a , b e c). Uma rede cúbica, por exemplo, possui parâmetro de rede a que se repete periodicamente ao longo de toda a estrutura.

A distância interplanar d pode ser obtida através de uma relação entre os índices de Miller e o parâmetro de rede. Para uma rede cúbica, temos:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (26)$$

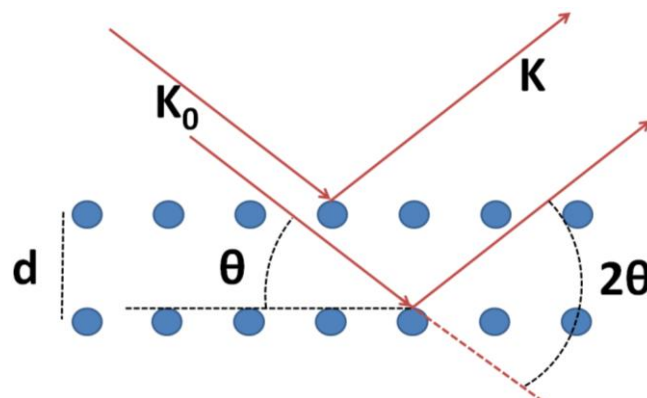


Figura 12: Difração de raios-X e os parâmetros da lei de Bragg. K_0 é o vetor de onda da radiação antes da difração e K é o vetor de onda da radiação depois da difração.

O princípio teórico fundamental que baseia a técnica de raios-X é a lei de Bragg [12]. Para uma amostra que possua uma distância d entre seus planos atômicos, esteja sendo atingida por um feixe de ângulo de incidência θ e comprimento de onda λ , a difração só irá ocorrer caso a relação abaixo seja respeitada:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (27)$$

uma vez que n é o número da ordem da difração. Os parâmetros da lei de Bragg estão explicitados na figura 12.

Desta forma, os ângulos nos quais a intensidade do pico de difração é mais alta podem ser predeterminados através da lei de Bragg. Estas serão as posições angulares dos picos nos dados obtidos através dos experimentos de difração de raios-X. A análise dos padrões de difração obtidos nos permite inferir qual é o arranjo dos átomos da amostra em estudo. Os arranjos cristalinos deste trabalho são repetições de rede trigonais bidimensionais, que formam tanto a estrutura do grafeno quanto a do Bi_2Te_3 . A rede cúbica foi utilizada acima apenas como uma simplificação para o melhor entendimento de como são obtidos os picos de difração.

Dois tipos diferentes de aquisição de dados foram utilizados neste trabalho: A difração de raios-X por incidência rasante (*Grazing Incidence Diffraction*) e a CTR (*Crystal Truncation Rod*).

2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR INCIDÊNCIA RASANTE

A radiação do tipo raios-X possui uma grande profundidade de penetração na matéria condensada. Devido a essa propriedade, a sensibilidade da difração de raios-X para a superfície é baixa. Para superar essa restrição, é utilizada a difração de raios-X a ângulo de incidência rasante (GID). As medidas de GID são realizadas a ângulos de incidência extremamente baixos, o que maximiza o sinal das camadas mais superficiais da amostra. Essa técnica permite uma sensibilidade da superfície numa escala subnanométrica, além da cristalografia de filmes finos.

Algumas vezes, torna-se complicada a análise de filmes finos devido a seus volumes de difração serem pequenos, o que resulta em baixas intensidades de sinais de difração quando comparadas a intensidades provenientes do substrato e sinais de *background*. A combinação de sinal de difração fraco e sinal de *background* alto dificulta muito a identificação das fases presentes

devido à amostra de interesse. Portanto, técnicas específicas, como a de incidência a ângulo rasante, devem ser utilizadas para se analisar filmes ou superfícies na escala nanométrica. Ao aumentarmos o comprimento do percurso do feixe de raios-X incidente que atinge a amostra, a intensidade do sinal proveniente do filme aumenta de tal modo que ele já consiga ser identificado mesmo com o sinal de *background* presente.

Os raios do feixe incidente ou refratado são posicionados paralelamente entre si através de uma montagem, cuja geometria influencia fortemente nos resultados obtidos. O ângulo entre o feixe incidente e o plano da superfície da amostra é de aproximadamente $0,25^\circ$ nos experimentos aqui retratados. Além de aumentarmos o sinal da superfície da amostra, conseqüentemente, diminuimos o sinal do substrato, o que gera um grande aumento na razão entre os sinais da superfície e do *background*. Como o comprimento do percurso do feixe de raios-X incidente que atinge a amostra aumenta, o volume no qual os raios são difratados também aumenta proporcionalmente.

Durante a coleta do espectro de difração, apenas o detector de raios difratados gira para varrer todo o espaço angular que possuir raios difratados presentes, mantendo sempre constante o ângulo de incidência e a área irradiada. Essa montagem reduz a interferência de uma possível movimentação indesejada da amostra durante a coleta de dados e garante a possibilidade de obtermos os ângulos corretos para a difração de Bragg.

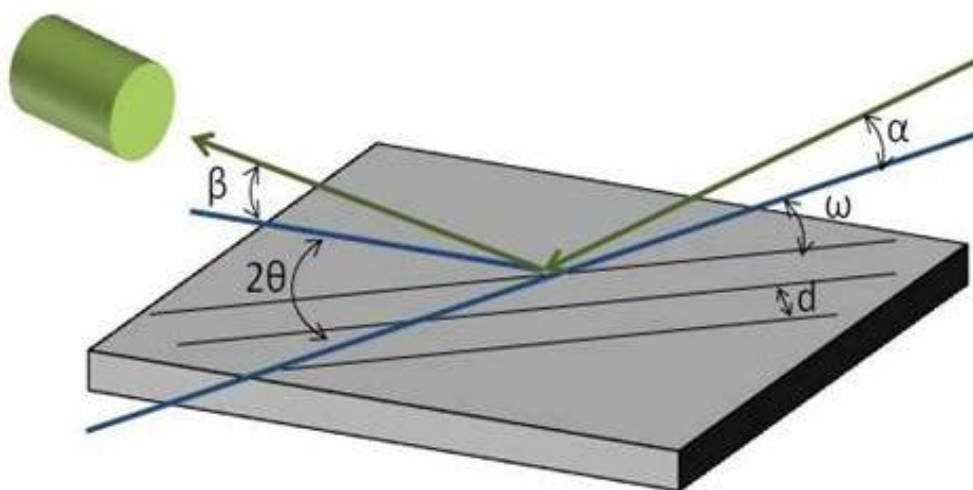


Figura 13: Geometria do experimento de difração de raios-X a ângulo de incidência rasante.

O entendimento da geometria do experimento de difração de raios-X a ângulo de incidência rasante é de extrema importância para a análise correta dos dados obtidos nesse experimento. No esquema da figura 13, as retas azuis são coplanares à superfície e as retas verdes representam os feixes incidente e difratado. O feixe incidente faz com a superfície da amostra um ângulo α e o feixe difratado (ou o detector) faz com a mesma um ângulo de β . O ângulo entre o detector e o

feixe incidente projetado na superfície é de 2θ . Os planos atômicos aqui considerados e que serão os responsáveis pela difração dos raios são perpendiculares à superfície, ou seja, a distância interplanar d é paralela à superfície. A condição de Bragg para que ocorra picos de difração acontecerá no plano da amostra, quando o ângulo de varredura ω for igual a θ (sendo $\theta = 2\theta/2$).

2.2.2 CRYSTAL TRUNCATION RODS

Sabemos que para um cristal infinito tridimensional a soma da rede produz uma função delta de Dirac. Os eventos de espalhamento são restritos às condições de Laue de tal maneira que $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$, sendo que, como essa equação é vetorial, a análise é válida para todas as coordenadas dos vetores. Para um cristal real, ou seja, de tamanho finito por possuir superfície, essa condição é alterada e o espalhamento então se estende por um volume no espaço recíproco que é inversamente proporcional ao tamanho do cristal.

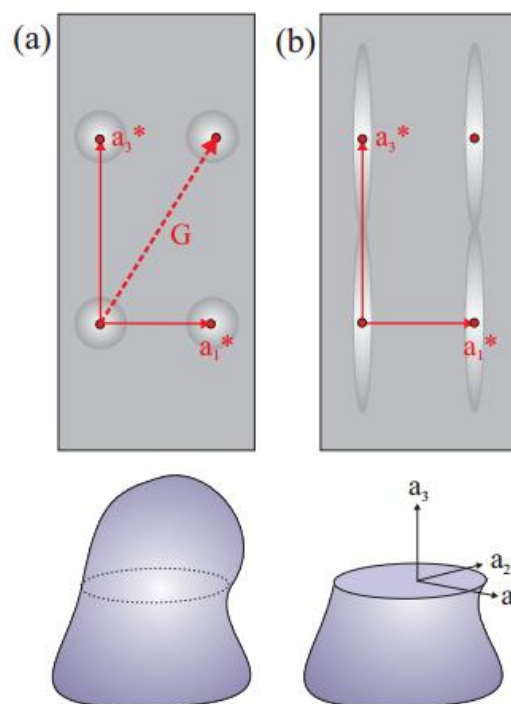


Figura 14: (a) Pontos de difração de um cristal infinito. (b) Linhas de difração de um cristal finito em uma de suas dimensões devido à presença da superfície (retirada da referência [10]).

Imaginemos agora que o cristal seja clivado e, portanto, possua uma superfície plana. O espalhamento não será mais isotrópico e as linhas de difração aparecerão na direção paralela à normal da superfície, como mostra a figura 14. A esse fenômeno, damos o nome de *Crystal Truncation Rods* (CTR) [13].

A clivagem do cristal pode ser representada matematicamente como uma multiplicação da densidade $\rho(z)$ do cristal original por uma função degrau $h(z)$, sendo que a coordenada z foi escolhida de tal modo a ser perpendicular à superfície. A amplitude de espalhamento é proporcional à transformada de Fourier do produto entre a densidade $\rho(z)$ e a função $h(z)$. A transformada de Fourier da função $\rho(z)$ é uma função delta a transformada da função degrau $h(z)$ é proporcional a $\frac{1}{q_z}$, sendo q_z o desvio do vetor de onda da condição de Laue. Portanto, para pontos distantes dos picos de Bragg, a amplitude do espalhamento é proporcional a $\frac{1}{q_z}$ e sua intensidade a $\frac{1}{q_z^2}$. Podemos dizer então que o efeito gerado pela superfície no espalhamento é a produção de listras, conhecidas como *Crystal Truncation Rods*, na direção normal à superfície [10].

Para o desenvolvimento de um tratamento matemático à distribuição de intensidades das CTR's é necessário apenas considerar a soma da rede na direção normal à superfície, ou seja, na direção do vetor \mathbf{a}_3 . A soma nas outras duas direções restantes dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 paralelos à superfície geram o já esperado produto de funções delta para direções de dimensões infinitas do tipo $\delta(Q_x - ha_1^*)\delta(Q_y - ka_2^*)$. Sendo $A(\mathbf{Q})$ a amplitude do espalhamento de uma monocamada atômica e se considerarmos, para a simplificação do problema, que todas as camadas possuam a mesma amplitude de espalhamento, a amplitude de espalhamento de um empilhamento infinito de camadas será:

$$F^{CTR} = A(\mathbf{Q}) \sum_{j=0}^{\infty} e^{iQ_z a_3 j} e^{-\beta j} = \frac{A(\mathbf{Q})}{1 - e^{iQ_z a_3} e^{-\beta}} \quad (28)$$

sendo β o parâmetro de absorção por camada.

A distribuição de intensidades ao longo das CTR é dada por:

$$I^{CTR} = |F^{CTR}|^2 = \frac{|A(\mathbf{Q})|^2}{(1 - e^{iQ_z a_3} e^{-\beta})(1 - e^{-iQ_z a_3} e^{-\beta})} \quad (29)$$

Para analisar como a intensidade se comporta próximo a um pico de Bragg, o vetor de onda de transferência de momento é dado por $Q_z = q_z + 2\pi l/a_3$, em que q_z é a variação no vetor de onda em relação à condição de Laue enquanto l é um dos índices de Miller. Como q_z é pequeno próximo aos picos de Bragg, a intensidade da CTR se torna:

$$I^{CTR} \approx \frac{|A(\mathbf{Q})|^2}{q_z^2 a_3^2 + \beta^2} \quad (30)$$

Portanto, a intensidade I^{CTR} é proporcional a $\frac{1}{q_z^2}$, como já ressaltado anteriormente nesta seção 4.2.2. Se desprezarmos o efeito de absorção e escrevermos $Q_z = 2\pi l/a_3$, em que l agora se trata de uma variável contínua e não mais discreta como um índice de Miller, a equação (29) passa a ser expressa por:

$$I^{CTR} = \frac{|A(\mathbf{Q})|^2}{4 \sin^2(Q_z a_3/2)} = \frac{|A(\mathbf{Q})|^2}{4 \sin^2(\pi l)} \quad (31)$$

A intensidade ao longo das *Crystal Truncation Rods* calculada a partir das equações acima, considerando ou não um processo de absorção existente, foi ilustrada no gráfico da figura 15 abaixo. O eixo x do gráfico representa o parâmetro l em unidades do parâmetro de rede. A expressão para I^{CTR} só é válida para pontos que não sejam picos de Bragg, ou seja, quando l não é um número inteiro. Caso contrário $\sin(\pi l)$ é zero e a função diverge. O efeito da absorção, calculado a partir da equação (29), também é mostrado na figura 15. Fica claro então que o processo de absorção durante o espalhamento causa uma variação na distribuição de intensidade mais fortemente nas vizinhanças dos picos de Bragg.

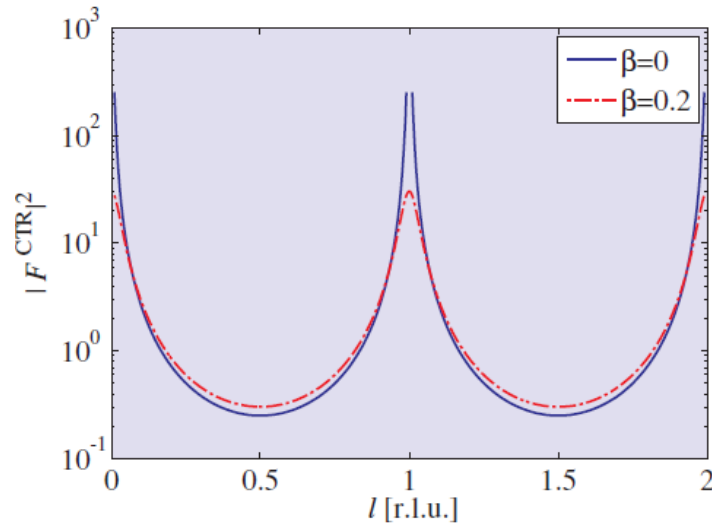


Figura 15: Gráfico da intensidade da difração ao longo dos parâmetros L . β é o parâmetro de absorção por camada e à medida que ele é não nulo, a intensidade nos picos de Bragg passa a ser finita (retirada da referência [10]).

A distribuição de intensidades ao longo das CTR depende também do modo em que a superfície é terminada. Por isso, medidas de *Crystal Truncation Rods* vêm se tornando uma ferramenta muito útil para o estudo de estrutura de superfícies e regiões vizinhas a elas em monocristais. Suponhamos que tenhamos uma camada externa depositada em cima de nosso monocristal e a esta camada designamos o mesmo parâmetro j da equação (28) como sendo $j = -1$.

Suponhamos ainda que esta camada possua um parâmetro de rede diferente do parâmetro de rede do *bulk*. A amplitude total de espalhamento agora será dada por:

$$F^{total} = F^{CTR} + F^{camada} \quad (32)$$

$$F^{total} = \frac{A(\mathbf{Q})}{1 - e^{i2\pi l}} + A(\mathbf{Q})e^{-i2\pi(1+z_0)l} \quad (33)$$

sendo z_0 o deslocamento relativo entre esta camada externa e o parâmetro de rede do bulk na direção perpendicular à superfície (\mathbf{a}_3). Quando $z_0 = 0$, não há mudanças na distribuição de intensidades ao longo das CTR's, uma vez que, neste caso, a camada externa se comporta como apenas mais uma camada do monocristal. Se $z_0 \neq 0$, então a interferência entre o espalhamento da camada externa e do resto do monocristal geram um padrão característico na distribuição de intensidades ao longo das CTR's, como vemos no gráfico da figura 16 abaixo.

