

---

**Estudos das propriedades morfológicas e eletrônicas em:  
interfaces grafeno/metal e Isolantes Topológicos**

Wendell Simões e Silva  
Julho de 2014

---

---

Wendell Simões e Silva

**Estudos das propriedades morfológicas e  
eletrônicas em: interfaces grafeno/metal e  
Isolantes Topológicos**

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade  
Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do  
grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Avellar Soares (UFMG)  
Co-orientador: Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho

Belo Horizonte  
Julho de 2014

---

---

---

---

# Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Zelma e Valter pelo apoio e incentivo que foram essenciais em todas as etapas da minha vida.

Ao Professor Edmar por me abrir profissionalmente importantes portas, pela orientação em projetos desenvolvidos no Dept. de Física da UFMG, além da ajuda na correção dessa tese de doutorado.

Ao professor Rogério Paniago pela confiança e oportunidade proporcionada no laboratório durante a realização dos experimentos de crescimento do grafeno sobre superfície de platina.

Ao professor Philip, da Universidade de Aarhus, pela orientação, suporte e oportunidade de trabalhar em seu grupo, aprendendo uma nova técnica experimental e a usando no estudo de materiais com uma física inteiramente nova.

Ao Diogo por toda a ajuda na parte de instrumentação, que eu não dominava muito no início do doutorado, pelas longas conversas extremamente produtivas no período de doutorado sanduíche e pelas discussões sobre os Isolantes Topológicos.

Ao Romero pelas longas discussões sobre Isolantes Topológicos, que me ajudaram muito a começar a entender a física básica desses materiais do ponto de vista da topologia, e pela ajuda na correção do capítulo, cujo tema envolve a introdução e explicação das propriedades desses materiais.

Ao Frederico Dias e Diego que leram e me ajudaram na correção gramatical do texto.

Aos amigos, alunos e professores, do departamento de Física da UFMG e da Universidade de Aarhus pelas conversas, discussões e agradável convivência.

A todos que contribuíram para a realização dessa tese de forma ativa ou mesmo com qualquer tipo de crítica construtiva.

Às agências brasileiras de fomento, CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

---

---

# Sumário

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Lista de Figuras</b>  | <b>iii</b>  |
| <b>Lista de Tabelas</b>  | <b>xii</b>  |
| <b>Resumo</b>  | <b>xiii</b> |
| <b>Abstract</b>  | <b>xv</b>   |
| <b>1 Introdução</b>  | <b>1</b>    |
| <b>2 Estrutura cristalina de superfícies</b>                                       | <b>5</b>    |
| 2.1 Propriedades Cristalográficas e eletrônicas em redes tridimensionais . . . . . | 5           |
| 2.1.1 Rede Cristalina . . . . .  | 5           |
| 2.1.2 Rede Recíproca . . . . .   | 6           |
| 2.1.3 Propriedades Eletrônicas de Sólidos . . . . .                                | 9           |
| 2.2 Redes bidimensionais . . . . .   | 11          |
| 2.2.1 Cristalografia em redes bidimensionais . . . . .                             | 11          |
| 2.2.2 Estados Eletrônicos em superfícies cristalinas . . . . .                     | 13          |
| 2.3 Superfícies vicinais . . . . .   | 17          |
| 2.3.1 Propriedades estruturais . . . . .   | 17          |
| 2.3.2 Propriedades eletrônicas . . . . .   | 20          |
| 2.4 Superfície vicinal <i>Pt(533)</i> : propriedades estruturais . . . . .         | 21          |
| 2.5 Bismuto e a face (110): propriedades estruturais e eletrônicas .               | 23          |
| <b>3 Isolantes topológicos e Interface grafeno/metal</b>                           | <b>27</b>   |
| 3.1 Isolantes topológicos . . . . .  | 27          |
| 3.1.1 Introdução . . . . .   | 27          |
| 3.1.2 Topologia . . . . .  | 28          |
| 3.1.3 Efeitos Hall e Hall de Spin Clássicos . . . . .                              | 32          |
| 3.1.4 Efeito Hall Quântico . . . . .   | 34          |
| 3.1.5 Efeito Hall de Spin Quântico . . . . .                                       | 38          |

---

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.1.6    | Isolantes Topológicos 2D . . . . .                                     | 42         |
| 3.1.7    | Isolantes Topológicos 3D . . . . .                                     | 45         |
| 3.2      | Interface grafeno/metal . . . . .                                      | 52         |
| 3.2.1    | Introdução . . . . .   | 52         |
| 3.2.2    | Grafeno: uma breve introdução . . . . .                                | 52         |
| 3.2.3    | Crescimento de grafeno em superfícies metálicas . . . . .              | 54         |
| <b>4</b> | <b>Técnicas experimentais</b>  | <b>57</b>  |
| 4.1      | Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo (ARPES)              | 57         |
| 4.1.1    | Fotoemissão . . . . .  | 57         |
| 4.1.2    | Interação de muitos corpos . . . . .                                   | 63         |
| 4.1.3    | Configuração experimental . . . . .                                    | 68         |
| 4.2      | LEED . . . . .   | 70         |
| 4.2.1    | A difração de elétrons de baixa energia . . . . .                      | 70         |
| 4.2.2    | Aparato experimental . . . . .   | 71         |
| 4.3      | STM . . . . .  | 72         |
| 4.3.1    | Efeito de tunelamento quântico . . . . .                               | 72         |
| 4.3.2    | A técnica . . . . .  | 73         |
| <b>5</b> | <b>Resultados e Discussões</b>   | <b>76</b>  |
| 5.1      | Estudo da estrutura eletrônica de filmes ultra finos de $Bi_{1-x}Sb_x$ | 76         |
| 5.1.1    | Preparação do substrato $Bi(110)$ . . . . .                            | 77         |
| 5.1.2    | Crescimento do filme de $Bi_{1-x}Sb_x$ . . . . .                       | 78         |
| 5.1.3    | Experimento ARPES . . . . .  | 81         |
| 5.2      | Crescimento de grafeno sobre $Pt(533)$ . . . . .                       | 89         |
| 5.2.1    | Preparação da amostra de $Pt(533)$ e seu facetamento .                 | 90         |
| 5.2.2    | Inserção de propileno ( $C_3H_6$ ) . . . . .                           | 91         |
| <b>6</b> | <b>Conclusão</b>   | <b>99</b>  |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>                                      | <b>101</b> |

---

---

# Lista de Figuras

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Adsorção de moléculas podem gerar severas mudanças morfológicas nas superfícies como, por exemplo, o facetamento. A primeira figura de baixo para cima mostra uma superfície orientada em uma certa direção $(k,l,m)$ e as duas logo a cima mostram exemplo de superfícies facetadas em direções bem específicas $(k',l',m')$ , $(k'',l'',m'')$ . . . . .  | 2  |
| 2.1 | Célula de <i>Wigner-Seitz</i> de uma rede de Bravais tridimensional. Em uma rede cúbica simples, como é este caso, a célula primitiva continua sendo uma cúbica centrada em um dos pontos. . . . .   | 6  |
| 2.2 | Reflexão de <i>Bragg</i> com raio incidente e refletido em dois planos vizinhos de uma família de superfícies. . . . .   | 8  |
| 2.3 | a) Temos a relação de dispersão parabólica típica de elétrons livres. b) Mostra o cruzamento de duas parábolas com origem em zonas de <i>Brillouin</i> diferentes, que se cruzam na fronteira entre as duas zonas; c) abertura do <i>gap</i> de energia, que está relacionado com a reflexão de <i>Bragg</i> , na presença de um potencial periódico fraco. Em d) tem-se o esquema de zona estendida, mostrando os <i>gap</i> 's na fronteira entre várias zonas de <i>Brillouin</i> . e) é uma outra representação dos níveis mostrados em d), chamada de esquema de zona reduzida. Em f) é mostrado como o esquema em e) é representado em todo espaço recíproco [29]. . . . . | 9  |
| 2.4 | Zona de <i>Brillouin</i> de uma rede quadrada bidimensional. O círculo em vermelho corresponde aos últimos estados ocupados a 0 K, com a mesma energia constante, de um sistema de elétrons livres (2DEG). Esse nível de energia é conhecido como energia de <i>Fermi</i> . O círculo envolve todos os estados do 2DEG no espaço dos $\vec{k}$ 's. A forma do nível de <i>Fermi</i> , na verdade, dependerá de como os elétrons interagem com a rede podendo não possuir mais forma circular. . . . .  | 11 |

---

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.5  | Em a) temos uma representação 3D da figura 2.4. O círculo que envolve os estados ocupados, ao projetar-se o parabolóide no plano $k_x - k_y$ , será chamado de bolsão de elétrons quando esse ultrapassar ou não os limites da primeira zona de <i>Brillouin</i> , como acontece com o círculo em verde próximo ao ponto $\Gamma$ e as estruturas, em azul claro, na forma de pétalas, respectivamente, mostrados em b). Da mesma forma, se o círculo envolver estados que não estão ocupados, como em c), esse envolto será chamado de bolsão e buracos. Esses bolsões são responsáveis pelas características de transporte dos materiais uma vez que eles envolvem estados na banda de condução. . . . .  | 12 |
| 2.6  | Rede de Bravais tridimensional de simetria quadrada, onde $\vec{a}_1$ , $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores primitivos. A combinação linear desses forma o vetor $\vec{T}$ que varre todos os pontos da rede. . . . .  | 12 |
| 2.7  | As figuras mostram a) a função de onda de estados eletrônicos de volume e b) a função de onda de estados eletrônicos de superfície, que é amortecida em relação ao vácuo e ao volume do sólido. Tomamos como $z$ a direção perpendicular à superfície. . . . .  | 13 |
| 2.8  | A superfície é simulada por uma quebra de simetria de translação na rede com periodicidade $a$ , do cristal, resultando na criação de uma barreira de potencial quadrada, $V_0$ , na direção do vácuo. . . . .  | 14 |
| 2.9  | a) Zona de <i>Brillouin</i> de superfície do Au(111) não reconstruída. b) mostra o esboço da dispersão dos estados de superfície e o desdobramento <i>Rashba</i> do Au(111) devido ao forte acoplamento <i>spin-órbita</i> . As figuras c) e d) mostram os resultados experimentais, usando fotoemissão, para os estados de superfície no <i>gap</i> do Au(111). c) mostra a orientação de <i>spin</i> , indicada pelas setas. Na figura d), temos a dispersão na direção $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ , com cálculos teóricos, representados pelas linhas sólidas, superpostos no espectro. O desdobramento dos estados de superfície é claramente observado (figura modificada das referências [35,40]. . . . . | 17 |
| 2.10 | a) Superfície vicinal produzida com ângulo de <i>miscut</i> . $W$ é o comprimento do terraço, $W_0$ a projeção deste no plano do terraço e $h$ é a altura do degrau. Cada átomo de cor diferente pertence a linhas de átomos diferentes umas paralelas às outras, que dão origem ao terraço e ao degrau formando a superfície vicinal; b) direção azimutal no plano de baixos índices de Miller. . . . .  | 18 |
| 2.11 | Geometria de uma superfície vicinal. A constante $A$ representa a área da superfície, enquanto $A_0$ representa a projeção da primeira no plano do terraço [41]. . . . .  | 19 |
| 2.12 | A figura acima mostra a vista de lado de uma superfície vicinal mostrando os átomos do degrau $SC$ , do terraço $TC$ , do canto $CC$ e os $BNN$ . A distância entre camadas e o registro podem ser identificados como $d_{ij}$ , $r_{ij}$ . . . . .   | 20 |
| 2.13 | Arranjo periódico de barreiras de potencial localizadas nos degraus, usando modelo <i>Kronig-Penney</i> [45]. . . . .   | 21 |
| 2.14 | Modelo <i>Kronig-Penney</i> para o arranjo periódico de barreiras de potencial formado por uma rede de degraus. [50]. . . . .   | 21 |
| 2.15 | Curvas de dispersão na direção perpendicular aos degraus para a) Au(223), b) Au(887) e c) Au(23 23 21). Aqui, a quantidade $L$ se refere ao tamanho do terraço [45]. . . . .  | 22 |



|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.16 | A figura a) mostra os átomos da face do terraço, na direção (111), em amarelo e os do degrau, na direção (100), em vermelho. Eles compõem a célula unitária de uma rede cúbica de face centrada. b) Superfície vicinal $Pt(533)$ . . . . .   | 22 |
| 2.17 | a) Padrão LEED e b) imagem de STM com resolução atômica da $Pt(533)$ [2]. . . . .  | 23 |
| 2.18 | a) Vista superior da estrutura de superfície do Bi(110), com terminação de volume. As linhas sólidas ligando os átomos indicam ligações covalentes. A projeção do <i>mirror plane</i> na superfície é representado pela linha tracejada em rosa. b) O padrão LEED de difração tirado da superfície de Bi(110), com energia do feixe igual à 139 eV, com a <i>mirror plane</i> na horizontal. c), d) São as vistas laterais perpendicular e paralela ao <i>mirror plane</i> , respectivamente. As linhas pontilhadas indicam ligações pendentes. (figura modificada das referências [51,52]). . . . . | 24 |
| 2.19 | A figura mostra a zonas de <i>Brillouin</i> de volume do Bi, com sua projeção na direção (110). O plano hachurado é o <i>mirror</i> com sua projeção no plano da superfície (110) dada pela linha rosa tracejada. (figura modificada da referência [51]. . . . .   | 25 |
| 2.20 | (a) Curvas de dispersão do Bi(110). A escala em cor mede a intensidade de fotoemissão com os pontos em preto indicando estados de volume projetados, calculados usando parâmetros <i>tight-binding</i> da referência [53] e os pontos em vermelho indicando os resultados por cálculos de primeiros princípios [54,55]. (b) Superfície de <i>Fermi</i> medida experimentalmente usando fotoemissão (figura modificada da referência [51]. . . . .  | 26 |
| 3.1  | a) Objetos com diferentes topologias (de cima para baixo). Pode-se observar que sob transformações contínuas os objetos podem se transformar uns nos outros (direita para esquerda). b) Um nó de trevo à esquerda e um círculo formado por uma corda à direita. O corte indica uma transformação não contínua entre as duas figuras. Como podemos notar, não é possível levar o nó de trevo ao círculo sem que a corda seja cortada [60]. . . . .  | 29 |
| 3.2  | Podemos fazer uma analogia direta do <i>Hamiltoniano</i> de um sistema não degenerado, com o toroide mostrado na figura acima. O contorno em vermelho é análogo ao caminho, cujo o transporte paralelo do estado fundamental é feito. Durante o contorno, a função de onda ganha uma fase, conhecida como fase de <i>Berry</i> . [60]. . . . .   | 30 |
| 3.3  | A figura mostra o desbalanceamento na população de portadores de cargas com <i>spin</i> opostos, que é causada pela magnetização. Isso ocorre, devido ao acoplamento dos <i>spins</i> dos elétrons com o campo magnético líquido criado pelo campo magnético intrínseco do material. Essa interação abre os níveis de energia, antes degenerados, e muda a posição da densidade de estados em relação ao nível de <i>Fermi</i> favorecendo a existência de portadores de carga com um tipo específico de <i>spin</i> . [83]. . . . .   | 34 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.4  | A figura mostra a quantização da <i>Tensão Hall</i> , $U_H/mV$ , em relação à tensão de <i>gate</i> , $V_g/V$ . Superposto à curva de $U_H/mV$ tem-se a medida da tensão longitudinal da amostra. Podemos observar que para valores de $V_G/V$ correspondentes à platôs na $U_H/mV$ a tensão é nula, o que indica que a densidade de corrente longitudinal também é zero. No entanto, a densidade de corrente era diferente de zero durante a transição do valor de $U_H/mV$ entre dois platôs. Na figura foi inserido um esboço de como as medidas foram realizadas nessas amostras, indicando a posição das sondas utilizadas na aquisição dos dados [83]. . . . . | 35 |
| 3.5  | a) Influência das bordas do material nos níveis de Landau. O eixo das coordenadas representa o número de quanta de energia do oscilador harmônico, $E_{m,\nu}/\hbar\omega_c$ , correspondente a cada valor específico de $r_m$ , representado no eixo das abscissas. A posição $r_m$ é a posição do centro da órbita de cada portador de carga, assim como $r_1$ e $r_2$ são as posições das bordas [85]. b) mostra que as órbitas dão origem à corrente $j_x$ com com direção oposta nas duas bordas. As órbitas de volume não geram nenhuma corrente [86]. . . . .   | 36 |
| 3.6  | . a)-b) mostra o estado isolante trivial. Em a) é a representação de um isolante atômico de volume, onde b) é o modelo da estrutura de bandas desse sistema. c)-d) representa o estado quântico <i>Hall</i> . Aqui, c) mostra o movimento ciclotron dos elétrons, enquanto em d) temos a representação dos níveis de <i>Landau</i> [87]. . . . .   | 37 |
| 3.7  | A figura acima mostra as propriedades de um estado <i>Hall</i> quântico. Em a) as órbitas ciclotrons dos elétrons “quicando” ao longo da borda entre um isolante trivial e um estado <i>Hall</i> quântico cria um estado de borda protegido. b) mostra a estrutura de bandas com um estado localizado na borda desse isolante, conectando as bandas de valência e de condução [87,93]. . . . .   | 38 |
| 3.8  | Portadores de carga com condutâncias e <i>spins</i> opostos sofrem forças, devido ao acoplamento <i>spin-órbita</i> , também opostas. Isso gera duas correntes com sentidos opostos, cada uma com um portador de carga contendo <i>spins</i> diferentes [93]. . . . .  | 40 |
| 3.9  | A figura mostra como um estado <i>Hall de Spin quântico</i> pode ser espalhado de duas maneiras por uma impureza não magnética. Os dois caminhos percorridos pelo portador de carga geram uma diferença de fase de $2\pi$ , que geram uma interferência destrutiva entre os dois estados. Essa interferência garante uma proteção aos estados de bordas contra retroespalhamento [94]. . . . .   | 41 |
| 3.10 | Na figura acima, temos um isolante <i>Hall de Spin quântico</i> . a) mostra a interface entre um isolante trivial e um isolante <i>Hall de Spin</i> quântico com os estados de borda com <i>spins</i> opostos propagando em sentidos diferentes. Em b) podemos observar a dispersão desses estados de borda na região do <i>gap</i> entre as bandas de valência e de condução. [87]. . . . .   | 41 |
| 3.11 | A figura mostra a dispersão eletrônica entre dois pontos de <i>Kramer</i> degenerados em $\Gamma_a = 0$ e $\Gamma_b = \pi/a$ . Em a) os estados de borda cruzam o nível de <i>Fermi</i> um número par de vezes, enquanto em b) cruzam um número ímpar. Um número ímpar de cruzamentos, leva à estados de borda topologicamente protegidos. [87]. . . . .   | 42 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.12 | Na figura acima, temos um poço quântico formado por um filme de $HgTe$ entre dois filmes de $CdTe$ . Os dois canais de condução são formados por estados $SHQ$ quando a espessura do filme é maior que a espessura crítica $d_c$ . [100]. . . . .   | 44 |
| 3.13 | a) Inversão de bandas em função da espessura crítica $d_c$ para um poço quântico bidimensional. b) Estados $SHQ$ são mostrados nas bordas do material. Figura modificada da ref. [87]. . . . .  | 45 |
| 3.14 | Na parte superior, há quatro fases distintas determinadas pelos invariantes $\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3$ . Os sinais dos $\delta_i$ 's são mostrados nos pontos $\Gamma_i$ 's, localizados nos vértices dos cubos. Na parte de baixo temos a estrutura de bandas da face cristalográfica (001) para cada fase. Os círculos cheios e vazios indicam o sinal de $\pi_a$ em cada $TRIM$ de superfície $\Lambda_a$ . Círculos cheios significam que há estados circulando o $TRIM$ no nível de <i>Fermi</i> , enquanto círculos vazios significam o contrário. Figura modificada da ref. [15] . . . | 46 |
| 3.15 | A figura acima mostra que $\Lambda_1$ e $\Lambda_2$ são projeções de pares de $TRIM$ 's de volume na zona de <i>Brillouin</i> de superfície, indicada pela área hachurada. Figura modificada da ref. [15]. . . . .  | 46 |
| 3.16 | a) Os $TRIM$ 's de volume e de superfície são apontados na primeira zona de <i>Brillouin</i> do bismuto e na projeção na face (111). b) Mostra a projeção na face (110). Elementos como os <i>bolsões de buracos</i> e de <i>elétrons</i> são indicados por estruturas em vermelho e azul respectivamente (Figura modificada da ref. [1,51]). . . . .   | 48 |
| 3.17 | Um diagrama esquemático mostra quais $TRIM$ 's de superfície apresentam número ímpar de círculos de <i>Fermi</i> para diferentes faces do $Bi_{(1-x)}Sb_x$ . a)-d) mostram as faces (111), (111)', (110) e (100), respectivamente. Figura modificada da ref. [1]. . .   | 50 |
| 3.18 | Esquema de evolução da estrutura de bandas do $Bi_{1-x}Sb_x$ em função da concentração de antimônio, dada por $x$ . (Figura modificada da ref. [102]). . . . .  | 50 |
| 3.19 | Vista superior da célula unitária do espaço real do grafeno. $A$ e $B$ são pontos não equivalentes com $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ representando os vetores unitários. b) Primeira zona de <i>Brillouin</i> com seus pontos e linhas de alta simetria [108]. . . . .  | 53 |
| 3.20 | Dispersão eletrônica na estrutura " <i>honeycomb</i> ". À esquerda: espectro de energia. À direita: ampliação na região onde se encontra o cone de <i>Dirac</i> . . . . .   | 53 |
| 3.21 | a) Padrão LEED do grafeno/Ru(0001), com os pontos satélites gerados pela estrutura Moiré. b) Imagem de STM, com resolução atômica, da estrutura Moiré do grafeno no Ru(0001) [115]. . . . .   | 56 |
| 4.1  | A figura mostra o potencial, $V$ aplicado no sódio, necessário para anular a corrente gerada pela incidência de radiação sobre ele. O gráfico mostra, a dependência desse potencial, que é proporcional à energia cinética máxima dos fotoelétrons com a frequência da luz. . . . .   | 58 |
| 4.2  | Esboço do experimento de fotoemissão, onde uma fonte emite luz com certa energia $h\nu$ . Os elétrons são emitidos em um ângulo, $\theta$ , com relação à normal onde detectados por um analisador . . . . .  | 59 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.3 | Relação entre aos níveis de energia em um sólido e a distribuição de energia dos elétrons produzida pelos fótons de energia $\hbar\omega$ . Aqui, $E_b$ é a energia de ligação dos elétrons, que em sólidos, se refere ao nível de <i>Fermi</i> , e em átomos livres e moléculas, ao nível de vácuo [126]. . . . .  | 60 |
| 4.4 | Figura mostra a função espectral para um vetor de onda $\vec{k}$ constante. Do lado esquerdo, temos um sistema com a interação de muitos corpos considerada desprezível pois a função delta de <i>Dirac</i> corresponde ao estado de uma partícula simples, com tempo de vida grande o suficiente. Do lado direito, temos um sistema perturbado, descrito por um estado de quasi-partícula com um tempo de vida determinado pela largura da <i>Lorentziana</i> . . . . .  | 68 |
| 4.5 | Figura mostra o analisador hemisférico e a geometria do experimento ARPES. a) Seção reta do plano dispersivo do analisador com órbitas de maior (menor) energia cinética do elétrons em vermelho (azul). b) Seção reta do plano não-dispersivo do analisador com elétrons emitidos em um ângulo $\beta$ ( $-\beta$ ) em verde (azul). c) Esquema apresentando os parâmetros $\theta$ e $\phi$ usados para mapear o espectro de intensidades do experimento. d) Espectro obtido da CCD para o $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [132] . . . . . | 69 |
| 4.6 | Construção de <i>Ewald</i> para uma rede bidimensional. Esta construção fornece as direções para as quais a condição de interferência dos elétrons espalhados é construtiva, segundo as condições de <i>Laue</i> para o caso de uma rede bidimensional [133]. . . . .   | 71 |
| 4.7 | Neste experimento os elétrons incidentes que são retro-espalhados são selecionados pelas grades $G_1$ a $G_4$ e formam um padrão de difração, como o apresentado à direita, na tela fluorescente (T) [133]. . . . .   | 72 |
| 4.8 | (Em cima) Diagrama da junção ponta-superfície no STM para uma voltagem $V$ aplicada, separada por uma distância $w$ (barreira de potencial). A $E_F^p$ e $E_F^s$ é o nível de <i>Fermi</i> para a ponta e para superfície, respectivamente; o nível de vácuo é dado por $E_v^{p,s}$ . A função trabalho para ambos os metais está indicada por $\Phi_{p,s}$ , respectivamente. (Em baixo) Temos a função de onda de um elétron que tunela através de uma barreira de potencial uni-dimensional [135]. . . . .                         | 74 |
| 4.9 | Ilustração dos modos de funcionamento do Microscópio de Tunelamento. Modo corrente constante ( $I_T = \text{constante}$ ) e modo altura constante ( $z - \text{constante}$ ) [135]. . . . .   | 75 |
| 5.1 | A parte esquerda da figura, mostra a câmara de análise com o analisador <i>PHOIBOS</i> 150 e o manipulador resfriado a nitrogênio líquido. Na parte direita temos a câmara de preparação de amostra equipada com um <i>ion gun</i> e uma evaporadora carregada com <i>Fe</i> , <i>Se</i> , <i>Bi</i> e <i>Sb</i> . . . . .  | 77 |
| 5.2 | A figura acima mostra os últimos espelhos da linha <i>SGM3</i> , usados para alinhar o feixe de luz. À direita a linha de luz se liga ao fonte de radiação sincrotron, <i>ASTRID1</i> . À esquerda, a <i>SGM3</i> se liga à câmara de análise, onde os experimentos <i>ARPES</i> são realizados. . . . .  | 78 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 5.3 | A figura 5.3a mostra o padrão LEED do $Bi(110)$ , limpa, feito com a energia cinética dos elétrons em 139 eV. A linha tracejada que corta a figura indica a direção do único <i>mirror plane</i> da superfície desse substrato. Na figura 5.3b temos a primeira zona de <i>Brillouin</i> do $Bi(110)$ , com o <i>mirror plane</i> representado pelo plano hachurado atravessando os dois bolsões de buracos e o ponto $X$ da estrutura de bandas do $Bi(110)$ . O plano em destaque e a linha tracejada indicam, respectivamente, a primeira zona de <i>Brillouin</i> e o <i>mirror plane</i> projetados na direção (110) [51]. . . . .  | 79 |
| 5.4 | As curvas de intensidade de fotoemissão, adquiridas usando fótons com energia de 18 eV, mostram a) a dispersão dos estados do $Bi(110)$ , logo após a limpeza usando ciclos de <i>annealing</i> e <i>sputtering</i> , na direção $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$ . Em b), tem-se a superfície de <i>Fermi</i> desse substrato nas proximidades do centro da primeira zona de <i>Brillouin</i> . A direção dos pontos de simetria $\bar{X}_1$ e $\bar{X}_2$ é mostrada como referência, com a linha tracejada na direção $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2$ indicando a posição do <i>mirror plane</i> . . . . .   | 80 |
| 5.5 | A figura 5.5a mostra o espectro <i>XPS</i> do nível $5d$ do $Bi(110)$ limpo. Na figura 5.5b, temos o <i>XPS</i> dos níveis $4d$ do $Sb$ e do $5d$ do $Bi$ após o crescimento do filme de isolante topológico, $Bi_{1-x}Sb_x$ . Os espectros foram obtidos com a energia do fóton $h\nu = 80$ eV. . . . .   | 81 |
| 5.6 | (a) Superfície de <i>Fermi</i> do $Bi(110)$ obtido na referência [51]. Em (b) temos a superfície de <i>Fermi</i> obtida nos nossos experimentos. A intensidade de fotoemissão nas estruturas próximas ao ponto $\bar{X}_1$ foi saturada, de forma que contorno ao redor do ponto $\bar{X}_1 - \bar{M}$ possa ser claramente visto. A fraca intensidade das linhas de fotoemissão próximas ao $\bar{X}_2$ se deve à forte intensidade das estruturas entre aos pontos $\bar{X}_1 - \bar{M}$ . Mesmo assim, ainda é notável a boa qualidade do espectro, principalmente ao redor de $\bar{X}_1$ . . . . .  | 82 |
| 5.7 | (a) e (d) mostram as dispersões dos estados eletrônicos do $Bi(110)$ , obtidas teoricamente, nas direções $\bar{M} - \bar{X}_1 - \bar{\Gamma}$ e $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2 - \bar{M}$ , respectivamente [51]. A escala de cor em (a) e (d) é a intensidade de fotoemissão, onde os pontos pretos indicam estados da banda de volume projetada calculados usando o modelo <i>tight-binding</i> [53] e os pontos em vermelho representam os estados de superfície calculados por primeiros princípios. Nossos resultados mostram as curvas de intensidades de fotoemissão em (b),(c) na direção $\bar{M} - \bar{X}_1$ e $\bar{X}_1 - \bar{\Gamma}$ e (e),(f) nas direções $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2$ e $\bar{X}_2 - \bar{M}$ . Assim como foi feito em (a) e (d), pontos em vermelhos foram superpostos ao espectro dos estados de superfície, como guia para os olhos, de forma a facilitar a identificação destes. . . . . | 83 |
| 5.8 | Nas figuras (a),(c) tem-se a previsão teórica da primeira zona de <i>Brillouin</i> de superfície para o $Bi(110)$ e para o isolante topológico $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ , respectivamente. Os círculos em azul indicam os contornos de <i>Fermi</i> , não por coincidência ímpares, previstos. Os contornos amarelos correspondem aos <i>bolsões de elétrons</i> observados experimentalmente e não têm nenhuma relevância topológica. Os traços vermelhos em (a) fazem parte da superfície de <i>Fermi</i> de volume medida experimentalmente. (b), (d) mostram a fotoemissão no nível de <i>Fermi</i> para ambas amostras. Os dados foram obtidos usando $h\nu = 18$ eV. Os pontos em roxo, indicam a localização exata de cada ponto de simetria. . . . .  | 84 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.9  | Na figura acima temos informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica do isolante topológico, $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ na região ao redor do ponto $X_1$ . (a) e (b) mostram a dispersão dos estados de superfície na direção $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$ e $\bar{X}_1 - \bar{M}$ , que dão origem ao contorno de <i>Fermi</i> ao redor desse <i>TRIM</i> . As figuras 5.8a e 5.8c foram colocadas no canto inferior esquerdo dessa figura, de forma a identificar as direções, que estão sendo apontadas pela reta vermelha tracejada. Um <i>zoom</i> do espectro de fotoemissão bem próximo de $X_1$ foi colocado na figura (b) com uma escala escolhida de forma que a intensidade do bolsão de elétron esteja saturada. Ainda podemos observar a estrutura de bandas de volume projetada, representada pelas regiões hachuradas em vermelho. | 85 |
| 5.10 | Dispersão dos estados de superfície ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2$ para (a) $Bi(110)$ e (b) para o isolante topológico, $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ que estão marcados pelas linhas azuis, servindo, assim, como guia para os olhos. O espectro foi obtido usando $h\nu = 18$ eV e mostra a banda de valência e de condução da estrutura de banda de volume projetada. A banda de valência está representada pela área hachurada em vermelho. As figuras 5.8a e 5.8c, que mostram a primeira zona de <i>Brillouin</i> de superfície, também foram usadas aqui com o intuito de dar uma visão melhor sobre a direção, cujos os dados foram obtidos. A linha tracejada em vermelho indica a direção de varredura e os pontos em vermelhos representam a superfície de <i>Fermi</i> de volume projetada.                                  | 86 |
| 5.11 | As figuras (a) e (b) mostram os dados de fotoemissão dependentes da energia na região próxima ao ponto $\bar{X}_2$ para o $Bi(110)$ e para o $Bi_{0,86}Sb_{0,14}(110)$ . Esses dados foram obtidos variando a energia do fóton incidente. Usando esse processo temos informação sobre a natureza dos estados próximos a esse <i>TRIM</i> , simplesmente analisando a presença ou ausência de dispersão dos estados. O ponto $\bar{\Gamma}$ é o centro da primeira zona de <i>Brillouin</i> de superfície, que corresponde à direção normal de fotoemissão e $\bar{\Gamma}'$ é o centro da zona de <i>Brillouin</i> vizinha.  | 88 |
| 5.12 | Sistema UHV do Laboratório de Nanoscopia e Ultra-Alto vácuo. a) Mostra a ótica LEED, o manipulador e a bomba iônica do sistema UHV. Em b) temos o canhão de <i>sputtering</i> e o STM.   | 89 |
| 5.13 | Sistema UHV do Laboratório de Interação Hiperfina e Física de Superfície com o analisador de elétrons e o canhão de raio-X utilizado nos experimentos de XPS.  | 90 |
| 5.14 | a) Padrão LEED da superfície de $Pt(533)$ limpa após vários ciclos de <i>sputtering-annealing</i> , adquirido com energia do feixe de elétrons igual a 85 eV. b) (Em baixo) Imagem de STM da platina mostrando os terraços; (em cima) ampliação da região demarcada pelo quadrado vermelho. Embora não obtivemos resolução atômica, podemos ver os terraços com clareza.   | 91 |
| 5.15 | Espectro com os picos característicos de fotoemissão da $Pt(533)$ utilizando um anodo de Al-K $\alpha$ .   | 92 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 5.16 | a) Padrão LEED da superfície após sujeitar-se a amostra, inicialmente limpa, a longos tempos de aquecimento. Pode-se observar a existência de dois pontos (0,0), indicando a superposição de dois padrões LEED, que é um dos indicativos de facetamento. b) Imagem de STM da superfície mostrando um facetamento, supostamente, causado pela segregação de carbono. c) Seção reta perpendicular à superfície cortada ao longo da linha verde mostrada em b). d) Imagem 3D das facetas gerada a partir da imagem b) . . . . .   | 93 |
| 5.17 | a) Padrão LEED ( $E_i = 85$ eV) para a Pt(533) após inserção de propileno no sistema; b) padrão LEED de moléculas de $C_3H_6$ adsorvidas em Ag(110); c) espectro mostrando o pico característico de fotoemissão 1s do carbono utilizando um anodo de Al; o retângulo vermelho mostra a ampliação da região próxima ao nível C 1s nos mostra a energia de ligação do carbono na faixa de 284.5 eV, diferentemente da energia do nível C 1s do carbono ligado à Pt(111), cuja energia de ligação é 283.7 eV [143,144]. . . . .   | 94 |
| 5.18 | a) Padrão LEED da superfície após a inserção de propileno e aquecimento do substrato até altas temperaturas. O LEED mostra um facetamento, indicado pelos dois pontos (0,0). b) Mostra a imagem de STM do substrato. c) Seção reta perpendicular à superfície cortada ao longo da linha verde mostrada em b). Em d) podemos observar a imagem 3D das facetas, gerada a partir da imagem b), criadas pelo carbono após a quebra da molécula de $C_3H_6$ . . . . .   | 95 |
| 5.19 | A figura acima mostra os ângulos e a evolução da direção das superfícies vicinais do tipo <i>step-A</i> . Essas superfícies possuem o degraus na direção (100) e o terraço na (111). As superfícies (100), (311), (211), (533), (755) e (111) possuem 1, 2, 3, 4, 6 e “ <i>infinitos</i> ” átomos no terraço, respectivamente. O ângulo que todas essas superfícies fazem com a superfície (533), começando pela (100) até a (111), é 40.32°, 15.08°, 5.05°, 4.97° e 14.42°. Nota-se que a direção das faces tende da (100) para a (111) à medida que o número de átomos no terraço aumenta. . . . . | 96 |
| 5.20 | Imagem de STM mostrando a topografia da Ni(755) após a formação de grafeno sobre a superfície [5]. (retângulo vermelho) Seção reta perpendicular à superfície cortada ao longo da linha verde. . . . .   | 96 |
| 5.21 | Em a) temos a rede de grafeno sobre uma rede bidimensional de platina correspondente à uma superfície de Pt(111). As redes são superpostas contraindo a distância interatômica da rede do grafeno de 2%, de forma que um dos átomos da base esteja sempre sobre um átomo de platina. b) Mostra o padrão de difração da Pt(111) e c) o padrão 2×2 do grafeno sobre Pt(111), na configuração descrita em a), usando cálculos cinemáticos. . . . .  | 98 |

---

# Lista de Tabelas

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Ambas as notações de <i>Miller</i> e <i>Lang</i> são mostradas para quatro famílias de superfícies vicinais. O valor do fator $f$ é a correção se o degrau e o terraço não forem perpendiculares entre si. As superfícies do tipo step A possuem degraus na direção (100), as do tipo step B possuem degraus na direção (-111) [41]. . . . . | 19 |
| 3.1 | Valores dos invariantes $\delta(\Gamma_i)$ 's e dos invariantes topológicos da classe $\mathbb{Z}_2$ para o <i>Bi</i> , <i>Sb</i> e $Bi_{(1-x)}Sb_x$ , calculados em cada <i>TRIM</i> de volume, $\Gamma_i$ . . . . .  | 47 |
| 3.2 | Valores da paridade, $\pi_a$ , do Bismuto e da liga <i>BiSb</i> em cada <i>TRIM</i> de superfície, $\Lambda_a$ , para as faces cristalográficas (111), (111)', (110) e (100). . . . .  | 49 |
| 3.3 | Na primeira coluna são mostradas as superfícies de metais onde o grafeno é crescido. A segunda apresenta os métodos de preparação usados: segregação de átomos de carbono do volume ou decomposição de moléculas contendo carbono. Na terceira, tem-se as principais técnicas de caracterização usadas em cada sistema [115]. . . . .        | 55 |

---



---

# Resumo

No corpo dessa tese de doutorado serão apresentados os resultados de dois sistemas diferentes. O primeiro envolve o isolante topológico  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$ , cujo trabalho foi realizado durante meu estágio sanduíche no doutorado e o segundo envolve o crescimento de grafeno na superfície vicinal de platina  $\text{Pt}(533)$ , realizado durante meu doutorado.