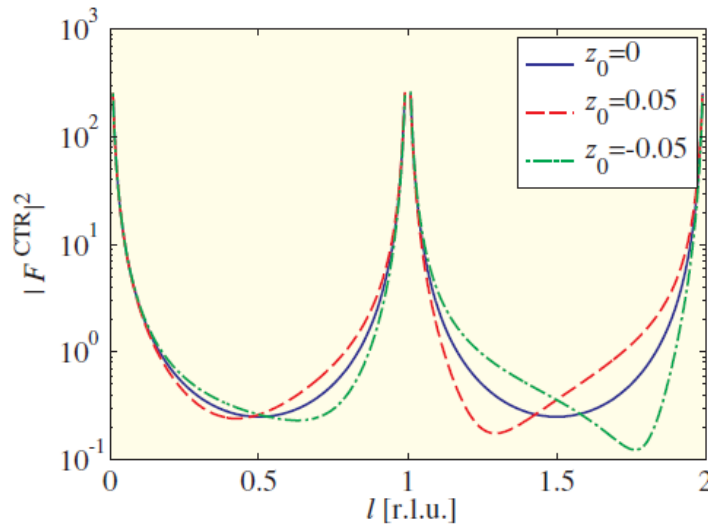


Figura 16: z_0 é o deslocamento relativo entre a camada externa e o parâmetro de rede do bulk na direção perpendicular à superfície. Quando este parâmetro é não nulo, a simetria do pico de Bragg é quebrada (retirada da referência [10]).

Para simplicidade dos cálculos, foi considerada aqui uma geometria de espalhamento especular, em que os ângulos de incidência e de reflexão são iguais. É o que chamamos na difração de raios-X de direção 00L. Este argumento pode ser generalizado para demonstrar que as CTR's aparecem em todos os picos de Bragg, sendo que suas direções são paralelas à normal da superfície. Portanto, extrapolando os cálculos para outras reflexões como por exemplos as reflexões não especulares 01L, podemos igualmente encontrar a distribuição de intensidades ao longo das CTR's.

2.3 ABSORÇÃO DE RAIOS-X

Muitas técnicas baseadas em tecnologia síncrotron permitem a exploração detalhada das propriedades de diferentes materiais. A técnica chamada espectroscopia de absorção de raios-X (NEXAFS) foi desenvolvida nos 1980 a fim resolver principalmente a estrutura de moléculas ligadas a superfícies [14]. A técnica foi inicialmente criada para ser aplicada particularmente a moléculas de baixo número atômico. A partir de então, foi aplicada a muitas outras moléculas e materiais distintos. São realizados estudos de transições geralmente da banda K – elétrons mais internos ao átomo. NEXAFS é uma ferramenta estrutural poderosa que fornece informação a respeito da estrutura atômica e da orientação eletrônica das amostras a serem estudadas [15].

A técnica de espectroscopia de absorção de raios-X (NEXAFS) é relativamente nova e estuda a absorção de radiação eletromagnética através de excitação de elétrons do núcleo para bandas ou estados desocupados. NEXAFS exibe espectros com características distintivas e consistentes na região em 50 eV logo acima ou logo abaixo da borda de absorção.

Durante as medidas, a amostra a ser estudada é irradiada com raios-X monocromáticos. A energia dessa radiação varia em torno de uma borda de ionização. O processo dominante na escala dos raios-X moles (abaixo de 2000 eV) é a fotoabsorção. O processo de absorção resulta em um fotoelétron e um estado desocupado no nível de caroço. O estado desocupado é preenchido por um elétron através de dois possíveis processos: um radioativo, através da emissão de um fóton fluorescente e outro não radiativo, através da emissão de um elétron Auger, como mostra a figura 17. Ambos os canais são uma medida direta da existência de um buraco nas camadas eletrônicas de caroço deixado pela absorção de raios-X e são, conseqüentemente, uma medida da seção de choque de absorção.

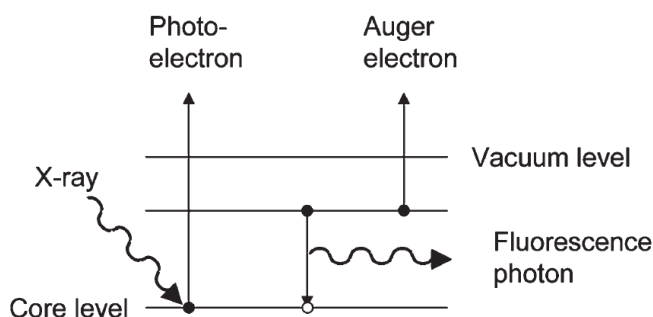


Figura 17: Diagrama de energia de processos possíveis de fotoabsorção e o subsequente preenchimento do estado desocupado deixado através da emissão de um fóton ou de um elétron Auger (retirada da referência [14]).

A sensibilidade para a superfície das amostras é mais elevada e a razão é que para energias entre 250 e 600 eV, a energia cinética correspondente dos elétrons é baixa e, portanto o livre caminho médio dos mesmos corresponde a menos de 1 nm. Logo, por mais que os raios-X penetrem vários microns de profundidade na amostra, os elétrons gerados nesta profundidade não emergem da amostra. O processo inelástico leva a um efeito cascata de elétrons, no qual apenas os elétrons com energia suficiente para superar a função trabalho escaparão da superfície. A profundidade de escape para metais e semicondutores é da ordem de 5 nm e um pouco maior para isolantes, uma vez que os pares elétron-elétron envolvidos no espalhamento são menores.

A origem das características de um espectro de NEXAFS é mostrada na figura 18. Embora neste trabalho tenhamos estudado grafeno, a figura em questão ilustra uma molécula diatômica para fins de simplificação. O potencial efetivo correspondente aos estados de caroço do nível K é mostrado. Em torno do potencial de ionização, as transições ressonantes são sobrepostas num formato de degrau. Tais transições ocorrem se a energia dos fótons absorvidos for exatamente idêntica à diferença de energia entre o estado inicial e um estado desocupado. Estes orbitais desocupados do material são chamados de π^* e σ^* , de acordo com sua simetria [16].

O orbital desocupado mais baixo é geralmente um orbital π^* , enquanto os orbitais σ^* se encontram em energias mais elevadas. Os orbitais σ^* são mais frequentemente encontrados acima do nível de vácuo para uma molécula ou material neutro. Entretanto, o estado π^* está abaixo do potencial de ionização por interações de Coulomb do par elétron-buraco. Transições para π^* só podem ser observadas em materiais que possuam ligações duplas ou triplas, e não apenas ligações simples, que formam orbitais σ .

A largura de uma ressonância é determinada pela resolução do instrumento, pelo tempo de vida do estado excitado e pelo movimento vibracional do material que conduz a um perfil não simétrico. Perfis relacionados a ressonâncias π^* são geralmente estreitos, uma vez que o tempo de vida do estado final é determinado pelo decaimento do elétron excitado ao caroço. Perfis de ressonância devidos a transições de estados σ^* são encontrados em energias mais elevadas e possuem mais largura de pico. Devido à superposição desses estados com o espectro contínuo, a probabilidade de decaimento dos elétrons para o estado contínuo aumenta. Em geral, quanto mais elevada a ressonância se encontra nas energias do espectro contínuo, maior sua largura de pico. E se a definição do equipamento utilizado for alta o suficiente, estados de vibração também podem ser observados. Portanto, o aspecto do pico de ressonância σ^* é uma consequência da combinação do longo tempo de vida do estado e das vibrações ao longo da direção da ligação. Orbitais de Rydberg

aparecem no espectro de NEXAFS como sendo picos finos, mas fracos em intensidade. Normalmente se localizam entre a ressonância π^* e o potencial de ionização.

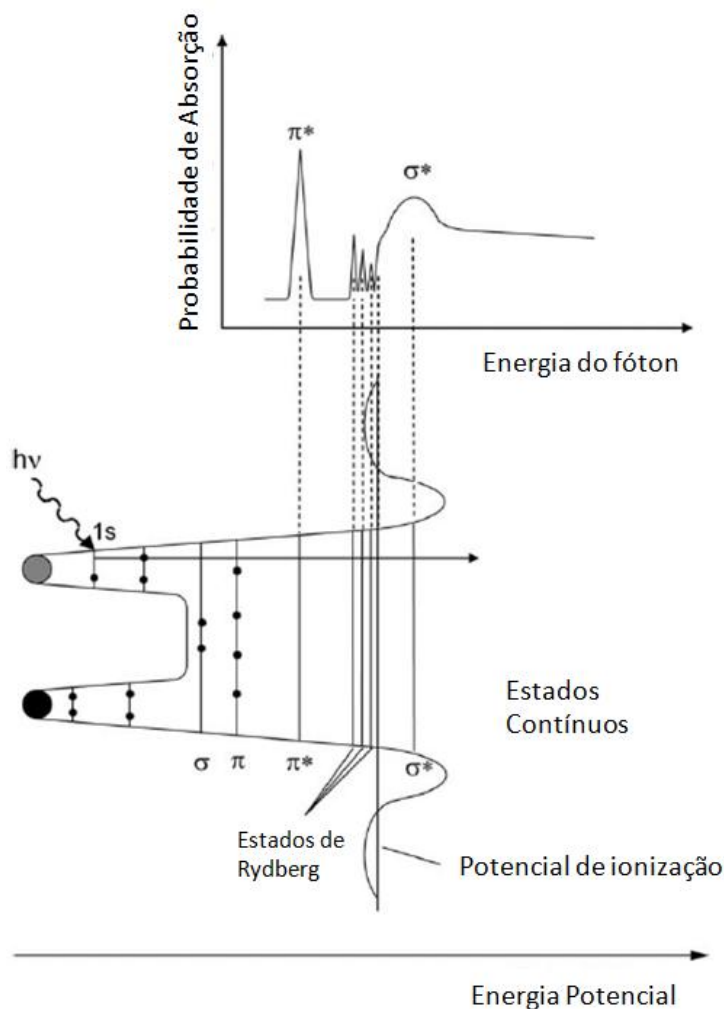


Figura 18: Esquema simplificado do potencial (abaixo) e do espectro NEXAFS (acima) para uma molécula diatômica. Os estados de Rydberg e os estados desocupados π^* e σ^* são mostrados acima, representando um espectro de absorção completo (retirada da referência [14]).

O espectro NEXAFS ainda é sensível à orientação dos orbitais. Realizando as medidas em dois ou mais ângulos de incidência dos raios-X, a orientação espacial dos orbitais pode ser determinada. Ligações e orbitais moleculares são altamente direcionados e orientados no espaço. Ou seja, a direção de máxima amplitude de sinal do orbital de um átomo excitado determina a dependência angular do espectro de absorção. Portanto, as intensidades das transições dependem da orientação do vetor campo elétrico relativo à orientação do orbital.

Se ainda se quiser obter informações quantitativas a respeito da orientação das ligações, os espectros obtidos a diferentes ângulos de incidência devem ser normalizados com o fluxo de fótons que chegam à amostra.

A resolução espacial do NEXAFS é determinada pelo tamanho do feixe de raios-X incidente na superfície e também pela área de aceitação do analisador. A informação obtida sobre a estrutura eletrônica e a orientação espacial será normalmente dada através de um valor médio de certa região macroscópica do espaço.

As maiores vantagens dessa técnica quando comparada a outras similares é a baixa exigência quanto ao tipo de substrato empregado, a alta sensibilidade mesmo a coberturas adsorvidas pouco espessas e às mudanças químicas e ao meio químico de um átomo. Pode ser considerado ainda um método complementar ao XPS, uma vez que este último mede estados ocupados e o NEXAFS exibe um panorama dos estados desocupados [14].

3. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE SISTEMAS BIDIMENSIONAIS

3.1 GRAFENO

3.1.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O grafeno é um material bidimensional já bem conhecido na literatura. Suas propriedades tais qual resistência mecânica, translucidez e condutividade o fazem interessante para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Possui um padrão hexagonal e suas camadas interagem umas com as outras através de interações de van der Waals. É formado por monocamadas de carbonos com hibridização sp^2 [17].

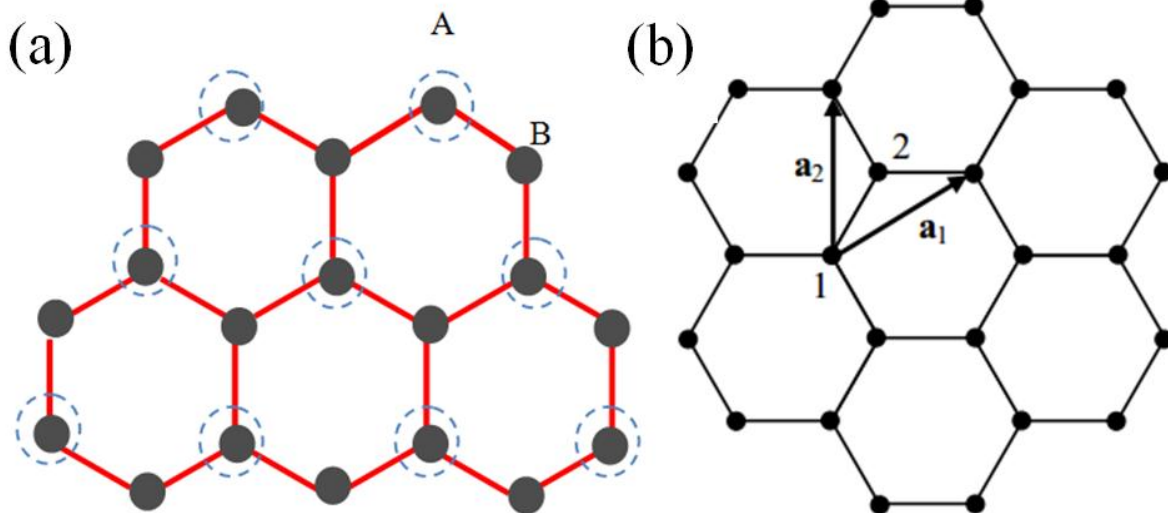


Figura 19: Estrutura cristalina do grafeno. (a) Átomos de carbono nomeados como A ou B para melhor entendimento do empilhamento AB. (b) Vetores de base \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 que definem a estrutura cristalina do grafeno.

Com relação à estrutura cristalina desse material, possui uma rede trigonal com uma base formada por dois átomos de carbono, um localizado na origem e outro em $\frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$. A translação dessa base por todo o espaço bidimensional nos gera uma folha infinita de grafeno hexagonal.

Cada átomo de carbono se encontra ligado covalentemente no plano a outros três carbonos, formando ligações com ângulos de 120° entre si. As três ligações coplanares são do tipo σ . A quarta ligação de cada átomo de carbono é feita fora do plano, com um átomo da camada superior, gerando uma ligação π .

Os elétrons desse orbital 2pz estão mais fracamente ligados ao átomo e podem se locomover na rede cristalina ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos. Por causa disso, os elétrons são os mais importantes para a determinação das propriedades ópticas e de transporte elétrico do grafeno.

Para se definir a célula unitária do grafeno, se fazem necessários dois átomos de carbono não equivalentes, explicitados na figura 19 (a) - A (marcado com um círculo pontilhado) e B (sem marcação). A partir de cada um desses átomos, definimos dois vetores unitários, geradores de uma Rede de Bravais trigonal. Em coordenadas cartesianas, esses vetores são:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad (34)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad (35)$$

Respeitando as condições de ortogonalidade para a construção dos vetores da rede recíproca em coordenadas cartesianas, obtemos:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y}\right) \quad (36)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-\hat{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{y}\right) \quad (37)$$

Padrões de Moiré

Os padrões de Moiré são um exemplo de interferência entre estruturas periódicas. Para percebermos tal fenômeno, deve haver certa angulação entre as estruturas, o que gera um padrão de franjas de interferência, como mostrado na figura 20.

No caso de nosso estudo, a estrutura periódica em questão é o domínio hexagonal do grafeno, que se repete ao longo de toda uma monocamada. Duas estruturas giradas de um certo ângulo entre si criam padrões de Moiré e, dependendo do ângulo de rotação entre as camadas, os tamanhos dos padrões de Moiré são diferentes.

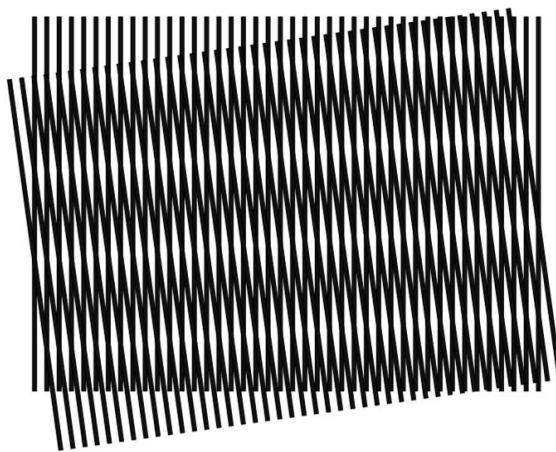


Figura 20: Modelo de fenômeno de interferência gerando um padrão de Moiré entre estruturas de faixas paralelas periódicas.

3.1.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Como já foi comentado acima, o grafeno possui hibridização sp^2 , ou seja, três dos seus elétrons de valência estão covalentemente ligados em um mesmo plano, formando orbitais σ . Esse primeiro tipo de ligação se relaciona com propriedades macroscópicas do material, como por exemplo sua alta resistência mecânica. O último elétron de valência do grafeno dá origem ao orbital π , perpendicular ao plano da folha de grafeno. Os elétrons desse orbital, conhecido também como p_z , são mais fracamente ligados ao átomo, o que possibilita sua locomoção ao longo da folha de grafeno (rede cristalina bidimensional). Quando ocorre uma excitação eletrônica para níveis eletrônicos mais energéticos do material, é também este o elétron responsável pelo fenômeno. Portanto, as propriedades óticas e de transporte e elétrico são estudadas levando em consideração principalmente os elétrons desse orbital π .

Para analisar a estrutura eletrônica do grafeno, é utilizado um método chamado *Tight-Binding*, que leva em consideração a combinação linear dos orbitais eletrônicos de primeiros vizinhos. O grafeno satisfaz o Teorema de Bloch, devido à sua simetria de translação, típica de um cristal [18]. Assim:

$$T_{\mathbf{a}_i} \Psi = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \Psi \quad (38)$$

sendo $T_{\mathbf{a}_i}$ o operador translação em torno do vetor de rede \mathbf{a}_i e \mathbf{k} o vetor de onda do elétron.

A função de Bloch é dada por:

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (39)$$

com j variando de 1 até n , \mathbf{R} sendo o vetor posição do átomo, ϕ_j sendo a função de onda do átomo no estado j e n o número de funções de onda no sólido dado certo \mathbf{k} [18].

Se considerarmos uma combinação linear de funções de Bloch, podemos definir a autofunção do elétron no sólido como sendo:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (40)$$

com os coeficientes $C_{jj'}$ a serem determinados.

Os autovalores de energia referentes aos diferentes estados podem ser calculados a partir de

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} \quad (41)$$

sendo \mathcal{H} o hamiltoniano do sólido.

Substituindo os valores de Ψ_j , temos:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij'} \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})} \quad (42)$$

em que $\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})$ é a matriz de integral de transferência e $\mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})$ é a matriz de integral de sobreposição, tal que:

$$\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle \quad \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (43)$$

Pelo princípio variacional temos que a melhor função de onda Φ_j que descreve o sistema nessa base é aquela que minimiza a energia do sistema [18]. A consequência disso é que a derivada do autovalor de energia E em relação aos coeficientes $C_{jj'}$ deve ser zero, fazendo com que:

$$E_i(\mathbf{k}) \sum_{j'=1}^n C_{ij'} \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k}) \quad (44)$$

As soluções da equação acima serão não triviais se satisfizerem a condição

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0 \quad (45)$$

A partir dessa relação, podemos obter todos os valores dos autovalores de $E_i(\mathbf{k})$, com i variando de 1 até n , para um determinado valor de \mathbf{k} . O resultado dessa equação nos dá a relação de dispersão relativa aos valores de \mathbf{k} considerados.

Como já foi citado anteriormente, os elétrons de ligações σ no grafeno não participam da condução elétrica. Entretanto, os elétrons de ligações π dão origem às bandas de valência e condução π e π^* . A resolução da equação acima nos dá valores constantes para a diagonal principal da matriz que chamaremos de ϵ_{2p} , referente à energia dos elétrons não hibridizados no nível 2p [18]. Lembrando que para essa resolução foram utilizados apenas interações entre primeiros vizinhos, chegamos a uma relação de dispersão para os elétrons π :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})} \quad (46)$$

em que os sinais + e – referem-se respectivamente às bandas de energia π e π^* e $\omega(\mathbf{k})$ é dado por

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (47)$$

Os parâmetros t e s correspondem às integrais de transferência e superposição, com valores estimados por cálculo de primeiros princípios ou medidas experimentais. A figura abaixo mostra as relações de dispersão de energia para as bandas π e π^* do grafeno obtidos por *Tight-Binding* [18]. As bandas formam duas superfícies que se encontram nos pontos de alta simetria K e K', também conhecidos como pontos de Dirac. As propriedades eletrônicas do grafeno são consequência dos cones de Dirac formados próximos a esses pontos. Não existe banda proibida no grafeno, uma vez que as bandas de estados ocupados e desocupados se encontram nos pontos de Dirac, formado um material de gap zero.

Na imediação do ponto de Dirac, a função $\omega(\mathbf{k})$ apresenta um comportamento linear que é explicitado na figura 21, sendo \mathbf{k} medido a partir do ponto K. Assim, para o caso em que $s = 0$ na equação (46), a dispersão de elétrons do grafeno nas proximidades dos pontos de Dirac é dada por:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F k \quad (48)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi ($v_F = 10^6 \text{ m/s}$) dos elétrons próximos ao ponto K.

Este resultado que comprova a dispersão linear do grafeno é que faz com que este material tenha propriedades eletrônicas tão importantes.

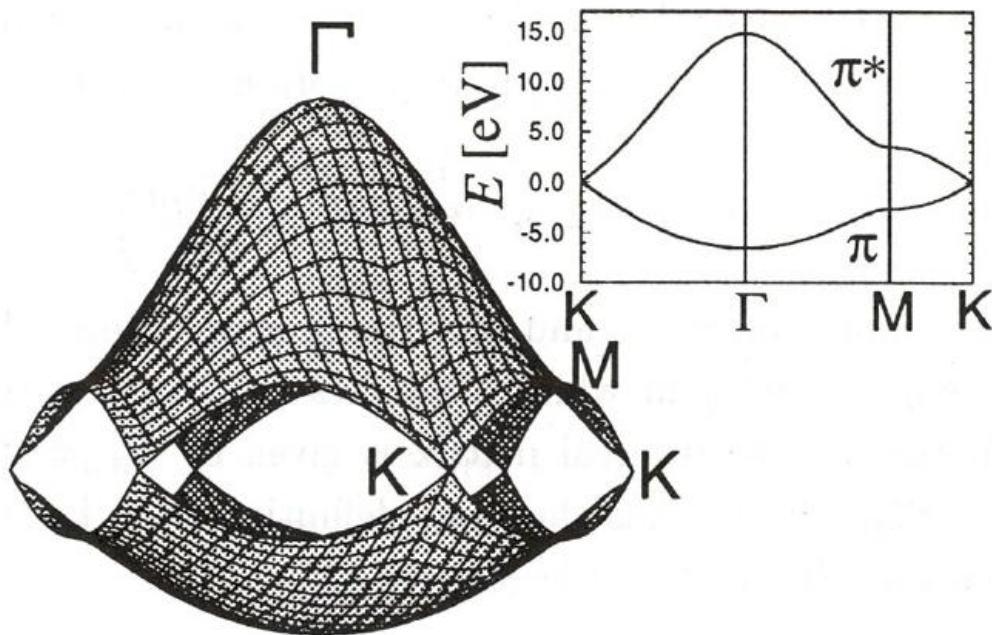


Figura 21: Relações de dispersão de energia do grafeno ao longo de sua zona de Brillouin. No gráfico ao lado, evidenciamos as relações de dispersão para as direções de alta simetria da zona (retirada da referência [18]).

Para diferenciarmos uma única folha de grafeno e grafite quanto a suas propriedades eletrônicas, uma técnica de recorrência é a espectroscopia Raman. O pico 2D, ou G', localizado nas mediações de 2700 cm^{-1} apresenta aspectos distintos no caso grafeno monocamada, grafeno bicamada e grafite [19]. O pico do grafeno monocamada é único, enquanto o da bicamada se divide em quatro componentes. A evolução das bandas eletrônicas com o número de camadas deve ser levada em consideração.

O pico 2D no grafeno monocamada se deve a dois fônons de momentos opostos que se encontram no ramo ótico mais alto próximo a **K**.

Através de uma dupla ressonância, que relaciona os vetores de onda dos fônons à estrutura de banda eletrônica, o espalhamento Raman se torna um processo que envolve quatro transições virtuais, mostradas na figura 22.

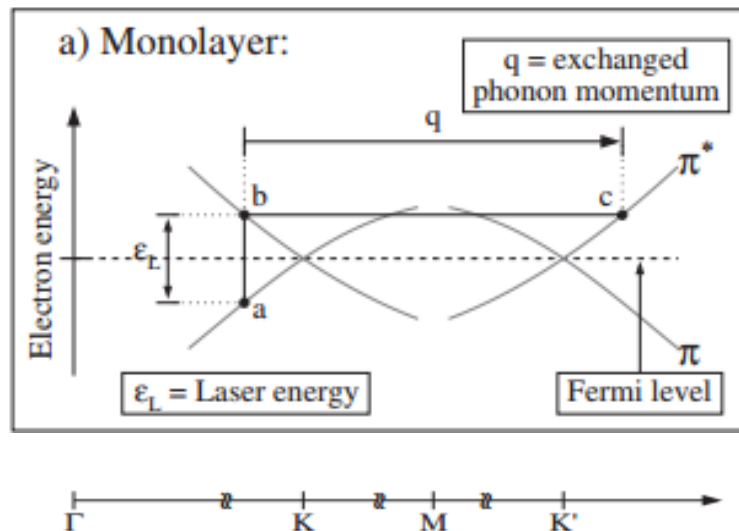


Figura 22: Transições virtuais existentes durante um espalhamento Raman de uma monocamada de grafeno (retirada da referência [19]).

São elas: Excitação induzida a laser de um par elétron-buraco, espalhamento elétron-fônon com variação de momento $+q$ próximo a **K**, espalhamento elétron-fônon com variação de momento $-q$ e recombinação elétron-buraco.

A condição para que ocorra a dupla ressonância é a conservação de energia nessas transições.

Já para o caso da bicamada, que pode ser extrapolado para o caso multicamada (grafite), as quatro componentes do pico 2D podem ser atribuídas a efeitos de bandas eletrônicas. A interação entre os planos de grafeno faz com que as bandas π e π^* se dividam em quatro bandas com diferentes espaçamentos para elétrons e buracos [19]. De acordo com cálculos de DFT das quatro transições óticas possíveis, a luz incidente favorece as duas transições explicitadas na figura 23 (as quatro possíveis transições óticas dão origem aos quatro picos que formam 2D para a bicamada). Os dois fônons quase degenerados no mais alto ramo ótico se acoplam aos elétrons da banda em torno deles.

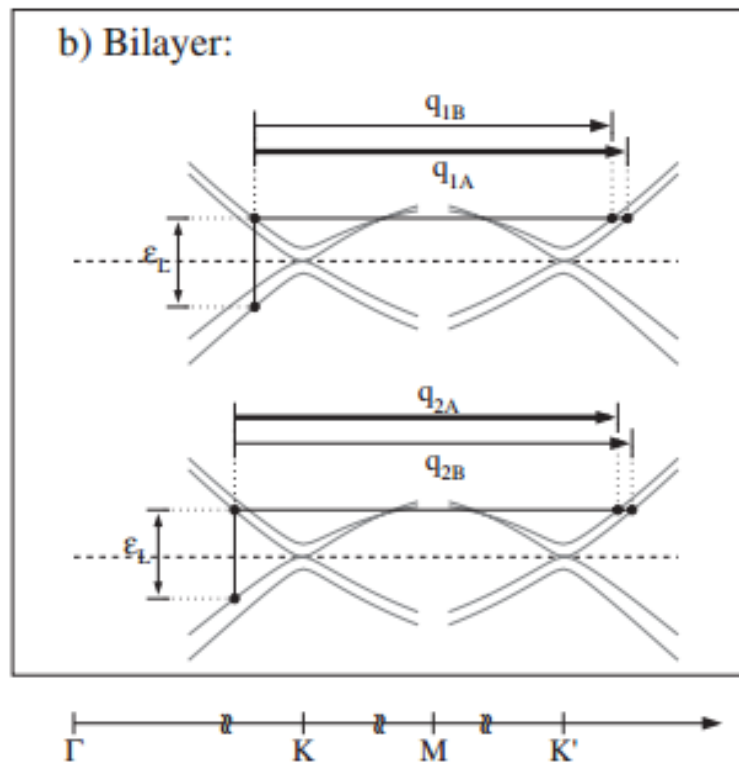


Figura 23: Transições virtuais existentes durante um espalhamento Raman de uma bicamada de grafeno (retirada da referência [19]).

Os quatro processos envolvem fônons de diferentes momentos q . Eles produzem quatro picos distintos no espectro Raman da amostra bicamada. A diferença de energia entre esses picos é tão pequena que o resultado aparente no espectro Raman é um alargamento do pico existente.

Portanto, as mudanças no espectro Raman para monocamada e bicamada refletem mudanças na estrutura eletrônica e na interação elétron-fônon.

3.1.3 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO

CRESCIMENTO E APRESENTAÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Neste trabalho, o grafeno foi objeto de estudo com ênfase na interdependência do comportamento de grafeno epitaxial crescido sobre SiC, seu comportamento de monocamada e a rotação estrutural que ocorre ao longo do crescimento.

Existem diversas formas de se obter grafeno. Normalmente, utiliza-se a exfoliação mecânica do grafite. O problema deste grafeno exfoliado é a dificuldade de sua orientação. Já o grafeno

epitaxial é obtido usualmente a partir de substratos e, diferentemente das folhas de grafeno exfoliado, é totalmente orientado.

Uma das formas mais simples de se obter grafeno epitaxial é a partir do substrato de SiC. Faz-se um tratamento térmico desse substrato, aquecendo-o a uma temperatura bem alta. No caso de um substrato ordenado com uma estrutura superficial hexagonal, ao aquecê-lo, os átomos de Si da superfície são removido e o que resta é exatamente uma monocamada hexagonal de carbono, o grafeno. Uma das dificuldades em se trabalhar com este material é a correta identificação do comportamento bidimensional ou não do material formado, que pode se comportar como grafeno ou grafite.

grafeno e grafite ocupam diferentes posições no cenário atual da pesquisa direcionada a dispositivos eletrônicos e suas tecnologias. Cada um desses materiais possui aplicações específicas. Portanto, a distinção entre esses materiais é essencial. Para tanto, são utilizadas técnicas eletrônicas, uma vez que a partir de mera observação tal distinção não é possível.

A espectroscopia Raman é a técnica geralmente utilizada para este propósito, mas seu espectro representa um perfil global da amostra, de modo que um estudo local não possa ser realizado devido ao fato de que sua resolução espacial lateral é pequena, dadas suas características ópticas. O grafeno pode ser facilmente identificado através da espectroscopia de absorção de raios-X (NEXAFS) na borda do carbono e uma análise estrutural e eletrônica também pode ser realizada através de espectromicroscopia NEXAFS. Infelizmente, esta última não foi uma técnica à qual tivemos acesso. Portanto, para realizar as medidas de disposição estrutural e estrutura eletrônica, utilizamos STM e NEXAFS, respectivamente. Combinando os resultados obtidos através destas duas técnicas com os resultados de espectroscopia Raman e difração de raios-X, pudemos diferenciar nossas amostras que foram crescidas durante tempos diferentes como sendo do tipo grafeno ou grafite.