Os Isolantes topológicos suportam estados de superfície metálicos que formam linhas fechadas envolvendo um número ímpar de pontos, do espaço recíproco, no nível de *Fermi*. Esses pontos são momentos invariantes à reversão temporal, comumente conhecidos por sua sigla em inglês *Trim*'s, onde os pontos de *Dirac* se localizam.

Até o momento, estudos experimentais se concentraram basicamente em superfícies com apenas um ponto de *Dirac*, mas três pontos também são esperados para diferentes orientações da superfície de alguns materiais isolantes topológicos. O  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$  possui três pontos de *Dirac* previsto por *Teo et. al.* [1], em contraste com a superfície (111) do mesmo material que possui apenas um ponto de *Dirac*.

O estudo da estrutura eletrônica do  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$  foi feita usando a técnica experimental de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo, ARPES, que não só confirmou a existência de estados de superfícies metálicos, como também confirmou a presença de envoltórios de *Fermi* em um número ímpar de *Trim*'s.

As superfícies vicinais são um tipo de substrato de grande importância em áreas como: 1) catálise, aplicada diretamente na oxidação da amônia [2], 2) eletrônica, devido ao confinamento de elétrons nos terraços causado pelas barreiras de potencial nos degraus [3] e 3) no crescimento auto organizado de moléculas compostas por carbono, como por exemplo, o propeno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) e o grafeno.

A superfície  $\text{Pt}(533)$  possui terraços na direção (111), o que é de grande interesse, uma vez que superfícies (111) tendem a possuir estados de superfícies próximos ao nível *Fermi*. De fato, na platina, esses estados são bem conhecidos [4].

---

Os experimentos foram realizados em uma câmara onde o substrato foi sujeito a um tratamento térmico com temperaturas da ordem de 800°C que induziu o facetamento da superfície, em duas direções bem definidas, causado pela segregação de carbono para a superfície. Embora nesse caso as facetas apresentem direções diferentes, o mesmo padrão de facetamento apareceu quando a amostra foi submetida à temperatura de 650°C em uma atmosfera de gás C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

A análise morfológica da superfície limpa e das facetas foi feita usando as técnicas de difração de elétrons de baixa energia, LEED, e microscopia de sondagem por tunelamento, STM enquanto a análise química foi realizada pela técnica de espectroscopia de fotoemissão por raio-X, XPS.

Nossos resultados para a Pt(533) são análogos aos resultados encontrados para o Ni(755) e apresentados na referência [5]. Esse trabalho apresentado por D. Usachov et. al. mostra o crescimento de grafeno sobre o substrato, que acarreta no aumento a tensão superficial e conseqüentemente no facetamento da superfície vicinal.

Com base nos nossos resultados experimentais e nos da referência [5], realizamos cálculos teóricos simulando a dinâmica de difração dos elétrons de uma rede de grafeno expandida de 2%. Os resultados foram bastante consistente com a presença do grafeno sobre as facetas criadas na Pt(533).

---

# Abstract

This thesis presents the topological insulator  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$  ARPES results and the graphene growth on Pt(533) vicinal surface.

The topological insulators support metallic surface states with closed *Fermi* contours encircling an odd number of *Trim*'s.

So far, the experimental studies has had the focus centered, basically, at surfaces with only one *Dirac* point, nevertheless, three points are also expected for certain surfaces orientations of several topological insulators. Here, we are going to present the data of  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$  electronic structure which has three *Dirac points* and was predicted by Teo et al [1], in contrast to closed-packed (111) of the same material that supports only one *Dirac* point.

Using angle-resolve photoemission spectroscopy we observed the expected metallic surface states with closed contours around the *Trim*'s at the *Fermi* level of the  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$  confirming the prediction of the surface states topology.

The vicinal surfaces are of great importance in the field of catalyses, due to: 1) its application to ammonia oxidation, 2) electronics, due to electron confinement at the terraces created by potential barriers on the steps and 3) as a template to the growth of carbon compound molecules, such as  $\text{C}_3\text{H}_6$  and graphene.

The Pt(533) surface has the step and terrace orientations at (100) and (111) direction, respectively. This is very important because (111) surfaces tend to possess surface states at the *Fermi* level. This states are quite known for the platinum substracts.

The experiments were performed in a chamber where the Pt(533) substrate was subjected to a heat treatment at a temperature around  $800^\circ\text{C}$  which induced the surface faceting in two well-defined direction, caused by the segregation of carbon to the surface. The same faceting pattern occurred when we submit the sample to a  $\text{C}_3\text{H}_6$  atmosphere at the temperature of  $650^\circ\text{C}$ , although the facets now have different directions.

Morphological analysis of the clean surface and facets were performed

---

using the low-energy electrons diffraction, LEED, and scanning tunneling microscopy, STM. The chemical analysis was performed by X-ray photoelectron spectroscopy, XPS.

Our results for Pt (533) are similar to results found for the Ni(755) as presented in D. Usachov's paper. They show that the graphene growth on the substrate increases the surface tension of the outer surface causing it to faceting.

Based on our experimental results and the reference [5], we performed theoretical calculations simulating the dynamics of electron diffraction of a 2% graphene expanded lattice. The results were quite consistent with the presence of graphene on the facets created on Pt (533).

---

# Capítulo 1

## Introdução

Estudar as propriedades das superfícies de cristais é importante, pois a interação dos sólidos com a sua vizinhança se dá através das superfícies. Muitos processos físicos e químicos importantes nos sólidos, tais como: emissão de elétrons, adsorção, corrosão e oxidação, atrito, catálise heterogênea e crescimento epitaxial, dependem fortemente da natureza e das condições da superfície. Os processos citados acima são de grande importância tecnológica, e só podem ser entendidos de maneira satisfatória se forem considerados, com detalhe, as estruturas atômica e eletrônica da superfície. Neste trabalho, nos concentraremos na observação da estrutura atômica e eletrônica de alguns sistemas e substratos específicos, como a superfície vicinal de platina, Pt(533), o sistema grafeno/Pt(533) e os isolantes topológicos.

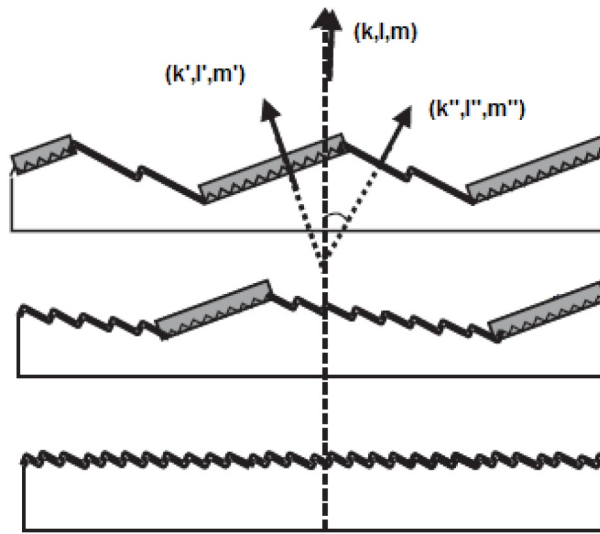
As superfícies vicinais são um tipo de substrato que atraiu a nossa atenção e nos interessou bastante devido às suas aplicações em importantes áreas como catálise (e.g. na oxidação da amônia. [2]), eletrônica ( devido ao confinamento de elétrons nos terraços causado pelas barreiras de potencial nos degraus [3] ) e o crescimento auto organizado de moléculas compostas por carbono, como por exemplo, o propeno ( $C_3H_6$ ).

Uma característica interessante da Pt(533) está relacionada ao fato dos terraços desta superfície serem do tipo (111). Sabe-se que superfícies (111) tendem a possuir estados de superfícies próximos ao nível *Fermi*. De fato, na platina, esses estados são bem conhecidos [4].

Tivemos como primeira meta a análise da morfologia da superfície de platina (533) limpa. Isso é essencial, uma vez que várias características dessa superfície e vários fenômenos que ocorre na interface dependem da estrutura morfológica. A partir daí, começamos a estudar a adsorção de moléculas de  $C_3H_6$  e o crescimento de grafeno epitaxial a partir da quebra dessas moléculas. Durante o processo de crescimento, o grafeno pode criar uma grande tensão na interface com o substrato, acarretando em uma grande probabi-

---

lidade de quebra da superfície de platina em vários terraços com direções bem específicas. Esse fenômeno é conhecido como facetamento e pode ser observado na figura 1.1. A possível ocorrência desse fenômeno é devido à interação entre os átomos de carbono e platina. É bem conhecido que a adsorção de gases muda a energia livre e, conseqüentemente, a orientação que minimiza a tensão superficial da superfície induzindo o facetamento nestas [6,7]. Esse fenômeno já foi observado em amostras de Ni(771) e Ni(755) durante o crescimento de grafeno sobre superfícies vicinais [5,8].



**Figura 1.1:** Adsorção de moléculas podem gerar severas mudanças morfológicas nas superfícies como, por exemplo, o facetamento. A primeira figura de baixo para cima mostra uma superfície orientada em uma certa direção  $(k,l,m)$  e as duas logo a cima mostram exemplo de superfícies facetadas em direções bem específicas  $(k',l',m')$ ,  $(k'',l'',m'')$ .

O grafeno é um material já bastante estudado com características e propriedades bem conhecidas. Possui bandas com dispersão linear que se tocam em um único ponto, conhecido como ponto de *Dirac*, nas proximidades do nível de Fermi ( $E_F$ ). Essa estrutura eletrônica especial dá origem à propriedades de transportes exóticas, com os portadores de carga se comportando como partículas relativísticas [9,10]. Esse tipo de dispersão gera um transporte balístico dos portadores de carga no grafeno, que o faz um material de grande potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos [11].

Assim como grafeno, um novo tipo de compostos descoberto recentemente, despertou grande interesse da sociedade científica internacional devido à suas propriedades eletrônicas únicas e extremamente interessantes [12–14], como a presença de cones de *Dirac*. Entretanto, tais propriedades nesses novos compostos, chamados de isolantes topológicos (*TI*), possuem origem diferente ligada à um forte acoplamento spin-órbita, que em conjunto à con-

siderações fundamentais de simetria criam estados condutores na superfície, enquanto o volume continua isolante.

Monocristais de  $Bi_{1-x}Sb_x$ , foram supostamente os primeiros candidatos [15,16] previstos como isolante topológico [17–19]. De fato foi observado que esses materiais possuíam uma dispersão de estados eletrônicos de superfície em forma de cone de *Dirac* [15,20–23]. As superfícies desses materiais possuem estados de superfícies metálicas que contornam números ímpares de *Momento Invariante de Reversão Temporal*, com sigla em inglês (*TRIM - Time Reversal Invariant Momenta*), e conseqüentemente, com estados também contornando números ímpares de pontos de *Dirac*. O número de pontos de *Dirac* pode ser um ou três, dependendo da orientação da superfície.

Apesar de inúmeros experimentos na família de amostras do  $Bi_{1-x}Sb_x$ , desde os anos 60, somente recentemente foi relatada a observação direta desses estados topológicos no  $Bi_{0,9}Sb_{0,1}$ , com superfície terminada na direção (111) [25]. Para filmes desse material nessa orientação específica, a superfície possui apenas um cone de *Dirac*. No entanto, a existência de três pontos de *Dirac* pode ser esperada para vários Isolantes Topológicos com superfícies orientadas em certas direções. No corpo desta tese, discutiremos os resultados experimentais de espectroscopia de fotoemissão obtidos para superfície  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ , cuja previsão, diferentemente da encontrada para superfície (111), indica a existência de três cones de *Dirac*.

Outros estudos também mostram que materiais como  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  e  $Bi_2Sb_3$  também poderiam ser incluídos nessa classe de Isolantes Topológicos 3D [26]. Esses têm uma estrutura cristalina formada por cinco camadas (X-Bi-X-Bi-X) chamadas de *quintuple layers* (QLs), que são separadas entre si por um *gap de van der Waals*. Em princípio, as superfícies desses materiais são preparadas clivando o cristal com fita adesiva. O processo de clivagem separa as QLs mantendo a terminação da superfície intacta como originalmente é no volume. Em especial, no  $Bi_2Se_3$ , após a clivagem, o espectro de fotoemissão resolvido em ângulo muda com o tempo e aparecem novos estados eletrônicos bidimensionais na superfície [13,24,26]. Estudos teóricos prevêm que um aumento no *gap de van der Waals* criaria estados eletrônicos bidimensionais localizados na superfície, como os observados por ARPES [27,28]. Uma interpretação alternativa à da relaxação do *gap de van der Waals* seria a formação desses estados induzida por adsorbatos na superfície.

Para o estudo das propriedades estruturais e morfológicas de todos os sistemas referidos anteriormente, foram usadas as técnicas de difração de elétrons de baixa energia (*LEED - Low Energy Electron Diffraction*) e microscopia de tunelamento por varredura (*STM - Scanning Tunneling Microscopy*). Para estudos dos níveis eletrônicos, usamos a espectroscopia de fotoemissão com resolução angular (*ARPES - Angle Resolved Photoemission*

*Spectroscopy*). Nos próximos capítulos, será mostrada uma abordagem geral sobre os sistemas descritos nesse capítulo.



---

# Capítulo 2

## Estrutura cristalina de superfícies

### 2.1 Propriedades Cristalográficas e eletrônicas em redes tridimensionais

#### 2.1.1 Rede Cristalina

A *rede de Bravais* de um material cristalino é definida por um conjunto de vetores  $\vec{T}$  que ligam cada ponto da rede a todos os outros:

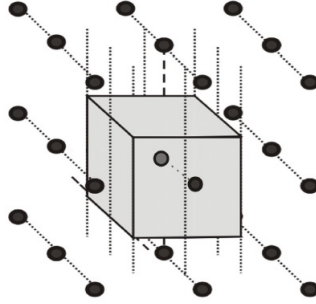
$$\vec{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i. \quad (2.1)$$

os vetores  $\vec{a}_i$ 's formam o conjunto de vetores primitivos e os coeficientes  $n_i$ 's são números inteiros que, ao serem combinados com os vetores primitivos, varrem toda a rede.

É importante definirmos uma célula unitária que quando transladada pelos vetores primitivos preencha todo o espaço sem sobrepor parte de seu volume nessas translações. As células unitárias que possuem um único ponto da rede de *Bravais* são chamadas de primitivas e pode ser escolhidas de várias maneiras. Além disso, é interessante que a célula unitária escolhida tenha a simetria da rede de *Bravais* que está representando. A célula primitiva de *Wigner-Seitz* possui tal simetria. Ela é definida [29] como a célula, cuja região é a mais próxima de um determinado ponto da rede (figura 2.1).

A célula unitária convencional também explicita a simetria da rede, no entanto ela possui um volume maior que o da célula primitiva. Isso pode ser melhor compreendido observando que a quantidade de pontos no interior da célula unitária é maior do que na célula primitiva.

---



**Figura 2.1:** Célula de *Wigner-Seitz* de uma rede de Bravais tridimensional. Em uma rede cúbica simples, como é este caso, a célula primitiva continua sendo uma cúbica centrada em um dos pontos.

## 2.1.2 Rede Recíproca

Considere uma onda plana da forma  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Se essa onda possuir a periodicidade da rede de *Bravais*, então:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.2)$$

onde  $\vec{G}$  representa o conjunto arbitrário de vetores solução, pois a igualdade na equação 2.2 não é satisfeita para um  $\vec{k}$  qualquer. Os vetores  $\vec{G}$  devem satisfazer:

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1. \quad (2.3)$$

Analogamente aos vetores da rede de *Bravais*, equação 2.1, os vetores  $\vec{G}$ , também, são formados por vetores bases que varrem todo o espaço recíproco:

$$\vec{G} = \sum_{j=1}^3 k_j \vec{b}_j. \quad (2.4)$$

Nota-se que a equação 2.3 impõe:

$$a_i b_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.5)$$

Os vetores  $\vec{b}_j$  são perpendiculares aos  $\vec{a}_i$  quando  $i \neq j$  e que os valores de seus respectivos índices  $k_j$  devem ser inteiros. Considerando primeiramente o caso para o vetor primitivo da rede recíproca  $\vec{b}_1 = C(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  pode-se encontrar o valor da constante  $C = \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ . Extrapolando, escrevemos a relação para os outros vetores primitivos da rede recíproca tri-dimensional:

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \\
\vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \\
\vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}.
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Um vetor da rede recíproca pode ser escrito como combinação linear dos vetores primitivos:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \tag{2.7}$$

sendo os índices  $k_1 = h$ ,  $k_2 = k$  e  $k_3 = l$ , em analogia à equação 2.4, conhecidos como índices de *Miller*. Eles são de grande importância para determinação da direção dos planos cristalográficos e conseqüentemente na orientação de superfícies.

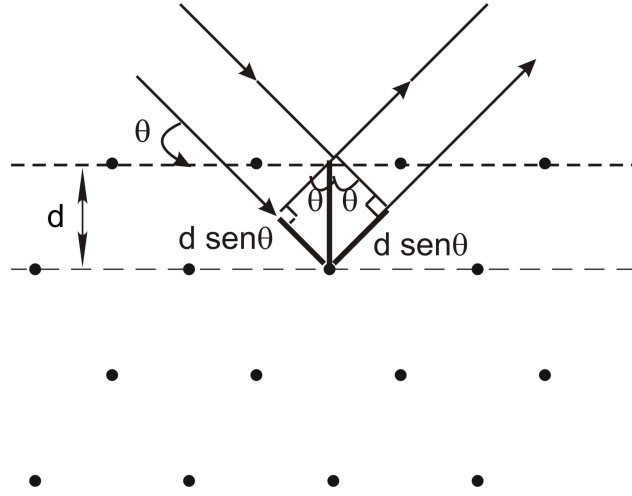
### Determinação dos índices de *Miller* de planos cristalográficos em sólidos

Para cada plano do cristal, sempre há um conjunto de vetores da rede recíproca perpendicular a ele. Considerando um caso particular da condição de *Bragg*, é possível identificar que o menor vetor normal a um plano possui módulo igual a  $|\vec{G}| = \frac{2\pi}{d}$ .

A lei de *Bragg* acontece, por exemplo, quando a radiação é refletida por qualquer um dos planos do cristal e os raios vindo de planos sucessivos interferem construtivamente [29]. Para que haja essa interferência construtiva, a diferença de caminho tem que ser igual a múltiplos inteiros do comprimento de onda da radiação incidente. Podemos observar na figura 2.2 que:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \tag{2.8}$$

Esse caso particular da lei de *Bragg*, usado para encontrar o módulo do menor vetor normal ao plano, ocorre quando consideramos o ângulo de incidência normal  $\theta = \frac{\pi}{2}$  e  $n = 1$ . Como a onda teria que ter o mesmo valor em toda a família de planos paralelos entre si separados pela distância  $d$ , ou seja,  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{d})}$ , o comprimento de onda não poderia ser maior que essa distância entre planos. Se a igualdade acima não for respeitada, a onda plana não terá a periodicidade da rede, não havendo interferência construtiva. Conseqüentemente, nenhum padrão de difração será formado.



**Figura 2.2:** Reflexão de *Bragg* com raio incidente e refletido em dois planos vizinhos de uma família de superfícies.

Através dessa correspondência entre a rede recíproca e a rede real, podemos convenientemente determinar a orientação de um plano escolhendo um desses vetores perpendiculares a esse mesmo plano. Por definição e de modo a fazer essa escolha única, o menor vetor de onda  $\vec{G}$  é escolhido. Os índices  $(h, k, l)$  da equação 2.7 são os índices de *Miller* desse plano, cuja direção queremos determinar.

Essa relação entre orientação espacial do plano da rede real e os índices de *Miller* depende do sistema utilizado e dos vetores primitivos que descrevem a rede real e a recíproca e pode ser interpretada geometricamente considerando que esse plano seja escrito matematicamente como:

$$\vec{G} \cdot (\vec{r}_0 - \vec{r}) = 0. \quad (2.9)$$

Se considerarmos que o plano intercepta os eixos da rede direta em  $\vec{r}_1 = x_1 \vec{a}_1$ ,  $\vec{r}_2 = x_2 \vec{a}_2$  e/ou  $\vec{r}_3 = x_3 \vec{a}_3$ , temos:

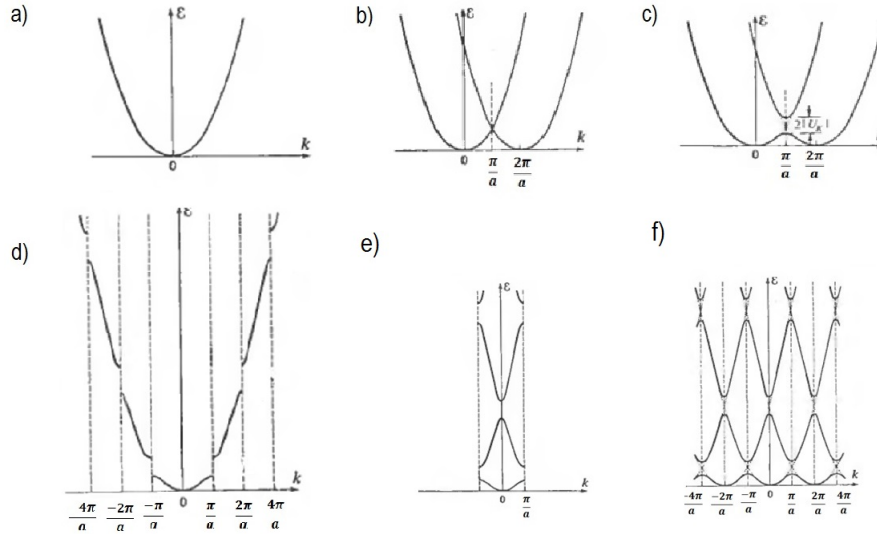
$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot (x_1 \vec{a}_1) = \vec{G} \cdot \vec{r}_0 &\implies x_1 = \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}_0}{2\pi h}, \\ \vec{G} \cdot (x_2 \vec{a}_2) = \vec{G} \cdot \vec{r}_0 &\implies x_2 = \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}_0}{2\pi k}, \\ \vec{G} \cdot (x_3 \vec{a}_3) = \vec{G} \cdot \vec{r}_0 &\implies x_3 = \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}_0}{2\pi l}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

### 2.1.3 Propriedades Eletrônicas de Sólidos

O modelo de elétrons quase livres fornece uma boa explicação para a formação de bandas periódicas separadas por um *gap* de energia. O *Hamiltoniano* para elétrons livres é dado por  $H = \frac{p^2}{2m}$ , onde  $\vec{p}$  é o momento e  $m$  é a massa do elétron. As autoenergias possuem uma dependência parabólica com o momento dada por:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (2.11)$$

As propriedades dos elétrons em metais podem ser entendidas perturbando um sistema de gás de elétrons livres com um potencial formado por íons positivos distribuídos em uma rede periódica. Essa fraca interação entre os elétrons e os íons é responsável pela abertura de *gap*'s no espectro de energia dos elétrons [30]. A figura 2.3 ilustra esse fenômeno em uma rede unidimensional.



**Figura 2.3:** a) Temos a relação de dispersão parabólica típica de elétrons livres. b) Mostra o cruzamento de duas parábolas com origem em zonas de *Brillouin* diferentes, que se cruzam na fronteira entre as duas zonas; c) abertura do *gap* de energia, que está relacionado com a reflexão de *Bragg*, na presença de um potencial periódico fraco. Em d) tem-se o esquema de zona estendida, mostrando os *gap*'s na fronteira entre várias zonas de *Brillouin*. e) é uma outra representação dos níveis mostrados em d), chamada de esquema de zona reduzida. Em f) é mostrado como o esquema em e) é representado em todo espaço recíproco [29].

Pode-se perceber que os *gap*'s aparecem na borda da zona de *Brillouin* de um cristal com periodicidade  $a$ . Isso pode ser entendido considerando novas parábolas com a origem em  $\vec{k}$ 's múltiplos do vetor da rede recíproca  $\frac{\vec{G}}{2} = \pm \frac{\pi}{a}$ .

Quando duas dessas parábolas se cruzam, a degenerescência entre as duas nesse ponto é aberta, como mostram as figuras 2.3b e 2.3c, modificando o espectro original. A representação da estrutura de bandas final mostrada na figura 2.3d é conhecida como esquema de zona estendida.

Uma outra maneira possível de representar a estrutura de bandas utiliza o conceito de esquema de zona reduzida. Nessa representação, as curvas de energia das zonas de *Brillouin* de ordem mais alta são transladadas para a primeira, como mostra a figura 2.3e. Sem perda de generalidade, a periodicidade no espaço dos  $\vec{k}$ 's pode ser explicitada expandindo o esquema da figura 2.3e em todo o espaço recíproco (figura 2.3f).

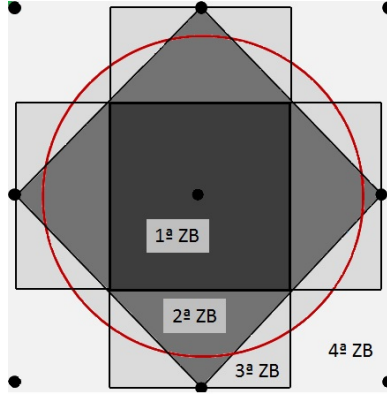
### Superfície de *Fermi*

Nenhum estado ocupado em um sólido, cuja temperatura supostamente pudesse estar a 0 K, possui energia superior à energia de *Fermi* ( $E_F$ ). Em metais e semi-metais,  $E_F$  é a energia do último estado ocupado enquanto em isolantes e semi-condutores ela aparece no meio da *gap* entre as bandas de valência e condução.

Para um gás de elétrons livres, considerando a dispersão parabólica dos autoestados em função dos vetores de onda  $\vec{k}_x$  e  $\vec{k}_y$ , o nível de *Fermi* será uma curva fechada, nos quais os estados delimitados por essas curvas formam a banda de condução. Em três dimensões, o nível que corresponde à energia constante  $E_F$  é uma superfície chamada, sugestivamente, de superfície de *Fermi*. A figura 2.4 mostra um esquema com as quatro primeiras zonas de *Brillouin* por onde os autoestados do gás de elétrons livres se estendem até a região delimitada pela projeção da superfície de *Fermi*, cuja a representação é feita pelo círculo vermelho.

A figura 2.5a mostra a forma parabolóide da dispersão da energia dos elétrons livres em função dos vetores de onda. Na figura 2.5b, o nível de *Fermi*, analogamente à figura 2.4, é projetado no plano dos vetores de onda na forma de zona estendida, formada pelos quadrados que representam as várias zonas de *Brillouin*. Os pontos em azul claro e azul escuro indicam os estados preenchidos na primeira e na segunda zona de *Brillouin*, respectivamente. Como foi dito anteriormente, há o surgimento de *gap*'s nas bordas das zonas de *Brillouin*, devido a efeitos relacionados à lei de *Bragg*. Dessa forma, os estados em azul escuro formam a banda de valência, enquanto os estados em azul claro formam a banda de condução.

Se considerarmos o vetor de onda  $k_z$ , as *pétalas* em azul claro seriam bolsões, com estados em seu interior ocupados por elétrons, delimitados pela superfície de *Fermi*. Por isso essas regiões na banda de condução são chamados de bolsões de elétrons. Nas regiões em branco mostradas na figura 2.5c,



**Figura 2.4:** Zona de Brillouin de uma rede quadrada bidimensional. O círculo em vermelho corresponde aos últimos estados ocupados a 0 K, com a mesma energia constante, de um sistema de elétrons livres (2DEG). Esse nível de energia é conhecido como energia de Fermi. O círculo envolve todos os estados do 2DEG no espaço dos  $\vec{k}$ 's. A forma do nível de Fermi, na verdade, dependerá de como os elétrons interagem com a rede podendo não possuir mais forma circular.

não há nenhum estado ocupado. Por isso, essa região fechada delimitada pela superfície de Fermi é chamada de bolsão de buracos.

## 2.2 Redes bidimensionais

### 2.2.1 Cristalografia em redes bidimensionais

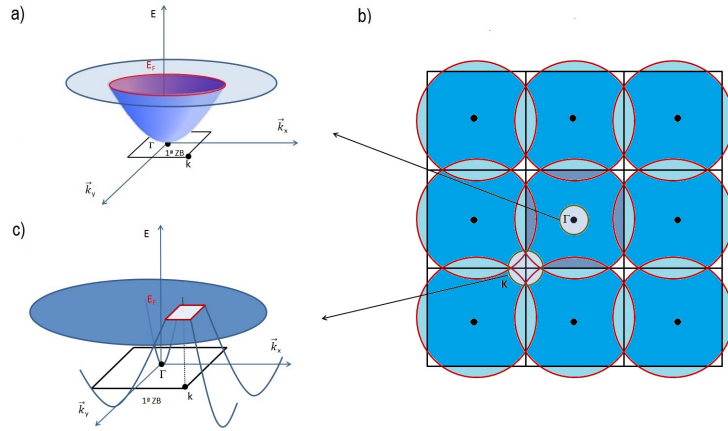
Na rede de Bravais bidimensional, analogamente ao caso tridimensional (figura 2.6a), cada ponto é ligado a todos os outros por um vetor translação  $\vec{T}$ , dado pela combinação linear dos dois vetores bases da rede:

$$\vec{T}_{hk} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2. \quad (2.12)$$

Além disso, ela também possui associada a ela uma célula primitiva de Wigner-Seitz mostrada na figura 2.6b.

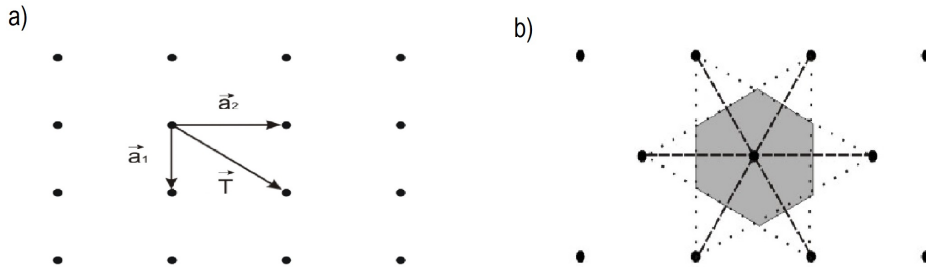
Em duas dimensões, os vetores primitivos da rede recíproca são definidos, em analogia com as equações 2.6, por:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}, \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}. \end{aligned} \quad (2.13)$$



**Figura 2.5:** Em a) temos uma representação 3D da figura 2.4. O círculo que envolve os estados ocupados, ao projetar-se o parabolóide no plano  $k_x - k_y$ , será chamado de bolsão de elétrons quando esse ultrapassar ou não os limites da primeira zona de *Brillouin*, como acontece com o círculo em verde próximo ao ponto  $\Gamma$  e as estruturas, em azul claro, na forma de pétalas, respectivamente, mostrados em b). Da mesma forma, se o círculo envolver estados que não estão ocupados, como em c), esse envoltório será chamado de bolsão e buracos. Esses bolsões são responsáveis pelas características de transporte dos materiais uma vez que eles envolvem estados na banda de condução.

onde,  $\hat{n}$  é o vetor unitário normal ao plano e  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$  é a área da célula unitária. No caso bidimensional são necessários somente dois vetores primitivos para descrever toda a rede (figura 2.6).



**Figura 2.6:** Rede de Bravais tridimensional de simetria quadrada, onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores primitivos. A combinação linear desses forma o vetor  $\vec{T}$  que varre todos os pontos da rede.

A definição dos índices de *Miller* de uma rede bidimensional não será igual à feita em redes tridimensionais, pois por questão de simplicidade, redefinimos a origem do sistema de modo que os vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  estejam sempre paralelos ao plano da rede.



## 2.2.2 Estados Eletrônicos em superfícies cristalinas

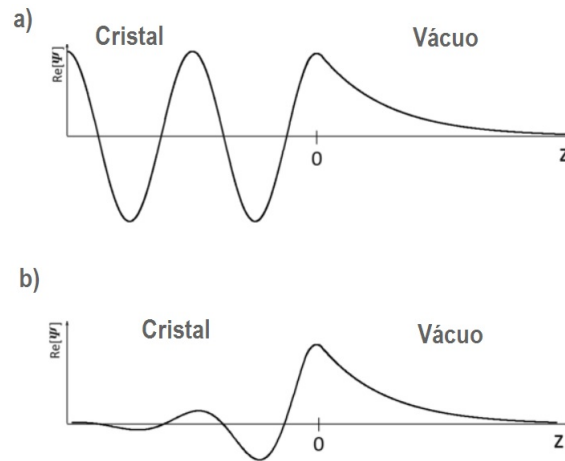
Os estados eletrônicos em cristais são muito bem conhecidos. As autofunções e as autoenergias são informações que temos dos elétrons dentro desses cristais. No entanto sabemos que sólidos reais são limitados pelas suas superfícies. Dúvidas sobre como o espectro de energia dos elétrons em um cristal infinito difere do espectro em um sólido finito certamente aparecerão.

Uma importante consequência de levar em conta o tamanho do cristal é que a presença das superfícies cria níveis de energia dentro do *gap*, que são inacessíveis aos elétrons em cristais infinitos. Estes estados são chamados de Estados de Superfície, porque eles surgem próximos à superfície quando as condições de contorno são impostas.

Para um cristal infinito, as condições de contorno impõem um vetor de onda real,  $\vec{k}$ , para assegurar que a função de onda é finita em toda extensão do espaço. Se o cristal possuir superfícies,  $\vec{k}$ , além de valores reais, também pode assumir valores complexos, tanto fora, quanto dentro do cristal. A função de onda pode, então, ser escrita como:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}_{\parallel})e^{i\vec{k}_{\parallel}\cdot\vec{r}_{\parallel}}e^{-\vec{k}_{\perp}\cdot\vec{r}_{\perp}}, \quad (2.14)$$

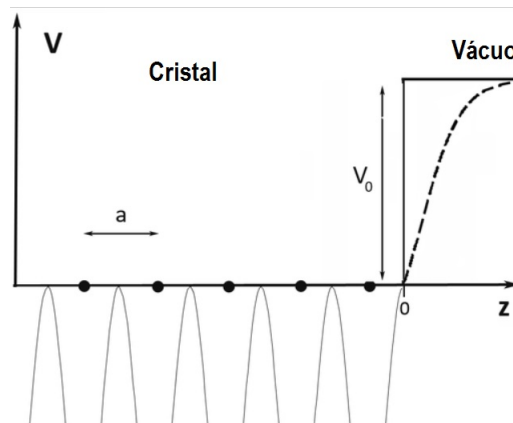
com uma parte perpendicular à superfície do vetor de onda,  $\vec{k}_{\perp}$ , complexa e responsável pelo amortecimento da função de onda do elétron nessa direção. Os termos restantes, em função do vetor de onda paralelo à superfície  $\vec{k}_{\parallel}$ , possuem a mesma forma da função de onda no caso do cristal infinito.



**Figura 2.7:** As figuras mostram a) a função de onda de estados eletrônicos de volume e b) a função de onda de estados eletrônicos de superfície, que é amortecida em relação ao vácuo e ao volume do sólido. Tomamos como  $z$  a direção perpendicular à superfície.

No caso de um cristal finito, quando o vetor de onda do elétron assume valores reais, o espectro de energia aparece na mesma região ocupada pelos elétrons de um cristal infinito, de forma que todos os níveis de energia que são permitidos em um cristal infinito também são em um semi-infinito. Quando  $\vec{k}$  assume valores complexos, surgem novos estados com os níveis de energia aparecendo na região dentro do *gap*. As funções de onda dos elétrons, correspondentes a esses novos estados, decaem de forma amortecida em direção ao vácuo e de forma oscilatória no interior do cristal (figura 2.7), confinando esses elétrons próximos à superfície. Por isso, os autoestados desses novos níveis de energia são conhecidos como estados de superfície.

A teoria de estados de superfícies tem sido estudada por muitos anos. Alguns cientistas, tais como Igor Y. Tamm e Willian B. Shockley, contribuíram enormemente para a sua compreensão usando modelos que levavam em conta o fato de que os sólidos reais possuem interfaces. As superfícies são levadas em conta no potencial como uma descontinuidade em forma de degrau (figura 2.8).



**Figura 2.8:** A superfície é simulada por uma quebra de simetria de translação na rede com periodicidade  $a$ , do cristal, resultando na criação de uma barreira de potencial quadrada,  $V_0$ , na direção do vácuo.

Tamm [31] foi o primeiro a usar o modelo de *Kronig-and-Penny* com funções de ondas em um cristal semi-infinito. Ele percebeu que esses estados poderiam aparecer na região do *gap* de volume quando houvesse uma perturbação no potencial de superfície muito forte. No entanto, Shockley [32], considerando um cristal geral e unidimensional com um número finito de átomos, encontrou estados no meio do *gap*, mesmo sem a existência de uma perturbação no potencial de superfície. Em alguns casos esses estados possuem propriedades bastante interessantes. Metais, semicondutores e os isolantes topológicos possuem esses estados de superfície.

As superfícies são criadas rompendo as ligações entre os átomos no cristal, de forma que a simetria de translação do cristal é quebrada dando origem a um potencial capaz de confinar elétrons na região de interface entre o sólido e o vácuo. No entanto, essa não é a única maneira de criar esses estados; a adsorção de gases, assim como propriedades ligadas à topologia do material [12] também podem localizar estados nas bordas do material.

Materiais cujos estados de borda possuem origens na topologia são conhecidos como Isolantes Topológicos [33], e são criados devido à propriedades como a forte interação spin-órbita e à presença da simetria de reversão temporal (*SRT*).

### Efeito *Rashba*

O acoplamento spin-órbita (*SOC*) é conhecido por abrir a degenerescência dos níveis energéticos em átomos, moléculas e sólidos [34]. Esse fenômeno é de origem relativística, cujo termo associado na correção da equação de *Schroedinger* é dado por:

$$H_{SOC} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \left( \vec{\nabla}V \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.15)$$

onde,  $V$  é o potencial externo,  $\vec{p}$  é o momento e  $\vec{\sigma}$  é o operador de *Pauli*. Se considerarmos o potencial simetricamente esférico, podemos escrever  $\vec{\nabla}V = \left( \frac{\vec{r}}{r} \right) \frac{dV}{dr}$ , de forma que 2.15 seja reescrita como [35]:

$$H_{SOC} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left( \vec{S} \cdot \vec{L} \right), \quad (2.16)$$

com o momento angular orbital do elétron  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  e o operador de *spin* de *Pauli*  $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ .

Em casos onde há degenerescência de *Kramer* entre a função de onda do elétron,  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, s)$ , e sua correspondente complexa-conjugada,  $\Psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}, s)$ , não poderá haver desdobramento spin-órbita. Isso é consequência da *SRT* que impõe  $E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \downarrow)$ ; e da simetria de inversão (*SI*), que acontece quando um cristal possui um centro de inversão, ou seja,  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, s) = \Psi_{\vec{k}}(-\vec{r}, s)$ , que leva à  $E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow)$ . Se fizermos uma combinação das duas simetrias,

temos que  $E(\vec{k}, \uparrow) = E(\vec{k}, \downarrow)$ . Essa última equação nos diz, que para esse caso, não haverá desdobramento, dependente de *spin*'s, dos autoestados da equação de *Schroedinger* não relativística [36].

No entanto, quando uma superfície é criada em um cristal, há quebra de simetria na direção perpendicular a ela, resultando na perda da *SI*. Mesmo ainda havendo *SRT*, ela sozinha não é mais capaz de impedir o desdobramento dos níveis de energia entre *spin*'s diferentes na presença de campos magnéticos ou de forte interações spin-órbita.

Uma descrição qualitativa da estrutura resultante dos estados de superfície pode ser feita usando o modelo de elétrons quasi-livres. Consideramos os elétrons na superfície como sendo um gás de elétrons livres 2D (2DEG) com o potencial variando na direção perpendicular à superfície,  $\vec{\nabla}V = \frac{dV}{dz}\hat{k}$ , e o momento  $\vec{p} = \hbar\vec{k}_{\parallel}$ . Assim, o *Hamiltoniano* resultante pode ser escrito como:

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \alpha_R(\hat{e}_z \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.17)$$

onde,  $H_{SOC} = \alpha_R(\hat{e}_z \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}$  é o termo correspondente à interação de *spin-órbita* e a constante  $\alpha_R$  é proporcional ao gradiente do potencial na direção perpendicular à superfície. Esse *Hamiltoniano* possui solução analítica para o sistema 2DEG, com o desdobramento dos níveis de energia proporcional à velocidade, e portanto, proporcional ao vetor de onda,  $\vec{k}$  [37]. O resultado é dado por autoestados parabólicos desdobrados em dois em relação ao original, cuja energia é dada por:

$$E^{\uparrow,\downarrow} = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha k, \quad (2.18)$$

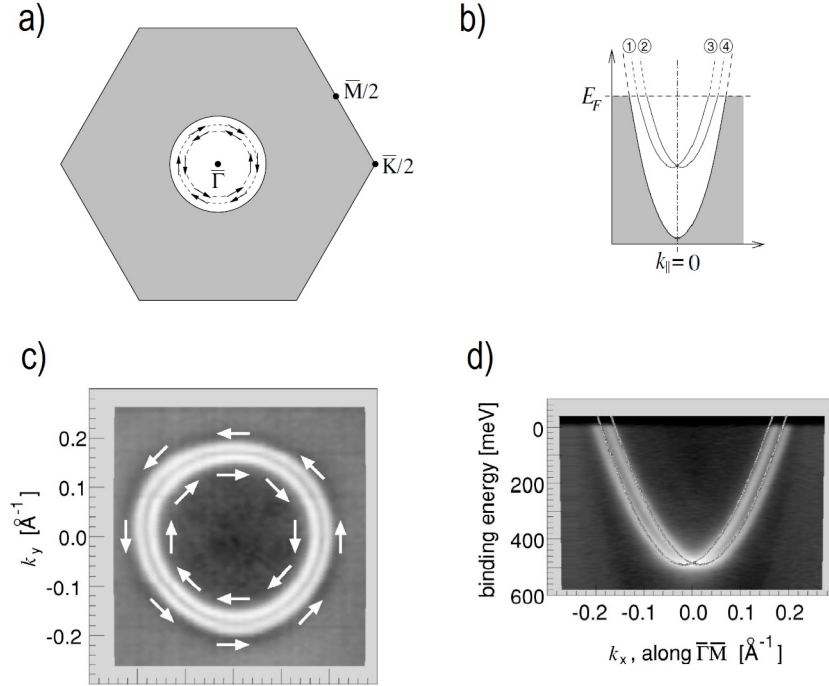
que pode ser reescrito como:

$$E^{\uparrow,\downarrow} = E'_0 + \frac{\hbar^2 (k \pm k_0)^2}{2m^*}, \quad (2.19)$$

com  $E'_0 = E_0 - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*}$  e  $\hbar^2 k_0^2 = \alpha m^*$ .

Esse efeito é conhecido como efeito *Rashba* e foi, primeiramente, mostrado por LaShell et al. [38,39] em um trabalho de fotoemissão, onde foi

investigado os estados de superfície no *gap* do Au(111). O mesmo desdobramento em energia obtido teoricamente para o 2DEG, com uma dependência proporcional à  $k$ , foi observado, como mostra a figura 2.9d.



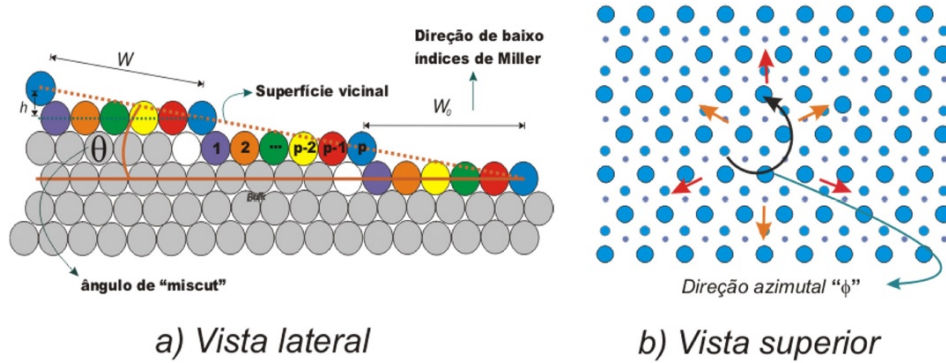
**Figura 2.9:** a) Zona de *Brillouin* de superfície do Au(111) não reconstruída. b) mostra o esboço da dispersão dos estados de superfície e o desdobramento *Rashba* do Au(111) devido ao forte acoplamento *spin-órbita*. As figuras c) e d) mostram os resultados experimentais, usando fotoemissão, para os estados de superfície no *gap* do Au(111). c) mostra a orientação de *spin*, indicada pelas setas. Na figura d), temos a dispersão na direção  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ , com cálculos teóricos, representados pelas linhas sólidas, superpostos no espectro. O desdobramento dos estados de superfície é claramente observado (figura modificada das referências [35,40]).

## 2.3 Superfícies vicinais

### 2.3.1 Propriedades estruturais

As superfícies vicinais possuem propriedades físicas e químicas com possíveis aplicações em áreas de grande interesse tecnológico. Essas superfícies são produzidas cortando o cristal em uma direção *azimutal* de alta simetria, ao longo de um plano com um ângulo  $\theta$ , conhecido como ângulo de corte ou *misct*, em relação a planos de baixos índices de *Miller* (figura 2.10b). Essas superfícies apresentam um padrão periódico de degraus monoatômicos, com certo número de linhas atômicas, que chamaremos de  $p$ , paralelas umas

às outras formando o terraço. O valor de  $p$  é determinado pelo ângulo de *miscut* [41]. É importante lembrar que o comprimento do terraço,  $W_0$ , é a projeção da distância entre dois degraus no plano de baixos índices de Miller,  $W$ , correspondente ao plano do terraço (figura 2.10a).



**Figura 2.10:** a) Superfície vicinal produzida com ângulo de *miscut*.  $W$  é o comprimento do terraço,  $W_0$  a projeção deste no plano do terraço e  $h$  é a altura do degrau. Cada átomo de cor diferente pertence a linhas de átomos diferentes umas paralelas às outras, que dão origem ao terraço e ao degrau formando a superfície vicinal; b) direção azimutal no plano de baixos índices de Miller.

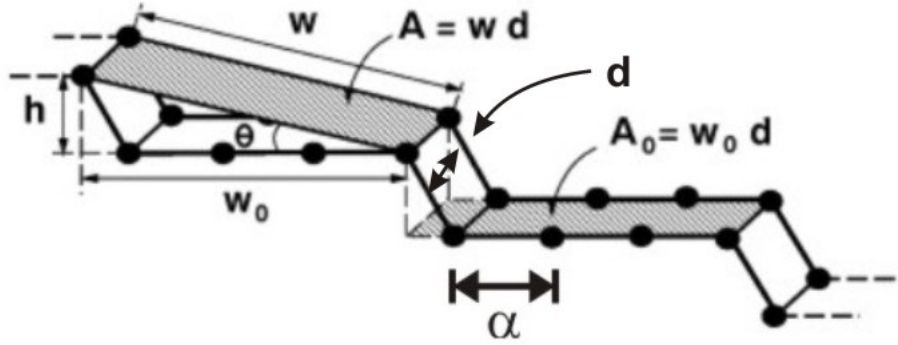
A relação de  $W_0$  com a quantidade de linhas atômicas no terraço é dada por:

$$W_0 = (f + p - 1)\alpha \quad (2.20)$$

onde  $\alpha$  é a distância entre duas linhas atômicas consecutivas no terraço e  $f$  é um fator de correção em casos onde o terraço e o degrau não são ortogonais (figura 2.11).

Como superfícies vicinais são descritas por altos índices de *Miller*, isso acaba complicando a visualização geométrica usando a notação convencional. Por questão de praticidade, é comum encontrá-las escritas na notação de *Lang* [41], que fornece os índices de *Miller* do terraço e do degrau, além do número de linhas atômicas:  $p(hkl) \times (h'k'l')$ , onde  $(hkl)$  e  $(h'k'l')$  são, respectivamente, os índices de *Miller* dos planos paralelos ao terraço e ao degrau. Na tabela 2.1 as notações de *Miller* e *Lang* são apresentadas para quatro tipos de superfícies vicinais.

Para as superfícies vicinais definimos outro sistema de coordenadas com  $z'$  definido como eixo perpendicular à superfície e  $x'$  como eixo paralelo à direção do degrau (figura 2.12). De forma a facilitar a identificação das linhas atômicas distribuídas paralelamente ao longo do terraço na direção  $x'$ , usaremos a seguinte notação: a linha de átomos que está na borda dos



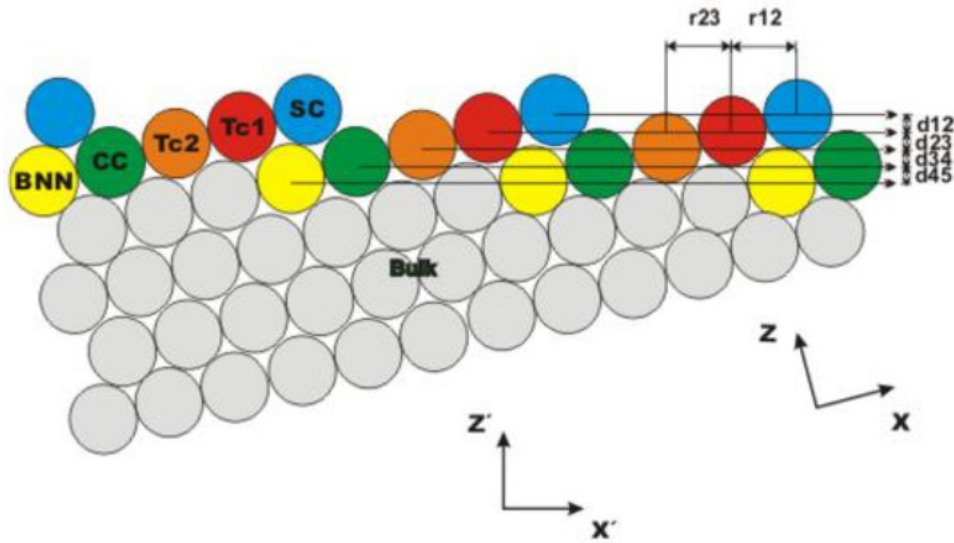
**Figura 2.11:** Geometria de uma superfície vicinal. A constante  $A$  representa a área da superfície, enquanto  $A_0$  representa a projeção da primeira no plano do terraço [41].

degraus é chamada de *step chain* (SC); as linhas de átomos no interior do terraço são denominadas *terrace chain 1* ( $TC_1$ ), *terrace chain 2* ( $TC_2$ ), ..., *terrace chain  $j$*  ( $TC_j$ ), para  $j$  átomos no terraço; a linha na base do degrau é a *corner chain 1* (CC) e *bulk nearest neighbor* (BNN) é a primeira linha atômica que possui coordenação de volume [42].

**Tabela 2.1:** Ambas as notações de *Miller* e *Lang* são mostradas para quatro famílias de superfícies vicinais. O valor do fator  $f$  é a correção se o degrau e o terraço não forem perpendiculares entre si. As superfícies do tipo step A possuem degraus na direção (100), as do tipo step B possuem degraus na direção (-111) [41].

| Notação de <i>Lang</i>        | Notação de Miller | $f$   |
|-------------------------------|-------------------|-------|
| $p(111) \times (100)$ step A  | $(p+1, p-1, p-1)$ | $2/3$ |
| $p(111) \times (-111)$ step B | $(p-2, p, p)$     | $1/3$ |
| $p(100) \times (111)$         | $(1, 1, 2p-1)$    | $1/2$ |
| $p(100) \times (010)$         | $(0, 1, p-1)$     | $0$   |

A distância entre camadas é a projeção da distância entre dois átomos consecutivos do terraço, projetada no eixo  $z'$ . A distância entre dois átomos em camadas consecutivas, projetada na direção paralela ao eixo  $x'$ , é definida como registro. A direção do terraço será sempre a mesma da superfície de



**Figura 2.12:** A figura acima mostra a vista de lado de uma superfície vicinal mostrando os átomos do degrau *SC*, do terraço *TC*, do canto *CC* e os *BNN*. A distância entre camadas e o registro podem ser identificados como  $d_{ij}$ ,  $r_{ij}$ .

baixos índices que originou a superfície vicinal, no entanto, a direção do degrau dependerá da direção do corte em relação ao eixo azimutal, cuja direção, necessariamente, deve ser de alta simetria.

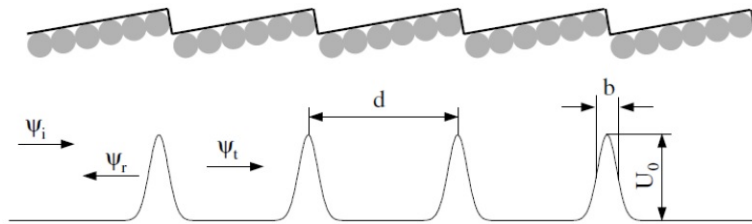
### 2.3.2 Propriedades eletrônicas

Estados de superfícies em faces  $(111)$  de metais nobres são geralmente do tipo *Shockley*. Esse tipo de estado é fortemente influenciado tanto pela adsorção de átomos e moléculas, quanto por defeitos na superfície [43,44].

As superfícies vicinais apresentam um potencial com a mesma periodicidade dos seus degraus, como podemos observar na figura 2.13. Se houver a presença de estados *Shockley*, elétrons que populam esses estados podem ser confinados ao longo do terraço da superfície vicinal, uma vez que esses estados de superfície são bastante sensíveis ao potencial criado pelos degraus.

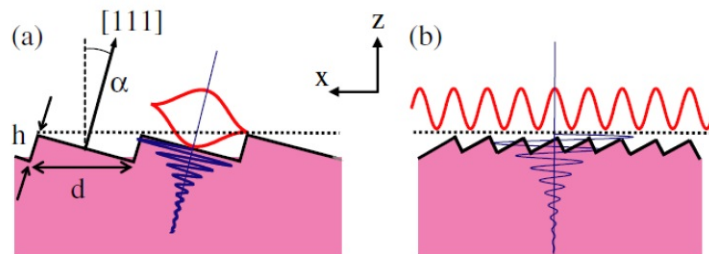
O tamanho do terraço tem uma grande influência no confinamento desses estados de superfície. Para superfícies com terraços pequenos, até aproximadamente  $20 \text{ \AA}$ , os estados de superfície possuem um comportamento típico de um gás de elétrons bidimensional, *2DEG*, pois os elétrons se propagam livremente através dos terraços [46–49]. No entanto, sólidos com estruturas periódicas na superfície da ordem de  $40 \text{ \AA}$  têm seus elétrons de superfícies confinados no plano do terraço, como podemos observar na figura 2.14. A figura 2.15 nos mostra imagens de ARPES para três superfícies de ouro de





**Figura 2.13:** Arranjo periódico de barreiras de potencial localizadas nos degraus, usando modelo *Kronig-Penney* [45].

tamanhos diferentes. Nelas podemos observar claramente a influência do tamanho do terraço no confinamento.

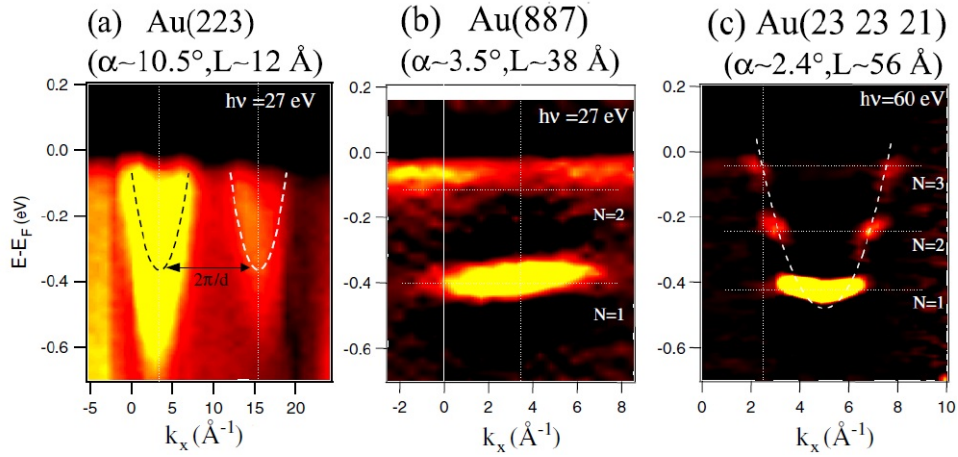


**Figura 2.14:** Modelo *Kronig-Penney* para o arranjo periódico de barreiras de potencial formado por uma rede de degraus. [50].

O espectro de fotoemissão na figura 2.15a mostra uma dispersão parabólica, típica de elétrons livres, dos estados de superfície do  $Au(223)$ , cujo terraço é da ordem de  $12 \text{ \AA}$ . Nas figuras 2.15b e 2.15c, temos o espectro das superfícies vicinais de  $Au(887)$  e  $Au(23\ 23\ 21)$ , que possuem terraços da ordem de  $38 \text{ \AA}$  e  $56 \text{ \AA}$ , respectivamente. A estrutura eletrônica dessas amostras possui estados discretos semelhantes aos níveis de energia do poço infinito.

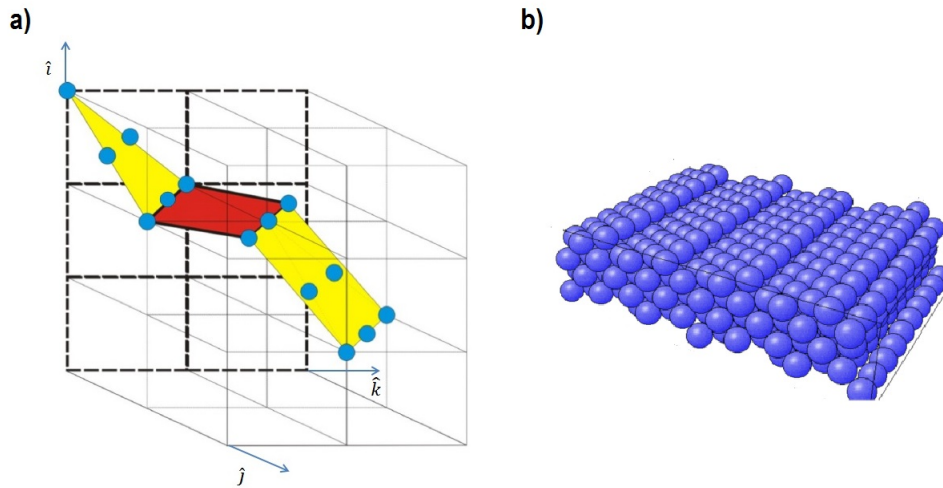
## 2.4 Superfície vicinal $Pt(533)$ : propriedades estruturais

A superfície de platina com a face na direção  $(533)$ ,  $Pt(533)$ , é formada cortando um cristal de  $Pt(111)$  em uma direção de alta simetria, como pode ser observada na figura 2.16a. O ângulo de *misct* é  $14,4^\circ$  que cria uma superfície vicinal com terraço, cuja direção é paralela à  $(111)$ , formado por 4 átomos e um degrau monoatômico na direção  $(100)$ . Essa superfície pertence à família de superfícies vicinais conhecidas como *step-A*, cujas notações de



**Figura 2.15:** Curvas de dispersão na direção perpendicular aos degraus para a) Au(223), b) Au(887) e c) Au(23 23 21). Aqui, a quantidade  $L$  se refere ao tamanho do terraço [45].

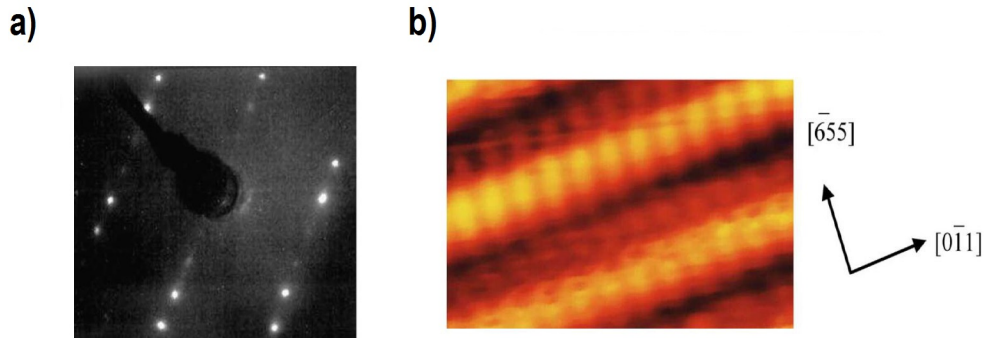
*Lang* e *Miller* são dadas por  $p(111) \times (100)$  e  $(p+1, p-1, p-1)$ , respectivamente, como mostra a tabela 2.1. Portanto, para  $Pt(533)$ , cujo ângulo de *miscut* cria uma superfície com 4 átomos no terraço (figura 2.16b), as respectivas notações são  $5(111) \times (100)$  e  $(533)$ .



**Figura 2.16:** A figura a) mostra os átomos da face do terraço, na direção (111), em amarelo e os do degrau, na direção (100), em vermelho. Eles compõem a célula unitária de uma rede cúbica de face centrada. b) Superfície vicinal  $Pt(533)$ .

O padrão LEED da  $Pt(533)$ , é formado por uma rede hexagonal correspondente à face (111) do terraço, como pode-se observar na figura 2.17a. Cada ponto dessa rede é dividido em outros dois e está relacionada às características desse arranjo periódico de degraus. A direção desses desdobramentos

é definida pela direção dos degraus e a distância entre eles possui relação com a distância entre os degraus.



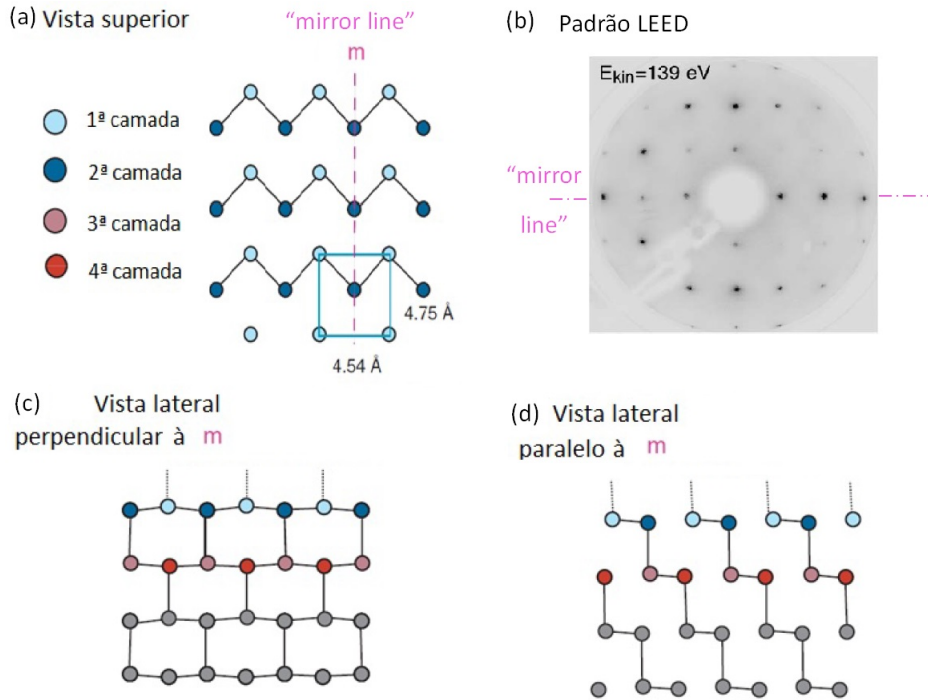
**Figura 2.17:** a) Padrão LEED e b) imagem de STM com resolução atômica da  $Pt(533)$  [2].

Na figura 2.17b, temos a imagem de STM com resolução atômica da  $Pt(533)$ , onde podemos observar com clareza os terraços com a periodicidade dos degraus em, aproximadamente,  $9.1 \text{ \AA}$ .

## 2.5 Bismuto e a face (110): propriedades estruturais e eletrônicas

A estrutura atômica da superfície com terminação de volume da face (110) do bismuto é mostrada na figura 2.18. A primeira e a segunda camadas formam a bicamada de bismuto que pode ser vista como uma distorção na rede hexagonal do bismuto, dando origem à célula unitária de superfície pseudoquadrada, como pode-se observar na figura 2.18a. Se não houvesse essa distorção causada pela formação da bicamada, os átomos da primeira e segunda camada estariam no mesmo plano, com uma célula unitária contendo apenas um átomo e rodada de  $45^\circ$  em relação à célula pseudoquadrada.

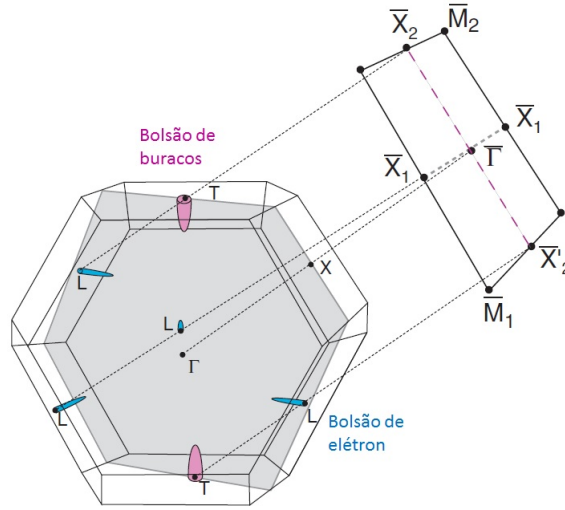
Essa superfície tem simetria extremamente baixa, possuindo apenas uma *mirror plane* que é mostrada em rosa na figura 2.18a. A ausência da simetria na rede recíproca entre as regiões esquerda e direita do ponto (0,0) é mostrada no Padrão LEED da figura 2.18b, enquanto a simetria entre as regiões de cima e de baixo é dada pela *mirror plane*. Essa característica da face (110) do bismuto pode criar algumas dificuldades técnicas na montagem de experimentos envolvendo LEED, uma vez que a determinação estrutural padrão, usando essa técnica, é feita alinhando a amostra perpendicular ao feixe de elétrons incidentes. Isso é feito para que se possa comparar a intensidade, dependente da energia, com os feixes simétricos equivalentes.



**Figura 2.18:** a) Vista superior da estrutura de superfície do Bi(110), com terminação de volume. As linhas sólidas ligando os átomos indicam ligações covalentes. A projeção do *mirror plane* na superfície é representado pela linha tracejada em rosa. b) O padrão LEED de difração tirado da superfície de Bi(110), com energia do feixe igual à 139 eV, com a *mirror plane* na horizontal. c), d) São as vistas laterais perpendicular e paralela ao *mirror plane*, respectivamente. As linhas pontilhadas indicam ligações pendentes. (figura modificada das referências [51,52]).

A figura 2.19 mostra a 1ª zona de *Brillouin* do bismuto e sua projeção na direção (110). Assim como a estrutura da rede de uma amostra de bismuto com terminação na direção (110), a rede recíproca também possui simetria somente em relação à um *mirror plane*, que é mostrado na figura pelo plano hachurado. Sua projeção na rede recíproca de superfície pode ser visto pelo *mirror plane*. No entanto, a simetria da estrutura de bandas observada em experimentos de fotoemissão não resolvidos em *spin* é bastante alta e diferente (figura 2.20) da simetria observada no padrão LEED da figura 2.18b.

Na verdade, o espectro de fotoemissão parece ser simétrico não somente em relação à *mirror plane*, cuja direção é paralela à  $\overline{X}_2 - \overline{\Gamma} - \overline{X}_2'$ , mas também em relação à direção  $\overline{X}_1 - \overline{\Gamma} - \overline{X}_1'$  (figura 2.20b). Isso é uma consequência direta da simetria de espelho e da simetria de reversão temporal. Suponhamos um estado de superfície com o momento paralelo igual à  $\vec{k}_{||} = (k_x, k_y)$  e uma *mirror line* na direção  $y$ . A *SRT* dita que existe um outro estado, com  $\vec{k}_{||} = (-k_x, -k_y)$ , que tem a mesma energia. Aplicando a simetria de



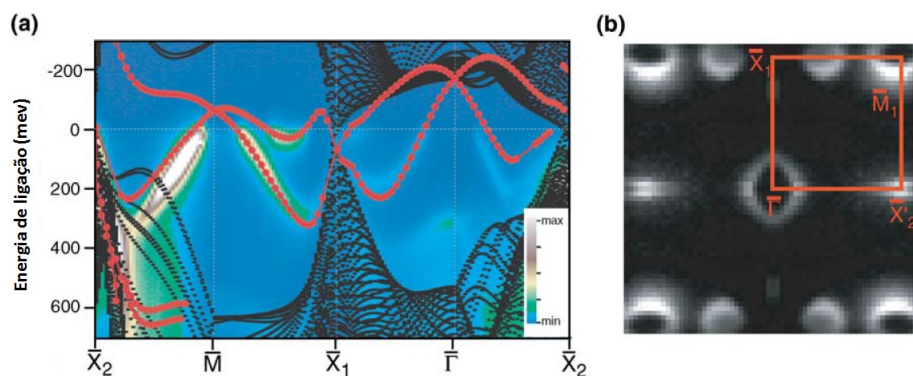
**Figura 2.19:** A figura mostra a zonas de Brillouin de volume do Bi, com sua projeção na direção (110). O plano hachurado é o *mirror* com sua projeção no plano da superfície (110) dada pela linha rosa tracejada. (figura modificada da referência [51].

espelho nesse novo estado tem-se um outro estado degenerado, cujo vetor de onda é  $\vec{k}_{||} = (k_x, -k_y)$ . Novamente, a *SRT* leva esse estado a outro, também, equivalente com  $\vec{k}_{||} = (-k_x, k_y)$ . Desconsiderando o *spin*, dos estados que acabamos de nos referir, a dispersão se comporta como se houvessem dois *mirror planes*, ao invés de um.

A figura 2.20a mostra o espectro de fotoemissão da dispersão dos estados eletrônicos do Bi(110), com vários estados de superfície aparecendo na região do *gap*. Os pontos superpostos na figura, em vermelho, é o resultado dos cálculos de primeiros princípios para os estados de superfície [55]; e os pontos, em preto, são os estados de volume calculados usando parâmetros de *tight-binding* [53]. A concordância entre os estados de superfície medidos pela fotoemissão com os calculados teoricamente é excelente.

Na figura 2.20b podemos observar mais facilmente algumas estruturas no nível de *Fermi* como os dois bolsões de buracos centrados nos pontos  $\bar{\Gamma}$  e  $\bar{M}$  e os bolsões de elétrons. Um deles é bem raso e se localiza centrado na linha que liga os ponto  $\bar{M} - \bar{X}_1$ ; o outro aparece como uma pequena estrutura ao longo da linha  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$ .

Esses estados metálicos de superfície possuem menor velocidade de *Fermi*, aproximadamente 1 eVÅ, do que os portadores de volume e maiores estruturas atravessando o nível de *Fermi* [51] que a superfície de *Fermi* de volume projetada. Esse dois fatores indicam que a densidade de estados no nível de *Fermi* é consideravelmente maior do que a dos estados de volume. Isso indi-



**Figura 2.20:** (a) Curvas de dispersão do Bi(110). A escala em cor mede a intensidade de fotoemissão com os pontos em preto indicando estados de volume projetados, calculados usando parâmetros *tight-binding* da referência [53] e os pontos em vermelho indicando os resultados por cálculos de primeiros princípios [54,55]. (b) Superfície de *Fermi* medida experimentalmente usando fotoemissão (figura modificada da referência [51]).

caria que as propriedades de transporte do Bi(110), em baixas temperaturas, seriam determinadas pelos estados de borda localizados e não pelos estados de volume, como geralmente acontece.

---

## Capítulo 3

# Isolantes topológicos e Interface grafeno/metal

### 3.1 Isolantes topológicos

#### 3.1.1 Introdução

Uma nova classe de materiais extremamente promissores, chamados Isolantes Topológicos 3D, foram descobertos recentemente. Estes são considerados uma nova fase quântica da matéria e foram previstos algum tempo depois do descobrimento do *Efeito Hall Quântico (EHQ)* [56–58]. Devido a uma série de fenômenos e propriedades relacionados à sua estrutura eletrônica, estes materiais possuem um grande potencial para aplicações em áreas tecnológicas, como *spintrônica* [12,59–62], transporte de energia e armazenamento de informação.

Por questão de simplificação, no corpo desse texto nos referiremos somente como Isolantes Topológicos os Isolantes Topológicos 3D. Os demais serão denotados por Isolante Topológico 1D e Isolante Topológico 2D.

Efeitos relativísticos e de emaranhamento quântico nos Isolantes Topológicos dão origem a uma estrutura de bandas contendo os elétrons de *Dirac* sem massa [63], que por sua vez, se localizam nas bordas do material. Esses elétrons se encontram em estados de superfície [15] que são descritos pela equação de *Dirac*. Esses materiais têm propriedades eletrônicas inteiramente novas, que os distinguem dos isolantes triviais: enquanto o volume é isolante, considerações fundamentais de simetria impõem à superfície uma natureza metálica, cujos estados são protegidos topologicamente. Essa proteção está

---

relacionada com a robustez dos estados de superfície à desordem estrutural, pois a simetria de reversão temporal proíbe qualquer chance de retroespalhamento dos elétrons nesses estados.