No trabalho desenvolvido aqui representado, foram crescidas três amostras contendo multicamadas de carbono em diferentes estágios de crescimento e, portanto, possuindo diferentes estados eletrônicos [20]. A diferença entre as amostras está no tempo de exposição à alta temperatura. O substrato de SiC (000-1) foi aquecido por efeito Joule em um forno resistivo feito no próprio departamento de física da UFMG. A amostra foi submetida a um *annealing* a 1775°C por diferentes tempos – e essa é a única diferença de preparação entre as amostras – variando entre 30, 45 e 60 minutos. Este procedimento foi realizado sob atmosfera de Argônio a uma pressão de 1000mBar. Como consequência da sublimação dos átomos de Silício, as camadas de carbono foram

sendo formadas. A interação entre essas camadas podem ser semelhantes à interações que ocorrem em amostras de grafeno ou em amostras de grafite, dependendo do tempo de crescimento. O caso a que cada amostra se refere será definido adiante através das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Difração de raios-X a Incidência Rasante

Analisando os resultados de XRD, nos pudemos identificar ângulos comensuráveis e incomensuráveis entre as camadas de carbono [21]. No começo do crescimento, a camada que é formada acima da anterior trás consigo um registro das camadas abaixo, formando ângulos de rotação específicos entre elas – os ângulos comensuráveis. À medida que o tempo de exposição à alta temperatura aumenta a interrelação entre a posição das camadas diminui e, como consequência disso, as novas camadas a serem formadas poderão estar giradas de qualquer ângulo quando comparadas à camada abaixo. Essas rotações formam ângulos incomensuráveis, que são assinatura do desacoplamento entre as camadas de carbono.

Os dados de difração de raios-X foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz XRD2. O processo utilizado para a obtenção dos dados a seguir representados foi a difração de raios-X a incidência rasante. Dessa maneira, pudemos ver que os resultados refletiram mais características da superfície, devido à baixa penetração dos raios-X nessa geometria, e menos sinal do substrato. Na figura 24 temos em (b) um esquema da geometria adotada na obtenção desses dados e já comentada neste trabalho. O experimento foi realizado para amostras de 30, 45 e 60 minutos de crescimento.

Para a amostra de 30 minutos, as camadas de grafeno ainda têm registro do substrato e apenas alguns empacotamentos são possíveis. Além do empacotamento tipo grafite em que se tem empilhamento do tipo AB onde átomos de uma monocamada de grafeno caem no centro no hexágono da outra monocamada, tem-se outros tipo de empilhamento em que se formam estruturas comensuráveis, com ângulos bem específicos com intensidades consideravelmente acima da linha de base. Os valores de alguns desses ângulos estão expostos em 24 (c). Para outros ângulos de rotação, vemos que as intensidades observadas são mínimas. A amostra de 45 minutos (figura 24 (d)) apresenta intensidades mais variadas. Embora o empilhamento AB ainda se destaque muito dos demais ângulos, a linha de base se tornou mais alta e não vemos mais a presença tão clara dos ângulos comensuráveis, como uma previsão do que ocorreria para a amostra seguinte. A amostra de 60 minutos (figura 24 (e)) apresenta grandes intensidades de difração para todos os ângulos testados, mostrando que as camadas podem estar giradas de qualquer ângulo em relação às camadas

anteriores e não mais respeitam apenas os ângulos comensuráveis. Isso é uma evidência de que a amostra de 60 minutos se comporta como grafeno monocamada [22], não possuindo registros de camadas anteriores, diferente da amostra de 30 minutos, que se comporta como grafite, mantendo uma organização que depende das camadas já crescidas.

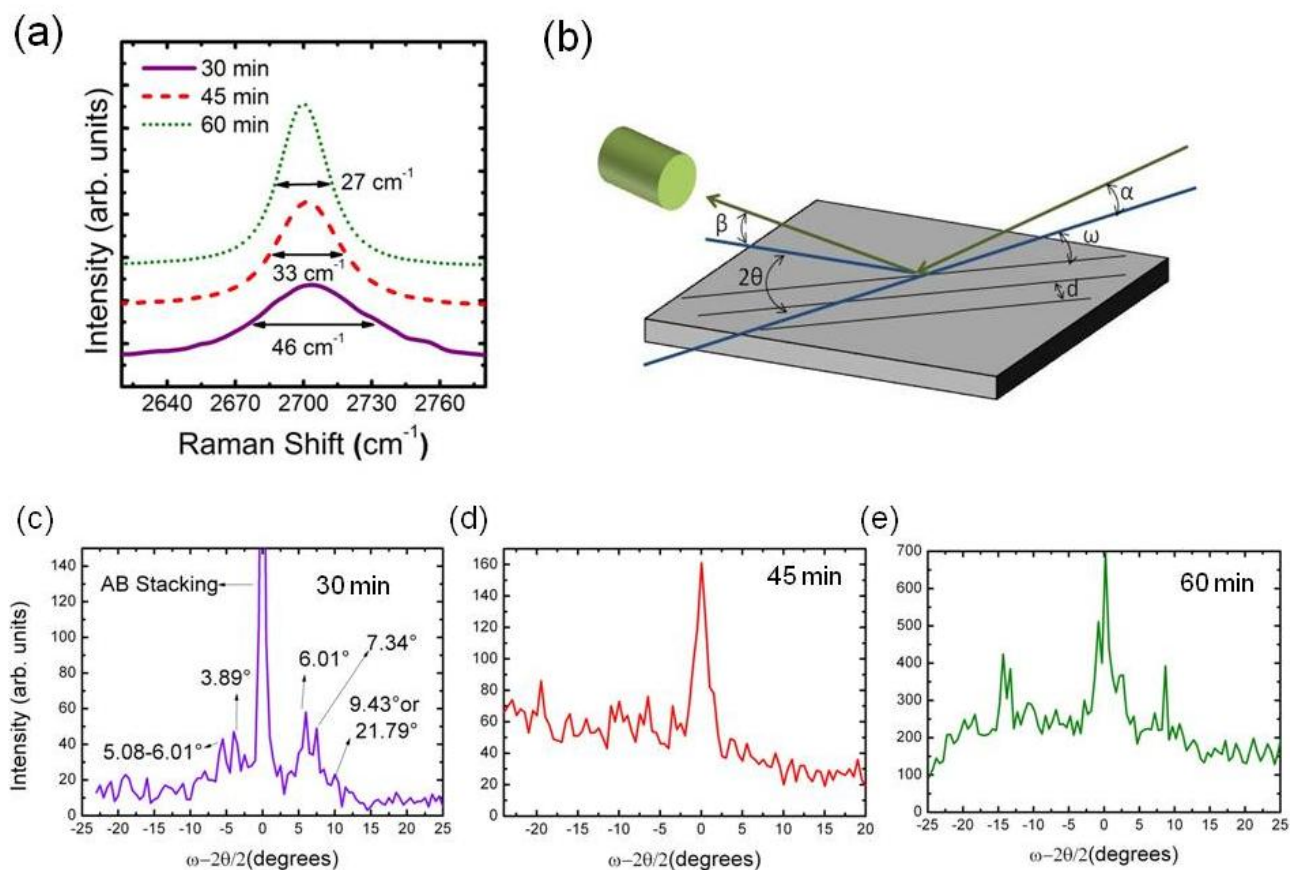


Figura 24: (a) Comparação entre os espectros Raman com uma análise do pico G' para as amostras de 30, 45 e 60 minutos de crescimento, evidenciando a largura a meia altura dos picos. Difração de raios-X a ângulo de incidência rasante: (b) Geometria de uma reflexão. Varredura ao longo da direção de ω para as amostras de grafeno multicamadas (1010) para (c) 30 minutos, (d) 45 minutos e (e) 60 minutos.

Uma técnica que foi complementar à difração de raios-X foi a espectroscopia Raman, cujos dados estão evidenciados em 24 (a) e, a partir da comparação entre a largura à meia altura dos picos G' das amostras [19], pudemos concluir que a largura para a amostra de 30 minutos de crescimento é mais próxima à largura do grafite e a largura da amostra de 60 minutos é mais próxima à do grafeno monocamada. Este resultado também expõe que o desacoplamento das camadas de carbono torna-se mais intenso com o aumento do tempo de crescimento, já que as interações entre as camadas de grafite são muito mais intensas que as que ocorrem entre as camadas de grafeno.

Microscopia de Varredura por Tunelamento

As imagens de STM foram obtidas no laboratório de STM em UHV do departamento de física da UFMG para a amostra de 30 minutos de crescimento. Sabemos que a rotação entre as camadas de grafeno provoca padrões de Moiré [23]. Alguns ângulos de rotação são mais comuns entre as camadas de grafeno, por provocarem uma periodicidade entre átomos equivalentes dos padrões de Moiré [20]. A estes ângulos específicos damos o nome de ângulos comensuráveis. Sua presença indica um registro da posição da camada inferior em relação à camada superior e é uma assinatura de um material similar ao grafite.

A figura 25 abaixo exibe em (a) um padrão de Moiré para amostra de grafeno epitaxial multicamada crescimento sobre substrato de SiC durante 30 minutos de crescimento. Para determinar o ângulo de um desses padrões se fez necessária uma análise de Fourier. Ao fazermos a transformada de Fourier da imagem através de um programa de tratamento de imagens específico, o SPIP, a distância entre os centros de dois padrões de Moiré [24] podem ser medidos com maior precisão, como vemos na imagem 25 em (b). O padrão hexagonal e puntual exibido corresponde ao padrão de repetição dos centros de Moiré em espaço recíproco. Portanto, ao medirmos a distância entre dois pontos da transformada de Fourier como relação ao ponto central do hexágono, podemos encontrar a distância entre um centro de Moiré e o centro da repetição.

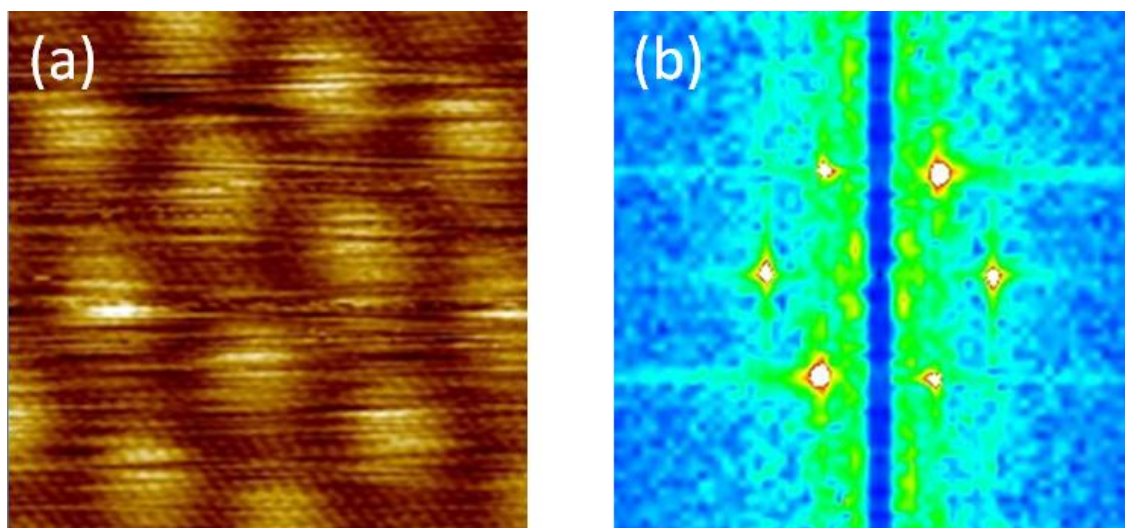


Figura 25: Imagem de STM com presença de um padrão de Moiré (a) e sua respectiva transformada de Fourier (b).

Medimos a distância entre dois pontos mais claros na transformada de Fourier. Fazemos isto para os três pares de pontos extremamente opostos e tiramos a média deste valor e a ele chamamos de $2\bar{k}$. A distância entre um centro de Moiré e o centro geométrico das repetições então será $d = \frac{1}{\bar{k}}$.

Sendo o parâmetro de rede do grafeno $a = 0,246\text{nm}$, obtemos o ângulo de rotação através da expressão:

$$d = \frac{a}{2 \sin \theta/2} \quad (49)$$

$$\theta = 2 \sin^{-1} a/2d \quad (50)$$

Além de serem úteis para um melhor cálculo dos ângulos de rotação entre as amostras, as transformadas de Fourier das imagens de STM ainda revelam quando uma imagem possui resolução atômica ou não, caso esta se confunda com um sinal de ruído. Podemos ver na figura 26 que a imagem (a) apresenta um padrão hexagonal central e outro externo, com uma distância maior entre os pontos. Como é sabido, $\vec{b} \propto \frac{1}{\vec{a}}$, sendo \vec{a} e \vec{b} respectivamente vetores da rede real e recíproca. Portanto, uma periodicidade de grande domínio na rede real, como o padrão de Moiré gera um padrão de dimensões pequenas na rede recíproca, ou seja, o hexágono interno refere-se à presença de um padrão de Moiré. Já uma repetição de periodicidade pequena na rede real, como um arranjo atômico, gera um padrão de dimensões grandes na rede recíproca, ou seja, o hexágono externo refere-se a uma estrutura de ordem atômica. Ao observarmos as imagens (a) e (b), temos a certeza então de que (a) está relacionada a uma imagem de STM com resolução atômica e (b) refere-se a uma imagem de STM sem resolução atômica, já que esta não possui o padrão hexagonal externo.

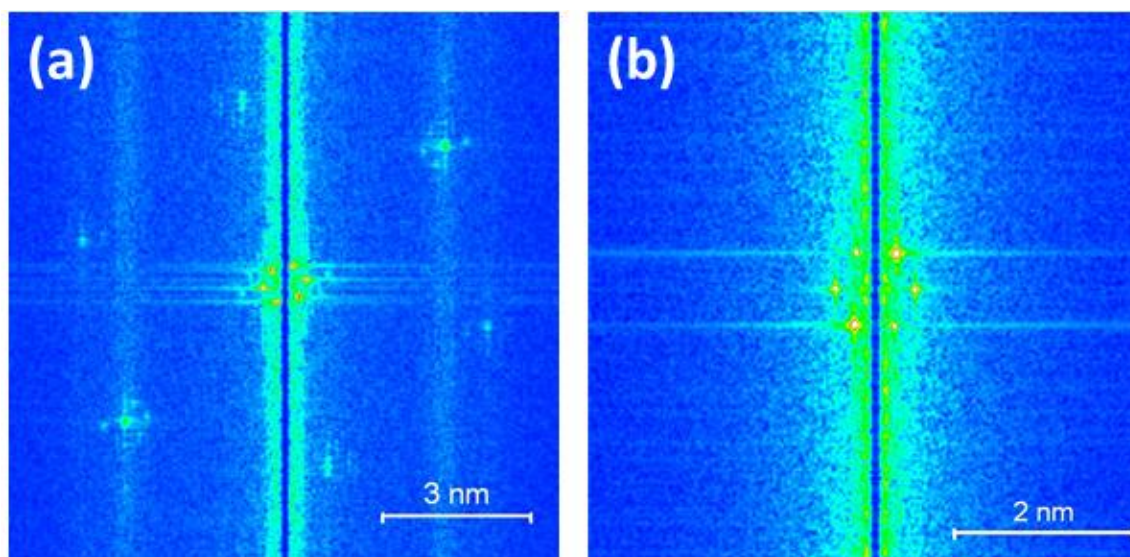


Figura 26: Transformações de Fourier para duas imagens de STM, uma com resolução atômica (a) e outra sem resolução atômica (b).

A partir da análise das transformadas de Fourier das imagens de STM, pudemos observar diversos ângulos. Os mais expressivos deles são mostrados na figura 27 abaixo. A figura 27 mostra

em (a) um empacotamento AB, ou um empilhamento com o primeiro dos ângulos de rotação comensuráveis, 0° . Além deste, outros ângulos comensuráveis foram observados. Menores ângulos formados entre duas folhas de grafeno possuem maiores domínios que se repetem periodicamente ao longo da amostra. Embora apresente uma maioria de ângulos comensuráveis, a amostra de 30 minutos já apresenta ângulos incomensuráveis, ou seja, ângulos que não geram uma periodicidade entre átomos equivalentes dos padrões de Moiré, sugerindo a possibilidade de transformação de uma amostra com aspectos de grafite para com amostra que se comporte como grafeno. Em outras palavras, a presença de ângulos incomensuráveis reflete o fato de que a amostra está perdendo sua característica de cada camada seguir certa orientação dada à da camada anterior.