No início desse século, estudos teóricos e experimentais forneceram forte evidência de que alguns semicondutores e diversos compostos de bismuto [64] pudessem ser isolantes topológicos. Mais tarde, eles foram descobertos em materiais do tipo  $Bi_2X_3$  [65]. O  $Bi_2Se_3$  e o  $Bi_2Te_3$  são exemplo dessa classe de materiais.

Fenômenos envolvendo a estrutura de bandas tem gerado bastante discussões sobre as propriedades estruturais desses materiais. Recentemente, foi observado que o espectro de fotoemissão do  $Bi_2Se_3$  muda com o tempo após a clivagem [26]. Essa mudança se manifesta como um deslocamento nas bandas em direção à energias de ligação mais altas, causando o aparecimento de estados bidimensionais na superfície [13,24]. Algumas interpretações foram consideradas, tais como: a expansão do primeiro *gap* de *van der Waals*, logo abaixo da superfície [26,66], adsorção de gases nas superfície causando distorção de bandas [13,24,67] e, até mesmo, uma improvável terminação em uma bicamada de  $Bi$  [68], diferente da terminação de volume original. No entanto, experimentos recentes usando as técnicas de difração de elétrons de baixa energia (LEED) e difração de raios-X de superfície (SXRD) mostraram que, essa expansão do primeiro *gap* de *van der Waals* não é significativa e que a terminação da superfície é a mesma de volume [69].

Sobre certas condições extremas, o  $Bi_2Te_3$  pode apresentar uma terminação diferente de volume. Um trabalho recente mostrou que seria possível induzir a formação de bicamada de  $Bi$ , após submeter a amostra a ciclos de bombardeamento por íons e aquecimento em altas temperaturas (da ordem de 573K) [70].

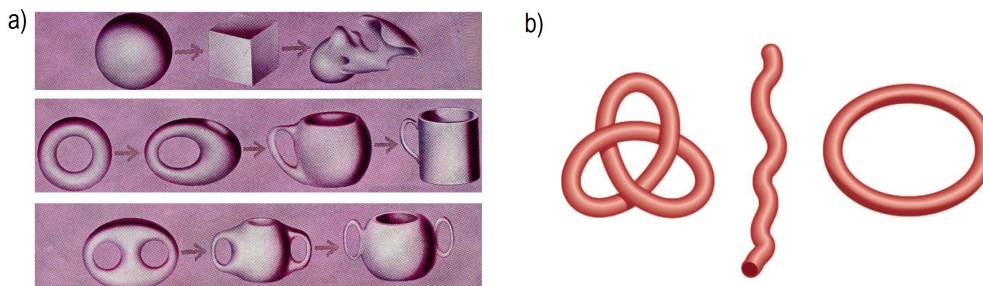
Antes de entrarmos em detalhes sobre as propriedades dos isolantes topológicos, falaremos brevemente sobre topologia: tentando deixar um pouco mais claro tanto o significado desse termo em física do estado sólido, quanto a física envolvendo alguns fenômenos predecessores ao descobrimento desses materiais.

### 3.1.2 Topologia

Topologia é uma área da matemática que estuda propriedade de objetos que são invariantes diante de deformações contínuas. Um exemplo clássico é a transformação de uma rosquinha em uma caneca de café. Na figura 3.1a, temos alguns exemplos de objetos com diferentes topologias. Em contraste à rosquinha/caneca, um nó de trevo e um círculo formados por um cordão fechado, figura 3.1b, possuem invariantes topológicos diferentes. Mesmo sob



deformações contínuas nenhum deles pode ser transformado um no outro sem cortar o cordão.



**Figura 3.1:** a) Objetos com diferentes topologias (de cima para baixo). Pode-se observar que sob transformações contínuas os objetos podem se transformar uns nos outros (direita para esquerda). b) Um nó de trevo à esquerda e um círculo formado por uma corda à direita. O corte indica uma transformação não contínua entre as duas figuras. Como podemos notar, não é possível levar o nó de trevo ao círculo sem que a corda seja cortada [60].

Topologia e geometria estão intimamente ligadas, com a fórmula de *Gauss-Bonnet* [71] exemplificando uma relação entre elas:

$$\frac{1}{2\pi} \int_S K da = 2(1 - g). \quad (3.1)$$

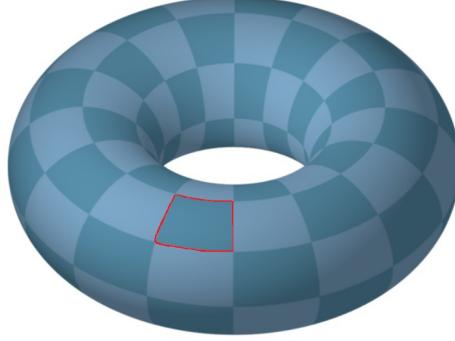
O parâmetro  $g$  é o invariante topológico. A integral é realizada em uma superfície  $S$  que não possui fronteiras ou bordas, como o toro da figura 3.2. O parâmetro  $K$ , chamado de curvatura gaussiana, é a curvatura intrínseca da superfície. Do lado esquerdo da equação 3.1 temos um termo puramente geométrico e que a princípio não é quantizado, enquanto do lado direito temos um fator quantizado, que está relacionado com o inteiro  $g$ , que caracteriza a topologia da superfície  $S$ .

### Topologia na Mecânica Quântica

A noção de curvatura se aplica à uma grande gama de outras situações. Em particular, ela pode ser aplicada à mecânica quântica quando temos um *Hamiltoniano* dependente de parâmetros, denotados aqui por  $\mathbf{R}$ .

A variação desses parâmetros entre os tempos  $t = 0$  e  $t = T$  nos dá uma curva no espaço dos parâmetros  $\mathbf{R}(t)$ . Essa variação deve ser feita de forma adiabática, variando lentamente o tempo (ou simplesmente considerando  $T$  infinitamente grande), de forma que o estado inicial do sistema,  $|\Psi(\mathbf{R}(0))\rangle$ , não decaia ou seja excitado durante a mudança dos parâmetros.

A evolução temporal do estado  $|\Psi(\mathbf{R}(t))\rangle$  é dada pela equação de *Schrodinger* dependente do tempo:



**Figura 3.2:** Podemos fazer uma analogia direta do *Hamiltoniano* de um sistema não degenerado, com o toroide mostrado na figura acima. O contorno em vermelho é análogo ao caminho, cujo o transporte paralelo do estado fundamental é feito. Durante o contorno, a função de onda ganha uma fase, conhecida como fase de *Berry*. [60].

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{R}(t))\rangle = \hat{H}(\mathbf{R}(t)) |\Psi(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.2)$$

onde,  $\mathbf{R}(t)$  indica a posição, no instante  $t$ , no espaço dos parâmetros. Esse processo pode ser interpretado como o transporte de um estado no espaço de parâmetros ao longo de uma trajetória, e a condição de contorno  $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}(T)$  implica que a trajetória é fechada.

Para cada valor do parâmetro  $\mathbf{R}$ , o estado  $|\Psi(\mathbf{R})\rangle$  pode ser escrito como uma combinação linear dos autoestados  $|n(\mathbf{R})\rangle$  do *Hamiltoniano*  $\hat{H}(\mathbf{R})$ :

$$\hat{H}(\mathbf{R}) |n(\mathbf{R})\rangle = E_n(\mathbf{R}) |n(\mathbf{R})\rangle, \quad (3.3)$$

sendo  $E_n(\mathbf{R})$  a autoenergia correspondente ao  $n$ -ésimo autoestado do sistema. A equação 3.3 implica que os autoestados do *Hamiltoniano* são independentes uns dos outros para qualquer  $\mathbf{R}(t)$ . Portanto, um sistema preparado em um dos autoestados  $|n(\mathbf{R}(0))\rangle$  irá evoluir de acordo com a equação 3.2.

A função de onda do sistema ganhará uma fase  $\alpha(t)$  ao longo da trajetória percorrida até o ponto  $\mathbf{R}(t)$  [72]. A função de onda nesse instante de tempo será:

$$|\Psi(\mathbf{R}(t))\rangle = e^{i\alpha(t)} |n(\mathbf{R}(t))\rangle. \quad (3.4)$$

Substituindo a equação 3.4 em 3.2 temos:

$$i\hbar e^{i\alpha(t)} \left( i\dot{\alpha}(t) + \frac{\partial}{\partial t} \right) |n(\mathbf{R}(t))\rangle = e^{i\alpha(t)} \hat{H} |n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.5)$$

Com a ajuda da equação 3.3 e aplicando  $\langle n(\mathbf{R}(t)) |$  à equação 3.5, tem-se:

$$\dot{\alpha}(t) = -\frac{E_n(\mathbf{R}(t))}{\hbar} + i \langle n(\mathbf{R}(t)) | \frac{\partial}{\partial t} | n(\mathbf{R}(t)) \rangle. \quad (3.6)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 3.6 nos dá a fase dinâmica  $\beta(t)$ , enquanto o segundo termo é a fase geométrica  $\gamma_n(t)$ . Portanto, a fase total  $\alpha(t) = \beta(t) + \gamma_n(t)$  que a função de onda ganha ao longo de uma trajetória fechada  $C$  é:

$$\alpha(T) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^T E_n(\mathbf{R}(t)) dt + i \oint_C \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}. \quad (3.7)$$

A função de onda em um certo instante é:

$$|\Psi(\mathbf{R}(t))\rangle = e^{-i\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\mathbf{R}(t')) dt'} e^{i\gamma_n(t)} |n(\mathbf{R}(t))\rangle, \quad (3.8)$$

sendo a fase geométrica em um circuito fechado  $C$ :

$$\gamma_n(C) = i \oint_C \langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \cdot d\mathbf{R}. \quad (3.9)$$

O termo  $\langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle$  é imaginário, garantindo que a fase geométrica  $\gamma_n(C)$  seja real. Aplicando o teorema de *Stokes* na equação 3.9, a integral de linha é substituída por uma integral de superfície com a borda indicada por  $C$ :

$$\gamma_n(C) = -Im \int \int d\mathbf{S} \cdot \nabla \times \langle n | \nabla n \rangle, \quad (3.10)$$

$$= -Im \int \int d\mathbf{S} \cdot \langle \nabla n | \times | \nabla n \rangle, \quad (3.11)$$

$$= -Im \int \int d\mathbf{S} \cdot \left( \sum_{m \neq n} \langle \nabla n | m \rangle \times \langle m | \nabla n \rangle \right). \quad (3.12)$$

Os termos fora da diagonal principal são excluídos do somatório, uma vez que  $\langle n | \nabla n \rangle$  é imaginário.

Fora da diagonal principal, os termos são calculados usando a equação 3.3:

$$\langle \nabla n | m \rangle = \frac{\langle m | \nabla \hat{H} | n \rangle}{E_n - E_m}, \quad m \neq n. \quad (3.13)$$

Assim, a fase geométrica  $\gamma_n(C)$  pode ser expressa como [72]:

$$\gamma_n(C) = - \int \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{V}_n(\mathbf{R}). \quad (3.14)$$

onde  $\mathbf{V}_n$  possui a seguinte forma:

$$\mathbf{V}_n(\mathbf{R}) = \text{Im} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} | m(\mathbf{R}) \rangle \times \langle m(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H} | n(\mathbf{R}) \rangle}{(E_n(\mathbf{R}) - E_m(\mathbf{R}))^2}. \quad (3.15)$$

O termo  $\mathbf{V}_n(\mathbf{R})$  nada mais é do que a curvatura de um fibrado de linha complexo sobre o espaço dos parâmetros [73]. Quando o espaço de parâmetros é uma superfície fechada, como uma esfera ou um toro, o valor da integral de  $\mathbf{V}_n(\mathbf{R})$  ao longo de toda a superfície é múltiplo de um inteiro (o número de *Chern*, um invariante topológico), análogo à integral da equação 3.1.

### 3.1.3 Efeitos Hall e Hall de Spin Clássicos

Antes de prosseguirmos com a discussão sobre os Isolantes Topológicos, falaremos brevemente sobre alguns efeitos previamente descobertos, que possuem propriedades, assim como os Isolantes Topológicos, ligadas à topologia; como é o caso do *(EHQ)* e do *Efeito Hall Quântico de Spin (EHQS)*. Começaremos pelo *Efeito Hall* clássico (*EHC*): se houver um campo elétrico em um sólido gerando corrente elétrica e um campo magnético for aplicado perpendicularmente à ele, haverá uma deflexão no movimento dos portadores de carga, devido à *Força de Lorentz*, que acarretará no acúmulo de cargas nas bordas laterais do sólido gerando uma tensão transversal [74].

Essas cargas geram um novo campo elétrico perpendicular ao campo elétrico original. Em um certo momento, para uma certa quantidade de carga acumulada nas laterais do material, a *Força de Lorentz* se anula, de forma que a força gerada pelo campo elétrico das cargas defletidas seja igual à força gerada pelo campo magnético sobre os portadores de carga em movimento. A diferença de potencial relacionada ao campo elétrico gerado pelas cargas nas bordas, conhecida também por *Tensão Hall*, é dada por  $V_H = EW$ , onde  $W$  é a largura da amostra. A razão da *Tensão Hall* pela corrente  $I$  que percorre o sólido é conhecida por *Resistência Hall*:

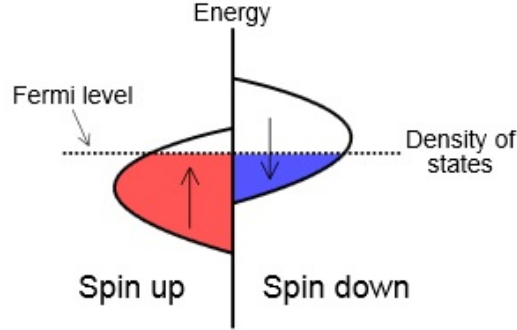
$$R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{B}{q\rho_e} \quad (3.16)$$

Aqui,  $B$  é o campo magnético externo aplicado,  $q$  o módulo da carga do elétron e  $\rho_e$  a densidade de portadores de carga (elétrons ou buracos) do material. A equação 3.16 [75] nos dá a relação entre o campo magnético, a densidade de portadores e a diferença de potencial medida entre as bordas do material. Na prática, o *Efeito Hall* pode ser usado para medir a densidade de portadores de carga e o sinal desses portadores (buracos possuem carga positiva e elétrons possuem carga negativa) de um material específico. No entanto, em alguns casos ele também pode ser usado para se obter o valor do campo magnético. Algum tempo depois, experimentos indicavam uma possível contribuição adicional à *Resistência Hall* em metais ferromagnéticos e paramagnéticos quando um campo magnético externo era aplicado [76]. Portanto, além do termo linear com o campo  $B$ , também haveria um outro proporcional à magnetização  $M$  do material. A relação empírica é dada por:

$$R_H = R_0B + R_A M \quad (3.17)$$

Essa parte adicional da resistência não pode ser entendida como um resultado da *Força de Lorentz* em uma partícula carregada. Na verdade, esse é um efeito que envolve a topologia da estrutura de bandas do sólido e é conhecido como *Efeito Hall Anômalo clássico (EHAC)*. Na literatura, tanto desordem relacionada ao espalhamento dependente do *spin* dos portadores de carga (origem extrínseca), quanto a estrutura de bandas dependente do *spin* dos elétrons de condução (origem intrínseca) foram propostos para explicação do fenômeno [77–79]. Essas propriedades são consequências do acoplamento *spin-órbita*, que consiste basicamente do aparecimento de uma força transversal, que não tem nenhuma relação com a força de *Lorentz*, que atua sobre uma corrente de cargas, proporcional à corrente de *spin* dos elétrons [80]. Essa força resulta em uma deflexão do movimento dos elétrons de *spin-up* oposta à dos que possuem *spin-down*. Se observarmos a densidade de estados (*DOS*) das populações de *spins* no metal ferromagnético, pode-se observar que a magnetização cria um desequilíbrio na população de elétrons com *spins* diferentes (figura 3.3), de forma a acumular mais elétrons com um determinado *spin* de um lado do que de outro. É dessa forma que a magnetização contribui para o aparecimento do segundo termo da equação 3.17 e leva ao *EHAC*.

Em metais paramagnéticos, essa deflexão do movimento dos elétrons dependente do *spin* continua mesmo quando a magnetização e o campo mag-



**Figura 3.3:** A figura mostra o desbalanceamento na população de portadores de cargas com *spin* opostos, que é causada pela magnetização. Isso ocorre, devido ao acoplamento dos *spins* dos elétrons com o campo magnético líquido criado pelo campo magnético intrínseco do material. Essa interação abre os níveis de energia, antes degenerados, e muda a posição da densidade de estados em relação ao nível de *Fermi* favorecendo a existência de portadores de carga com um tipo específico de *spin*. [83].

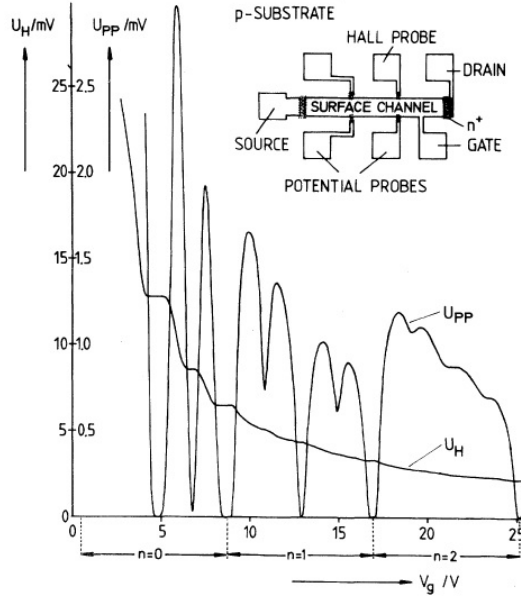
nético aplicado são nulos. De fato, isso se dá devido ao *Efeito Hall de Spin clássico (EHSC)*. De forma análoga ao que acontece no *EHAC*, elétrons com diferentes *spins* são espalhados para lados opostos do sólido. Esse efeito foi previsto como um fenômeno tanto extrínseco, que é causado por espalhamento de elétrons dependente do *spin* por impurezas, quanto intrínseco, onde grupos independentes mostraram que essa corrente transversal de *spin* era causada pelo acoplamento *spin-órbita* na estrutura de bandas dos elétrons, e não necessariamente precisaria de impurezas para acontecer [81,82].

### 3.1.4 Efeito Hall Quântico

Uma nova fase de estudos foi aberta quando o Efeito Hall Quântico, *EHQ*, em duas dimensões foi descoberto experimentalmente na década de 80 por von Klitzing, Dorda e Pepper. Eles mediram a *Tensão Hall* de um gás bidimensional, em uma junção de semicondutores, quando este estava à baixa temperatura e sujeito a um forte campo magnético. Isso os permitiu observar que a *Condutância Hall* desses materiais aparecia em platôs, com valores múltiplos inteiros de  $e^2/h$ ,

$$\sigma_{xy} = ne^2/h, \quad (3.18)$$

onde  $n$  é um inteiro. Ainda observou-se que, mesmo aumentando o valor da tensão de *gate*, a corrente elétrica na direção do campo elétrico externo aplicado se anula nesses platôs, como podemos observar na figura 3.4.



**Figura 3.4:** A figura mostra a quantização da *Tensão Hall*,  $U_H/mV$ , em relação à tensão de *gate*,  $V_g/V$ . Superposto à curva de  $U_H/mV$  tem-se a medida da tensão longitudinal da amostra. Podemos observar que para valores de  $V_G/V$  correspondentes à platôs na  $U_H/mV$  a tensão é nula, o que indica que a densidade de corrente longitudinal também é zero. No entanto, a densidade de corrente era diferente de zero durante a transição do valor de  $U_H/mV$  entre dois platôs. Na figura foi inserido um esboço de como as medidas foram realizadas nessas amostras, indicando a posição das sondas utilizadas na aquisição dos dados [83].

A explicação para essa quantização da *Condutância Hall* pode ser feita em termos das órbitas formadas pelos elétrons na presença de campo magnético externo aplicado [84]. O *Hamiltoniano* de uma partícula carregada nesse sistema mencionado é:

$$H = \frac{1}{2m^*} \left[ \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + eE_0y, \quad (3.19)$$

onde  $E_0$  é o módulo do campo elétrico perpendicular à amostra,  $m^*$  a massa efetiva do elétron,  $\vec{p}$  o momento e  $\vec{A}$ , o potencial vetor definido pelo calibre de *Landau*:

$$\vec{A} = H_0y\hat{x}. \quad (3.20)$$

O termo  $H_0$  é o módulo do campo magnético e a função de onda solução da equação 3.19 é dada por:

$$\Psi_{k,n} = e^{ikx} \phi_n(y - y_0), \quad (3.21)$$

sendo  $\phi_n(y - y_0)$  a solução do oscilador harmônico:

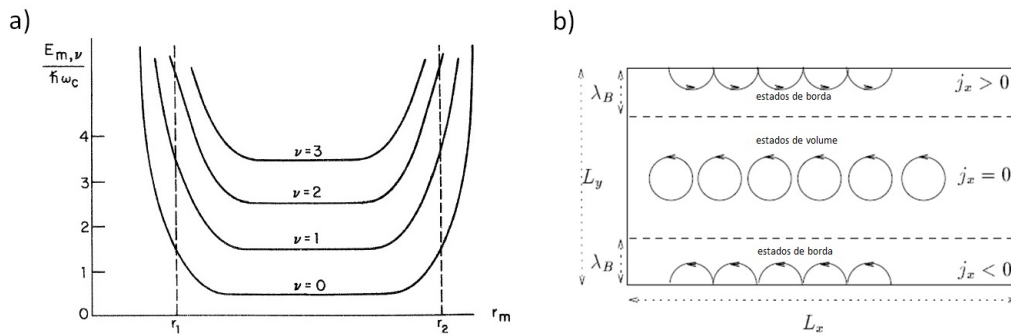
$$\left[ \frac{1}{2m^*} p_y^2 + \frac{1}{2m^*} \left( \frac{eH_0}{c} \right)^2 (y - y_0)^2 \right] \phi_n = E_n \phi_n. \quad (3.22)$$

Portanto, temos que os  $\Phi_n$ 's são autoestados do oscilador harmônico com energia igual à:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c, \quad (3.23)$$

O parâmetro  $\omega_c = \frac{eB}{m}$  é a frequência de ciclotron. Esse conjunto de níveis de energia, correspondente a cada  $n$  diferente, é conhecido como níveis de *Landau*.

A solução da equação de *Schrödinger* de um sistema com bordas, no entanto, apresenta peculiaridades cujas consequências são bastante interessantes, como: a existência de estados localizados no volume e a existência de canais de condução de cargas elétricas nas bordas do material. Isso pode ser analisado calculando o valor esperado da corrente nas quinas e em regiões distantes delas. Como nos estados de volume as cargas elétricas estão em órbitas, formando os níveis de Landau, por causa da presença do campo magnético, a função de onda dos elétrons é simétrica em relação ao eixo azimutal, implicando em uma corrente elétrica líquida igual a zero. Essa simetria é quebrada para funções de onda correspondentes à estados localizados na borda, pois o cálculo do valor esperado da corrente elétrica é diferente de zero, indicando o movimento de cargas nas bordas [85].

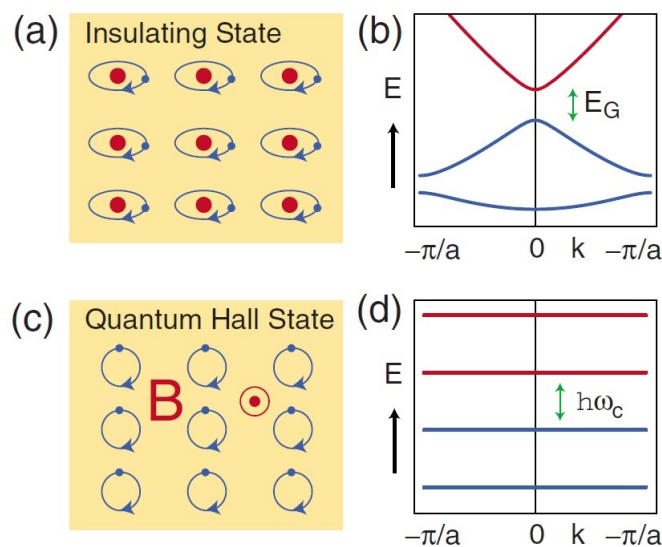


**Figura 3.5:** a) Influência das bordas do material nos níveis de Landau. O eixo das coordenadas representa o número de quanta de energia do oscilador harmônico,  $E_{m,\nu}/\hbar\omega_c$ , correspondente a cada valor específico de  $r_m$ , representado no eixo das abscissas. A posição  $r_m$  é a posição do centro da órbita de cada portador de carga, assim como  $r_1$  e  $r_2$  são as posições das bordas [85]. b) mostra que as órbitas dão origem à corrente  $j_x$  com com direção oposta nas duas bordas. As órbitas de volume não geram nenhuma corrente [86].



Cada nível de Landau gera um canal de condução nas quinas do material. A energia dos estados correspondentes à esses canais é maior que a energia dos estados localizados no volume por causa da assimetria na função de onda dos estados de borda, como podemos observar na figura 3.5.

Tais características de localização de estados de volume e surgimento de canais de condução nas bordas são indicativos de fase topológica. Isto é o que diferencia o estado *Hall* quântico do isolante trivial, onde o nível de *Fermi* se posiciona no *gap* entre as bandas de condução e de valência.



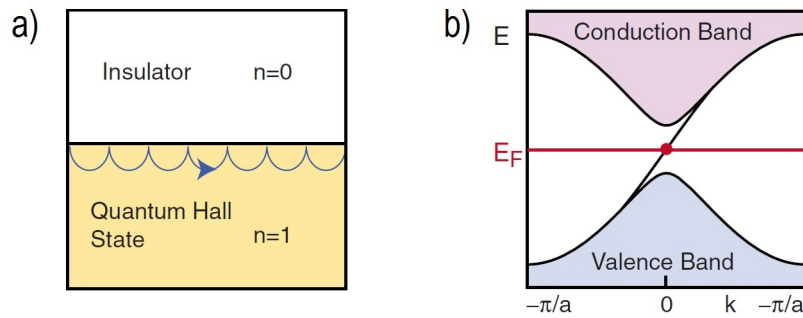
**Figura 3.6:** . a)-b) mostra o estado isolante trivial. Em a) é a representação de um isolante atômico de volume, onde b) é o modelo da estrutura de bandas desse sistema. c)-d) representa o estado quântico *Hall*. Aqui, c) mostra o movimento ciclotron dos elétrons, enquanto em d) temos a representação dos níveis de *Landau* [87].

Assim como nos isolantes triviais os elétrons circulam em órbitas (figura 3.6a) ao redor dos átomos, formando uma estrutura de bandas igual à da figura 3.6b; nos materiais com EHQ os elétrons também possuem um movimento ciclotron devido a ação da força de *Lorentz* (figura 3.6c). No entanto, eles não preenchem bandas de energia, como no caso dos isolantes triviais, mas níveis discretos de *Landau* (figura 3.6d). Uma vez que a topologia é diferente, transformações suaves no *Hamiltoniano* não são capazes de transformar estados isolantes triviais em estados *Hall* quânticos: o número de *Chern* de ambos são diferentes.

O fato do número de *Chern* sempre ser um inteiro, não variando sob transformações suaves, implica que sua mudança sempre envolve o aparecimento de degraus em gráficos que o têm como função [71]. No caso do *EHQ*, a grandeza física que possui essa propriedade é a *condutância Hall*,

$\sigma_{xy}$ , que apresenta valores múltiplos inteiros  $e^2/h$ . A robustez de  $\sigma_{xy}$  é explicada por essa relação com o invariante topológico correspondente ao número de *Chern* [88].

Os estados de bordas que aparecem entre as bandas de valência e condução são consequência da topologia. Esses estados são bem conhecidos na interface entre os estados *Hall* quânticos e o vácuo [89], e dão origem ao movimento dos portadores de carga e *spin*, quando esses, em órbitas ciclotron, se chocam e quicam ao longo das bordas. A figura 3.7a nos dá uma boa ideia de como esse fenômeno acontece.



**Figura 3.7:** A figura acima mostra as propriedades de um estado *Hall* quântico. Em a) as órbitas ciclotrons dos elétrons “quicando” ao longo da borda entre um isolante trivial e um estado *Hall* quântico cria um estado de borda protegido. b) mostra a estrutura de bandas com um estado localizado na borda desse isolante, conectando as bandas de valência e de condução [87,93].

Vimos que a robustez dos estados *Hall* quânticos está ligada à topologia pelo número de *Chern*, mas também podemos interpretar isso observando a estrutura de bandas desses materiais. Na figura 3.7b percebe-se que os estados de borda cruzam a superfície de *Fermi* somente uma vez, portanto não há estados disponíveis para o retro espalhamento.

### 3.1.5 Efeito Hall de Spin Quântico

Apesar das semelhanças entre *EHQ* e o *Efeito Hall de Spin Quântico*, eles diferem em alguns pontos importantes. Em particular, *EHQ* necessita de aplicação de altos campos magnéticos, que quebram a simetria de reversão temporal. Em contraste, estados de *EHSQ* são invariantes à reversão temporal e não necessitam de nenhum campo externo aplicado.

É sabido que desordem na rede do material pode dar origem ao *ESHQ* de maneira extrínseca [91]. Nesse caso, elétrons de volume são localizados por impurezas e canais de condução surgem nas bordas [92]. Não estenderemos muito nesse tema uma vez que o mesmo está fora do escopo dessa tese. No entanto, cientistas previram a existência do *EHSQ* intrínseco em alguns

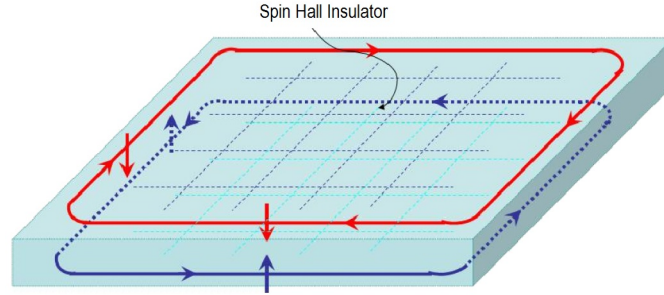
isolantes com uma estrutura de bandas específica [56,58,82,90]. O *EHSQ* foi teoricamente previsto em materiais com forte acoplamento *spin-órbita* [81,82]. A corrente de *spin* é induzida por um campo elétrico de acordo com a equação [93]:

$$j_j^i = \sigma_s \epsilon_{ijk} E_k, \quad (3.24)$$

Ambos o campo elétrico  $E_k$  e a corrente de *spin* são pares à reversão temporal, o que faz com que a corrente de spin flua sem sofrer nenhuma dissipação. Tais propriedades fizeram com que o *EHSQ* atraísse bastante atenção em física da matéria condensada. Em particular sua importância científica está ligada à todos os novos conceitos fundamentais em física, e claro, ao grande potencial de aplicação prática, principalmente, em áreas como *spintrônica* de semicondutores.

O *EHSQ* intrínseco possui, assim como no *EHQ*, uma *condutância Hall de spin* intrínseca quantizada, que é independente do espalhamento de impurezas, com valor igual à  $2e/4\pi$ . Embora esse efeito ocorra na ausência de campo magnético externo, diferentemente do *EHQ*, o aparecimento dos níveis de *Landau* está ligado ao forte acoplamento spin-órbita. Isso fica mais claro se considerarmos que esses níveis vêm da dependência da *Força de Lorentz*, que age sobre os portadores de carga, com a velocidade. O termo no *Hamiltoniano* que corresponde a essa dependência é o  $\vec{A} \cdot \vec{p}$ . O único termo em física de estado sólido, dependente da velocidade, que não quebra a *SRT* e é análogo à *Força de Lorentz* é a força correspondente ao acoplamento *spin-órbita*, que contribui com o termo  $(\vec{p} \times \vec{E}) \cdot \vec{\sigma}$  para o *Hamiltoniano*. Como pode ser observado, esse depende simplesmente do campo elétrico, que diferentemente do magnético, não quebra a *SRT*.

Em 2006, *B. Andrei Bernevig* mostrou que haveria a formação de estados *HSQ*, localizados em canais de condução nas bordas de materiais com estruturas cristalinas tipo *Zinc-blend* e que apresentam um forte acoplamento *spin-órbita*. Alguns desses estados de borda são preenchidos por portadores com *spin-up*, cuja condutância de carga quantizada é igual a  $e^2/h$ , enquanto outros são preenchidos por portadores com *spin-down*, possuindo condutância de carga negativa igual a  $-e^2/h$  [93]. Canais preenchidos com portadores de carga com condutância e *spin* opostos possuem sentidos de circulação de corrente nas bordas contrários uns aos outros, como pode ser observado na figura 3.8. Isso implica em uma condutância total nula no sistema. No entanto, esse mesmo argumento nos dá corrente de *spin* total diferente de zero no sistema, dando origem, à *condutância Hall de spin* quantizada igual à  $2e/4\pi$ .

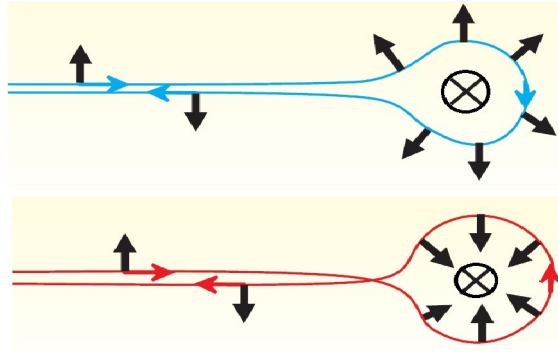


**Figura 3.8:** Portadores de carga com condutâncias e *spins* opostos sofrem forças, devido ao acoplamento *spin-órbita*, também opostas. Isso gera duas correntes com sentidos opostos, cada uma com um portador de carga contendo *spins* diferentes [93].

Esses estados *HSQ* são bastante robustos, diferentemente dos estados de volume, ao retroespalhamento por impurezas, o que torna a corrente de *spin* bastante resistente à dissipação. Isso se deve ao fato de materiais do tipo isolantes *HSQ* possuírem *SRT*. No entanto, essa robustez só é possível se existir um número ímpar de canais de condução preenchidos com um mesmo *spin* e se movendo na mesma direção. Quando um portador de carga é espalhado por impurezas, esse pode ser refletido em várias direções possíveis percorrendo caminhos diferentes que interferem entre eles. Para um elétron em um estado de *SHQ* de borda há dois caminhos: um no sentido horário e o outro no sentido anti-horário, ao redor de alguma impureza, como é mostrado na figura 3.9. Isso faz o *spin* do portador rodar de  $\pi$  ou  $-\pi$ , dependendo da direção que ele contornará [94]. Consequentemente, os dois caminhos, relacionados pela *SRT*, geram uma diferença de fase total entre os *spins* de  $2\pi$ . Portanto, os dois caminhos de retroespalhamento interferem destrutivamente, levando à uma transmissão perfeita. Por isso, aplicando campos magnéticos ou introduzindo impurezas magnéticas nos materiais com *EHSQ*, a *SRT* é quebrada, não havendo mais interferência destrutiva e permitindo, a partir daí, dissipação da corrente de *spin*. Os estados de borda do *HSQ* são protegidos contra retroespalhamento pela *SRT* nesse sentido.

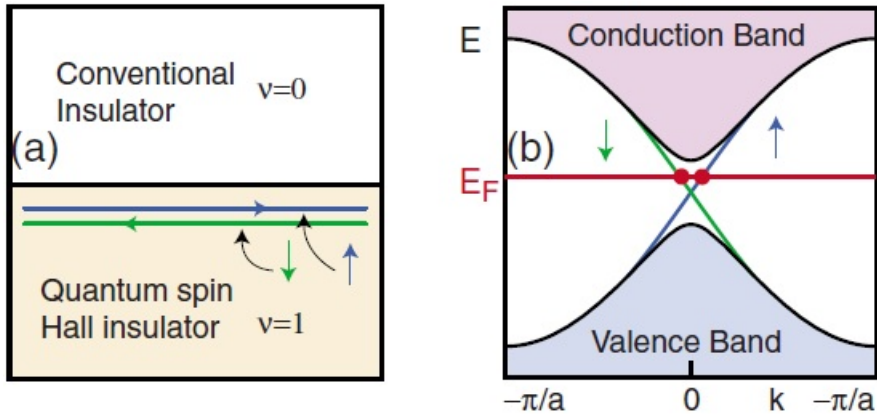
Se cada canal de borda possui estados com portadores de carga se movimentando em direções e com *spins* opostos, podemos considerar cada um deles como uma cópia de um estado *HQ*. Portanto, o estado *HSQ* deve possuir estados de bordas no *gap* de volume ligando as bandas de valência e condução assim como acontece no caso do *EHQ*. Estados com tais propriedades foram chamados, mais tarde, de estados *helicoidais*, em analogia à *helicidade*, propriedade responsável por correlacionar o *spin* da partícula com seu momento.

Kane e Mele [95] mostraram que isolantes *Hall de Spin* quântico com



**Figura 3.9:** A figura mostra como um estado *Hall de Spin* quântico pode ser espalhado de duas maneiras por uma impureza não magnética. Os dois caminhos percorridos pelo portador de carga geram uma diferença de fase de  $2\pi$ , que geram uma interferência destrutiva entre os dois estados. Essa interferência garante uma proteção aos estados de bordas contra retroespalhamento [94].

um número ímpar de estados de borda *helicoidais* sempre são robustos, pois o cruzamento entre os estados de *spin-up* e *spin-down*, que acontece em um vetor de onda  $\vec{k} = 0$ , é protegido devido à simetrias fundamentais [87,95], como mostra a figura 3.10. No entanto, se existir um número par de estados *helicoidais*, impurezas ou defeitos na rede podem abrir um *gap* nas bordas e transformar o sistema *SHQ* em um isolante trivial.