Na amostra de 30 minutos de crescimento foi possível identificar uma grande maioria de ângulos comensuráveis, como 0° , $3,89^\circ$, $6,01^\circ$, $7,34^\circ$ e $9,43^\circ$, como mostrado na figura 27. Entretanto, embora o desacoplamento entre as camadas seja uma consequência do aumento do tempo de crescimento da amostra, já foi possível identificar nessa mesma amostra alguns ângulos incomensuráveis, como o de $6,4^\circ$ (figura 27(f)). Este resultado nos mostra que o processo de desacoplamento entre as camadas inicia-se já no começo do crescimento e apenas se torna mais proeminente com o aumento do tempo de crescimento.

Os parâmetros utilizados para a obtenção dessas imagens foram $V_{\text{gap}}=0,2\text{V}$ e $I_{\text{tun}}=18\text{nA}$. É importante ressaltar que os ângulos observados nas imagens de STM também tem intensidade relevante nos dados de XRD, mostrando que os nossos dados corroboram uns com os outros.

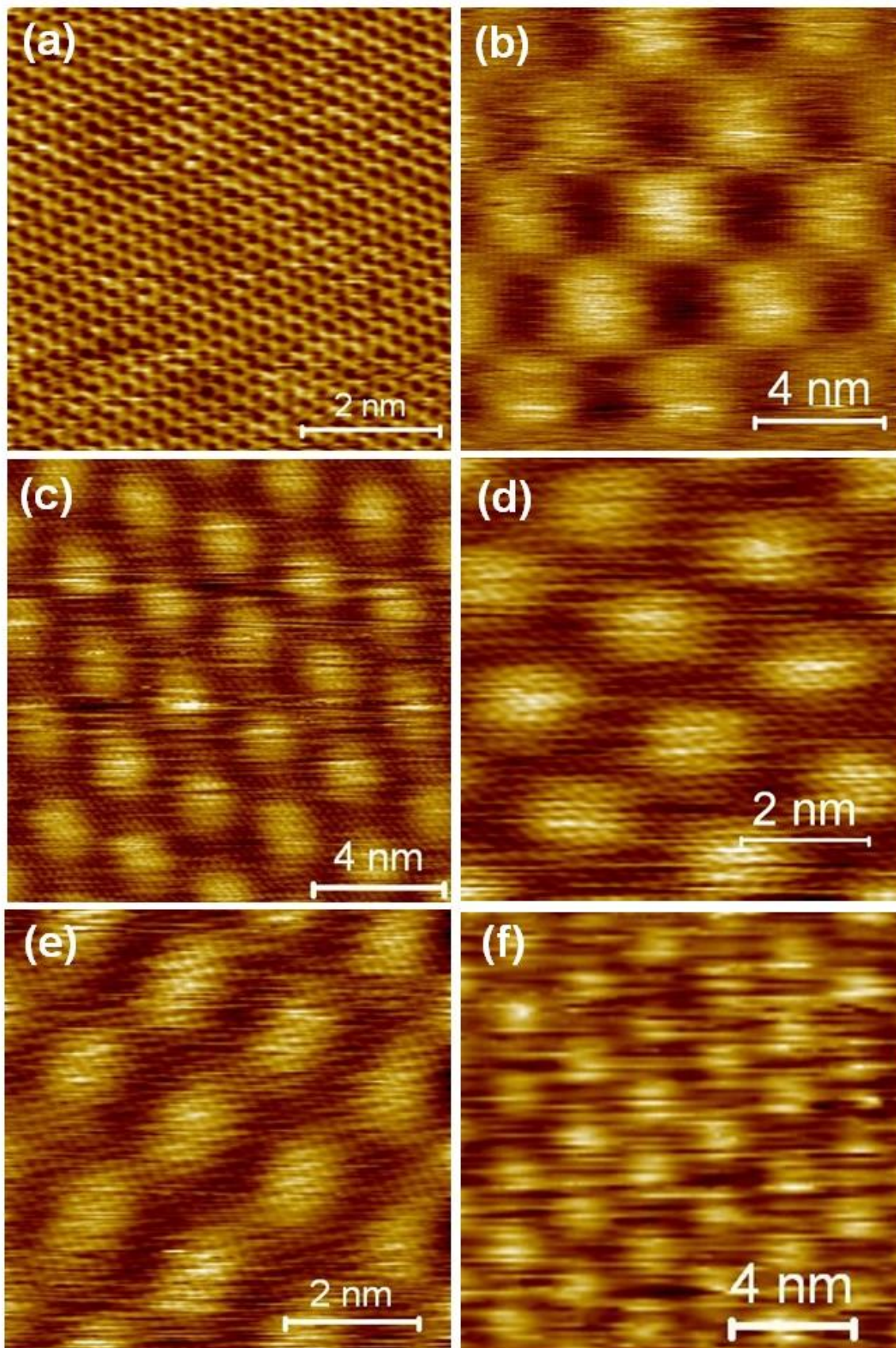


Figura 27: Imagens de STM das amostras de grafeno multicamada crescidas durante 30 minutos (a) em uma região de empilhamento AB (0°), e com ângulos comensuráveis de (b) $3,89^\circ$, (c) $6,01^\circ$, (d) $7,34^\circ$ e (e) $9,43^\circ$ e um exemplo de ângulo incomensurável de (f) $6,4^\circ$.

Absorção de raios-X

A técnica de NEXAFS é comumente utilizada para amostras de grafeno, mas no caso de grafeno multicamada, em que se queira diferenciar o comportamento de grafeno ou grafite da amostra, a interpretação do experimento se torna mais complexa, uma vez que ambos possuem espectros de absorção NEXAFS parecidos [25]. Esses espectros revelam picos dos estados σ^* e π^* quando relacionados aos pontos de alta simetria da zona de Brillouin do grafeno. Além destes dois estados proeminentes no espectro, um número adicional de picos já havia sido observado na literatura, tais quais um pico logo acima da energia de Fermi e com intensidade baixa e outro pico adicional relacionado ao que até então se chamava de uma interação intercamada próximo a 5 eV de energia acima do nível de Fermi.

A técnica de NEXAFS foi empregada devido à sua operação local e à possibilidade de aquisição de informação a respeito da diferença entre o comportamento estrutural das amostras [26] com diferentes tempos de duração. Nossa primeira análise foi a respeito da correspondência entre a intensidade do sinal e o ângulo de incidência. A comparação entre os ângulos de incidência foi feita para a amostra de 45 minutos, na qual todos os picos de interesse podem ser mais bem identificados. Como podemos ver na figura 28 (a), o pico π , que tem uma energia correspondente em torno de 285,5 eV, torna-se mais proeminente à medida que o ângulo de incidência aumenta. Por outro lado, o pico σ , que atinge um primeiro máximo local em torno de 291,4eV, diminui de intensidade à medida que o ângulo aumenta. Estes picos já foram altamente estudados em referências anteriores e se comportam como esperado para um material constituído basicamente de carbono. Além destes dois picos, outro pico cuja intensidade é ressaltada do *background* possui uma energia correspondente de 287,3 eV. Este pico que, anteriormente, havia sido chamado de pico intercamada por outros autores foi nosso foco de estudo através da técnica de NEXAFS.

O gráfico mostrado na figura 28 (b) exhibe uma comparação entre os perfis de absorção de amostras com diferentes tempos de crescimento, mas em um mesmo ângulo de incidência de 60°. A observação de maior importância que podemos fazer a respeito dessa figura vem do fato de que um pico adicional com energia correspondente de 288,2 eV, chamado de *c* na figura 28 (b), aparece na amostra de 60 minutos. Este pico pode estar relacionado ao comportamento típico de grafeno que esta amostra apresenta, uma vez que o mesmo pico não pode ser observado principalmente na amostra de 30 minutos.

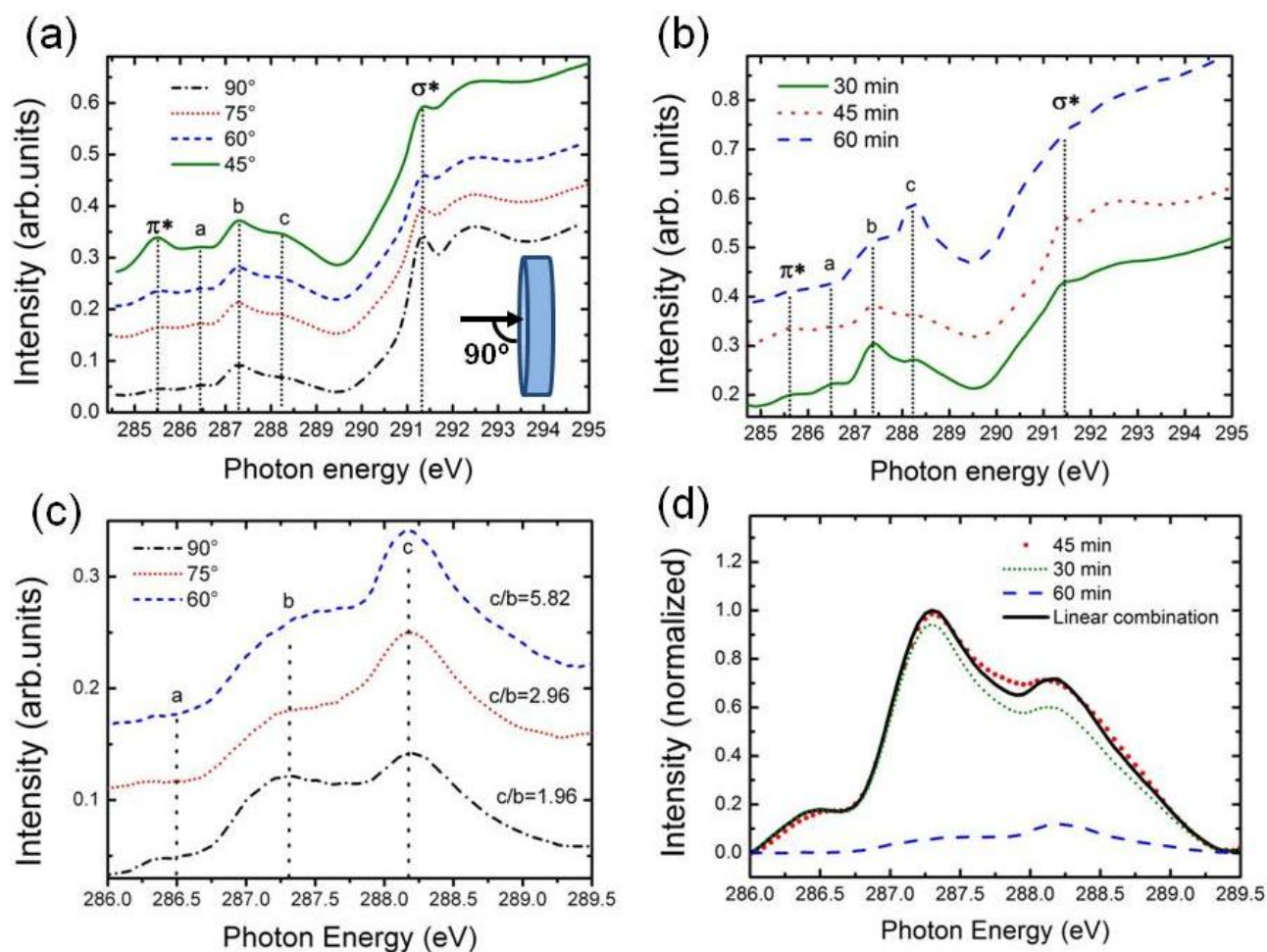


Figura 28: Espectroscopia de absorção de raios-X (NEXAFS) na borda do carbono. (a) Comparação entre os perfis de absorção para a amostra de 45 minutos de crescimento com diferentes ângulos de incidência do feixe. (b) Comparação entre os perfis de absorção para amostras com diferentes tempos de crescimento para um mesmo ângulo de incidência de 60°. (c) Comparação das intensidades dos picos a, b e c para a amostra de 60 minutos de crescimento. A razão entre as intensidades dos picos c e b aumenta com a diminuição do ângulo de incidência. (d) Ajuste experimental dos picos a, b e c do perfil de 45 minutos obtido através de uma combinação linear dos perfis de 30 e 60 minutos.

Na figura 28 (c), é apresentada uma comparação entre o comportamento dos picos denominados a, b e c em função do ângulo de incidência da amostra [27]. À medida que o ângulo de incidência diminui, a razão entre as áreas dos picos c e b aumenta. Esta é a mesma tendência que observamos para o pico π^* , o que mostra que o pico c está relacionado a elétrons π , ou seja, estados desocupados logo acima do nível de Fermi. Isto é consistente com a associação entre os estados excitados e elétrons de condução de monocamadas de grafeno desacopladas.

A origem desses picos adicionais a, b e c foi definida como sendo estados de potencial imagem [28]. Eles são uma série dupla de estados de Rydberg com simetrias $n+$ e $n-$. Os estados eletrônicos emparelhados ($n+$) possuem menor energia e são simétricos com respeito ao plano do grafeno enquanto os estados desemparelhados ($n-$) possuem energia mais alta e são antissimétricos.

Ambos apresentam hibridização intercama e são estados desocupados com propriedades próximas as de elétrons livres. Os estados emparelhados se localizam mais próximos das camadas de grafeno e são acopladas às bandas σ^* . Os estados desemparelhados são hibridizados com as bandas π^* e se localizam mais distantes da superfície do grafeno [29].

Na figura 29 vemos a estrutura de bandas do grafeno próxima aos pontos de alta simetria do cristal. Os estados ligados e antiligados π e σ estão em destaque. Os mais baixos estados de potencial imagem, com $n = 1$, estão acentuados em linhas vermelhas. A banda σ que delimita o gap de energia para o potencial imagem par, ou $+1$, está exposta em azul. A banda π que delimita o gap de energia para o potencial imagem ímpar, ou -1 , está exposta em verde.

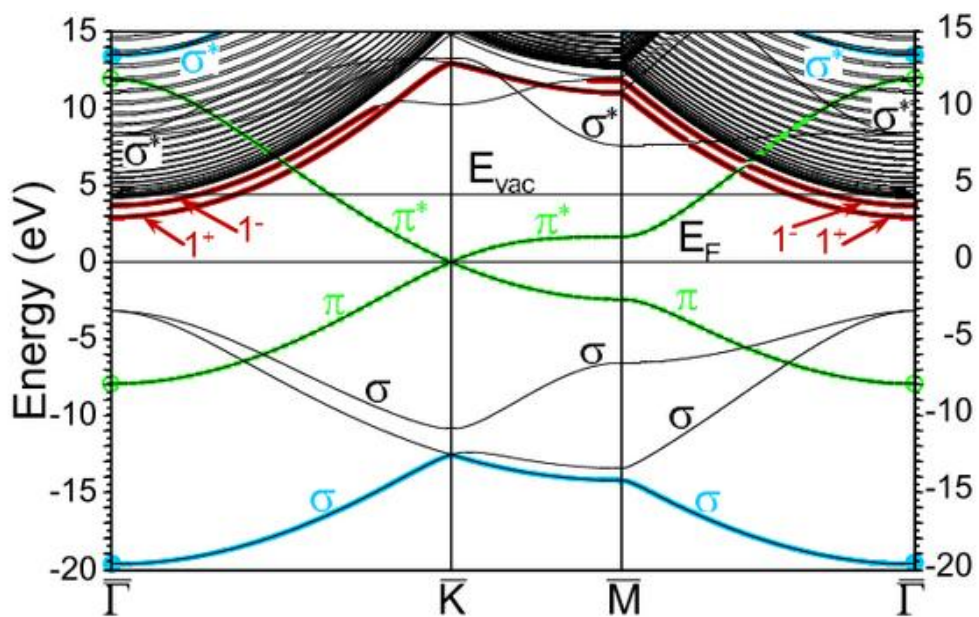


Figura 29: Estrutura de bandas do grafeno e em destaque as bandas π e σ (retirada da referência [29]).

A presença destes picos de potencial imagem também pode ser avaliada usando a Espectroscopia de Varredura por Tunelamento (do inglês scanning tunneling spectroscopy STS) [30]. Conseqüentemente, uma das maneiras possíveis de identificar a camada grafeno desacoplado seria variando a tensão da ponta do microscópio de STM e medindo diretamente a densidade eletrônica dos estados. Por outro lado, NEXAFS possui uma relevância estatística de que o desacoplamento ocorre em grandes áreas da amostra quando esta passa por um longo processo de aquecimento.