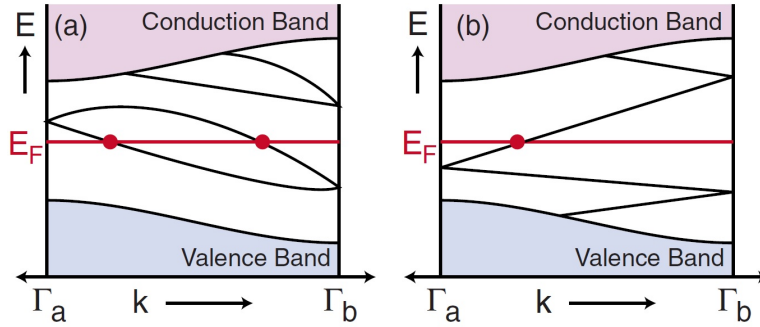
**Figura 3.10:** Na figura acima, temos um isolante *Hall de Spin* quântico. a) mostra a interface entre um isolante trivial e um isolante *Hall de Spin* quântico com os estados de borda com *spins* opostos propagando em sentidos diferentes. Em b) podemos observar a dispersão desses estados de borda na região do *gap* entre as bandas de valência e de condução. [87].

Como se pôde notar, a simetria de reversão temporal possui um papel fundamental na dinâmica de estados de bordas de isolantes *Hall de Spin*. [56,96–99].

### 3.1.6 Isolantes Topológicos 2D

O isolante topológico 2D também é conhecido como um isolante *Hall de Spin*. Esse material é um isolante de volume que possui estados metálicos de borda protegidos pela *SRT*, diferentemente do que acontece nos isolantes *HQ*, onde esses estados de bordas não-triviais só aparecem mediante à quebra dessa simetria. A existência dos estados *SHQ* é possível devido à forte interação *spin-órbita*, e uma boa forma de entendermos essa classe de materiais com essas novas propriedades é analisando as regras da *SRT* em sistemas de partículas com *spin*-1/2.

Nesses sistemas, a reversão temporal é representada pelo operador anti-unitário  $\Theta = e^{\frac{i\pi S_y}{\hbar}} K$ , onde  $S_y$  é o operador de *spin* e  $K$  toma o complexo conjugado das constantes que multiplicam os estados representados por auto-estados, ou simplesmente *ket*'s. Uma importante consequência dessa simetria é que os autovalores do *Hamiltoniano* são pelo menos duplamente degenerados.



**Figura 3.11:** A figura mostra a dispersão eletrônica entre dois pontos de *Kramer* degenerados em  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ . Em a) os estados de borda cruzam o nível de *Fermi* um número par de vezes, enquanto em b) cruzam um número ímpar. Um número ímpar de cruzamentos, leva à estados de borda topologicamente protegidos. [87].

Os pontos onde o teorema de *Kramer* exige estados degenerados são pontos invariantes à *SRT* e são também chamados de *TRIM*, referente à sua sigla em inglês “*time-reversal invariant momenta*”. A figura 3.11 mostra a dispersão dos estados de borda invariantes à *SRT*, para um isolante topológico 2D, em função do momento cristalino,  $\vec{k}$ . Somente metade da primeira zona de *Brillouin* é mostrada, pois *SRT* requer que a outra metade seja um espelho da primeira. Pode-se perceber que os pontos  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pm\pi/a$  são os *TRIM*'s, onde aparecerá a degenerescência exigida pelo teorema de *Kramer*. Na região entre esses pontos, a degenerescência entre as bandas dos estados de borda é aberta pelo acoplamento *spin-órbita*. Entretanto, os

estados podem ser conectados de duas maneiras diferentes em cada *TRIM*. A figura 3.11a mostra os pares de *Kramer* em ambos os pontos com invariância à *SRT* conectando bandas iguais, enquanto na figura 3.11b os pares conectam bandas diferentes.

Na figura 3.11a, os estados de borda cruzarão o nível de *Fermi* um número par de vezes. Através de pequenas deformações, os estados do *gap* podem desaparecer simplesmente sintonizando o nível de *Fermi* entre dois pares de banda. No caso mostrado na figura 3.11b, as bandas interceptam o nível de *Fermi* um número ímpar de vezes. Além disso, não é possível, sob pequenas deformações no *Hamiltoniano* fechar o *gap* entre as bandas de valência e condução. Ambas as situações podem ser distinguidas usando um invariante análogo ao número de *Chern*. Esse invariante para sistemas com *SRT* é chamado de  $\mathbb{Z}_2$ .

Em duas dimensões, um único invariante  $\mathbb{Z}_2$  distingue a fase isolante *Hall de Spin* quântica, da fase isolante trivial. Esse invariante pode ser determinado conhecendo a paridade das bandas com estados ocupados em quatro *TRIM*'s,  $\Gamma_i$ , na primeira zona de *Brillouin*. Especificamente, esses invariantes  $\mathbb{Z}_2$  podem ser determinados pelas seguintes quantidades [15]:

$$\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i). \quad (3.25)$$

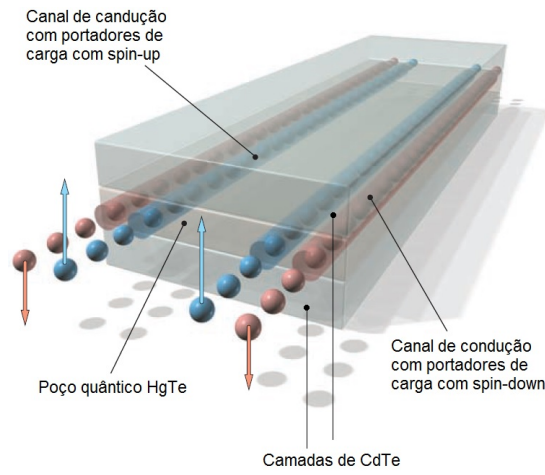
Aqui,  $\xi_{2m}(\Gamma_i) = \pm 1$  é o autovalor da paridade da  $2m$ -ésima banda de energia ocupada no *TRIM*  $\Gamma_i$ , onde o produto envolve as  $N$  bandas degeneradas. O invariante  $\mathbb{Z}_2$  que distingue entre as fases isolante trivial e *SHQ*, com os seus respectivos valores  $\nu = 0, 1$ , é calculado, em duas dimensões, pelo produto dos quatro  $\delta_i$ 's:

$$(-1)^\nu = \prod_{i=1}^4 \delta_i. \quad (3.26)$$

## O Isolante Topológico 2D: poços quânticos no HgCdTe

Levando em conta todas essas propriedades, alguns materiais foram considerados como candidatos a isolantes topológicos 2D. Claramente, os mais prováveis seriam materiais com forte acoplamento *spin-órbita*, constituídos de átomos pesados. Dessa forma, poços quânticos foram os primeiros sistemas considerados, abrindo caminho para a observação experimental desses materiais isolantes *Hall de Spin*. As primeiras estruturas utilizadas foram os poços quânticos de *HgCdTe* [100].

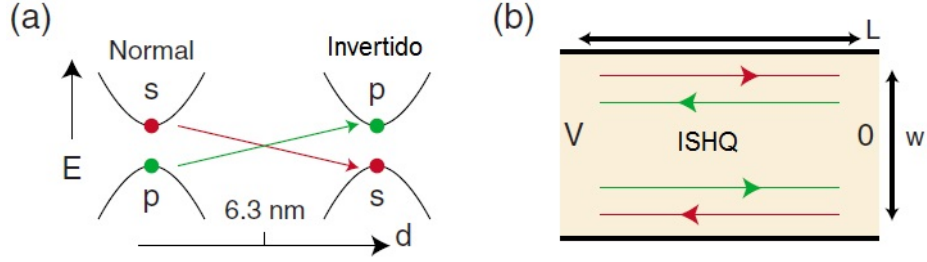
A estrutura de bandas do  $CdTe$  é similar à de outros semicondutores; os estados de borda da banda de condução possuem simetria do tipo  $s$ , enquanto os da banda de valência possuem estados com simetria do tipo  $p$ . Diferentemente, o  $HgTe$  possui os níveis tipo  $p$  acima dos com simetria tipo  $S$ , levando à uma estrutura de bandas invertida. Nesse poço quântico, o  $HgTe$  era crescido entre dois filmes espessos de  $CdTe$  com uma certa espessura  $d$  (figura 3.12).



**Figura 3.12:** Na figura acima, temos um poço quântico formado por um filme de  $HgTe$  entre dois filmes de  $CdTe$ . Os dois canais de condução são formados por estados  $SHQ$  quando a espessura do filme é maior que a espessura crítica  $d_c$ . [100].

Quando essa espessura for menor que um valor crítico de transição  $d_c$ ,  $d < d_c = 6.3$  nm, os estados eletrônicos de borda no poço quântico terão uma estrutura eletrônica normal. Entretanto, o aumento da espessura do filme de  $HgTe$  intensifica o acoplamento *spin-órbita*, aproximando o fundo da banda de valência do topo da banda de condução, extinguindo o *gap* quando  $d = d_c$ . Para  $d > d_c$ , há uma inversão de bandas, com a banda de valência passando a ser tipo  $s$  a banda de condução tipo  $p$  ( figura 3.13a). Como essas bandas possuem paridades opostas, há, portanto, uma mudança na paridade da banda de valência preenchida, que irá alterar o sinal em um dos termos da equação 3.25, mudando o valor do invariante topológico  $\nu$  dado pela equação 3.26 e, conseqüentemente, a topologia do sistema. Dessa forma, estados de borda topologicamente protegidos são formados no material, como pode ser notado na figura 3.13b.





**Figura 3.13:** a) Inversão de bandas em função da espessura crítica  $d_c$  para um poço quântico bidimensional. b) Estados *SHQ* são mostrados nas bordas do material. Figura modificada da ref. [87].

### 3.1.7 Isolantes Topológicos 3D

Estados *helicoidais* em sistemas *Hall de Spin* quânticos de duas dimensões podem ser representados por estados de superfícies bidimensionais nos isolantes topológicos tridimensionais, embora essa generalização não seja trivial.

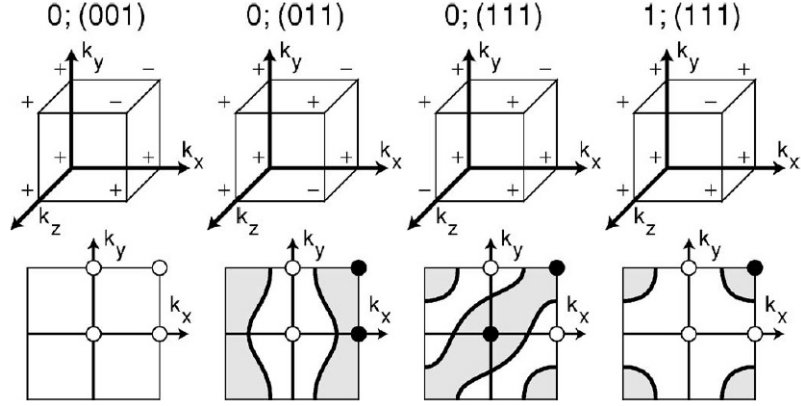
Existem quatro invariantes  $\mathbb{Z}_2$  em três dimensões,  $\nu_0; (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ , diferentemente do caso bidimensional discutido na seção anterior, onde há apenas um invariante. As quantidades  $\delta_i$  são calculadas de maneira análoga à equação 3.25, sendo o invariante  $\mathbb{Z}_2$ ,  $\nu_0$ , determinado pelo produto sobre os oito *TRIM*'s existentes na zona de *Brillouin* tridimensional:

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^8 \delta_i \quad (3.27)$$

Os outros três invariantes são dados por:

$$(-1)^{\nu_k} = \prod_{n_k=1; n_{j \neq k}=0,1} \delta_{i=(n_1 n_2 n_3)} \quad (3.28)$$

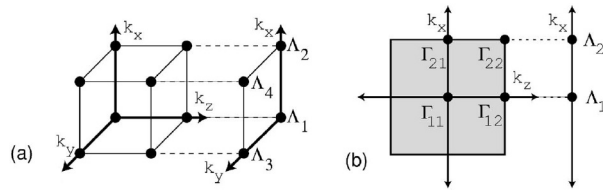
onde os inteiros  $n_j = 0, 1$  indexam os oito invariantes  $\Gamma$ 's através dos vetores primitivos da rede recíproca,  $\vec{\Gamma}_i = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$ . Os inteiros  $k$  indexam cada um dos outros três invariantes topológicos que possuem valores  $\nu_{k=1,2,3} = 0, 1$  dependendo dos valores do produto entre os  $\delta$ 's obtidos em cada *TRIM*  $\Gamma_i$  pertencentes à um mesmo plano. Cada  $\nu_k$  é determinado pelo produto dos  $\delta$ 's em um plano diferente no limite da primeira zona de *Brillouin* do sistema. Na figura 3.14 são mostrados o sinal do  $\delta$  em cada ponto com simetria de reversão temporal, localizado nos vértices do cubo, que representa o espaço recíproco de um sistema qualquer.



**Figura 3.14:** Na parte superior, há quatro fases distintas determinadas pelos invariantes  $\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3$ . Os sinais dos  $\delta_i$ 's são mostrados nos pontos  $\Gamma_i$ 's, localizados nos vértices dos cubos. Na parte de baixo temos a estrutura de bandas da face cristalográfica (001) para cada fase. Os círculos cheios e vazios indicam o sinal de  $\pi_a$  em cada *TRIM* de superfície  $\Lambda_a$ . Círculos cheios significam que há estados circulando o *TRIM* no nível de *Fermi*, enquanto círculos vazios significam o contrário. Figura modificada da ref. [15]

No primeiro cubo da figura 3.14, o índice  $\nu_0 = 0$  é obtido multiplicando todos os sinais dos vértices do cubo. Da equação 3.28, observamos os outros três invariantes topológicos,  $\nu_1, \nu_2$  e  $\nu_3$ , obtidos a partir do produto dos  $\delta_i$ 's em uma face cristalográfica específica. O cálculo do invariante  $\nu_3$  é realizado multiplicando os *TRIM*'s contidos no plano (001), cuja direção perpendicular é dada pela componente do vetor da rede recíproca indicada pelo índice  $n_{k=3} = 1$ .

A zona de Brillouin de uma superfície com uma certa direção cristalográfica, perpendicular a um vetor de onda  $\vec{G}$ , possui quatro *TRIM*'s,  $\Lambda_a$ , que são projeções dos pares de *TRIM* de volume  $\Gamma_{a1}$  e  $\Gamma_{a2}$  (Figura 3.15).



**Figura 3.15:** A figura acima mostra que  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  são projeções de pares de *TRIM*'s de volume na zona de *Brillouin* de superfície, indicada pela área hachurada. Figura modificada da ref. [15].

A robustez dos estados de superfície no caso 3D também está relacionada com o invariante  $\nu_0$ . Analogamente ao caso 2D, esses estados estão protegidos topologicamente se um número ímpar de pontos de *Kramer* for envolvido por estados no nível de *Fermi*. Se houver um número par desses *círculos de Fermi*, o material é um isolante trivial. O número de vezes  $\Delta N(\Lambda_a, \Lambda_b)$  que

os estados de superfície interceptam a energia de *Fermi* é dada por [1,17]:

$$(-1)^{\Delta N(\Lambda_a, \Lambda_b)} = \pi(\Lambda_a)\pi(\Lambda_b) \quad (3.29)$$

onde:

$$\pi(\Lambda_a) = (-1)^{n_b} \delta(\Gamma_{a1})\delta(\Gamma_{a2}) \quad (3.30)$$

As grandezas  $\Gamma_{a1}$  e  $\Gamma_{a2}$  são *TRIM's* de volume projetados no *TRIM* de superfície  $\Lambda_a$ . Cada um dos oito  $\delta_i$ 's são calculados pelo produto de seus respectivos autovalores da paridade definidos na equação 3.25. A definição de  $\pi(\Lambda_a)$  dada na equação 3.30 difere da grandeza calculada na equação 3.26 simplesmente pelo fator  $(-1)^{n_b}$ , onde  $n_b$  é o número de pares de *Kramers* que estão ocupados e coincide com o número de termos considerados no produtório. Portanto, se o número de bandas preenchidas for ímpar,  $\pi(\Lambda_a)$  ganha um fator  $-1$ .

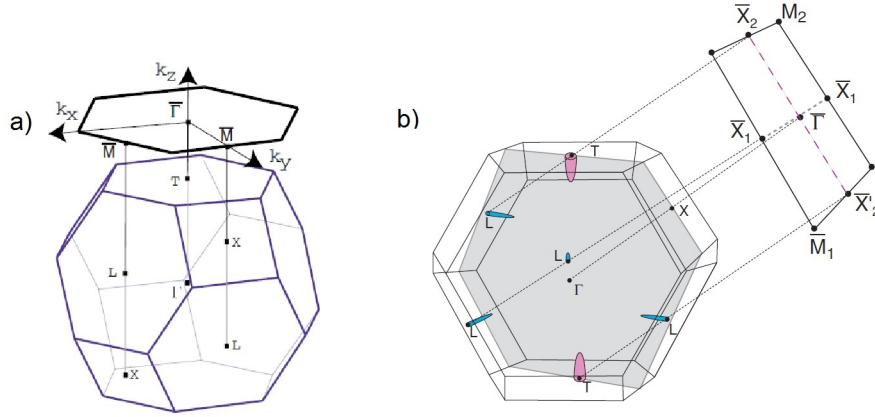
**Tabela 3.1:** Valores dos invariantes  $\delta(\Gamma_i)$ 's e dos invariantes topológicos da classe  $\mathbb{Z}_2$  para o *Bi*, *Sb* e  $Bi_{(1-x)}Sb_x$ , calculados em cada *TRIM* de volume,  $\Gamma_i$ .

|                  | $\delta(\Gamma)$ | $\delta(L)$ | $\delta(T)$ | $\delta(X)$ | $(\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3)$ |
|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| Bismuto          | -1               | -1          | -1          | -1          | (0;000)                        |
| Antimônio        | -1               | 1           | -1          | -1          | (1;111)                        |
| $Bi_{(1-x)}Sb_x$ | -1               | 1           | -1          | -1          | (1;111)                        |

A parte inferior da figura 3.14 mostra a estrutura de bandas da face (001) para cada fase envolvendo os invariantes  $\mathbb{Z}_2$ . Percebe-se a presença de círculos preenchidos e vazios. Os círculos preenchidos correspondem à  $\pi(\Lambda_a) = -1$  e os vazios à  $\pi(\Lambda_a) = 1$ , onde  $\Lambda_a$  é um dos *TRIM's* da primeira zona de *Brillouin* projetada na face (001).

Portanto, uma combinação de valores dos invariante  $\nu; (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  e do produto dos  $\pi(\Lambda_a)$ 's em uma determinada face de um material indica se esse material é isolante topológico ou trivial. Os valores de  $\delta(\Gamma_i)$  são calculados pelos autovalores da paridade nos oito pontos correspondentes aos *TRIM's*.

A figura 3.16 mostra os pontos com *SRT* ( $3\delta(L)$ ,  $3\delta(X)$ ,  $1\delta(T)$  e  $1\delta(\Gamma)$ ) para o bismuto. Os valores dos  $\delta$ 's, assim como os valores dos invariantes  $\mathbb{Z}_2$ , para o *Bi* puro, para o *Sb* puro e para a liga de  $Bi_{(1-x)}Sb_x$  são mostrados na tabela 3.1 [1].



**Figura 3.16:** a) Os *TRIM*'s de volume e de superfície são apontados na primeira zona de *Brillouin* do bismuto e na projeção na face (111). b) Mostra a projeção na face (110). Elementos como os *bolsões de buracos* e de *elétrons* são indicados por estruturas em vermelho e azul respectivamente (Figura modificada da ref. [1,51]).

A banda de valência do bismuto puro é caracterizado pela classe trivial  $(0; 000)$ , enquanto o antimônio possui a classe  $(1; 111)$ . A diferença está na inversão entre as bandas  $L$  e  $T$ , que troca o sinal de  $\delta(L)$ . A liga de  $Bi_{(1-x)}Sb_x$  tem classe topológica herdada do antimônio e é um isolante topológico. A classificação dessa liga como isolante topológico é feita analisando os invariantes à *SRT* e o produto dos  $\pi(\Lambda)$  nos quatro *TRIM*'s da superfície. Materiais como  $Bi_2Se_3$  e  $Bi_2Te_3$  foram descobertos mais tarde e classificados nessa mesma classe topológica. Eles são conhecidos como isolantes topológicos de segunda geração.

### O Isolante Topológico 3D: $Bi_{1-x}Sb_x$

O  $Bi$  e  $Sb$  são semimetais do grupo  $V$  com parâmetro de redes bem próximos. Eles formam a liga  $Bi_{(1-x)}Sb_x$ , que foi o primeiro candidato a isolante topológico previsto [101,102]. Para concentrações de antimônio entre  $0.07 < x < 0.22$  [1,103–105], a liga de  $Bi_{(1-x)}Sb_x$  passa por uma transição, onde o “*gap*” entre as bandas de valência e condução é fechado por estados de superfície robustos à desordem.

No bismuto, a banda de valência cruza o nível de *Fermi* próximo ao ponto  $T$ , que está localizado na face (111) da zona de *Brillouin*, dando origem à um *bolsão de buracos* [53,106]. A banda de condução cruza o nível de *Fermi* próximo aos pontos  $L$ 's, formando *bolsões de elétrons*. Na figura 3.16b, podemos observar os *bolsões de buracos*, em vermelho, e os *bolsões de elétrons*, em azul. Os estados da banda de condução nas proximidades dos pontos  $L$ 's

**Tabela 3.2:** Valores da paridade,  $\pi_a$ , do Bismuto e da liga  $BiSb$  em cada  $TRIM$  de superfície,  $\Lambda_a$ , para as faces cristalográficas (111), (111)', (110) e (100).

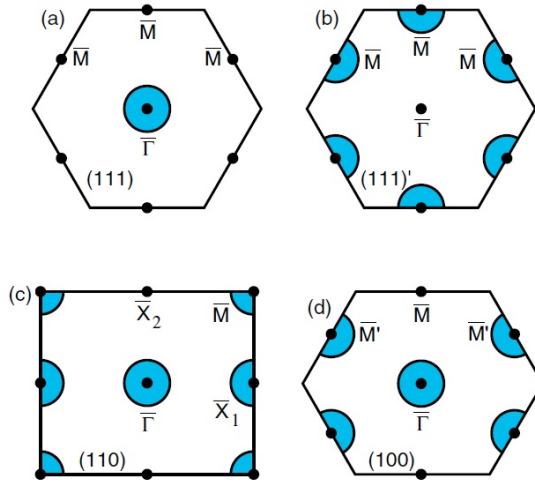
| Face   | $\Lambda_a = (\Gamma_{a1}\Gamma_{a2})$ | $\pi_{BiSb}(\Lambda_a)$ | $\pi_{Bi}$ |
|--------|--|-------------------------|------------|
| (111)  | $\bar{\Gamma} = (\Gamma T)$            | -1                      | -1         |
|        | $3\bar{M} = (LX)$                      | 1                       | -1         |
| (111)' | $\bar{\Gamma} = (\Gamma T)$            | 1                       | 1          |
|        | $3\bar{M} = (LX)$                      | -1                      | 1          |
| (110)  | $\Gamma = (\Gamma X)$                  | -1                      | -1         |
|        | $\bar{X}_1 = (LL)$                     | -1                      | -1         |
|        | $\bar{X}_2 = (LT)$                     | 1                       | -1         |
|        | $\bar{M} = (XX)$                       | -1                      | -1         |
| (100)  | $\Gamma = (\Gamma T)$                  | -1                      | 1          |
|        | $\bar{M} = (TX)$                       | 1                       | 1          |
|        | $2\bar{M}' = (LX)$                     | -1                      | 1          |

possuem simetria  $L_s$ , e energia um pouco maior que a dos estados do topo da próxima banda de menor energia, que possuem simetria  $L_a$ . No antimônio, os *bolsões de elétrons* também estão na região ao redor dos pontos  $L$ , no entanto, o fundo da banda de condução tem, diferentemente do bismuto, simetria  $L_a$ . Além disso, os *bolsões de buracos* não estão mais presentes ao redor do ponto  $T$ , mas, na verdade, em torno de um ponto de menor simetria da primeira zona de *Brillouin* do  $Sb$  [53].

Como o  $Bi$  e  $Sb$  possuem  $SRT$  podemos usar as equações 3.25 e 3.27. Nas figuras 3.16a e 3.16b, temos as primeiras zonas de *Brillouin* de superfícies projetadas, nas direções (111) e (110), respectivamente. A análise sobre a topologia dos estados de superfície dessas faces é feita através das equações 3.29 e 3.30. Elas indicam o número de círculos de *Fermi* ao redor dos  $TRIM$ 's que distinguem isolantes triviais de topológicos.

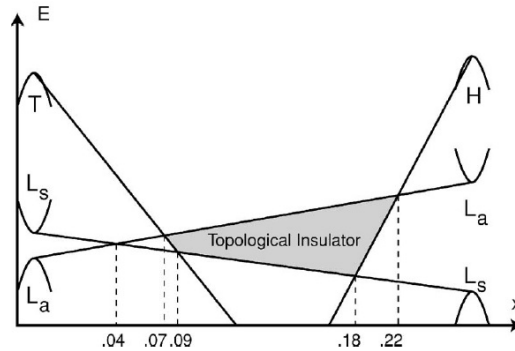
Na tabela 3.2 é mostrado a projeção dos  $TRIM$ 's de volume na superfície usando a notação  $\Lambda_a$ . A combinação de todos os dados expostos na tabela é suficiente para determinar a paridade e a topologia do  $Bi$  puro e da liga  $BiSb$  para cada superfície considerada. A figura 3.17 mostra a previsão de quais  $TRIM$ 's de superfície serão circundados por bolsões no nível de *Fermi*, para diferentes faces cristalográficas.

A evolução da estrutura de bandas em função do fator  $x$ , que dá a proporção estequiométrica entre  $Bi$  e  $Sb$  da liga [101,107], pode ser resumida pela figura 3.18. O *gap* entre as bandas  $L_a$  e  $L_s$  diminui aumentando a quantidade de antimônio até fechar com a concentração de  $x = 0.04$ . Aumentando



**Figura 3.17:** Um diagrama esquemático mostra quais *TRIM*'s de superfície apresentam número ímpar de círculos de *Fermi* para diferentes faces do  $Bi_{(1-x)}Sb_x$ . a)-d) mostram as faces (111), (111)', (110) e (100), respectivamente. Figura modificada da ref. [1].

ainda mais a dosagem, o *gap* reabre com a ordem das bandas invertidas. Em  $x = 0.07$ , a banda  $T$  diminui em energia e cruza o topo da banda de condução, nesse ponto, o *gap* indireto é aberto e, teoricamente, o material se tornaria um semicondutor. Quando  $x = 0.09$ , a banda de valência  $T$  cruza com a banda  $L_s$  fazendo da liga agora um semicondutor de *gap* direto nos



**Figura 3.18:** Esquema de evolução da estrutura de bandas do  $Bi_{1-x}Sb_x$  em função da concentração de antimônio, dada por  $x$ . (Figura modificada da ref. [102]).

pontos  $L$ 's da zona de *Brillouin*, que tem seu maior valor,  $\approx 30$  meV, em  $x = 0.18$ . Há um cruzamento entre as bandas de valência  $H$  e  $L_s$  nesse ponto. Para  $x = 0.22$ ,  $H$  cruza a banda de condução  $L_a$  e a liga  $Bi_{(1-x)}Sb_x$  volta a ser um semimetal.

Um dos temas centrais do trabalho que será apresentado nessa tese é a

estrutura eletrônica da liga  $Bi_{(1-x)}Sb_x$ , para  $0.09 < x < 0.18$ . Mostraremos aqui os resultados experimentais e os compararemos com a previsão teórica relacionada com os dados da tabela 3.2 para a face cristalográfica (110). Esse sistema foi estudado usando a técnica ARPES.

## 3.2 Interface grafeno/metal

### 3.2.1 Introdução

Os compostos de carbono tem chamado a atenção da sociedade internacional nos últimos anos por terem se tornado um desafio tanto para pesquisa em áreas tecnológicas como para pesquisa fundamental. Além das formas tridimensionais, como o grafite e o diamante que já são estudadas desde o início da abordagem quântica em física do estado sólido, e unidimensionais como os nanotubos de carbono, há também a forma bidimensional.

### 3.2.2 Grafeno: uma breve introdução

A forma 2D do carbono ficou conhecido como grafeno e consiste de uma folha de grafite formada por uma rede hexagonal de átomos de carbono que possui uma forte ligação covalente entre os primeiros vizinhos. A célula unitária do grafeno é formada por dois átomos,  $A$  e  $B$  espaçados de  $1.42 \text{ \AA}$  [108] entre si. Essa estrutura composta por uma base de dois átomos forma uma rede bidimensional (figura 3.19a), também chamada de “*honeycomb*”, com os seguintes vetores de unitários:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}).\end{aligned}\tag{3.31}$$

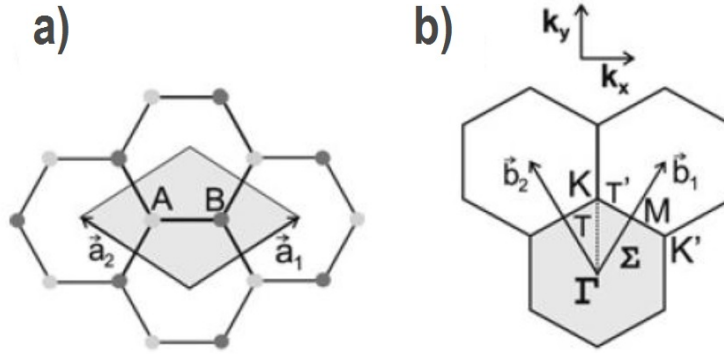
Os vetores unitários da rede recíproca são:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}).\end{aligned}\tag{3.32}$$

Na primeira zona de *Brillouin* (1ZB) do grafeno, figura 3.19b, pode-se observar dois pontos,  $\bar{K}$  e  $\bar{K}'$ , que são não equivalentes, nos cantos do hexágono. Esses pontos são de particular importância para a física do grafeno,

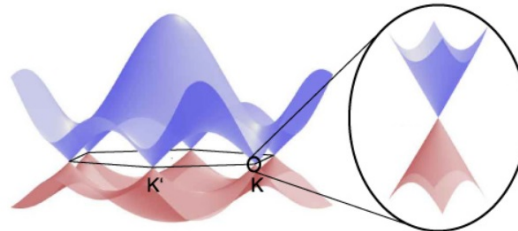


pois eles coincidem com pontos de *Dirac* [109]. Os ponto  $\bar{\Gamma}$  no centro da zona e os pontos  $\bar{M}$ 's também são pontos de alta simetria.



**Figura 3.19:** Vista superior da célula unitária do espaço real do grafeno. *A* e *B* são pontos não equivalentes com  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  representando os vetores unitários. b) Primeira zona de *Brillouin* com seus pontos e linhas de alta simetria [108].

A estrutura de bandas do grafeno próximo ao nível de *Fermi* é formada pela banda de condução  $\pi^*$  e pela banda de valência  $\pi$ . Na figura 3.20, podemos observar, juntamente com a dispersão do grafeno, a ampliação da região próxima a um dos pontos de *Dirac*. A dispersão dos estados eletrônicos na região próxima à esses pontos é linear, formando um cone, cujo o nome também é dado em homenagem ao físico britânico *Paul Dirac*.



**Figura 3.20:** Dispersão eletrônica na estrutura “*honeycomb*”. À esquerda: espectro de energia. À direita: ampliação na região onde se encontra o cone de *Dirac*.

A dispersão dos níveis de energia no cone de *Dirac* pode ser dada por [109]:

$$E_k^c = \hbar V_f |\vec{k}|, \quad (3.33)$$

onde,  $|\vec{k}|$  é o vetor de onda do elétron e  $V_f$  é a velocidade de *Fermi*, cujo valor no grafeno é de aproximadamente  $1 \times 10^6$  m/s.

A principal característica da dispersão linear é que  $V_f$  não depende nem da energia, nem do momento. Esse tipo de dispersão, onde a energia varia

linearmente com o momento é a mesma observada para os fótons e os níveis de energia são descritos por:

$$E_{\vec{k}}^L = \hbar c |\vec{k}|, \quad (3.34)$$

onde,  $\vec{k}$  e  $c$  são o vetor de onda e a velocidade de propagação da luz, respectivamente.

Essa característica da dispersão dos elétrons no grafeno pode ter implicações importantes e bastante interessantes, como comportamento balístico dos elétrons que possuem massa efetiva nula e velocidade de propagação igual à velocidade de *Fermi*. Propriedades como essas, assim como a possível existência do efeito Hall quântico [110,111], fizeram com que o interesse pelo grafeno crescesse enormemente.

Embora não se acreditasse que o grafeno fosse realmente estável, e que provavelmente iria se deformar em nanoestruturas de carbono, em meados da última década ele foi observado experimentalmente [112]. Atualmente, o grafeno pode ser obtido através de técnicas de esfoliação [112,113], a partir da sublimação do silício em monocristais SiC [114], do crescimento em substratos metálicos pela técnica de deposição em fase vapor (*CVD*) [115] e por segregação de carbono do volume do substrato.

### 3.2.3 Crescimento de grafeno em superfícies metálicas

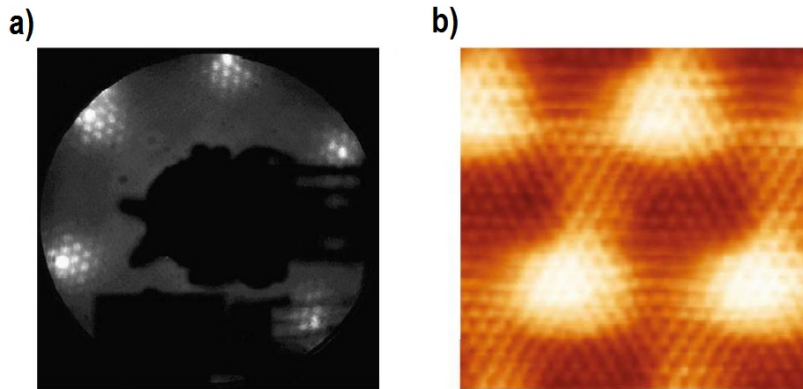
Em metais, as primeiras observações de crescimento de grafeno ocorreram durante a preparação de superfícies de cristais de platina e rutênio [116–120], onde impurezas de carbono segregaram do volume do substrato durante o tratamento térmico feito em altas temperaturas.

Há basicamente dois modos de se preparar grafeno em metais; por segregação ou deposição de moléculas compostas de carbono na superfície (Tabela 3.3). No primeiro método, impurezas provenientes da absorção de carbono depois da quebra de moléculas de gases da atmosfera, como o CO, e intrínsecas do metal segregam para a superfície formando uma monocamada de carbono [115,121–124]. No segundo método, gases como etileno, propeno, metano, monóxido de carbono, acetileno e moléculas grandes de hidrocarbonetos são usados como fontes de carbono para o crescimento de grafeno na superfície do substrato.

O crescimento de grafeno sobre alguns substratos, como Ir(111), Pt(111), Ru(0001) e Ni(111) já é bem conhecido. No entanto, há uma diferença entre os três primeiros sistemas e o último. Para Ir(111), Pt(111) e Ru(0001), os padrões LEED apresentam satélites ao redor dos pontos principais de difração

**Tabela 3.3:** Na primeira coluna são mostradas as superfícies de metais onde o grafeno é crescido. A segunda apresenta os métodos de preparação usados: segregação de átomos de carbono do volume ou decomposição de moléculas contendo carbono. Na terceira, tem-se as principais técnicas de caracterização usadas em cada sistema [115].

| Superfície | Método de preparação | Técnica experimental |
|------------|----------------------|----------------------|
| Co (0001)  | segregação           | AES                  |
| Ni (111)   | segregação           | AES                  |
|            | decomposição         | EELS                 |
|            | decomposição         | UPS                  |
|            | decomposição         | HREELS               |
|            | decomposição         | ARPES                |
|            | decomposição         | STM                  |
|            | decomposição         | LEED                 |
|            | decomposição         | ICISS                |
| Ni(100)    | segregação           | LEED                 |
|            | decomposição         | ARPES                |
| Ru(0001)   | segregação           | LEED                 |
|            | segregação           | STM                  |
|            | segregação           | LEEM                 |
|            | decomposição         | ARPES                |
|            | decomposição         | XPS                  |
|            | decomposição         | STM                  |
|            | decomposição         | SXRD                 |
|            | Rh(111)              | segregação           |
| Rh(110)    | decomposição         | LEED                 |
| Pd(111)    | segregação           | AES                  |
| Pd(100)    | segregação           | AES                  |
| Ir(111)    | decomposição         | LEED                 |
|            | decomposição         | STM                  |
|            | decomposição         | ARPES                |
| Pt(111)    | segregação           | LEED                 |
|            | decomposição         | LEED                 |
|            | decomposição         | HREELS               |
|            | decomposição         | STM                  |
| Pt(100)    | segregação           | LEED                 |
|            | decomposição         | LEED                 |
| Pt(110)    | segregação           | LEED                 |



**Figura 3.21:** a) Padrão LEED do grafeno/Ru(0001), com os pontos satélites gerados pela estrutura Moiré. b) Imagem de STM, com resolução atômica, da estrutura Moiré do grafeno no Ru(0001) [115].

(figura 3.21a). Esses pontos indicam certa periodicidade, que é diferente em cada um deles. Essas estruturas periódicas também podem ser observadas em imagens de STM, como podemos observar na figura 3.21b, e são conhecidas como Moiré. Esse padrão Moiré ocorre devido à diferença de parâmetro de rede do grafeno e do substrato. No caso do níquel, o parâmetro de rede de superfície é praticamente o mesmo do grafeno e, portanto, não se observa a existência dessas estruturas.

A intercalação de metais entre a folha de grafeno e esses substratos metálicos é hoje um campo de pesquisa bastante atrativo e ativo. Em geral, a interação do grafeno e do substrato e da amostra de metal é relativamente intensa, causando mudanças na estrutura eletrônica da folha de grafite. Uma delas é a extinção dos estados que formam o cone de *Dirac*. A intercalação de alguns materiais como o ouro, alumínio e outros, que não interagem muito com o grafeno, suspende o grafeno de forma que suas propriedades eletrônicas se tornam evidentes. Além disso, a intercalação de metais magnéticos também pode alterar drasticamente as propriedades do grafeno induzindo magnetismo na folha de grafeno, dependendo do tipo do substrato e do metal intercalado.

O sistema de grande interesse para aplicação em dispositivos é o grafeno/Al/substrato, uma vez que há a possibilidade de se oxidar o Al após intercalação inserindo  $O_2$  no sistema de UHV, de forma a criar uma região isolante entre o substrato e o grafeno.

---

# Capítulo 4

## Técnicas experimentais

Esse capítulo tem como objetivo abordar a instrumentação e a física dos fenômenos envolvidos nas técnicas experimentais utilizadas nos sistemas abordados nessa tese de doutorado.

### 4.1 Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo (ARPES)

Nas últimas décadas, a técnica de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES), apareceu como uma das mais poderosas técnicas de análise de estados eletrônicos próximos ao nível de *Fermi*, devido principalmente à construção de novas fontes de radiação síncrotron e do grande avanço no desenvolvimento de espectrômetros de alta resolução em momento e energia.

Essa técnica de fotoemissão é extremamente poderosa na aquisição de imagem de dispersão de bandas no espaço dos momentos,  $\vec{k}$ , assim como, de imagens em superfícies de energia constante, como a superfície de *Fermi* de um material, por exemplo. A combinação da radiação síncrotron, uma vez que a variação da energia do fóton mapeia a dispersão de bandas perpendicular à superfície do substrato, ao experimento ARPES convencional torna possível um estudo tridimensional da estrutural de bandas do material.

#### 4.1.1 Fotoemissão

A fotoemissão foi primeiramente observado por *Hertz* em 1887. Alguns anos mais tarde, esse fenômeno foi explicado pela natureza quântica da luz. Os experimentos realizados nessa época consistiam na incidência de luz monocromática sobre a superfície de materiais como potássio e sódio, em uma

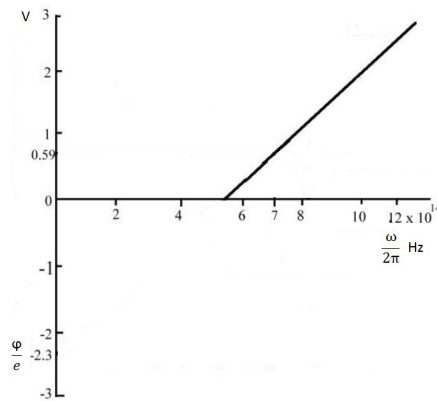
---

câmara de vácuo. A energia cinética dos elétrons emitidos pelo material, ao absorver a luz, era obtida aplicando um potencial de retardamento até a corrente fotoelétrica ser suprimida. Dessa forma, a energia cinética máxima dos elétrons emitidos é igual à tensão externa aplicada. Esse fenômeno, conhecido por efeito *fotoelétrico*, respeita a seguinte equação básica [125]:

$$eU = K_{max} = \hbar\omega - \phi, \quad (4.1)$$

onde  $U$  é o potencial externo aplicado,  $K_{kmax}$  é a energia cinética máxima do elétron e  $\hbar\omega$  a energia do fóton. O grandeza  $\phi$  é a quantidade de energia necessária para arrancar um elétron do material, também conhecida como função trabalho.

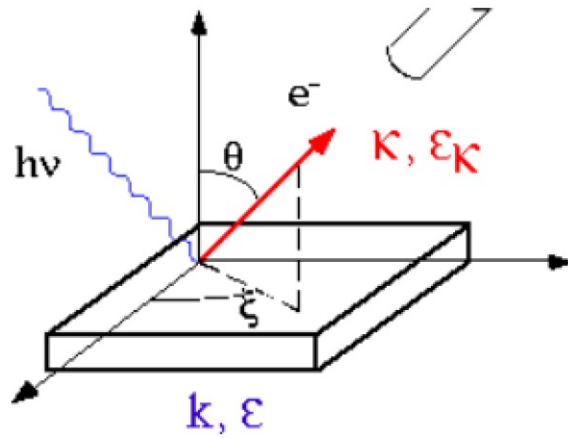
O gráfico da figura 4.1 mostra a dependência do potencial necessário aplicado para anular a corrente em um substrato de sódio com a frequência da radiação incidente.



**Figura 4.1:** A figura mostra o potencial,  $V$  aplicado no sódio, necessário para anular a corrente gerada pela incidência de radiação sobre ele. O gráfico mostra, a dependência desse potencial, que é proporcional à energia cinética máxima dos fotoelétrons com a frequência da luz.

Em princípio, o experimento de espectroscopia de fotoemissão, ainda hoje, é realizado da mesma forma que a cem anos atrás. Utiliza-se uma fonte de luz que pode ser tanto uma lâmpada emissora de radiação por descarga elétrica, quanto fontes de radiação síncrotron. Essa radiação é incidida sobre a superfície do substrato e absorvida pelos elétrons imersos no sólido, que após se moverem para a superfície, são transmitidos para fora do cristal. Os elétrons fotoemitidos são detectados por um analisador eletrostático que analisa a energia cinética do elétron em relação ao momento cristalino,  $\vec{k}$ , destes. A geometria do experimento é apresentada na figura 4.2.

Os ângulos  $\theta$  e  $\xi$  correspondem, respectivamente, ao ângulo entre o vetor de onda,  $\vec{k}$ , dos elétrons e a direção normal à superfície e a direção azimutal de emissão.



**Figura 4.2:** Esboço do experimento de fotoemissão, onde uma fonte emite luz com certa energia  $h\nu$ . Os elétrons são emitidos em um ângulo,  $\theta$ , com relação à normal onde detectados por um analisador

### “3-step model”

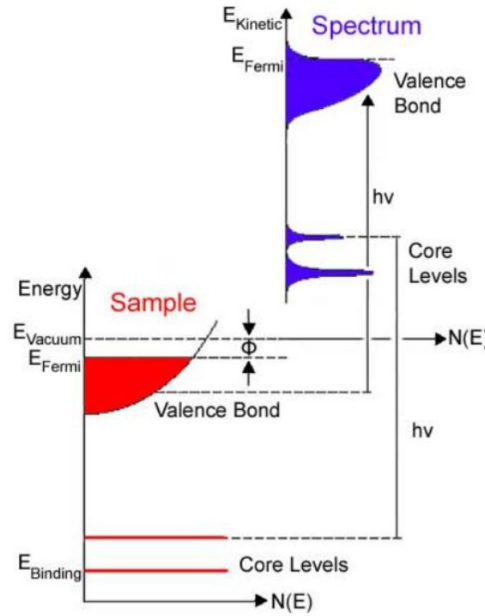
O processo de fotoemissão pode ser entendido de maneira mais fácil usando um modelo conhecido como “3-step model”, pois nele são considerados três passos:

- 1- A probabilidade de um elétron em estado inicial no volume de um sólido ser promovido para um estado excitado após a incidência de radiação.
- 2- A probabilidade de um elétron ser espalhado em seu caminho para a superfície, pelos átomos do volume.
- 3- A probabilidade de um elétron ser transmitido através da barreira de potencial da superfície através de uma transição para o estado final de elétron livre no vácuo, onde será observado pelo detector.

Desprezando o passo dois, conhecendo a energia do fóton ( $\hbar\omega$ ) e a função trabalho do material ( $\phi$ ) podemos estabelecer uma conexão entre o estado inicial com a energia de ligação ( $E_b$ ) e o estado final para de um elétron livre com energia  $E_{kin}$ , através da relação:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \phi - |E_b|. \quad (4.2)$$

A figura 4.3 ilustra de forma esquemática o diagrama de níveis de energia dos elétrons. Podemos observar que há níveis de caroço e bandas de energia, que são características típicas de sólidos. Para metais, o nível de Fermi cruza a banda de condução e é uma referência de energia ( $E_b = 0$ ). A diferença de energia entre o nível de *Fermi*,  $E_F$ , e o nível de vácuo,  $E_v$ , é  $\phi$ .



**Figura 4.3:** Relação entre os níveis de energia em um sólido e a distribuição de energia dos elétrons produzida pelos fótons de energia  $h\omega$ . Aqui,  $E_b$  é a energia de ligação dos elétrons, que em sólidos, se refere ao nível de *Fermi*, e em átomos livres e moléculas, ao nível de vácuo [126].

Dentro do cristal, os elétrons sentem uma barreira de potencial igual à  $E_v - E_F = \phi$ . Assim, para que elétrons possam escapar do sólido para o vácuo, energia cinética correspondente ao vetor de onda perpendicular à superfície deve ser suficientemente grande para superar a barreira de potencial,  $\phi$ , de forma que a equação abaixo seja satisfeita:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \right) k_{\perp}^2 \geq (E_v - E_0), \quad (4.3)$$

sendo  $k_{\perp}$  a componente perpendicular do vetor de onda do elétron. Devido à quebra de simetria translacional causada pela criação da superfície,  $k_{\perp}$  não é conservado durante o processo de emissão. No entanto, a componente paralela à superfície,  $k_{\parallel}$ , de fato é conservada. Além do mais, o momento do fóton é desprezível em comparação com o momento do elétron. Dessa forma,



o momento paralelo no estado inicial dentro do sólido é igual ao do elétron livre no estado final. A relação de conservação do momento é dada por:

$$k_{\parallel,i} = k_{\parallel,f} = \sin(\theta) (\cos(\xi)\hat{x} + \sin(\xi)\hat{y}) \sqrt{\frac{2m \cdot E_{kin}}{\hbar^2}}, \quad (4.4)$$

onde os ângulos  $\theta$  e  $\xi$  são definidos na figura 4.2. O ponto essencial desse modelo é calcular e analisar cada um dos três passos desse método separadamente, sem que um interfira com o outro.

Esse é um método bastante intuitivo, no entanto, ele perde um importante aspecto. Somente usando esse modelo, não é possível obter a intensidade de fotoemissão. Para a obtenção da intensidade é necessário usar um novo método descrito diretamente pela mecânica quântica conhecido como “*1-step model*”.

### O “*1-step model*”

Nesse método, os três passos calculados separadamente no “*3-step model*” são considerados apenas como um passo. A intensidade de fotoemissão,  $I(f)$ , pode ser encontrada pela matriz de elementos, que pode ser calculada usando a *regra de ouro de Fermi*:

$$I(f) = |M_{if}|^2 = |\langle \Psi_f | V_I | \Psi_i \rangle|^2. \quad (4.5)$$

Na equação acima,  $V_I$  é o potencial perturbativo causado pela incidência de luz.

Considerando o *Hamiltoniano* de um elétron, em um sistema com um potencial  $V(\vec{r})$ , no qual um campo eletromagnético externo é aplicado:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + V(\vec{r}) \\ &= \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2mc} \left[ \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \right] + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r})|^2, \end{aligned} \quad (4.6)$$

sendo,  $\vec{A}(\vec{r})$ , o potencial vetor associado com o campo externo. O *Hamiltoniano* da equação 4.6 pode ser desmembrado em dois termos:  $H = H_0 + V_I$ :

$$\begin{aligned}
H_0 &= \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \\
V_I &= \frac{-e}{2mc} \left[ \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \right] + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r})|^2.
\end{aligned}
\tag{4.7}$$

A flexibilidade de escolha de calibre, em geral, facilita o cálculo dos elementos de matriz. Aqui, uma boa escolha de calibre seria o calibre de *Coulomb*:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0. \tag{4.8}$$

Como,

$$[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r})] = i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}), \tag{4.9}$$

temos,

$$\vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p}(\vec{r}) \cdot \vec{A} = 2\vec{A} \cdot \vec{p}(\vec{r}) + i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}), \tag{4.10}$$

O potencial perturbativo de interação,  $V_I$ , pode ser escrito como:

$$V_I(\vec{r}) = \frac{-e}{mc} \left[ \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} \right] + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}(\vec{r})|^2. \tag{4.11}$$

Como a equação 4.5 já trata o problema como uma aproximação de primeira ordem através da teoria da perturbação, podemos desprezar o termo de segunda ordem do potencial  $V_I$ ,  $|\vec{A}|^2$ , no cálculo da interação entre a radiação e o sistema. Os termos da matriz  $M_{if}$  são dados por:

$$\begin{aligned}
M_{if} &= \langle \Psi_f | V_I | \Psi_i \rangle = \frac{-e}{mc} \langle \Psi_f | \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle, \\
&= \frac{ie\hbar}{mc} \langle \Psi_f | \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} | \Psi_i \rangle.
\end{aligned}
\tag{4.12}$$

sendo  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ . O “*1-step model*”, assim como o “*3-step model*”, foi originalmente feito para sistemas de uma partícula. No entanto, ele existe em vários graus de sofisticação, dependendo de qual tipo de interações de muitos corpos se quer levar em conta.

### 4.1.2 Interação de muitos corpos

O processo de fotoemissão, em seu conceito original, é visto como um problema de uma partícula. Em um sólido os elétrons, não interagentes entre si, preenchem estados de energia em uma estrutura de bandas que são calculadas com o auxílio da equação de *Schrödinger*:

$$\left(E\hat{I} - \hat{H}_0\right) |\Psi\rangle = 0. \quad (4.13)$$

Aqui  $\hat{H}_0$  é o *Hamiltoniano* de uma partícula simples, cujos autoestados e as autoenergias são representados por  $\phi_n$  e  $E_n$ , respectivamente. Essa operação pode ser resolvida encontrando o operador inverso,  $\hat{G}_0 = (E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1}$ , que é conhecido como função de *Green* (FG). Portanto, no caso de um elétron livre em uma rede cristalina, a solução da equação de *Schrödinger*, para o caso não perturbado, é dada pelos estados de *Bloch*. A *FG* não perturbada que corresponde à esse caso é dada por:

$$G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r})\phi_n^*(\vec{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_n \pm i\eta}. \quad (4.14)$$

sendo  $\eta$ , um elemento infinitesimal. Embora essa abordagem considerando partículas simples não interagentes produza bons resultados, faz-se necessário levar em conta a interação entre os muitos corpos do sistema, uma vez que vários fenômenos provenientes de excitações dessa interação podem ser observados no espectro de fotoemissão. Esse problema aborda partículas reais fortemente interagentes como sistemas fracamente interagentes. Tais sistemas são conhecidos como *quasi-partículas*. Podemos definir como *quasi-partícula* um sistema formado por uma partícula real cercada por uma nuvem de outras partículas.

Quando sondamos um sistema de muitos corpos o que observamos são, justamente, as *partículas*. Elas, de fato, se comportam de maneira bem diferente de uma partícula real livre, pois, além de possuírem um tempo de vida específico, ainda possuem uma massa efetiva, gerada pela interação entre os muitos corpos do sistema. Essa massa efetiva cria uma diferença na dispersão do momento com a energia dessas *quasi-partículas* em relação à relação de dispersão de uma partícula real. Isso deve ser mostrado pela fotoemissão resolvida em ângulo.

Esse tipo de problema, envolvendo interação de vários corpos, pode ser descrito usando função de *Green*, onde o novo *Hamiltoniano*,  $\hat{H}$  é composto

agora, pelo termo não perturbado,  $\hat{H}_0$  e por um novo termo que inclui a perturbação de muitos corpos  $\hat{H}_{mc}$ :  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{mc}$ .

Podemos reescrever a equação 4.13 como:

$$\left( E\hat{I} - \hat{H}_0 \right) |\Psi\rangle = \hat{H}_{mc} |\Psi\rangle. \quad (4.15)$$

sendo  $\hat{H}_{mc}$  considerado um termo perturbativo. Aplicando o operador  $FG$  à esquerda dos termos da equação 4.15, temos:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \hat{G}_0 \hat{H}_{mc} |\Psi\rangle. \quad (4.16)$$

onde  $|\Psi_0\rangle$  é a solução da equação homogênea, 4.13. A veracidade da equação 4.16 é provada multiplicando-a pelo operador  $FG$  inverso,  $\hat{G}_0^{-1}$ , pois, a equação 4.13 é recuperada.

Da mesma forma temos que o operador  $FG$  para o caso perturbado é:

$$\hat{G}(E) = \left( E\hat{I} - \hat{H}_0 - \hat{H}_{mc} \right)^{-1}. \quad (4.17)$$

Multiplicando ambos os lados da equação acima por  $\hat{G}_0 \left( E\hat{I} - \hat{H}_0 - \hat{H}_{mc} \right)$ , temos:

$$\begin{aligned} \hat{G}(E) - \hat{G}_0(E) \hat{H}_{mc} \hat{G}(E) &= \hat{G}_0(E) \\ \Downarrow \\ \hat{G}(E) &= \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E) \hat{H}_{mc} \hat{G}(E), \end{aligned} \quad (4.18)$$

Por sucessivas aproximações do termo  $\hat{G}_0(E) \hat{H}_{mc} \hat{G}(E)$  cria-se uma série infinita, cuja convergência é garantida se a perturbação for pequena:

$$\begin{aligned} \hat{G}(E) &= \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E) \hat{H}_{mc} \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E) \hat{H}_{mc} \hat{G}_0(E) \hat{H}_{mc} \hat{G}_0(E) + \dots \\ \Downarrow \\ \hat{G} &= \hat{G}_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left( \hat{H}_{mc} \hat{G}_0 \right)^n = \frac{\hat{G}_0}{1 - \hat{H}_{mc} \hat{G}_0} = \frac{1}{\hat{G}_0^{-1} - \hat{G}_0^{-1} \hat{H}_{mc} \hat{G}_0}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

A parte do *Hamiltoniano* correspondente à interação de muitos corpos,  $\hat{H}_{mc}$ , é um potencial efetivo, dependente da energia  $E$ , chamado *autoenergia*. Este termo é descrito pelo operador  $\hat{\Sigma}(E)$ , que substituiu o termo  $\hat{H}_{mc}$  no *Hamiltoniano*.

## A autoenergia

A *autoenergia*, como o próprio nome diz, inclui todos os efeitos de interação entre as partículas. Isso pode ser melhor entendido se considerarmos uma partícula externa que perturba um sistema de partículas, que age de volta alterando a energia dessa partícula. Essa interação entre esse sistema de muitos corpos e a partícula é claramente dependente do tempo. Dessa forma, *autoenergia* descreve a dinâmica da interação, o que implica que esta é um potencial efetivo externo dependente do tempo, e portanto, dependente da energia através de sua transformada de *Fourier*. Assim, podemos reescrever a equação 4.19 como:

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{\hat{G}_0^{-1}(E) - \hat{\Sigma}(E)}. \quad (4.20)$$

Essa equação é chamada de equação de *Dyson*. Um sistema inicialmente composto por  $N$  partículas no estado fundamental,  $|\Psi_0^N\rangle$ , que sofre uma interação aniquilando uma partícula em um estado do sistema e criando em outro, irá adquirir uma função de onda em um estado final  $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ , agora com  $N-1$  partículas, que não é mais um autoestado do sistema antigo. Isso ocorre quando a interação entre os elétrons é considerada. Nessa perspectiva, é como se o sistema sem esse elétron agora sofresse a influência de um potencial externo causado pela sua ausência, que é representado por  $\hat{\Sigma}(E)$ .

## Função Espectral

A intensidade do espectro como, por exemplo, no caso de um elétron fotoemitido é observada medindo o estados finais,  $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ , o quais se superpõem com o estado fundamental,  $|\Psi_0^N\rangle$ . Podemos, assim, escrever:

$$A(\vec{k}, \varepsilon) = \sum_n \left| \langle \Psi_n^{N-1} | \hat{c}_k^\dagger | \Psi_0^N \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n^{N-1}(\vec{k})). \quad (4.21)$$

Onde  $\vec{k}$  e  $\hat{c}_k^\dagger$  são, respectivamente, o momento associado ao autoestado do

sistema e o operador criação de uma partícula simples. O termo  $A(\vec{k}, \varepsilon)$  é a função espectral, a qual descreve a probabilidade do sistema no estado fundamental ser excitado para um estado final  $n$ . Analogamente à equação 4.14, pode-se escrever a  $FG$  para esse caso como:

$$G(k, \varepsilon) = \sum_n \frac{\left| \langle \Psi_n^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger | \Psi_0^N \rangle \right|^2}{\varepsilon - \varepsilon_n^{N-1}(\vec{k}) + i\eta}. \quad (4.22)$$

Reescrevendo a função de *Green*, descrita na equação 4.22, em termos da função espectral, temos:

$$G(\vec{k}, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \frac{A(\vec{k}, \varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon' - i\eta}. \quad (4.23)$$

O divisor da equação 4.23 ainda pode ser reformulado usando a identidade da função de *Dirac*:

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon' + i\eta} = \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + \eta^2} + \frac{i\eta}{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + \eta^2}. \quad (4.24)$$

Como o valor de  $\eta$  é infinitesimal, o primeiro termo do lado direito da equação 4.24 é um termo do tipo  $P\left(\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon'}\right)$ , enquanto o segundo termo é uma função *delta de Dirac*, multiplicado por  $\pi$  [127]. Substituindo 4.24 em 4.23, e pegando a parte imaginária de  $G(\vec{k}, \varepsilon)$ , obtêm-se:

$$ImG(\vec{k}, \varepsilon) = \pi \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' A(\vec{k}, \varepsilon') \delta(\varepsilon - \varepsilon'),$$

ou

$$A(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} ImG(\vec{k}, \varepsilon). \quad (4.25)$$

Para o caso particular da fotoemissão, podemos reescrever a equação 4.22, a menos de um fator de normalização, como [128]:

$$G(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}}' - i\Gamma}. \quad (4.26)$$

A grandeza  $\Gamma$  está relacionada com o inverso do tempo de vida do estado de uma partícula simples. Analogamente ao caso do vetor de onda imaginário, que resulta em um amortecimento da função de onda espacial na direção perpendicular à superfície, um termo imaginário na energia gera um amortecimento com dependência temporal da função de onda. Essa forma da  $FG$  mostrada na equação 4.26 é particularmente útil, pois ela mostra uma conexão direta entre esta, a função espectral e a autoenergia.

Se incluirmos a interação de muitos corpos na equação 4.26, essa pode ser descrita considerando a energia renormalizada de uma quasi-partícula  $\varepsilon'_k - i\Gamma = \varepsilon_k + \Sigma_r + i\Sigma_i$ . O termo  $\varepsilon_k$  corresponde à energia de uma partícula sem interação de muitos corpos e  $\Sigma = \Sigma_r + i\Sigma_i$  é a autoenergia, composta pela soma dos seus termos reais e imaginários, respectivamente. A parte real da autoenergia é uma correção da energia da partícula “livre”,  $\varepsilon'_k = \varepsilon_k + \Sigma_r$ , enquanto a parte imaginária,  $\Gamma = \Sigma_i$ , descreve o tempo de vida do estado da quasi-partícula. Então, obtêm-se as seguintes fórmulas para a função de *Green* e para a função espectral:

$$G(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\Sigma} = \frac{1}{\varepsilon - (\varepsilon_k + \Sigma_r) - i\Sigma_i}, \quad (4.27)$$

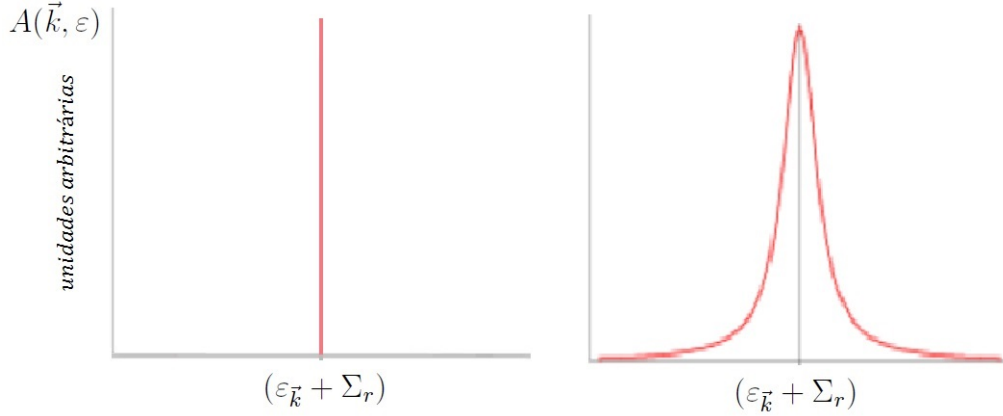
$$A(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \text{Im}G(\vec{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Sigma_i}{[\varepsilon - (\varepsilon_k + \Sigma_r)]^2 + \Sigma_i^2}. \quad (4.28)$$

Essa expressão para a função espectral de um sistema de quasi-partículas mostrada na equação 4.28 é uma função *Lorentziana* com a largura à meia altura dada pelo termo complexo da autoenergia (Figura 4.4b).

Fica claro, observando a equação 4.28, que o termo  $\Sigma_r$  determina o ponto de máximo da *Lorentziana*, enquanto o termo imaginário da autoenergia,  $\Sigma_i$ , determina sua largura de meia altura. Essa análise da largura da *Lorentziana* é feita tomando o limite da função espectral quando  $\Sigma_i$  tende para zero.

## Fotoemissão: Da teoria ao experimento

Nesse capítulo, vimos que a intensidade de fotoemissão está relacionada com a probabilidade de transição dada pela regra de ouro de *Fermi* através da matriz de transição  $|M_{if}|^2$ . Como o processo de fotoemissão é um problema de muitos corpos, devido a interação entre os elétrons nas bandas dos materiais, uma quasi-partícula é criada quando uma partícula é removida da banda de valência e levada a um estado final. O tempo de vida dessa quasi-partícula determina, além da energia e da posição do pico, a largura



**Figura 4.4:** Figura mostra a função espectral para um vetor de onda  $\vec{k}$  constante. Do lado esquerdo, temos um sistema com a interação de muitos corpos considerada desprezível pois a função delta de *Dirac* corresponde ao estado de uma partícula simples, com tempo de vida grande o suficiente. Do lado direito, temos um sistema perturbado, descrito por um estado de quasi-partícula com um tempo de vida determinado pela largura da *Lorentziana*.

de linha da função espectral. Como argumenta-se que a função espectral é a grandeza observada em experimentos de fotoemissão, podemos obter várias informações referentes a interações de muitos corpos analisando o espectro de fotoemissão do sistema.

Em uma aproximação simples [129], a intensidade da corrente de fotoemissão no experimento ARPES, em função do vetor de onda  $\vec{k}$  e da frequência angular  $\omega$  é dado por [130,131]:

$$I(\omega, \vec{k}) = M(\vec{k}) \cdot A(\omega, \vec{k}) \cdot f(\omega). \quad (4.29)$$

onde  $M(\vec{k})$  é a soma sobre todos os estados de  $|M_{if}|^2$ ,  $A(\omega, \vec{k})$  é a função espectral e  $f(\omega)$  é distribuição de *Fermi*. Considerando uma fraca variação do elemento de matriz em relação ao vetor de onda  $\vec{k}$ , a intensidade de fotoemissão é proporcional à função espectral. Esse é o resultado usado na interpretação dos espectros de fotoemissão adquiridos experimentalmente.

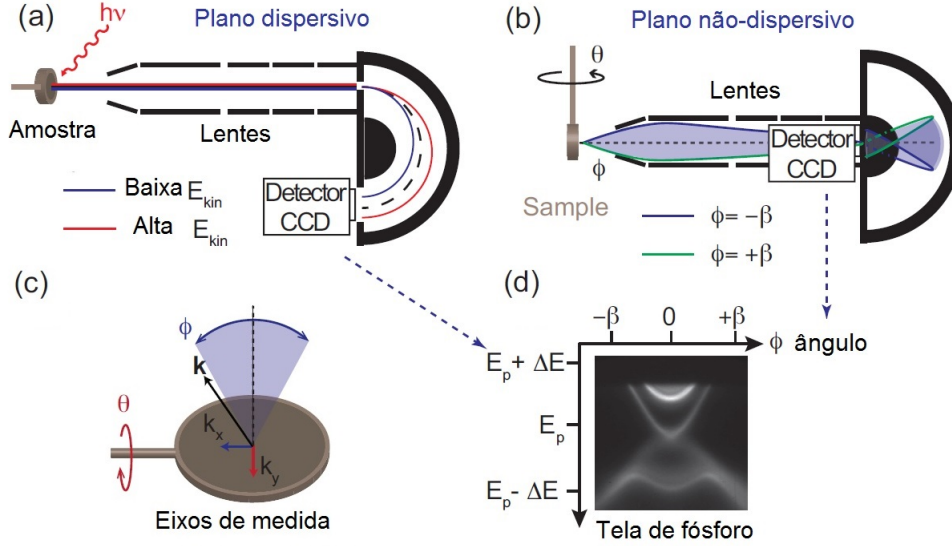
### 4.1.3 Configuração experimental

Para experimentos ARPES, primeiramente, é fundamental um bom manipulador que seja capaz de girar nas direções  $\theta$  e  $\xi$ , como mostrado na figura 4.2, e resfriar à temperaturas da ordem  $100K$ .

A configuração atual também inclui um analisador de elétrons, geralmente, acoplado à um detector bidimensional que mede a dispersão em ener-



gia e angular em uma direção (figura 4.5). Nessa montagem, é útil considerarmos dois ângulos polares,  $\theta$  e  $\phi$ , em direções ortogonais.



**Figura 4.5:** Figura mostra o analisador hemisférico e a geometria do experimento ARPES. a) Seção reta do plano dispersivo do analisador com órbitas de maior (menor) energia cinética dos elétrons em vermelho (azul). b) Seção reta do plano não-dispersivo do analisador com elétrons emitidos em um ângulo  $\beta$  ( $-\beta$ ) em verde (azul). c) Esquema apresentando os parâmetros  $\theta$  e  $\phi$  usados para mapear o espectro de intensidades do experimento. d) Espectro obtido da CCD para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [132]

Podemos reescrever a equação 4.4 em função desses novos ângulos definidos nas figuras 4.5b e 4.5c como:

$$\vec{k}_{\parallel} = \left( \sin(\phi)\hat{i} + \sin(\phi)\cos(\theta)\hat{j} \right) \sqrt{\frac{2m_e \cdot E_{kin}}{\hbar^2}}. \quad (4.30)$$

Esse tipo de medida pode ser feito em espectrômetros como o SPECS Phoibos 150. Esse analisador é formado por um sistema de lentes cilíndricas eletrostáticas que focam os elétrons em uma pequena abertura através da parte hemisférica (Figura 4.5a). Nessa parte é selecionado a energia dos elétrons que serão captados pelo detector. As lentes são responsáveis tanto por selecionar o ângulo máximo de coleta quanto por sintonizar a energia dos elétrons com a energia selecionada pelos hemisférios, de forma que estes possam ser detectados na posição correta do detector (figura 4.5b). Somente os elétrons emitidos em ângulos menores que  $\beta$  serão capazes de alcançar o detector. O valor de  $\beta$  é determinado pelo potencial aplicado nas lentes.

O filtro analisador de elétrons é constituído por dois hemisférios concêntricos com uma diferença de potencial aplicada entre eles. Esses potenciais

são ajustados de forma que os elétrons que possuam energia no intervalo  $(E_p - \Delta) < E_p < (E_p + \Delta)$ , onde  $E_p$  é chamada de energia de passagem, sejam capazes de alcançar o detector. A energia de passagem está relacionada com a resolução do analisador, pois,  $\Delta E \propto E_p$ . Portanto, uma menor energia de passagem indica uma maior resolução. A energia de passagem é selecionada pelas lentes, que reduzem a energia cinética dos elétrons fazendo com que estes cheguem aos hemisférios com a energia igual à  $E_p$ .

A aquisição tradicional dos dados de fotoemissão resolvido em ângulo envolve a medida de uma única curva de intensidade versus energia para cada ângulo separadamente. Essas curvas são, tradicionalmente, conhecidas como EDC's, que em inglês significa "*energy distribution curves*". A vantagem desse tipo de espectrômetro é que cada espectro pode ser adquirido em forma de imagem, cuja informação sobre a intensidade é dada pelo contraste para cada energia e ângulo de fotoemissão. A figura 4.5d mostra um espectro de fotoemissão do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  adquirido usando o Phoibos 150. Essa imagem corresponde à junção das EDC's, para todos os ângulos entre  $-\beta$  e  $\beta$ . Mapeamentos de *Fermi* também podem ser mais facilmente realizados apenas girando a amostra em frente ao analisador em relação ao eixo paralelo ao plano não-dispersivo e ao plano do detector. Essa propriedades definem a geometria do experimento da figura 4.5.

Pode-se montar uma estrutura tridimensional para o conjunto de dados,  $I(E_{kin}, \theta, \phi)$ , empilhando as imagens bidimensionais adquiridas. Essa estrutura permite uma análise completa da função espectral ao longo de diferentes posições na zona de *Brillouin*.

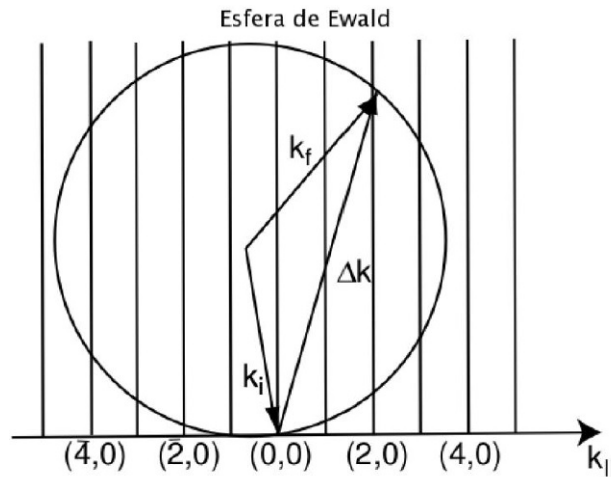
## 4.2 LEED

### 4.2.1 A difração de elétrons de baixa energia

A Difração de Elétrons de Baixa Energia, LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) é uma técnica extremamente sensível à superfície de um sólido. Elétrons de baixa energia, quando incididos na superfície do substrato, não penetram muito no cristal. Isso acontece devido à forte interação entre os elétrons e o sólido nessa faixa de energia. Portanto, os elétrons que escapam do material trazem informação somente sobre seus primeiros planos atômicos. Isso torna técnicas que usam elétrons de baixa energia sensíveis à superfície.

Diferentemente da difração de raios-x em sólidos tridimensionais, cujo padrão de difração é representado por pontos, na difração de elétrons de

baixa energia, o padrão de difração de redes 2D é formado por linhas que cruzam a esfera de Ewald (figura 4.6).



**Figura 4.6:** Construção de *Ewald* para uma rede bidimensional. Esta construção fornece as direções para as quais a condição de interferência dos elétrons espalhados é construtiva, segundo as condições de *Laue* para o caso de uma rede bidimensional [133].

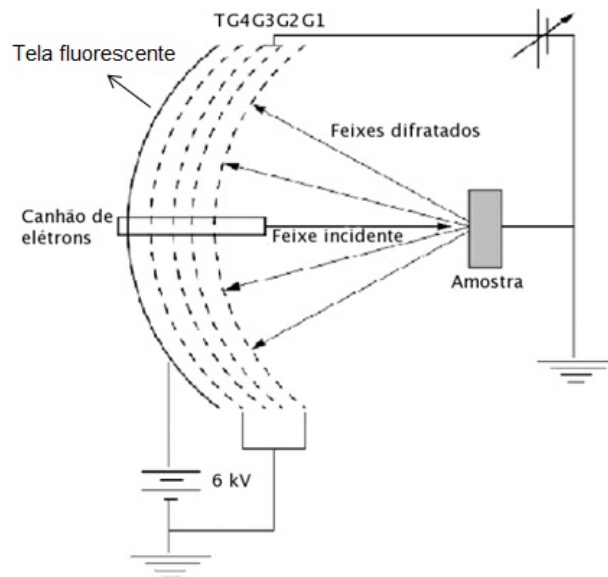
## 4.2.2 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado no experimento LEED é composto por um canhão de elétrons, um detector e um manipulador. Os elétrons são gerados por um filamento de tungstênio e acelerados em direção à amostra. Após colidir com os átomos da superfície, os elétrons difratados pela rede da superfície, são coletados pelo detector. O detector é formado por quatro grades hemisféricas concêntricas e uma tela fluorescente. A primeira e a quarta são aterradas junto com a amostra para evitar interferência de campo elétrico. Um potencial negativo, correspondente a uma energia pouco menor que a energia dos elétrons incidentes, é aplicada a segunda e terceira grade. Isso garante que somente elétrons que sofrem colisão elástica sejam detectados. Após a quarta grade, é aplicada uma tensão positiva, de modo que os elétrons são acelerados contra a tela fluorescente (figura 4.7).