Na figura 30, vemos mais claramente os picos 1^- e 1^+ em um espectro de STS, que também mede estados desocupados do material. Vemos que, para uma monocamada de grafeno, os picos 1^-

e 1^+ são facilmente distinguidos, mas para o grafite, estes picos se sobrepõem e diminuem de intensidade.

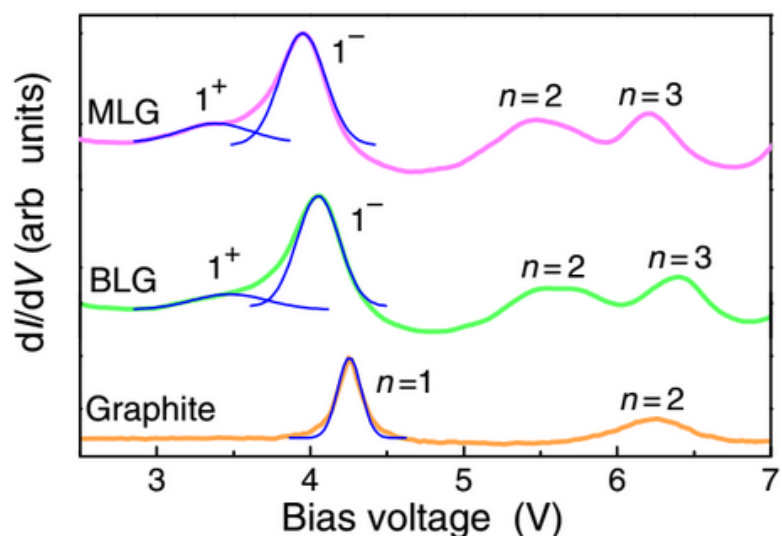


Figura 30: Espectros de estados desocupados para grafeno monocamada (MLG), grafeno bicamada (BLG) e grafite (retirada da referência [30]).

Ao observarmos a figura 28 (c), vemos que o pico c a 288,3eV está relacionado ao grafeno, devido a seu comportamento com a variação do ângulo de incidência. Portanto, podemos dizer que o pico c corresponde ao estado de potencial imagem 1^- , enquanto b deve ter contribuição do estado de potencial imagem 1^+ , sendo ambos os picos características de uma amostra típica de monocamada de grafeno. Tal variação angular do pico c deve ser entendida como uma assinatura da formação de multicamadas de grafeno desacoplado para a amostra de 60 minutos, uma vez que esta possui um comportamento eletrônico de monocamada de grafeno.

Fizemos uma análise dos perfis de absorção com uma atenção especial entre as energias de 286eV e 289,5 eV para as três amostras. Nossa suposição a partir dessa observação é que o perfil de absorção da amostra de 45 minutos de crescimento já apresenta estados de potencial imagem do grafeno, considerando o perfil da amostra de 45 minutos como sendo uma combinação linear do perfil das duas outras amostras. Nós apresentamos na figura 28 (d) um ajuste experimental com estes três perfis, em que o ajuste do perfil de 45 minutos é obtido através da relação $MEG_{45} = 0.9 MEG_{30} + 0.1 MEG_{60}$, sendo MEG uma abreviação para grafeno epitaxial multicamada, nosso tipo de amostra crescida, e o número que a acompanha sendo o tempo de crescimento em minutos. Esta observação nos mostra que a formação de grafeno epitaxial multicamada desacoplado se inicia em torno de 45 minutos de crescimento, corroborando com os dados de outras técnicas por nós utilizadas, como os resultados de XRD.

3.2 ISOLANTES TOPOLÓGICOS – Bi_2Te_3

3.2.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O material isolante topológico em estudo neste trabalho é o Bi_2Te_3 . Sua estrutura atômica bidimensional se assemelha à do grafeno. Entretanto, sua estrutura estável é composta por cinco monocamadas (formando uma pentacamada) que respeitam a sequência Te–Bi–Te–Bi–Te, formando uma estrutura de aproximadamente 1 nm de altura. O empilhamento das pentacamadas é do tipo ABC, ou seja, são três as possíveis disposições dos átomos em cada camada, mas elas são ordenadas de tal maneira que uma disposição se repita a cada três monocamadas, independente dos átomos que as forme. A estrutura atômica desse material está representada na figura 31. Como a estrutura é formada por cinco monocamadas [31], para que a disposição se repita para o mesmo tipo de átomo, são necessárias quinze monocamadas. Portanto, para a construção da célula unitária são necessárias três agrupamentos de pentacamadas.

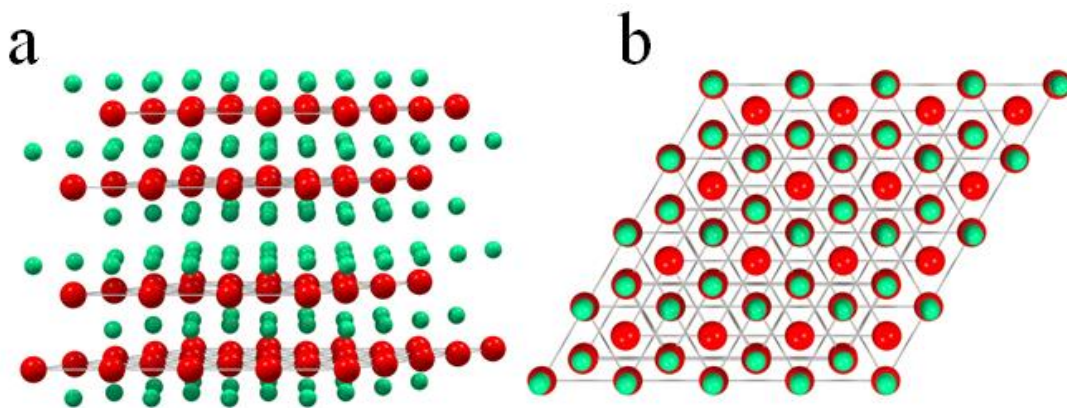


Figura 31: Estrutura atômica do Bi_2Te_3 , com átomos de telúrio apresentados em verde e menores e átomos de bismuto apresentados em vermelho e maiores. a) Duas estruturas de pentacamada, evidenciando diferentes empilhamentos possíveis. b) Visão superior de uma pentacamada, evidenciando a estrutura hexagonal que existe em cada camada.

Os átomos de uma mesma monocamada são fortemente ligados através de ligações covalentes, assim como átomos que pertençam a uma mesma pentacamada. Entretanto, cada grupo de pentacamada interage com o seguinte através de ligações de van der Waals. O Bi_2Te_3 apresenta um comportamento similar ao do grafeno se comparamos uma pentacamada de Bi_2Te_3 com uma monocamada de grafeno no que diz respeito a uma possível clivagem desse material. A princípio este processo no isolante topológico levaria à formação de superfícies terminadas em pentacamadas, mas este assunto será discutido em 5.2.3.

3.2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

As semelhanças entre grafeno e isolantes topológicos não cessam na estrutura atômica. Suas propriedades eletrônicas também apresentam alguns pontos em comum. Já vimos que o grafeno apresenta uma dispersão linear da energia de seus elétrons nas proximidades da energia de Fermi com um cone de Dirac centrado no ponto de alta simetria K da zona de Brillouin do grafeno [32]. No caso do isolante topológico, a dispersão dos estados próximos ao ponto $k = 0$, ou seja, próximo ao nível de Fermi, também é linear. Isso caracteriza uma dispersão de férmions de Dirac sem massa. O cruzamento das bandas neste ponto dá origem ao chamado cone de Dirac.

Na figura 32 observamos claramente a semelhança entre os estados do grafeno e do Bi_2Te_3 próximos ao nível de Fermi. Em (a) temos o espectro do grafeno com a exibição de um padrão linear de dispersão e o ponto de Dirac na altura do nível de Fermi. Como a espectroscopia de fotoemissão só mede estados desocupados, o espectro nos mostra estados até o nível de Fermi do grafeno. Na figura 32 (b), temos o espectro de fotoemissão de um isolante topológico com estrutura eletrônica muito próxima à do Bi_2Te_3 , o Bi_2Se_3 . Para que os estados possíveis acima do nível de Fermi fossem visualizados e o cone de Dirac fosse observado com mais clareza, o material foi dopado, de modo que o seu ponto de Dirac agora se encontra abaixo do nível zero de energia, que corresponde à energia de Fermi. Dessa maneira, fica clara a similaridade entre os estados eletrônicos do grafeno e do Bi_2Te_3 .

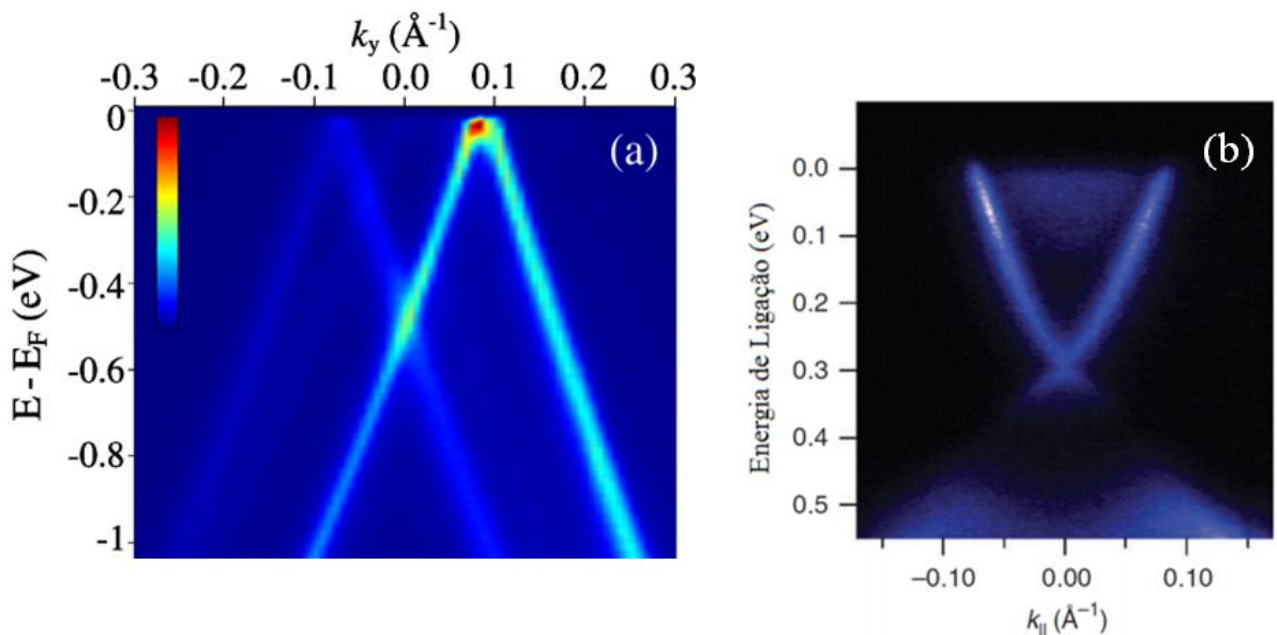


Figura 32: (a) Espectro de fotoemissão do grafeno (retirada da referência [33]). (b) Espectro de fotoemissão de um isolante topológico com estrutura eletrônica muito próxima à do Bi_2Te_3 , o Bi_2Se_3 . (retirada da referência [32]).

3.2.3 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO

Crescimento

Nossa amostra foi crescida através do método Bridgman, em que bismuto e telúrio metálicos de alta pureza (99,99%) são misturados estequiometricamente em um tubo de quartzo a uma pressão de 10^{-6} mbar e aquecidos por aproximadamente quatro dias. Em seguida, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento constante de 30°C por hora [34].

Após o resfriamento, um monocristal foi formado com um aspecto similar ao do grafite, em que é possível a remoção de apenas algumas camadas por método de esfoliação mecânica simples. Nossa amostra de Bi_2Te_3 possui orientação (0001). Após o crescimento da amostra, a superfície teve que ser preparada para que as medidas de STM fossem realizadas com êxito. 10 ciclos que intercalam 15 minutos de bombardeamento de íons de Argônio com energia de 1,25 KeV (*sputtering*) e 30 minutos de aquecimento da amostra (*annealing*) a 300°C foram realizados sob condições de Ultra Alto Vácuo (pressão abaixo de 2×10^{-10} mbar). A amostra foi resfriada antes das medidas de STM serem realizadas.

Microscopia de Varredura por Tunelamento

A terminação desse material normalmente leva à formação de múltiplas estruturas de pentacamadas. Entretanto, também foram observados degraus na superfície com alturas diferentes da altura de pentacamadas. Ao analisarmos a altura desses degraus, assumimos que o material tenha sido clivado em uma bicamada acima da pentacamada, uma vez que sua altura é próxima à altura de uma bicamada, aproximadamente 0,4nm. A figura 33 abaixo exibe uma representação espacial da amostra de Bi_2Te_3 . Em (a) temos uma imagem da superfície de uma terminação em pentacamadas. Em (b), a imagem é de uma bicamada. Em (c), temos uma visão lateral de duas estruturas de pentacamada com uma possível bicamada como terminação.

Os objetivos do trabalho se tornaram então comprovar que havia uma terminação em bicamada, que esta configuração era possível e estável e qual era sua estrutura atômica.

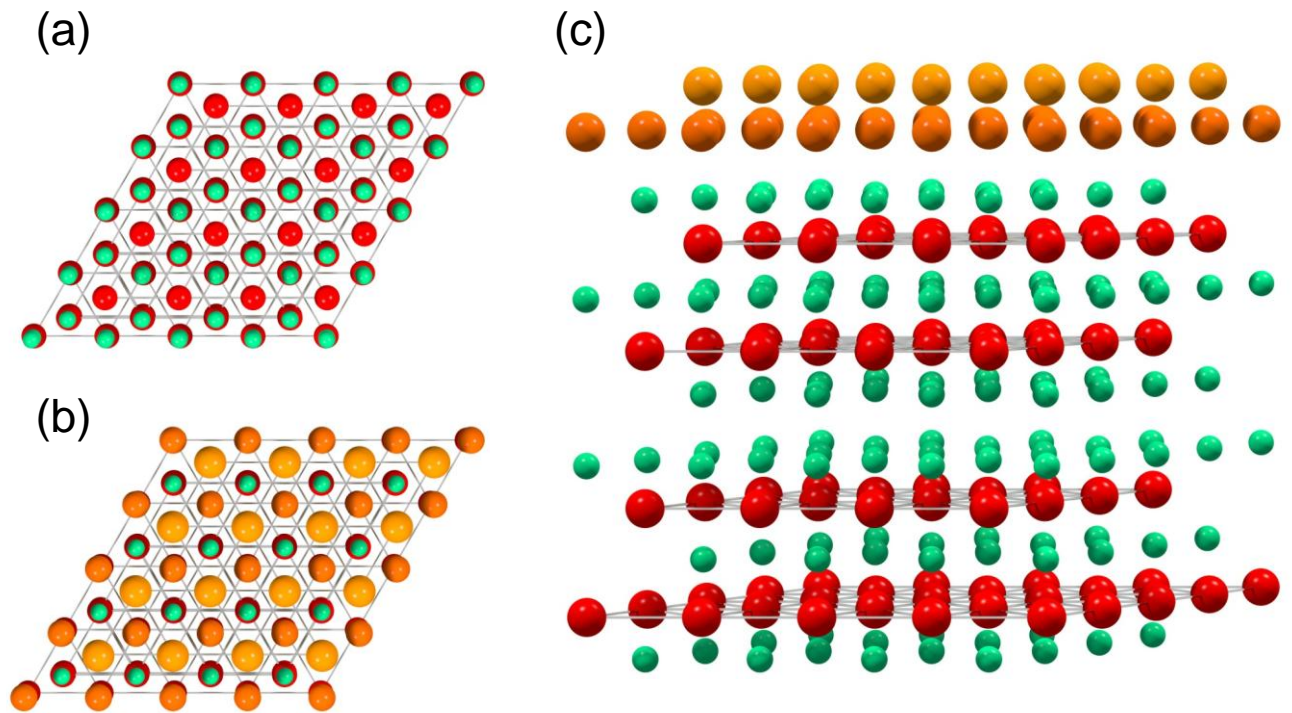


Figura 33: Estrutura atômica do Bi_2Te_3 . (a) Visão superior de uma amostra terminada em pentacamada. (b) Visão superior de uma amostra terminada em bicamada. (c) Visão lateral de uma amostra terminada em pentacamada.

A primeira técnica de caracterização empregada foi a que permitiu o início dos estudos sobre esse material: o STM. Foi a partir da observação das imagens de STM que pudemos inferir que havia a presença de uma bicamada.

As imagens de STM de baixa resolução obtidas juntamente com os respectivos perfis topográficos revelam duas alturas diferentes para as terminações, indicadas na figura 34. O degrau com 1nm de altura está relacionado com a terminação de pentacamada, que apresenta uma configuração idêntica à do *bulk* do material. O degrau menor tem altura de 0,45 nm e esses terraços representam uma porcentagem considerável da superfície da amostra estudada por STM. A área varrida foi de 120nm x 60nm e sua configuração representa a amostra como um todo. Calculamos que a cobertura terminada em pentacamada é em torno de 64%. Assim, a terminação em bicamada a ser estudada representa 36% da amostra.

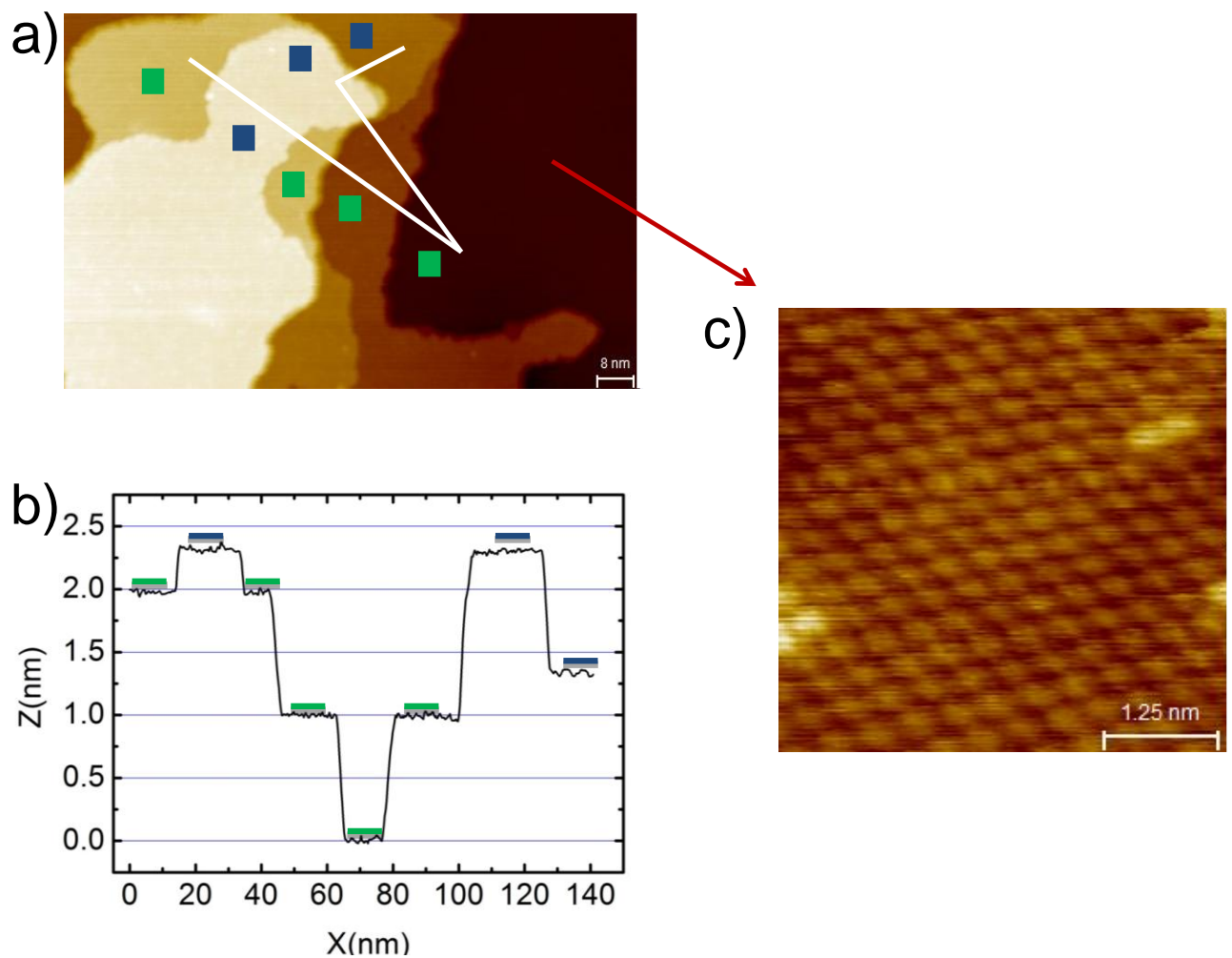


Figura 34: (a) Imagem de STM de baixa resolução. Os quadrados azuis estão localizados em terraços com terminação de bicamada, que representam 36% da superfície da amostra, e os quadrados verdes estão localizados em terraços com terminação de pentacamadas (terminação de *bulk*). (b) Perfil da imagem exibida em (a). Os terraços azuis têm aproximadamente 0,4 nm de altura. (c) Imagem de STM de alta resolução, evidenciando o padrão hexagonal de Bi₂Te₃.

Imagens de STM de alta resolução também foram obtidas, exibindo o padrão hexagonal da superfície do Bi₂Te₃, que se assemelha com a estrutura do grafeno. As impurezas que sobreviveram ao tratamento térmico e bombardeamento de íon de gás inerte são um tipo de defeito típico de amostras de Bi₂Te₃, já descritos na literatura, devido ao excesso de bismuto na superfície de telúrio [35].

Difração de Raios X – Crystal Truncation Rods

Embora os dados de STM comprovassem a existência de uma estrutura terminada em bicamada, não era possível determinar sua configuração nem os átomos que a compunham. Com o intuito de avaliar a epitaxia e composição da superfície, nós realizamos medidas de difração de raios-X com *Crystal Truncation Rods (CTR)*. Este procedimento nos permitiu definir a configuração da bicamada presente na terminação da nossa amostra.

A técnica de CTR foi escolhida para determinar a presença de camadas na superfície e é também muito sensível à tensão de deformação e aos diferentes tipos de empilhamento de camadas epitaxiais. A amostra de Bi_2Te_3 foi levada à linha de radiação XRD2 do LNLS. Uma matriz de orientação foi construída para o tratamento das medidas utilizando oito picos de Bragg diferentes. Com o auxílio dessa matriz, as linhas de CTR para as reflexões 00L e 01L foram estudadas.

Na figura 35, exibimos na parte superior as varreduras 00L (em (a)) e 01L (em (b)) que foram utilizadas para determinar a terminação. As linhas de 00L correspondem à varredura de reflexão especular, em que os dados nos fornecem informação em relação apenas à posição vertical dos átomos da amostra. Já varreduras 01L são sensíveis não só à posição vertical dos átomos como também à posição horizontal dos átomos do *bulk* e de qualquer camada que tiver sido formada epitaxialmente à camada de baixo. Na parte inferior da figura estão os dados experimentais e os ajustes simulacionais teóricos para as possíveis terminações da amostra de Bi_2Te_3 nas duas varreduras realizadas. Em (c), temos o perfil da varredura 00L com dados experimentais em laranja e em (d) temos o perfil da varredura 01L com dados experimentais em verde. As possíveis terminações da superfície que foram consideradas para ambas as varreduras foram terminação de *bulk* (Bi_2Te_3 , em azul tracejado), bicamada de bismuto (Bi_2 , vermelho pontilhado), parte *bulk* e parte bicamada de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \frac{1}{2}\text{Bi}_2$, em preto) e parte *bulk* e parte bicamada de telúrio seguido de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \frac{1}{2}\text{BiTe}$, em vermelho).

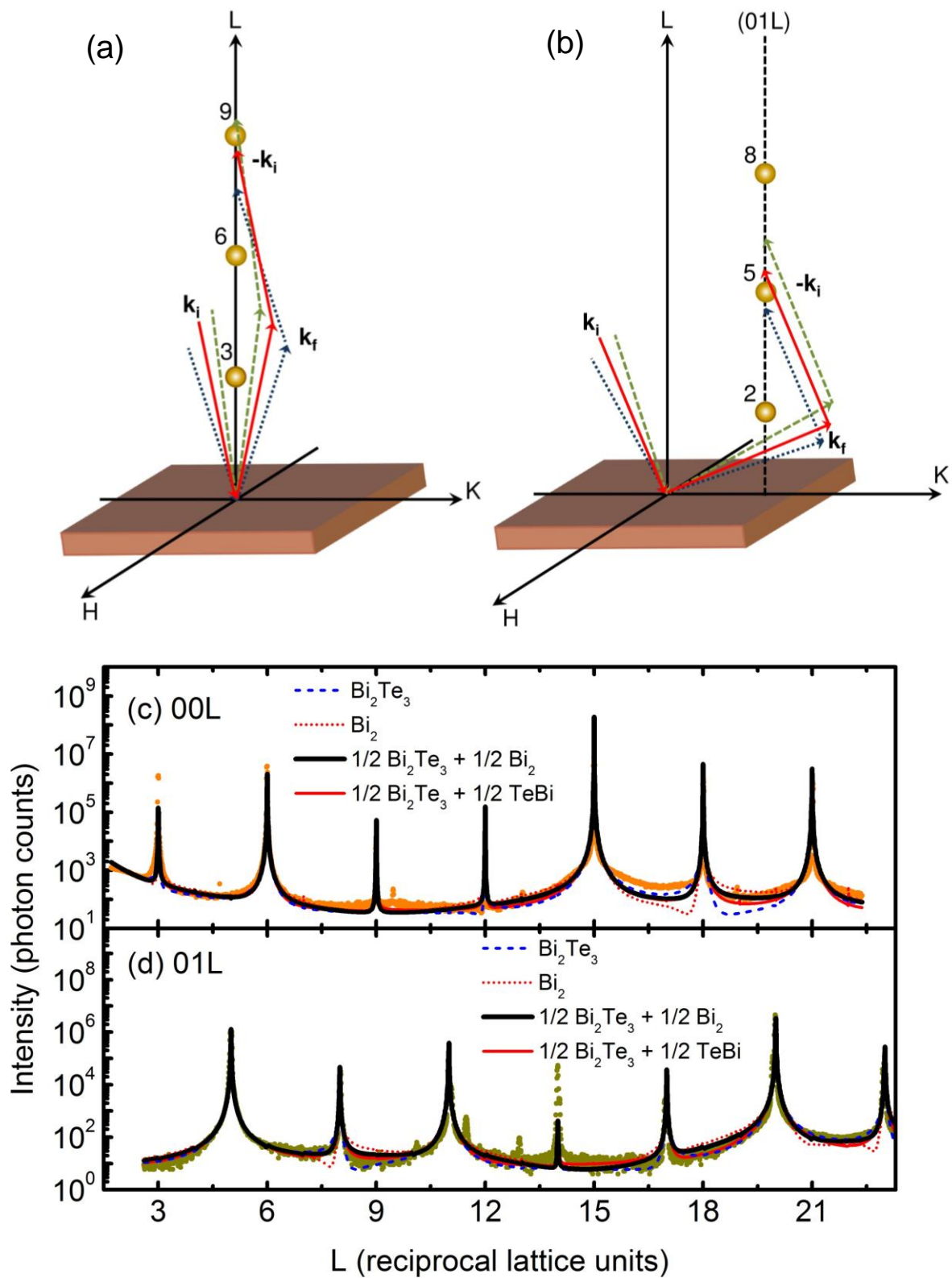


Figura 35: Acima: Geometria das reflexões 00L(a) e 01L(b). Abaixo: Dados experimentais e possíveis ajustes, considerando as terminações possíveis para ambas as reflexões. (c) Dados experimentais em laranja. (d) Dados experimentais em verde.

As intensidades das varreduras CTR [13] foram calculadas através da equação (51) abaixo.

$$I(\vec{q}) \propto \text{frac} |F_b(\vec{q})|^2 + (1 - \text{frac}) |F_b(\vec{q}) + F_{BTS}(\vec{q})|^2 \quad (51)$$

em que:

$$F_b(\vec{q}) = \sum_{n=2}^{n=\infty} f_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} e^{-\beta n} \quad (52)$$

$$F_{BTS}(\vec{q}) = f_{Bi} + f_1 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} e^{-\beta} \quad (53)$$

$$\vec{q} = H\vec{b}_1 + K\vec{b}_2 + L\vec{b}_3 \quad (54)$$

Na equações acima, os seguintes parâmetros foram utilizados:

- β é o fator de atenuação devido à absorção de raios-X por uma camada monoatômica.
- f_n é o fator de espalhamento atômico de raios-X de cada átomo, sendo ele de bismuto ou telúrio.
- \vec{q} é o vetor de espalhamento de raios-X; H, K e L são as coordenadas em rede recíproca; \vec{b}_n 's são os vetores da rede recíproca hexagonal do Bi_2Te_3 .
- *Frac* representa a fração da superfície que é terminada em cinco monocamadas (terminação *bulk*).
- f_1 deve ser substituído por f_{Bi} ou f_{Te} , dependendo do modelo de terminação que está sendo considerado.
- Os vetores \vec{r}_n representam as posições atômicas dos átomos, informação esta já previamente conhecida através do modelo da estrutura atômica do Bi_2Te_3 .

O fator de estrutura para o *bulk* seguiu a configuração de um semicristal, em que temos uma direção vertical infinita e outra finita terminando na superfície. Também foi utilizado um fator de estrutura para uma bicamada de terminação, considerando nas diferentes simulações todas as configurações possíveis.

Considerando o fator de estrutura do Bi_2Te_3 , as CTR's são terminadas nos picos de Bragg para cada (0 0 3n) reflexões para a varredura 00L e para cada (0 1 3n+2) reflexões no caso 01L.

Estes ajustes foram realizados com base na minimização de um parâmetro de ajuste χ^2 modificado exibido abaixo, em que N pontos dos dados experimentais são considerados.

$$\chi^2 = \sum_{i=1, N} [\ln(I_{H,K,L_i}) - \ln(I_{exp})]^2 / N \quad (55)$$

A minimização do χ^2 ocorreu unicamente pela análise da variação da terminação da amostra de Bi_2Te_3 , exibindo seu melhor valor quando o parâmetro *Frac* era de $(0,57 \pm 0,05)$. Essa análise se aproxima da mesma análise que já havia sido feita através de uma previsão pelas imagens de STM na qual a terminação de pentacamada na amostra era de 64%. Ou seja, essa é mais uma evidência de que existe uma terminação de bicamada na amostra e que ela representa grande parte da amostra e, portanto, deve ser considerada como uma estrutura presente estável.

O ajuste para ambas as reflexões revelou que a bicamada é completamente epitaxial com respeito à estrutura do *bulk*. Também mostrou que todas as possíveis diferenças entre os parâmetros de rede da estrutura de bicamada e do Bi_2Te_3 são facilmente acomodadas por *strain* que está na ordem de 3,4% se considerada a maior diferença possível, entre o *bulk* e a bicamada de bismuto, em uma orientação (111) [36]. Nós podemos ainda, pelos resultados dos modelos estruturais, descartar a possibilidade de a terminação da amostra de Bi_2Te_3 estudada ser puramente *bulk* ou puramente qualquer bicamada. O melhor resultado obtido para ambas as reflexões claramente foi a suposição de parte de a amostra ser terminada em *bulk* e parte em bicamada de bismuto.

Teoria do Funcional da Densidade

Para a comprovação de que as suposições por nós feitas quanto à terminação da amostra eram estados estáveis e eletronicamente possíveis, um cálculo estrutural de primeiros princípios foi realizado baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [37]. Este estudo da estrutura de bandas leva a um tratamento autoconsistente da interação spin-orbita [38]. Os cálculos foram inicialmente realizados para a estrutura de *bulk*, terminada em telúrio e incluindo cinco monocamadas para corretamente descrever as relações de dispersão. Nós consideramos em seguida a inclusão de uma bicamada de bismuto adicional em cima da estrutura de *bulk*. Outros tipos de bicamadas também foram testados como, por exemplo, uma bicamada de telúrio e bismuto, como mostrado na figura 36 (b), mas a energia de formação da estrutura com a bicamada de bismuto revela que esta estrutura é mais provável e que nosso modelo é coerente. A estrutura eletrônica da terminação em bicamada de bismuto apresenta um ponto de Dirac bem definido e duas bandas dispersivas cruzando o nível de Fermi.