Na maioria dos experimentos LEED, a amostra é posicionada de forma que o feixe de elétrons atinja a superfície com incidência normal. Portanto, é necessário um manipulador permite a rotação e translação. Isso garante que os pontos de máximo da difração possam ser associados aos pontos da rede recíproca do cristal, dessa forma, representando a simetria da superfície. Para isso é necessário um manipulador, que além de ter a função de alinhar

a amostra em relação ao feixe de elétrons, ainda possui um filamento e um sistema de aquecimento e resfriamento de amostra.

Todos os dispositivos mencionados são alocados em um sistema de ultra-alto-vácuo (UHV), com pressões da ordem de  $10^{-10}$  Torr para manter a superfície estudada limpa tempo suficiente para a realização dos experimentos.



**Figura 4.7:** Neste experimento os elétrons incidentes que são retro-espalhados são selecionados pelas grades  $G_1$  a  $G_4$  e formam um padrão de difração, como o apresentado à direita, na tela fluorescente (T) [133].

## 4.3 STM

### 4.3.1 Efeito de tunelamento quântico

Classicamente, um sistema composto pela superfície de um material e uma ponta metálica separados por uma distância finita e sujeitos a uma diferença de potencial, não apresentará nenhuma corrente. No entanto, um princípio fundamental da Mecânica Quântica, conhecido como dualidade onda-partícula [134], garante que há uma chance dos elétrons contidos na superfície atravessarem o vácuo e alcançarem a ponta, ou vice-versa. Esse princípio, nos diz que entidades, como os elétrons, podem ser consideradas tanto

partículas como ondas. Dessa forma, na mecânica quântica, associamos funções de ondas aos elétrons que nos dizem a probabilidade de encontrar esses elétrons em qualquer região do espaço em um certo instante. A dinâmica dessas partículas é descrita pela equação de *Schroedinger* dependente do tempo. Para sistemas onde o *Hamiltoniano* não depende do tempo a equação de *Schroedinger* que devemos resolver é:

$$\left[ \left( \frac{1}{2m} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x). \quad (4.31)$$

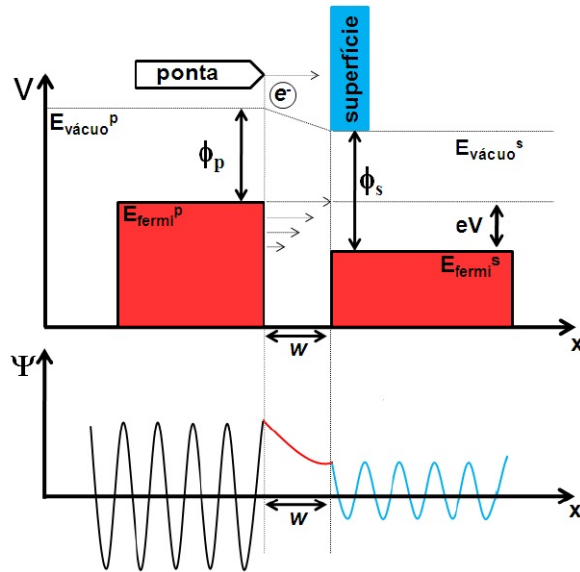
sendo,  $\Psi(x)$  a função de onda do elétron sujeito ao potencial  $V(x)$ .

O esquema da figura 4.8 mostra a ponta e o substrato separados por uma distância  $W$  com seus níveis de energia, preenchidos em vermelho, desbalanceado devido à diferença de potencial igual à  $eV$  aplicada. A grandeza  $\phi_p$  representa a energia necessária para que um elétron seja ejetado da ponta em direção ao substrato. Esse sistema pode ser representado por um modelo mais simples como o de elétrons em uma barreira de potencial. A barreira de potencial para um elétron na região da ponta possui uma altura de  $\frac{\phi_p}{e}$ , variando linearmente na região entre a ponta e a amostra chegando à uma altura de  $\frac{\phi_s}{e}$  na região do substrato. A altura da barreira sentida pelos elétrons na região do substrato é  $\frac{\phi_s}{e}$ , variando linearmente até o valor de  $\frac{\phi_p + eV}{e}$  na região da ponta.

Nesse problema, tem-se uma solução pra equação *Schroedinger* em cada uma das três regiões. A função de onda que descreve a partícula em todo o espaço é obtida aplicando-se condições de continuidade sobre ela e de sua derivada primeira nas fronteiras entre duas regiões. A solução nos mostra que  $\Psi(x)$  para um elétron no sólido pode ser tanto refletida, devido à quebra de simetria de translação, durante a criação da superfície, mantendo o elétron no cristal, quanto transmitida, “tunelando” o potencial  $V = V_0$ , permitindo, assim, que o elétron chegue à ponta. O processo, inverso é análogo. Medindo essa corrente de tunelamento dos elétrons, podemos obter informações sobre a estrutura eletrônica dos átomos naquela região.

### 4.3.2 A técnica

Na microscopia de tunelamento, STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), uma ponta metálica bem afiada varre a superfície de um material à uma



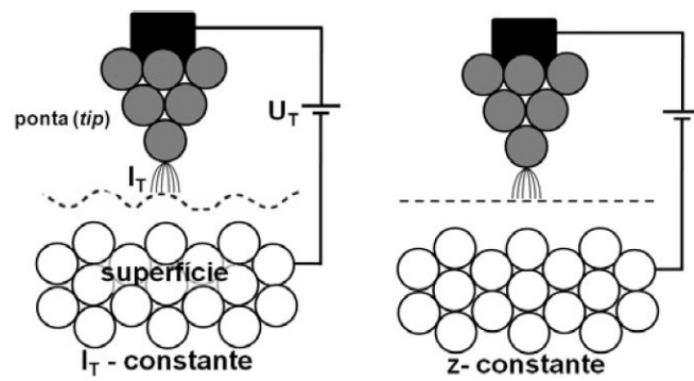
**Figura 4.8:** (Em cima) Diagrama da junção ponta-superfície no STM para uma voltagem  $V$  aplicada, separada por uma distância  $w$  (barreira de potencial). A  $E_F^p$  e  $E_F^s$  é o nível de *Fermi* para a ponta e para superfície, respectivamente; o nível de vácuo é dado por  $E_v^{p,s}$ . A função trabalho para ambos os metais está indicada por  $\Phi_{p,s}$ , respectivamente. (Em baixo) Temos a função de onda de um elétron que tunela através de uma barreira de potencial uni-dimensional [135].

distância  $z$ , típica entre 10 e 100 Å. Em geral, essa ponta é feita de tungstênio, por esse ser um material fácil de preparar e rígido o bastante para suportar o *stress* mecânico, ou por uma liga de PtIr.

Entre a amostra e a ponta é aplicada uma tensão com valores entre -10 e 10V. Dessa forma uma corrente, chamada de corrente de tunelamento,  $I_T$ , entre a ponta e o substrato é observada, podendo variar entre valores de 0 a 50 nA.

Há basicamente dois modos de operação do microscópio de tunelamento: o de corrente constante e o de altura constante. Na figura 4.9, o modo de corrente constante, mantém  $I_T$  constante durante a varredura, registrando a distância entre a ponta e as estruturas contidas na superfície do substrato. No modo altura constante, a distância entre a ponta e o substrato é mantida fixa, registrando-se o valor de  $I_T$  durante a varredura [135].

Deve-se tomar bastante cuidado ao interpretar imagens obtidas ao usar qualquer um dos dois modos de operação, tendo sempre em mente que as imagens contêm, na verdade, informações de natureza eletrônica, as quais extrapolamos na tentativa de obter informações sobre o carácter estrutural da superfície. Portanto, é importante ter outras técnicas ou métodos teóricos que auxiliem na interpretação dos modelos propostos para cada imagem de STM observada.



**Figura 4.9:** Ilustração dos modos de funcionamento do Microscópio de Tunelamento. Modo corrente constante ( $I_T = \text{constante}$ ) e modo altura constante ( $z - \text{constante}$ ) [135].

---

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

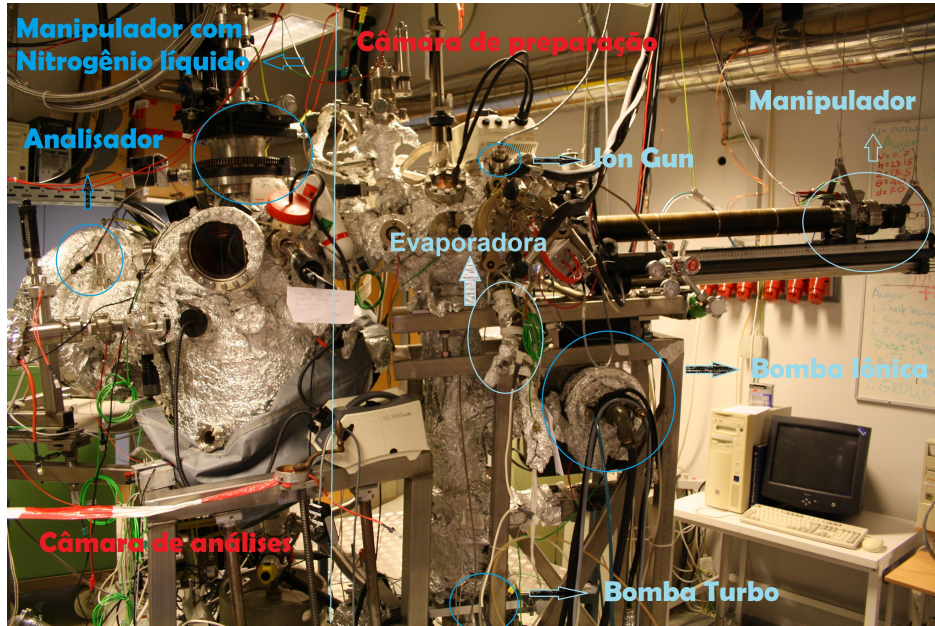
### 5.1 Estudo da estrutura eletrônica de filmes ultra finos de $Bi_{1-x}Sb_x$

Realizamos, nesse trabalho, um estudo do filme fino do isolante topológico  $Bi_{1-x}Sb_x$  (110) usando espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (*ARPES*). O filme foi crescido usando um monocristal de Bi como *template* com a superfície orientada na direção (110). A taxa de evaporação do Bi e do Sb foi escolhida de forma que o filme apresentasse a fase de Isolante Topológico ( $0.09 < x < 0.18$ ) [1,15], e uma espessura razoável para que suas propriedades de volume pudessem vir à tona. Como previsto teoricamente, observamos três cones de Dirac em sua estrutura eletrônica, diferentemente do que se observa na face (111) que possui apenas um [1,105,136]. Observamos alguns estados metálicos de superfícies envolvendo três momentos invariantes de tempo reverso, ou simplesmente *TRIM*'s, corroborando não somente a presença de estados metálicos na superfície, mas também as previsões da topologia dos estados de superfície.

Os experimentos foram realizados em um sistema de *UHV* (Ultra Alto Vácuo) composto por uma câmara de preparação de amostras e uma de análise, ambas com uma pressão base melhor que  $2 \times 10^{-10}$  mbar, separadas por uma válvula tipo *gate*, figura 5.1. A câmara de preparação de amostras está equipada com uma evaporadora do tipo *e-beam* com capacidade para quatro cadinhos, um canhão de *sputtering* e um manipulador com filamento para realização de *annealing*. A câmara de análise está equipada com uma ótica LEED, um analisador *SPECS PHOIBOS* 150 e um manipulador resfriado a nitrogênio líquido. Esta última está acoplada à linha de luz *SGM-3* do laboratório de radiação síncrotron *ASTRID1* [137], localizada na Universidade de Aarhus, figura 5.2.

---



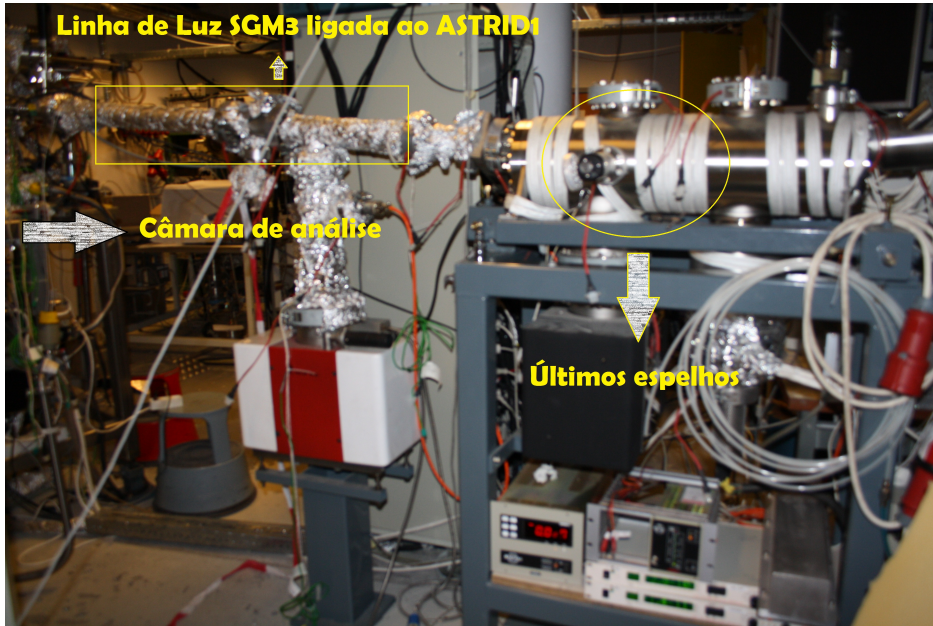


**Figura 5.1:** A parte esquerda da figura, mostra a câmara de análise com o analisador *PHOIBOS* 150 e o manipulador resfriado a nitrogênio líquido. Na parte direita temos a câmara de preparação de amostra equipada com um *ion gun* e uma evaporadora carregada com *Fe*, *Se*, *Bi* e *Sb*.

### 5.1.1 Preparação do substrato *Bi*(110)

Todo o processo de limpeza da superfície do substrato de *Bi*(110) e crescimento do isolante topológico  $Bi_{x-1}Sb_x(110)$  foi feito na câmara de preparação; enquanto experimentos usando as técnicas ARPES, LEED e XPS foram realizados na câmara de análise. Essas duas últimas foram usadas como técnicas auxiliares ao ARPES.

O primeiro passo antes de começar o processo de crescimento do filme é orientar o substrato de forma que a direção de interesse contida na primeira zona de *Brillouin* da superfície esteja alinhada com o plano não-dispersivo do analisador. Isso é necessário do ponto de vista técnico, pois facilita a análise dos dados posteriormente, uma vez que as curvas de intensidade do processo de fotoemissão, relacionadas à dispersão das bandas na direção do plano não-dispersivo, podem ser coletadas de uma só vez pela *CCD*. A orientação é feita de maneira indireta observando a rede recíproca da amostra através da técnica LEED. No caso do *Bi*(110) foi usado como referência o único *mirror plane* [51] presente na superfície desse substrato. A figura 5.3b mostra a direção do *mirror plane* na primeira zona de *Brillouin*. Esse plano liga dois pontos de alta simetria da zona de *Brillouin* de superfície do *Bi*(110), os *TRIM's*  $\bar{\Gamma}$  e  $\bar{X}_2$ . A direção do *mirror plane* em relação ao padrão LEED é mostrada pela linha vermelha pontilhada na figura 5.3a.



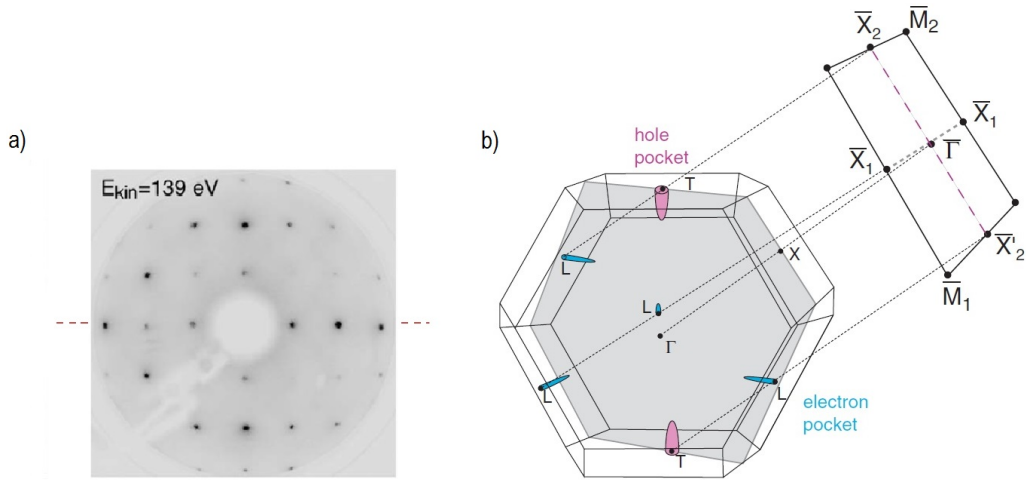
**Figura 5.2:** A figura acima mostra os últimos espelhos da linha *SGM3*, usados para alinhar o feixe de luz. À direita a linha de luz se liga ao fonte de radiação síncrotron, *ASTRID1*. À esquerda, a *SGM3* se liga à câmara de análise, onde os experimentos *ARPES* são realizados.

Antes do crescimento do filme de  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ , o cristal de  $Bi(110)$  passou por um processo de limpeza envolvendo ciclos de *sputtering*, utilizando íons de  $Ne^+$  com energia de 0.5 KeV e incidência normal à superfície, e *annealing* à 373K durante 5 minutos. A verificação da qualidade cristalina da superfície após vários ciclos foi feita observando o padrão LEED da mesma e a qualidade do espectro de fotoemissão dos estados de superfície do  $Bi(110)$ . Na figura 5.4 pode-se observar as curvas de intensidade de fotoemissão, coletadas com a energia do fóton em 18 eV, correspondente à dispersão dos estados de superfície na região próxima ao ponto  $\bar{\Gamma}$  e a superfície de *Fermi* do substrato, logo após o processo de limpeza da superfície.

A verificação estequiométrica do filme de isolante topológico,  $Bi_{1-x}Sb_x$ , após seu crescimento foi feita usando a técnica XPS. Para isso, utilizou-se radiação síncrotron com energia de 80 eV, vinda da linha de luz *SGM-3*.

### 5.1.2 Crescimento do filme de $Bi_{1-x}Sb_x$

Diversos crescimentos de filmes de  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$  foram realizados usando diferentes valores de  $x$ , na fase de isolante topológico, com espessura entre 20 e 30 bicamadas e com a temperatura da amostra mantida em 403K. Esse material possui características em comum com o  $Bi$ , relacionadas à um mesmo

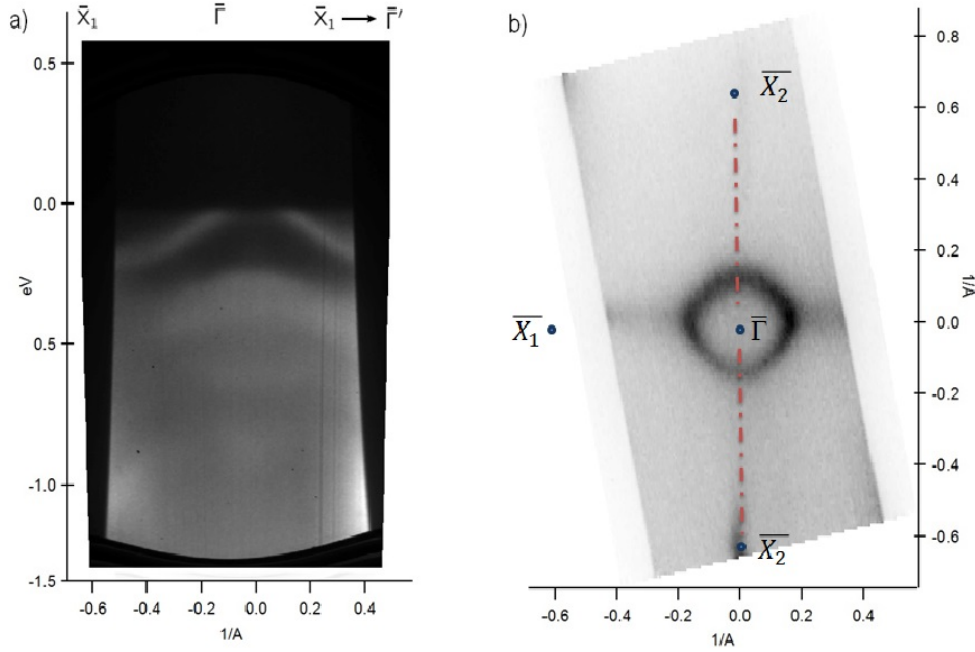


**Figura 5.3:** A figura 5.3a mostra o padrão LEED do  $Bi(110)$ , limpa, feito com a energia cinética dos elétrons em 139 eV. A linha tracejada que corta a figura indica a direção do único *mirror plane* da superfície desse substrato. Na figura 5.3b temos a primeira zona de *Brillouin* do  $Bi(110)$ , com o *mirror plane* representado pelo plano hachurado atravessando os dois bolsões de buracos e o ponto  $X$  da estrutura de bandas do  $Bi(110)$ . O plano em destaque e a linha tracejada indicam, respectivamente, a primeira zona de *Brillouin* e o *mirror plane* projetados na direção  $(110)$  [51].

grupo de simetria [1]. Uma vez que a quantidade necessária de  $Sb$  evaporada para crescer o filme de isolante topológico é menor que um quinto de  $Bi$ , ( $0.09 < x < 0.18$ ), o parâmetro de rede do filme será praticamente o mesmo do substrato; dessa forma, o crescimento do filme pode ser considerado epitaxial [138]. Para depositarmos  $Bi$  e  $Sb$  simultaneamente sobre  $Bi(110)$ , é necessário usar taxas de evaporação específicas para cada elemento de forma a obter a estequiometria correta. Portanto, faz-se necessário calibrar a evaporadora.

Para a calibração da evaporadora necessita-se do conhecimento prévio do fluxo, em princípio escolhido arbitrariamente, do elemento a ser evaporado e do tempo gasto para o crescimento de uma monocamada. Quando se cresce um filme sobre um certo substrato, sabe-se que há a possibilidade do arranjo cristalino dos átomos do elemento dosado ser diferente do arranjo dos átomos da superfície da amostra. Se isso acontecer, dizemos que houve uma reconstrução da superfície. Esse fenômeno é consequência da forma como esses átomos vão interagir entre si. Em alguns casos, para diferentes coberturas, existem diferentes reconstruções, ou seja, é possível haver mudanças na reconstrução da superfície dependendo da porcentagem da superfície do substrato que é coberta pelo adsorbato. Portanto, obtendo o tempo necessário de evaporação do material até que a reconstrução aconteça, podemos calcular o tempo gasto para o crescimento de uma monocamada, pois a cobertura de reconstrução da superfície é bem conhecida.

Para o crescimento do filme de  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ , a calibração da evaporadora  $e$ -beam foi feita dosando do  $Bi$  e  $Sb$ , respectivamente, sobre as superfícies do  $Cu(110)$  e  $Au(110)$  [139–141], e monitorando o tempo gasto e o padrão LEED até que as reconstruções aconteçam. O processo foi realizado separadamente para cada elemento, mantendo o fluxo constante durante todo o processo.

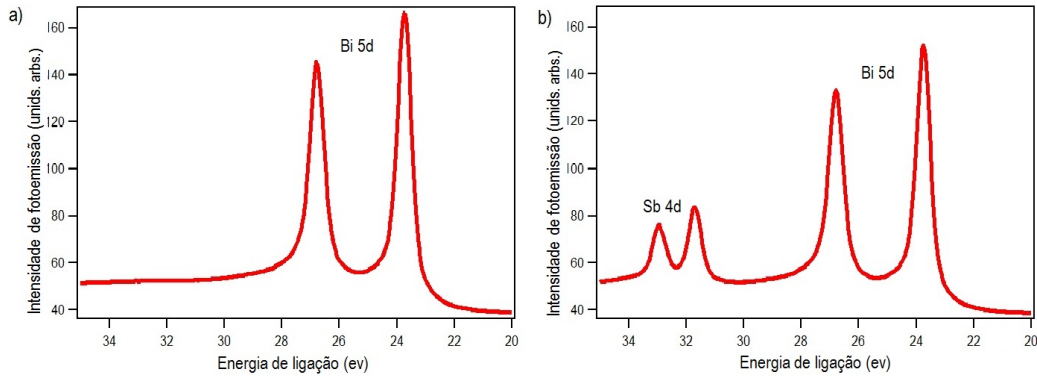


**Figura 5.4:** As curvas de intensidade de fotoemissão, adquiridas usando fótons com energia de 18 eV, mostram a) a dispersão dos estados do  $Bi(110)$ , logo após a limpeza usando ciclos de *annealing* e *sputtering*, na direção  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$ . Em b), tem-se a superfície de *Fermi* desse substrato nas proximidades do centro da primeira zona de *Brillouin*. A direção dos pontos de simetria  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$  é mostrada como referência, com a linha tracejada na direção  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2$  indicando a posição do *mirror plane*.

Após a calibração da evaporadora, ajustamos o tempo de evaporação e fluxo de  $Bi$  e  $Sb$  de forma a obtermos o filme de  $Bi_{1-x}Sb_x$  com a estequiometria correspondente a  $x \approx 0.14$ , e com espessura entre 25 e 30 bicamadas. O crescimento praticamente epitaxial resulta em um filme de  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$  de alta qualidade, que foi confirmada pelo LEED e pela análise do espectro de fotoemissão dos bolsões de elétrons e buracos, usando ARPES. A composição química do filme foi determinada pela técnica XPS, inspecionando os níveis de caroço  $4d$  do  $Sb$  e  $5d$  do  $Bi$ . A relação usada nesse processo foi a mesma da referência [105]:

$$\frac{\rho_{Bi}}{\rho_{Sb}} = \frac{I_{Bi}S_{Sb}}{I_{Sb}S_{Bi}}, \quad (5.1)$$

onde  $I$  é a intensidade do pico de fotoemissão do material e  $S$ , a seção de choque. As figuras 5.5a e 5.5b mostram, respectivamente, o espectro XPS do nível do  $5d$  do  $Bi$ , no  $Bi(110)$  limpo e dos níveis  $4d$  do  $Sb$  e  $5d$  do  $Bi$  após a evaporação. Essas medidas foram feitas usando fótons com energia,  $h\nu = 80$  eV.



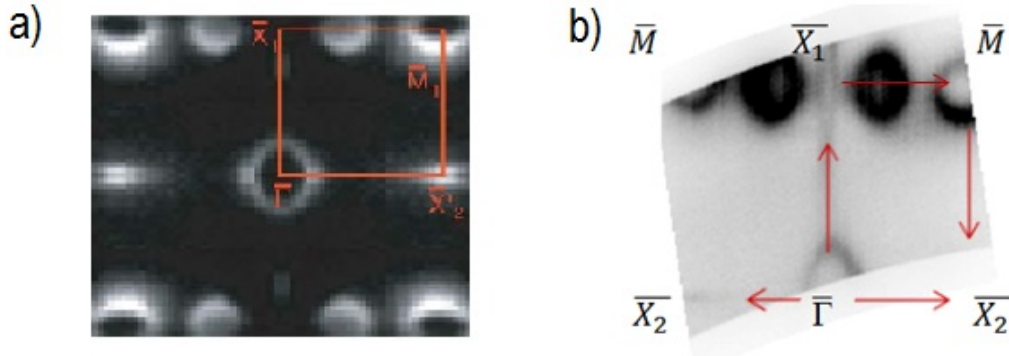
**Figura 5.5:** A figura 5.5a mostra o espectro XPS do nível  $5d$  do  $Bi(110)$  limpo. Na figura 5.5b, temos o XPS dos níveis  $4d$  do  $Sb$  e do  $5d$  do  $Bi$  após o crescimento do filme de isolante topológico,  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Os espectros foram obtidos com a energia do fóton  $h\nu = 80$  eV.

### 5.1.3 Experimento ARPES

Os experimentos ARPES também foram realizados na linha de luz  $SGM-3$ , nas instalações do laboratório de luz síncrotron  $ASTRID1$ . A resolução angular e de energia foi melhor que  $0.2^\circ$  e  $20$  meV, respectivamente. A coleta dos dados foi feita usando energias entre  $14$  e  $70$  eV, de forma a auxiliar na identificação dos estados como estados de superfície, considerando que a dispersão destes não depende da energia do fóton. Durante os experimentos a temperatura da amostra foi mantida a  $80$  K.

Nesse trabalho, foram medidas curvas de intensidade de fotoemissão resolvido em  $\vec{k}$  para a superfície limpa de  $Bi(110)$  e para o isolante topológico  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ . Informações sobre a topologia dos substratos foram observadas e praticamente todas as estruturas esperadas foram confirmadas [136].

Estudos da estrutura de bandas do  $Bi(110)$  [54,55,142] realizados previamente revelam o perfil da *superfície de Fermi* desse substrato e mostram a forma dos contornos e dos estados próximos ao nível de *Fermi*. Como podemos observar na figura 5.6, os resultados obtidos no presente trabalho são basicamente os mesmos quando comparados com os obtidos nesses trabalhos anteriores.



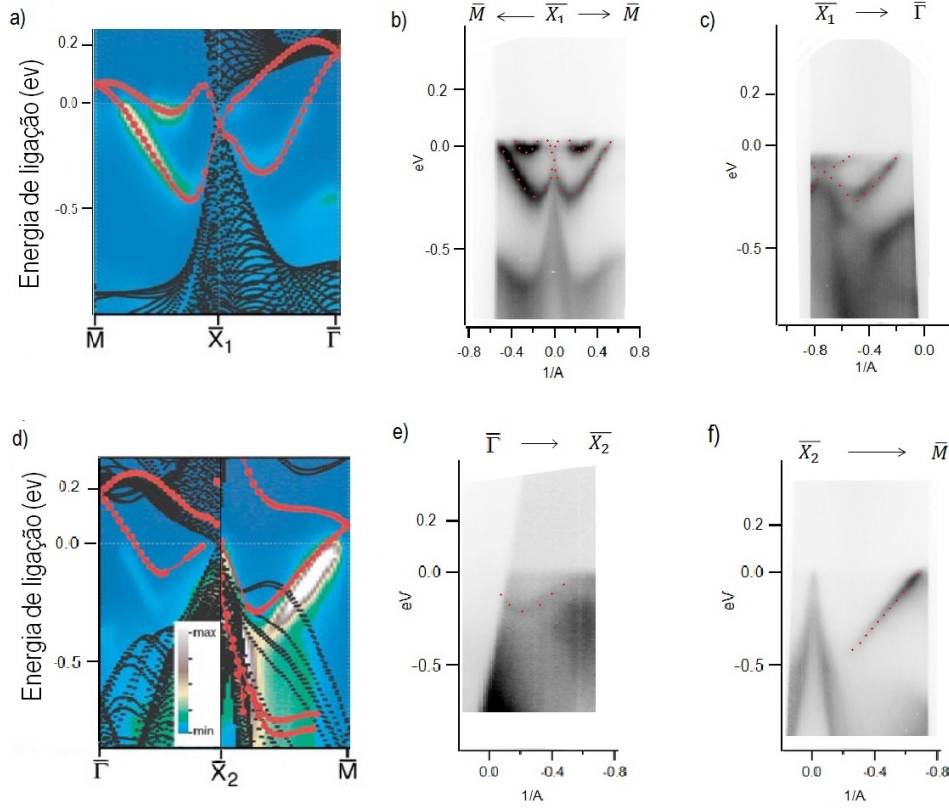
**Figura 5.6:** (a) Superfície de *Fermi* do *Bi*(110) obtido na referência [51]. Em (b) temos a superfície de *Fermi* obtida nos nossos experimentos. A intensidade de fotoemissão nas estruturas próximas ao ponto  $\bar{X}_1$  foi saturada, de forma que contorno ao redor do ponto  $\bar{X}_1 - \bar{M}$  possa ser claramente visto. A fraca intensidade das linhas de fotoemissão próximas ao  $\bar{X}_2$  se deve à forte intensidade das estruturas entre aos pontos  $\bar{X}_1 - \bar{M}$ . Mesmo assim, ainda é notável a boa qualidade do espectro, principalmente ao redor de  $\bar{X}_1$ .

As características em comum são os contornos em torno dos *TRIMs*  $\bar{\Gamma}$  e  $\bar{M}$ , assim como os contornos na fronteira da zona de *Brillouin* na direção  $\bar{X}_1 - \bar{M}$ . Em torno do *TRIM*  $\bar{X}_2$ , também foi observada a mesma estrutura fraca, que aparece como um borrão. No entanto, devido ao aperfeiçoamento dos espectrômetros que resultou numa melhora substancial da resolução desses equipamentos, detalhes não antes observados foram revelados com grande qualidade. Em particular, é claramente visto nos nossos dados que o ponto  $\bar{X}_1$  possui um contorno no nível de *Fermi* e a intensidade de fotoemissão das bandas próximas ao  $\bar{X}_2$ , apesar da saturação dos bolsões de elétrons dificultar a visualização, é bem mais intensa.

A figura 5.7 mostra as curvas de dispersão em planos que ligam os pontos de alta simetria da zona de *Brillouin*, e que formam os contornos no nível de *Fermi*. Os estados em torno dos pontos  $\bar{\Gamma}$  e  $\bar{M}$  são projeções da superfície de *Fermi*, formada por bolsões de buracos, na direção (111), enquanto os estados que envolvem o *TRIM*  $\bar{X}_1$  e os contornos na linha  $\bar{X}_1 - \bar{M}$  pertencem à bolsões de elétrons. Nos arredores do ponto  $\bar{X}_2$  os estados foram previamente interpretados como estados de volume [54].

Como explicado em capítulos anteriores, a existência dos contornos fechados de *Fermi* em torno dos *TRIM's* e da topologia da superfície derivam dos oito invariantes de paridade de volume,  $\delta(\Gamma_i)$ . A figura 5.8a mostra os *TRIM's* de superfície com círculos azuis ao seu redor, que representam os contornos fechados de *Fermi*. A previsão teórica diz que deve haver contornos no nível de *Fermi* ao redor de todos os *TRIM's* da zona de *Brillouin* projetada de superfície do *Bi*(110) [1]. Para o isolante topológico *Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>*(110), é previsto contornos fechados de *Fermi* em torno de todos os *TRIM's*, exceto

$\bar{X}_2$  (figura 5.8c).

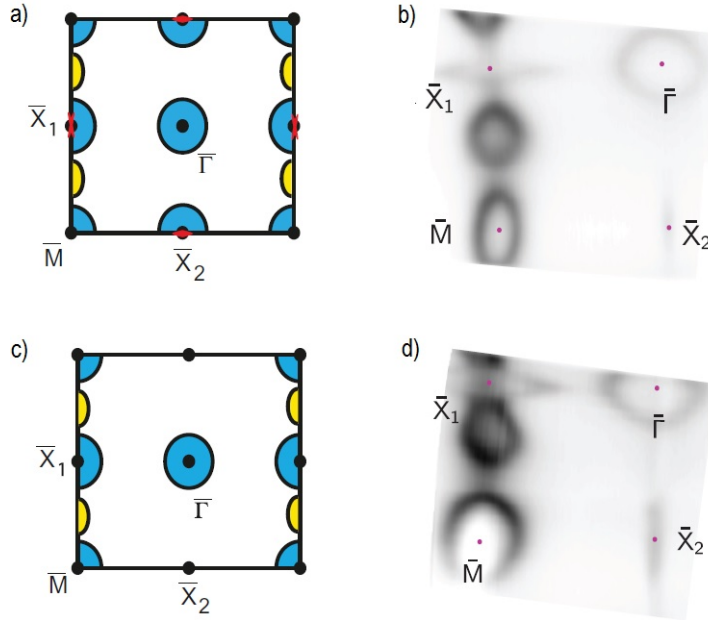


**Figura 5.7:** (a) e (d) mostram as dispersões dos estados eletrônicos do  $Bi(110)$ , obtidas teoricamente, nas direções  $\bar{M} - \bar{X}_1 - \bar{\Gamma}$  e  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2 - \bar{M}$ , respectivamente [51]. A escala de cor em (a) e (d) é a intensidade de fotoemissão, onde os pontos pretos indicam estados da banda de volume projetada calculados usando o modelo *tight-binding* [53] e os pontos em vermelho representam os estados de superfície calculados por primeiros princípios. Nossos resultados mostram as curvas de intensidades de fotoemissão em (b),(c) na direção  $\bar{M} - \bar{X}_1$  e  $\bar{X}_1 - \bar{\Gamma}$  e (e),(f) nas direções  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2$  e  $\bar{X}_2 - \bar{M}$ . Assim como foi feito em (a) e (d), pontos em vermelhos foram superpostos ao espectro dos estados de superfície, como guia para os olhos, de forma a facilitar a identificação destes.