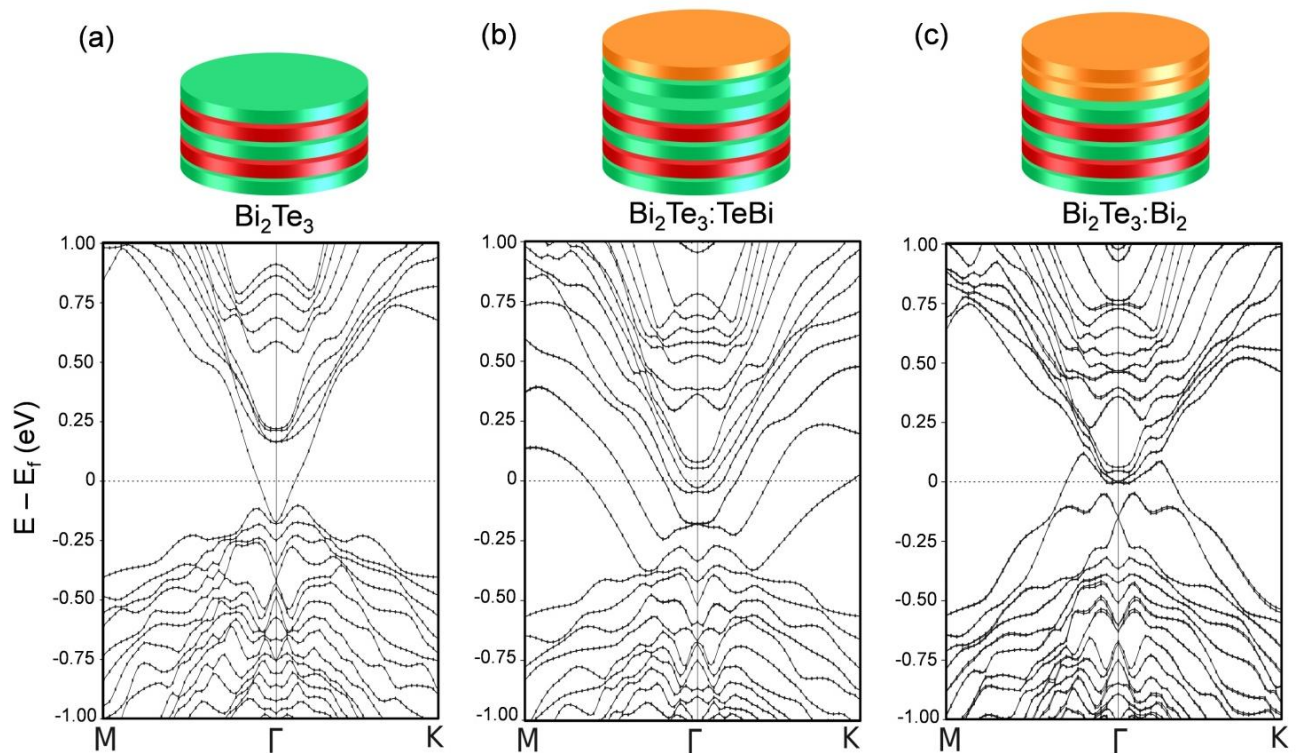


Figura 36: Estruturas de bandas da amostra de Bi_2Te_3 com terminações : bulk (a), telúrio e bismuto (b) e bicamada de bismuto (c).

A estrutura em formato V que pode ser percebida na figura 36 (a) é a dispersão de Dirac que ocorre nos estados de superfície de isolantes topológicos. Os estados das bandas de valência são percebidos abaixo da ponta do cone de Dirac e os estados dispersos dentro do cone de Dirac são devidos aos estados populados na camada de condução. Após três horas em ambiente de vácuo, o potencial químico deste material é deslocado. Este deslocamento é acompanhado pelo surgimento de um pico largo ao redor da parte de baixo da banda de condução; esta é a assinatura espectral de um gás de elétrons bidimensional sendo formado próximo à superfície. Os contornos de energia constantes do estado topológico, o gás de elétrons bidimensional e a banda de condução criam um padrão hexagonal perto da energia de Fermi. Este cálculo da estrutura eletrônica foi realizado em colaboração com o Prof. Mário Sérgio Mazzoni e Guilherme Ribeiro.

As estruturas de banda calculadas estão de acordo com o resultado esperado tanto para o caso de terminação do tipo *bulk* como para a terminação com bicamada de bismuto, como podemos ver ao comparar esses resultados com a figura 37, retirada da referência [1]. Nela são mostrados resultados de ARPES em amostras de Bi_2Te_3 com terminação em bulk e em bicamada de bismuto.

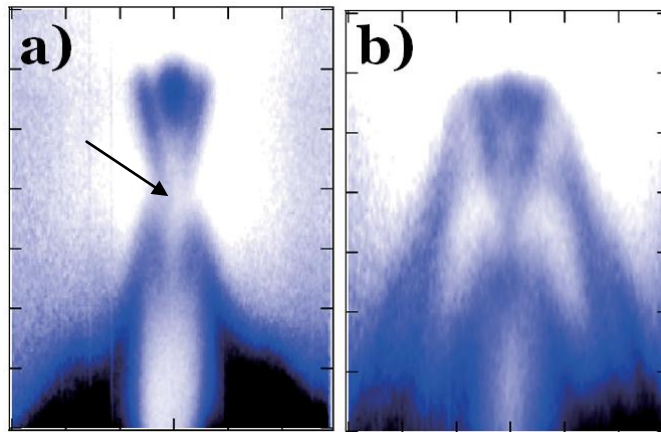


Figura 37: Imagem de ARPES de uma amostra de Bi_2Te_3 com terminações : bulk (a) e bicamada de bismuto (b) (retirada da referência [39]). A seta indica o ponto de Dirac.

Assim como na estrutura de bandas calculada, na figura 37 (a) vemos a formação de um cone de Dirac e, dentro dele, estados populados na camada de condução. A seta indica o ponto de Dirac. Já na imagem 37 (b), podemos perceber outros estados que não possuem a mesma configuração linear que o cone de Dirac anteriormente apresentado. A disposição desses estados se assemelha com os estados mostrados na figura 36 (c), que foram calculados baseados em uma terminação de bicamada de bismuto.

Análise final

Com a certeza da formação de uma bicamada de bismuto, podemos analisar como deve ter ocorrido esta formação. Após a clivagem, o aparecimento de ilhas bidimensionais de pentacamadas incompletas passa a permitir a dessorção de átomos de telúrio. Mas à temperatura ambiente, este processo é muito lento e pouco efetivo, fazendo com que mesmo degraus incompletos de pentacamadas formem configurações estáveis. Uma vez que se aquece a amostra, o processo de dessorção é acelerado. Do ponto de vista termodinâmico, as estruturas terminadas em *bulk* e bicamada de bismuto parecem ser igualmente estáveis e, portanto, coexistem em nossa amostra. O processo utilizado neste trabalho pode inclusive ter favorecido a formação de bicamadas de bismuto, devido à preferência de expulsão de átomos de telúrio através de processos seguidos de *sputtering* e *annealing*. Claramente, a configuração final da amostra depende do processo de preparação da superfície.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Grafeno:

Demonstramos aqui que um número de assinaturas da camada de dissociação pode ser encontrado no crescimento do grafeno multicamada utilizando diferentes técnicas, estruturais e eletrônicas. Essa dissociação é geralmente observada por espectroscopia Raman. Outras assinaturas importantes também podem ser proporcionadas através da difração de raios-X ou microscopia de varredura por tunelamento. Outra possibilidade é o uso da espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda do carbono. Neste caso observa-se um potencial de imagem relacionado aos estados σ^* e π^* antiligados. Estes estados eletrônicos exibem uma clara variação de intensidade em função do ângulo de raios-X incidente. Estes resultados devem se provar importantes para futuros estudos das propriedades de camadas de grafeno em multicamadas ou em outros substratos, usados para a síntese de grafeno.

Bi₂Te₃:

Nós observamos a formação de uma bicamada epitaxial em cima do isolante topológico Bi₂Te₃. Tal bicamada se comporta como um gás de elétrons, além de ser epitaxial em relação ao substrato e ainda termos controle sob sua formação através da temperatura. Dois caracteres eletrônicos distintos foram observados devido à dependência com a temperatura e uma vez que a aquisição de um estado eletrônico se torne um processo controlado e passível de ser aplicado localmente, diversas possibilidades se abrem para a fabricação de dispositivos eletrônicos com terraços bem definidos. De fato, alguns trabalhos anteriores já relataram a fabricação de dispositivos feitos com outros isolantes topológicos que revelavam transporte eletrônico simultâneo com caráter de superfície e de *bulk*.

Referências Bibliográficas

- [1] Electric field effect in atomically thin carbon films. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V. and Firsov A. A.; *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] Topological Insulators. *Physics World* **32**, 36 (2011).
- [3] Topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. Hsieh, D., Qian, D. Wray, L., Xia, Y., Hor, Y. S., Cava, R. J., Hasan, M. Z. A.; *Nature* **452**, 970 (2008).
- [4] Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. V. L. Mironov. Nizhniy Novgorod (2004).
- [5] Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Robert Eisberg, Robert Resnick; Editora Elsevier (1979).
- [6] Scanning Tunneling Microscopy - From Birth To Adolescence. Gerd Binnig And Heinrich Rohrer; Nobel lecture, December 8 (1986).
- [7] Tunneling through a controllable vacuum gap. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel; *Appl. Phys. Lett.* **40**(2) (1982).
- [8] Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel; *Physical Review Letters* **49**, 15 (1982).
- [9] 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel; *Physical Review Letters* **50** (2) (1983).
- [10] Elements of Modern X-ray Physics. Jens Als-Nielsen, Des McMorrow; Editora Wiley (2011).
- [11] Solid State Physics. Ashcroft e Mermin; Editora W. B. Saunders Co.(1976).
- [12] Elements of X-ray diffraction. B.D. Cullity; Addison-Wesley, (1978).
- [13] Crystal truncation rods surface roughness. Robinson, I. K.; *Phys.Rev. B* **33**, 3830 (1986).
- [14] Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. Georg Hahner; *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1244–1255 (2006).
- [15] Polarization-dependent C K near-edge X-ray absorption fine-structure of grapheme. M. Papagno, A. Fraile Rodríguez, Ç.Ö. Girit, J.C. Meyer, A. Zettl, D. Pacilé; *Chemical Physics Letters* **475**, Issues 4–6, 25, 269-271 (2009).
- [16] Graphitic interlayer states: A carbon K near-edge x-ray-absorption fine-structure study. D.A. Fischer, R. M. Wentzcovitch, R. G. Carr, A. Continenza and A. J. Freeman; *Phys. Rev. B* **44**, 1427–1429 (1991).
- [17] Graphene: carbon in two dimensions. M. Katsnelson; *Materials today* **10**, 1-2 (2007).
- [18] Physical properties of carbon nanotubes. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus; Imperial College Pr (1998).

- [19] Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, et. Al; Physical Review Letters **97**, 187401 (2006).
- [20] Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on SiC(000N1) and single layer electronic behavior. T G Mendes-de-Sa, A M B Goncalves, M J S Matos, P M Coelho, R Magalhaes-Paniago and R G Lacerda; Nanotechnology **23**, 475602 (9pp) (2012).
- [21] Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(0001) system as determined by surface x-ray diffraction. Hass J, Feng R, Millan-Otoya J E, Li X, Sprinkle M and First P N.; Phys. Rev. B **75** 214109 (2007).
- [22] Why multilayer graphene on 4H-SiC(0001) behaves like a single sheet of graphene. Hass J, Varchon F, Millan-Otoya J E, Sprinkle M, Sharma N and De Heer W A; Phys. Rev. Lett. **100** 125504 (2008).
- [23] Commensuration and interlayer coherence in twisted bilayer graphene. Mele E J; Phys. Rev. B **81** 161405 (2010).
- [24] Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000-1): A scanning tunneling microscopy study. Varchon, F.; Mallet, P.; Magaud, L.; Veuillen, J.-Y.; Phys. Rev. B **77**, 165415 (2008).
- [25] Carbon K-edge XANES spectromicroscopy of natural graphite. Brandes, J. A., Cody, G. D., Rumble, D., Haberstroh, P., Wirick S., Gelinas, Y.; Carbon **46**, 1424 (2008).
- [26] Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite. Batson, P. E.; Phys. Rev. B **48** 2608 (1993).
- [27] Low-dimensional systems investigated by x-ray absorption spectroscopy: a selection of 2D, 1D and 0D cases. Lorenzo Mino et al; J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 423001 (2013).
- [28] Image potential states as a quantum probe of graphene interfaces. Bose, S., Silkin, V. M., Ohmann, R., Brihuega, I., Vitali, L., Michaelis, C. H., Mallet, P., Veuillen, J.Y., Schneider, M.A., Chulkov, E. V., Echenique, P.M., Kern, K.; New Journal of Physics **12**, 023028 (2010).
- [29] Image potential states in graphene. V. M. Silkin, J. Zhao, et al.; Physical Review B **80** 121408 (2009).
- [30] Image-potential states and work function of graphene. Daniel Niesner and Thomas Fauster; J. Phys.: Condens. Matter **26** 393001 (2014).
- [31] Exfoliation Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples Quasi-Two-Dimensional Crystals. Teweldebrhan, D., Goyal, V., Balin, A.; Nano Lett. **10**, 1209 (2010).
- [32] Coexistence of the topological state a twodimensional electron gas on the surface of Bi₂Se₃. Bianchi, M., Guan, D., Bao, S., Mi, J., Iversen, B. B., King, P. D. C., Hofmann, P.; Nat. Commun. **1**, 128 (2010).

- [33] First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure. M. Sprinkle, D. Siegel, et al; Physical Review Letters **103**, 226803 (2009).
- [34] Temperature-Induced Coexistence of a Conducting Bilayer and the Bulk-Terminated Surface of the Topological Insulator Bi_2Te_3 . **Paula M. Coelho**, Guilherme A. S. Ribeiro, Angelo Malachias, Vinicius L. Pimentel, Wendell S. Silva, Diogo D. Reis, Mario S. C. Mazzoni, and Rogerio Magalhães-Paniago; Nano Letters **13** (9), 4517–4521 (2013).
- [35] Scanning Tunneling Microscopy of Defect States in the Semiconductor Bi_2Se_3 . Urazhdin, S., Bilc, D., Tessmer, S. H., Mahanti, S. D., Kyratsi, T., Kanatzidis, M. G.; Phys. Rev. B **66**, 161306 (2002).
- [36] Surface Termination of Cleaved Bi_2Se_3 Investigated by Low Energy Ion Scattering. He, X., Zhou, W., Wang, Z. Y., Zhang, Y. N., Shi, J., Wu, R. Q., Yarmoff, J. A.; Phys. Rev. Lett. **110**, 156101 (2013).
- [37] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Giannozzi, P., et al; J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [38] Optimized pseudopotentials. Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., Joannopoulos, J. D.; Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [39] Interfacing 2D and 3D Topological Insulators: $\text{Bi}(111)$ Bilayer on Bi_2Te_3 . Toru Hirahara, Gustav Bihlmayer, Yusuke Sakamoto, Manabu Yamada, Hidetoshi Miyazaki, Shin-ichi Kimura, Stefan Blügel, and Shuji Hasegawa; Phys. Rev. Lett. **107**, 166801 (2011).

Artigos Publicados

- Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on SiC(0001) and single layer electronic behavior - T G Mendes-de-Sa, A M B Goncalves, M J S Matos, **P M Coelho**, R Magalhaes-Paniago and R G Lacerda, **Nanotechnology**, 23, 475602. 2012
- Submetido: Structural and Electronic Signatures of Layer Decoupling in Multilayer Epitaxial Graphene - **P.M. Coelho**, D. D. dos Reis, M. J. S. Matos, T. G. Mendes-de-Sá, A. M. B. Goncalves, R.G. Lacerda, A. Malachias and R. Magalhães-Paniago. 2015
- Temperature-Induced Coexistence of a Conducting Bilayer and the Bulk-Terminated Surface of the Topological Insulator Bi_2Te_3 - **Paula M. Coelho**, Guilherme A. S. Ribeiro, Angelo Malachias, Vinicius L. Pimentel, Wendell S. Silva, Diogo D. Reis, Mario S. C. Mazzoni, and Rogerio Magalhães-Paniago, **Nano Letters**, 13 (9), pp 4517–4521. 2013