Nossos dados experimentais para o  $Bi(110)$ , figuras 5.6b e 5.8b, confirmam as estruturas ao redor dos pontos  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{M}$  e  $\bar{X}_1$ , sendo a estrutura ao redor desse último obtida com uma qualidade excelente, não observada anteriormente. Entretanto, ao redor do ponto  $\bar{X}_2$ , aparentemente, isso não aconteceu. De fato, o cruzamento entre bandas que dá origem aos contornos, e que é imposto pela topologia do sistema, pode acontecer dentro da superfície de *Fermi* de volume projetada, de forma que o espectro de fotoemissão desses estados se superponha ao espectro dos estados de volume, que é bastante difuso. Como  $Bi$  é um semimetal, o resultado não deve ser estritamente igual aos obtidos na previsão teórica, pois essa leva em conta um material isolante. Os contornos em amarelo nas figuras 5.8a e 5.8c são representações de *bolsões de elétrons*,

que também são observados experimentalmente. No entanto, eles não têm nenhuma contribuição para a topologia do sistema, uma vez que não circulam nenhum *TRIM*. Eles foram colocados somente como ilustração que permite comparar a previsão teórica com o experimento.

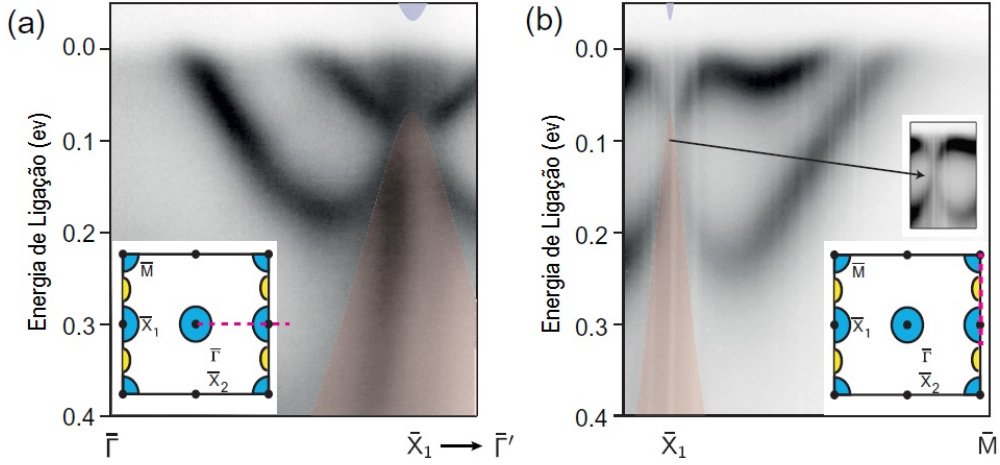
A figura 5.8d mostra as linhas de fotoemissão da superfície de *Fermi* do  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$ . Em princípio, essas curvas de intensidade apresentam características bem parecidas com as obtidas para  $Bi(110)$ . No entanto, o bolsão de buraco ao redor do ponto  $\bar{M}$  e os bolsões de elétrons entre  $\bar{X}_1$  e  $\bar{M}$  e ao redor do *TRIM*  $X_1$  parecem estar um pouco maiores. Além disso, esses três últimos bolsões parecem fundidas em uma estrutura só. Nas proximidades do ponto  $X_2$ , observamos o mesmo risco encontrado no espectro de fotoemissão do  $Bi(110)$ .



**Figura 5.8:** Nas figuras (a),(c) tem-se a previsão teórica da primeira zona de *Brillouin* de superfície para o  $Bi(110)$  e para o isolante topológico  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$ , respectivamente. Os círculos em azul indicam os contornos de *Fermi*, não por coincidência ímpares, previstos. Os contornos amarelos correspondem aos *bolsões de elétrons* observados experimentalmente e não têm nenhuma relevância topológica. Os traços vermelhos em (a) fazem parte da superfície de *Fermi* de volume medida experimentalmente. (b), (d) mostram a fotoemissão no nível de *Fermi* para ambas amostras. Os dados foram obtidos usando  $h\nu = 18$  eV. Os pontos em roxo, indicam a localização exata de cada ponto de simetria.

A previsão topológica para o filme de  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$ , como já foi apontada anteriormente, nos diz que deve haver a existência de um contorno fechado de *Fermi* ao redor de  $\bar{X}_1$ . Além disso, algumas mudanças na dispersão dos estados de superfície devem acontecer, como o desaparecimento do suposto contorno de *Fermi* ao redor do ponto  $\bar{X}_2$ .



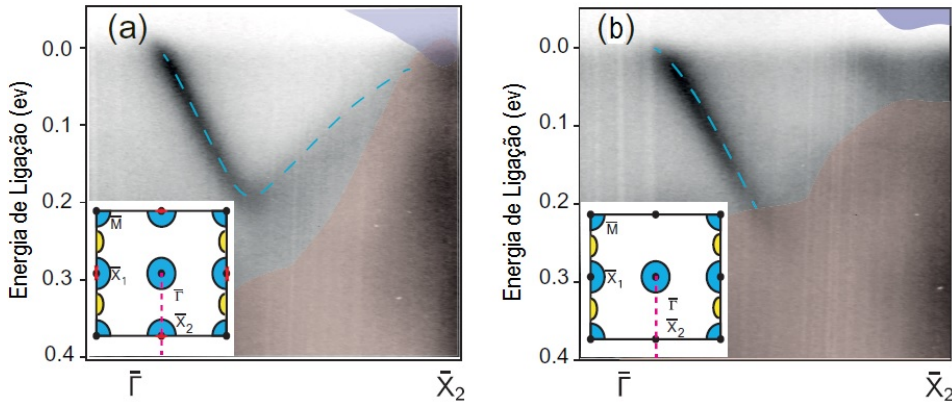


**Figura 5.9:** Na figura acima temos informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica do isolante topológico,  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$  na região ao redor do ponto  $X_1$ . (a) e (b) mostram a dispersão dos estados de superfície na direção  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$  e  $\bar{X}_1 - \bar{M}$ , que dão origem ao contorno de *Fermi* ao redor desse *TRIM*. As figuras 5.8a e 5.8c foram colocadas no canto inferior esquerdo dessa figura, de forma a identificar as direções, que estão sendo apontadas pela reta vermelha tracejada. Um *zoom* do espectro de fotoemissão bem próximo de  $X_1$  foi colocado na figura (b) com uma escala escolhida de forma que a intensidade do bolsão de elétron esteja saturada. Ainda podemos observar a estrutura de bandas de volume projetada, representada pelas regiões hachuradas em vermelho.

Tal estrutura ao redor do ponto  $\bar{X}_1$  pode ser vista claramente na figura 5.8d. Mais detalhes sobre a estrutura das bandas ao redor desse *TRIM* podem ser observados nos espectros da figura 5.9. Os espectros das figuras 5.9a e 5.9b, cujas direções de dispersão das bandas são  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$  e  $\bar{X}_1 - \bar{M}$ , respectivamente, revelam que o contorno de *Fermi* ao redor de  $\bar{X}_1$ , assim como no  $Bi(110)$ , é um bolsão de elétron. A origem desse bolsão de elétron vem do cruzamento entre duas bandas de estados de superfície que possuem um pequeno desdobramento *Rashba*. Essas duas bandas, uma vindo do ponto  $\bar{\Gamma}$  e a outra do ponto  $\bar{M}$ , se cruzam exatamente no ponto  $X_1$  dando origem a um ponto de *Dirac*. No entanto, se observamos os dados de fotoemissão na direção  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_1$ , não é possível ver o cruzamento das bandas. Isso acontece porque nas redondezas do ponto  $\bar{X}_1$  existem estados que correspondem à banda de valência projetada. Apesar disso, há indícios de que o cruzamento aconteça e que o ponto de *Dirac* esteja lá, que se torna claro ao analisarmos os dados na direção  $\bar{X}_1 - \bar{M}$ . A razão de podermos observar o cruzamento das bandas somente em uma das direções é devido à escala total de intensidade nos dados de fotoemissão. Como a intensidade dos bolsões de elétrons na borda da zona de *Brillouin* é bem maior que das outras estruturas, ela acaba ofuscando as estruturas com intensidade mais fraca.

A previsão para que ocorra a transição de isolante trivial para isolante topológico depende basicamente do desaparecimento do contorno de *Fermi*

ao redor do *TRIM*  $\bar{X}_2$  no filme de  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$ . De fato, esse contorno está ausente no conjunto de dados, assim como ele também não é claramente observado no  $Bi(110)$ . Como foi mostrado na figura 5.8d, o que se nota é simplesmente um risco no espectro de fotoemissão, cuja origem também é associada aos estados de volume. O espectro de fotoemissão para o isolante topológico ao redor de  $\bar{X}_2$ , usando fótons com energia igual à  $h\nu = 18$  eV, mostra que a dispersão dos estados nas redondezas desse *TRIM* é bastante diferente da observada para o  $Bi(110)$ . Além disso, ele ainda revelou a existência do bolsões de buracos próximo ao ponto  $\bar{\Gamma}$  para ambos os materiais. Essa banda dos estados de superfície dispersa e desaparece próximo ao ponto  $\bar{X}_2$  na banda projetada dos estados de volume do  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$  (figura 5.10b). A banda do  $Bi(110)$  dispersa até atingir um valor máximo de energia de ligação, retornando em seguida à níveis de energia próximos ao nível de *Fermi*, onde também se mistura aos estados da banda projetada de volume nas proximidades do ponto  $\bar{X}_2$  (figura 5.10a).



**Figura 5.10:** Dispersão dos estados de superfície ao longo da direção  $\bar{\Gamma} - \bar{X}_2$  para (a)  $Bi(110)$  e (b) para o isolante topológico,  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$  que estão marcados pelas linhas azuis, servindo, assim, como guia para os olhos. O espectro foi obtido usando  $h\nu = 18$  eV e mostra a banda de valência e de condução da estrutura de banda de volume projetada. A banda de valência está representada pela área hachurada em vermelho. As figuras 5.8a e 5.8c, que mostram a primeira zona de *Brillouin* de superfície, também foram usadas aqui com o intuito de dar uma visão melhor sobre a direção, cujos os dados foram obtidos. A linha tracejada em vermelho indica a direção de varredura e os pontos em vermelhos representam a superfície de *Fermi* de volume projetada.

Apesar da perda da intensidade dos estados de superfície no ponto  $\bar{X}_2$ , e da previsão teórica para o  $Bi(110)$  ser bastante limitada, devido ao fato do bismuto ser um semi-metal, pode-se inferir, de fato, a existência de um pequeno bolsão de buraco, que dá origem ao contorno fechado de *Fermi* ao redor desse *TRIM*. A previsão para  $Bi_{1-x}Sb_x(110)$  é satisfeita uma vez que a transição de fase quântica para isolante topológico acontece quando o contorno de *Fermi* ao redor de  $\bar{X}_2$  é removido. Com o desaparecimento da

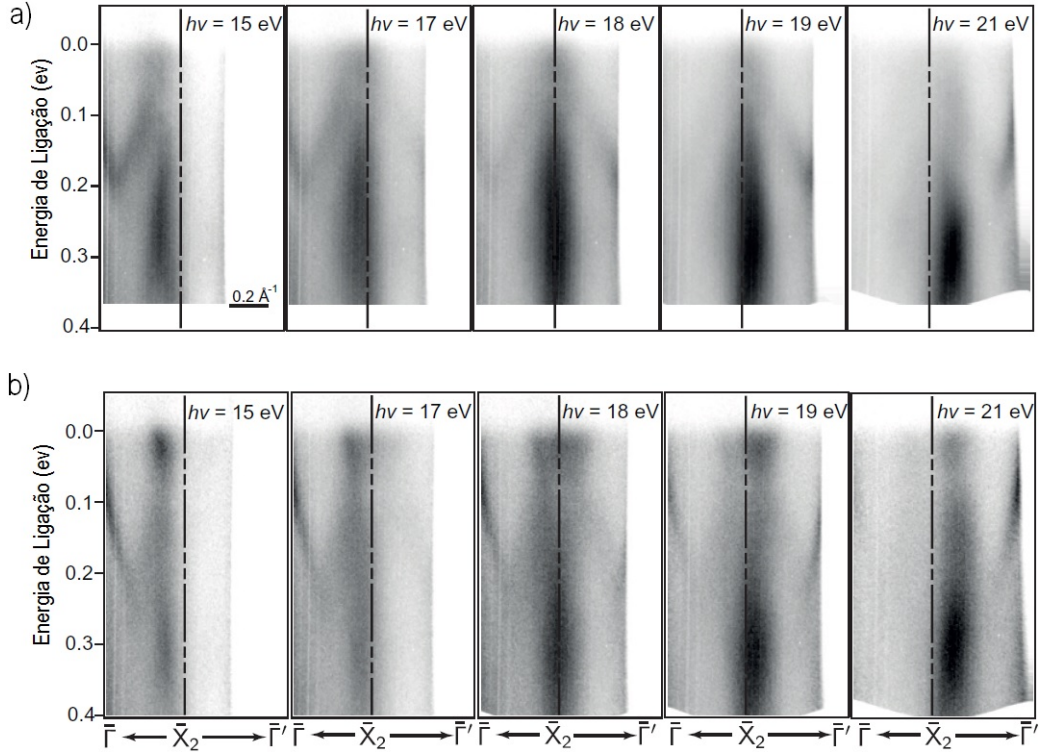
banda no contínuo de estados de volume, podemos inferir assim como fizemos para o  $Bi(110)$ , que o  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$  não apresenta mais esse contorno fechado. No entanto, essa mudança na topologia aconteceria sem a presença de estados de volume cruzando o nível de *Fermi*.

A intensidade de fotoemissão observada no nível de *Fermi* perto de  $\bar{X}_2$  para o  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$  ainda não possui uma explicação muito clara, apesar das características apresentarem fortes indícios de estados de volume. A existência desses estados não deveria acontecer no *gap* de volume do filme. Para investigar mais a fundo esse problema, realizamos medidas variando a energia do fóton incidente de forma a obter a dispersão dessas bandas na direção  $\vec{k}_\perp$ , pois é sabido que estados de superfície somente dispersam na direção do vetor de onda  $\vec{k}_\parallel$ , cuja orientação é paralela à superfície.

Na figura 5.11 mostra-se o espectro de energia obtido ao redor do ponto  $\bar{X}_2$  para energias variando entre  $h\nu = 15$  eV e  $h\nu = 21$  eV. Podemos observar duas estruturas de fotoemissão não muito claras próximas ao  $\bar{X}_2$  na primeira zona de Brillouin e na zona de *Brillouin* vizinha. Como não há sinal de dispersão em  $\vec{k}_\perp$ , é bem provável que esses estados sejam estados de volume [136], o que sugere uma dopagem tipo-n do filme. A não dispersão desses níveis de energia poderia ser causada por uma banda de condução rasa cruzando o nível de *Fermi*. Nesse caso, não observaríamos nenhuma dispersão paralela, nem perpendicular à superfície. No entanto, observaríamos uma mudança na intensidade de fotoemissão para diferentes  $h\nu$ , que poderia estar ligada à dependência da fotoemissão com a seção de choque e a energia do fóton. Isso é bastante consistente com o que observamos.

No ponto  $\bar{X}_1$ , também podemos observar a presença de estados no espectro de fotoemissão próximos ao nível de *Fermi* que não correspondem a estados de superfície, como mostra os espectros de fotoemissão da figura 5.9. Esses estados de volume pertencem à banda de condução e preenchem os níveis de energia próximos ao ponto de mínimo devido à leve dopagem tipo-n do filme. Isso é inteiramente consistente com os resultados próximos ao ponto  $\bar{X}_2$  (figura 5.10b).

Como já apontamos anteriormente, os estados de volume, que aparecem próximos ao nível de *Fermi* nas proximidades de  $\bar{X}_2$  e de  $\bar{X}_1$  pertencem à banda de condução. Portanto, podemos considerar que essa dopagem de volume tipo-n, observada no filme, pode ser de responsabilidade majoritária de seus estados eletrônicos de superfície, considerando que a densidade de estados criados pelo potencial de interface, entre o substrato  $Bi(110)$  e o filme, é bem pequena e irrelevante, quando comparada com a densidade de estados de superfície do  $Bi_{(0.86)}Sb_{0.14}(110)$ . Isso pode ser confirmado estimando a área total da seção reta dos bolsões no nível de *Fermi*, que é a mesma dos contornos fechados observadas nessa energia [1]. Para o  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}(110)$ , a



**Figura 5.11:** As figuras (a) e (b) mostram os dados de fotoemissão dependentes da energia na região próxima ao ponto  $\bar{X}_2$  para o Bi(110) e para o  $Bi_{0.86}Sb_{0.14}$ (110). Esses dados foram obtidos variando a energia do fóton incidente. Usando esse processo temos informação sobre a natureza dos estados próximos a esse TRIM, simplesmente analisando a presença ou ausência de dispersão dos estados. O ponto  $\bar{\Gamma}$  é o centro da primeira zona de Brillouin de superfície, que corresponde à direção normal de fotoemissão e  $\bar{\Gamma}'$  é o centro da zona de Brillouin vizinha.

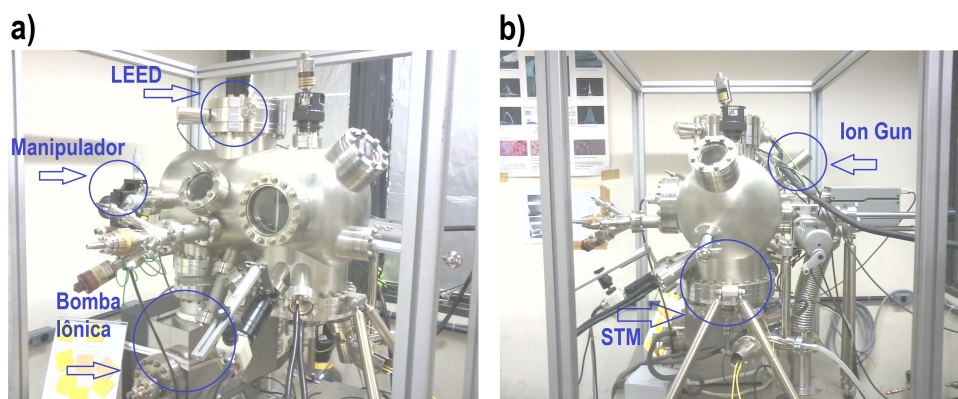
área dentro do contorno ao redor dos pontos  $\bar{\Gamma}$  e  $\bar{M}$  (correspondente aos bolsões de buraco) nos dá uma densidade de buracos de aproximadamente  $3.8 \times 10^{13} cm^{-2}$ , enquanto a área ao redor de  $\bar{X}_1$  e das estruturas na borda da zona de Brillouin entre  $\bar{X}_1$  e  $\bar{M}$  (bolsões de elétrons) nos dá uma densidade de elétrons de  $\approx 2.5 \times 10^{13} cm^{-2}$  [136]. Essa densidade de carga líquida dominada por buracos deixa a superfície carregada positivamente, que é compensada com um excesso de cargas negativas no volume, explicando, assim a dopagem tipo-n do filme.

Nesse trabalho, a topologia do filme de isolante topológico  $Bi_{1-x}Sb_x$ , prevista teoricamente, não foi confirmada de forma definitiva observando as curvas de intensidade obtidas pelo ARPES. Isso ocorreu devido à dopagem do filme, que preenche estados da banda de condução projetada nas proximidades dos pontos  $\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$ . No entanto, os dados obtidos nos fornecem fortes indícios de que a topologia do filme na direção (110), assim como na direção (111), corrobora os resultados teóricos obtidos na referência [1].

## 5.2 Crescimento de grafeno sobre $Pt(533)$

Esse projeto consiste no estudo das propriedades morfológicas do substrato  $Pt(533)$  limpa, após tratamento térmico e inserção de propileno,  $C_3H_6$ , usando as técnicas experimentais de STM, XPS e LEED.

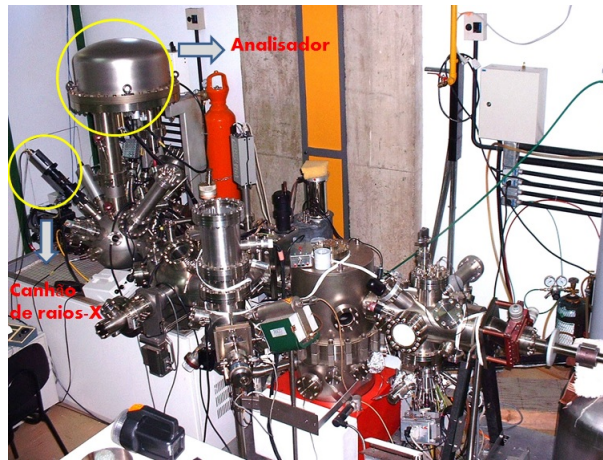
Os experimentos de STM e LEED foram realizados em colaboração com o professor Rogério Magalhães Paniago no Laboratório de Nanoscopia e Ultra-Alto vácuo da UFMG (figura 5.12). Compõem o sistema uma câmara com uma pressão base menor que  $2 \times 10^{-10} mbar$  equipada com um canhão de *sputtering*, um manipulador com filamento capaz de aquecer amostras à temperatura de  $1072K$ , uma ótica LEED e um microscópio de tunelamento por varredura.



**Figura 5.12:** Sistema UHV do Laboratório de Nanoscopia e Ultra-Alto vácuo. a) Mostra a ótica LEED, o manipulador e a bomba iônica do sistema UHV. Em b) temos o canhão de *sputtering* e o STM.

O experimento de XPS foi realizado no Laboratório de Interação Hiperfina e Física de Superfície, em colaboração com o Professor Roberto Paniago, com o intuito de verificar qualquer contaminação presente na superfície da platina. A câmara de análise possui acoplado a si um analisador de elétrons e um canhão de raios-X (Figura 5.13).

Foi observado nas imagens de STM a formação de duas facetas distintas no substrato de platina durante a preparação da amostra, após o aquecimento à temperaturas da ordem de  $1073K$  seguido de um resfriamento lento. O espectro XPS do substrato detectou a presença de carbono nessas facetas dando indícios de formação de grafeno sobre a superfície metálica. Esse mesmo padrão de facetamento, também foi encontrado na tentativa de crescimento de grafeno após a inserção e a deposição de  $C_3H_6$  sobre a  $Pt(533)$ .



**Figura 5.13:** Sistema UHV do Laboratório de Interação Hiperfina e Física de Superfície com o analisador de elétrons e o canhão de raio-X utilizado nos experimentos de XPS.

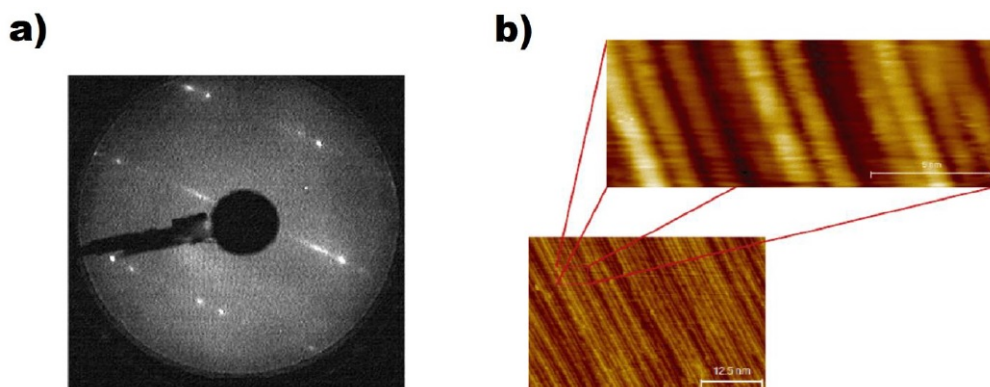
### 5.2.1 Preparação da amostra de $Pt(533)$ e seu facetamento

Uma vez que substratos de platina possuem uma contaminação natural de carbono e alguns compostos de carbono como  $CO$ , que segrega do volume em altas temperaturas, o processo final de limpeza da superfície é usualmente feito usando gás oxigênio, que elimina essas impurezas na forma de  $CO_2$  [2].

O processo de preparação da amostra foi realizado usando vários ciclos de *sputtering*, utilizando íons de  $Ar^+$  com energia cinética de 1 keV por 15 minutos, e *annealing* à  $780^\circ C$  por 20 minutos. Após o *annealing* inseriu-se o  $O_2$  criando uma atmosfera de  $1.3 \times 10^{-7} mbar$  com a amostra aquecida à temperatura de  $400^\circ C$  durante 20 minutos. Esse processo foi repetido até se obter um padrão LEED com pontos de difração bem definido e com baixo *background*.

O padrão LEED da  $Pt(533)$  é formado por dois padrões hexagonais superpostos, com um pequeno deslocamento, em relação um ao outro, como podemos observar na figura 5.14. Um deles correspondente ao padrão, fora da normal, da face (111) do terraço, enquanto o outro tem a origem relacionada ao arranjo periódico de degraus. O desdobramento dos pontos do padrão hexagonal acontece na direção dos degraus e a distância entre esses pontos depende da distância entre os degraus.

Apesar de termos conseguido uma superfície com boa qualidade, como pode-se observar na figura 5.14a, não obtivemos resolução atômica na imagem de STM. Um dos principais fatores que podem ter contribuído para isso foi o fato das medidas de STM não terem sido feitas à baixa temperatura. Através



**Figura 5.14:** a) Padrão LEED da superfície de  $Pt(533)$  limpa após vários ciclos de *sputtering-annealing*, adquirido com energia do feixe de elétrons igual a 85 eV. b) (Em baixo) Imagem de STM da platina mostrando os terraços; (em cima) ampliação da região demarcada pelo quadrado vermelho. Embora não obtivemos resolução atômica, podemos ver os terraços com clareza.

da figura 5.14b, onde os terraços da  $Pt(533)$  são mostrados com certa clareza, estimamos a distância entre os degraus em aproximadamente 10 Å. Tal valor está em boa concordância com o esperado para essa superfície vicinal, uma vez que o cálculo teórico prevê uma distância de 9.1 Å.

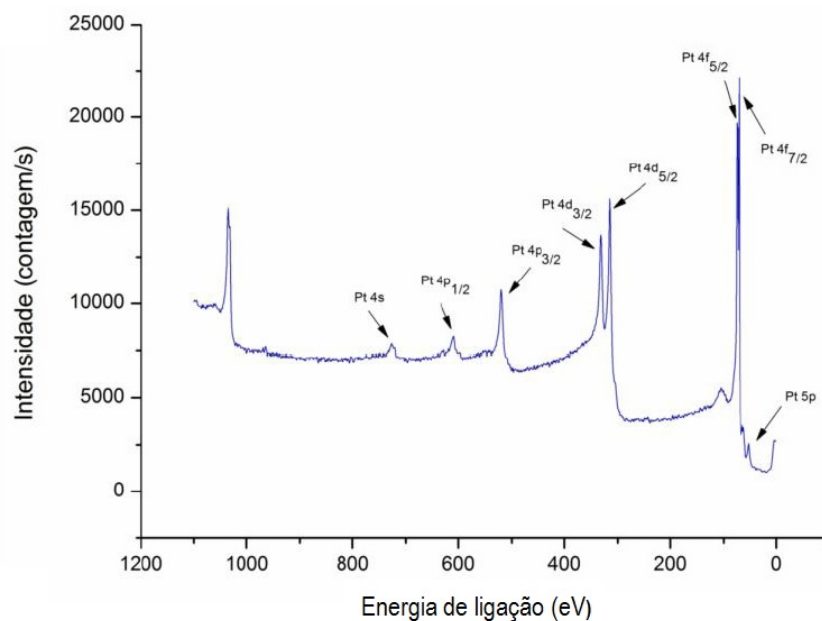
A figura 5.15, mostra o espectro XPS da  $Pt(533)$  sem contaminação de carbono. Caso houvesse átomos de carbono na superfície, um pico de fotoemissão correspondente ao nível C 1s seria visível em torno de 284.5 eV [143].

Durante o processo de preparação da  $Pt(533)$ , percebemos uma possível dependência do facetamento com o tempo de *annealing*. Após o aquecimento por um longo período de tempo (maior que 10 horas), seguido de um resfriamento à uma taxa de aproximadamente 1°C por minuto, pode-se observar o facetamento da superfície da  $Pt(533)$  (figura 5.16). É sabido que quanto maior o tempo de aquecimento da amostra e menor a taxa de resfriamento, maior será a segregação de carbono. Por tanto, seria importante a confirmação, usando técnicas de espectroscopia de fotoemissão, da presença do carbono na superfície logo após o facetamento.

A figura 5.16c mostra o perfil da imagem de STM tirado da figura 5.16b, onde duas facetas distintas são expostas nas direções das superfícies Pt(422) e Pt(111), cujos ângulos com a  $Pt(533)$  são 14.4° e 5.1°, respectivamente.

## 5.2.2 Inserção de propileno ( $C_3H_6$ )

O propileno é um dos gases, formado por átomos de carbono, usado no crescimento de grafeno sobre superfícies metálicas. Durante o crescimento de grafeno sobre as superfícies vicinais de Ni(771) e Ni(755), a partir da quebra de gases compostos por carbono [8], é observado o facetamento das mesmas



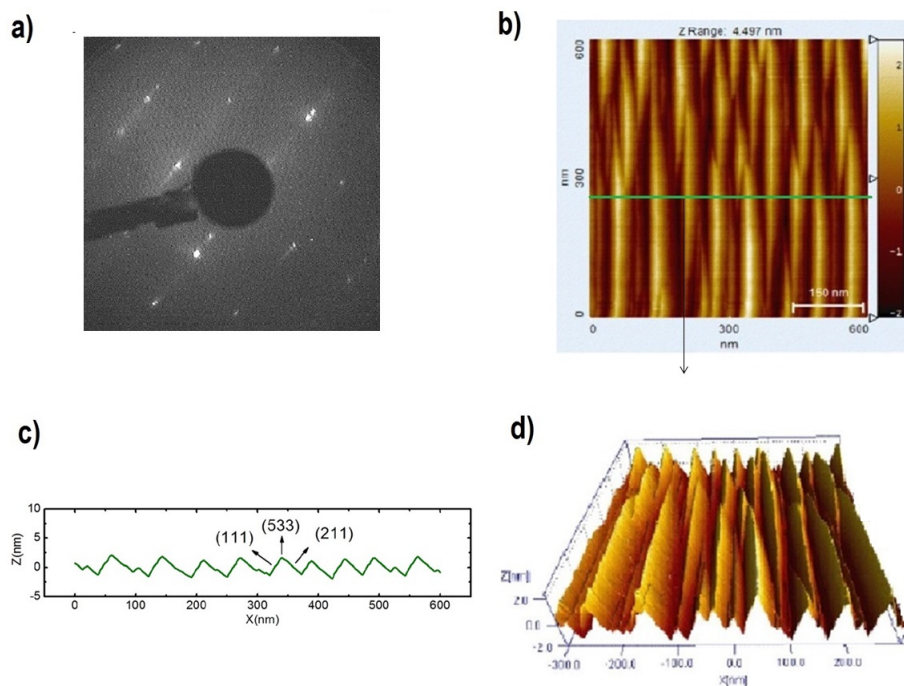
**Figura 5.15:** Espectro com os picos característicos de fotoemissão da *Pt(533)* utilizando um anodo de Al-K $\alpha$ .

[5]. Portanto, é razoável supor que o mesmo fenômeno possa acontecer em superfícies vicinais de platina durante o crescimento do grafeno.

Na tentativa de crescer grafeno usando a técnica de CVD, inserimos o gás  $C_3H_6$  com o substrato aquecido à temperatura de aproximadamente  $400^\circ C$  no sistema inicialmente em UHV. A amostra ficou exposta à uma atmosfera de  $1 \times 10^{-6}$  mbar de propileno por 15 minutos. Após o bombeamento do gás e o resfriamento natural da amostra obtivemos uma superfície sem facetamento, com o padrão LEED ( $E_i = 85$  eV) mostrado na figura 5.17a. Esse padrão de difração indica uma reconstrução induzida pela adsorção de  $C_3H_6$  na superfície, agora sem facetas da *Pt(533)*. Comparando a figura 5.17a com a figura 5.17b [146], que mostra o padrão LEED para a reconstrução na superfície da Ag(110) devido à adsorção de propileno, observamos algumas estruturas semelhantes entre elas. Uma possível explicação seria que a temperatura, na qual o substrato foi aquecido, não teria sido alta o suficiente para promover a quebra da molécula, acarretando na adsorção molecular do propileno sobre a superfície da *Pt(533)*, formando um arranjo periódico de moléculas de  $C_3H_6$  ao longo do terraço.

O espectro XPS da superfície reconstruída pela adsorção de propileno (figura 5.17c), mostra a existência de carbono. A ampliação na figura 5.17c, mostra o pico de fotoemissão correspondente ao nível 1s do carbono com energia de 284.5 eV. O valor da energia de ligação entre os átomos de carbono





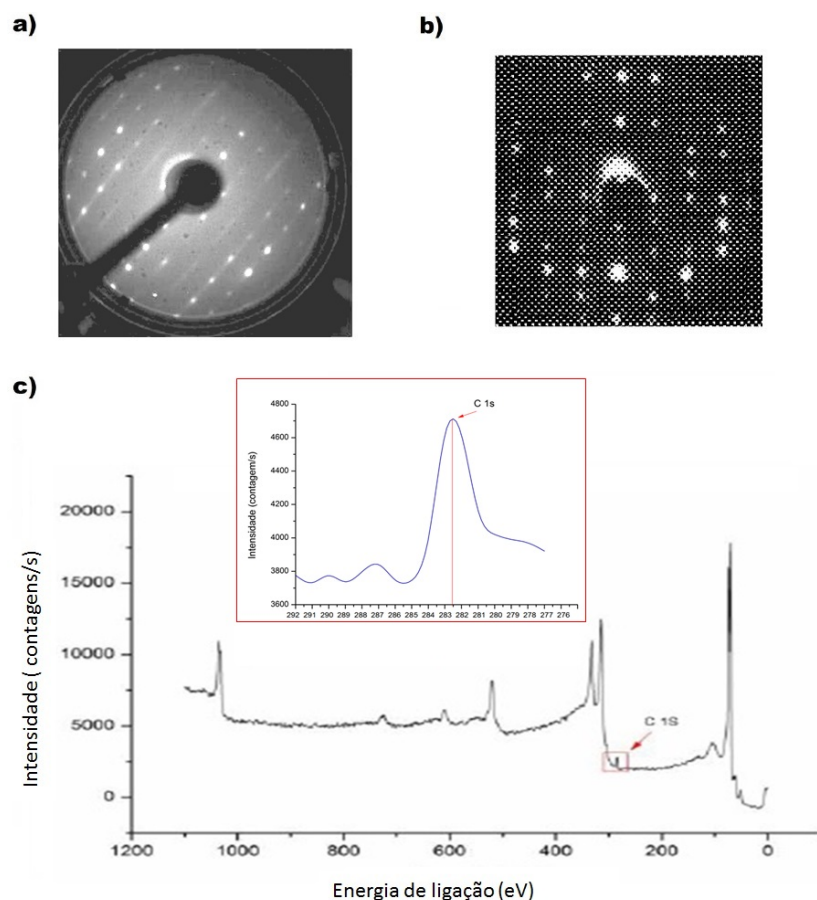
**Figura 5.16:** a) Padrão LEED da superfície após sujeitar-se a amostra, inicialmente limpa, a longos tempos de aquecimento. Pode-se observar a existência de dois pontos (0,0), indicando a superposição de dois padrões LEED, que é um dos indicativos de facetamento. b) Imagem de STM da superfície mostrando um facetamento, supostamente, causado pela segregação de carbono. c) Seção reta perpendicular à superfície cortada ao longo da linha verde mostrada em b). d) Imagem 3D das facetas gerada a partir da imagem b)

do grafeno e os átomos de platina da  $Pt(111)$ , cuja orientação é a mesma do terraço da  $Pt(533)$ , é de  $283.7 eV$  [144,145]. Isso pode ser mais uma evidência de que não foi crescido grafeno sobre a superfície.

Um novo experimento foi feito aquecendo o cristal de  $Pt(533)$  à uma temperatura, aproximada, de  $650^{\circ}C$ , durante 20 minutos, em uma atmosfera de  $1 \times 10^{-7}$  mbar de  $C_3H_6$ . Em seguida, a temperatura da amostra foi elevada à  $780^{\circ}C$ , durante 2 minutos. O propileno foi bombeado e a amostra resfriada à taxa de  $10^{\circ}C/s$ .

O padrão de difração, mostrado na figura 5.18a, aparentemente corresponde à uma reconstrução  $(2 \times 2)$  formada pela superposição de dois padrões LEED independentes, cujos dois pontos (0,0) indicam um claro facetamento da superfície em duas direções distintas. Isso é confirmado pela imagem de STM da figura 5.18b, que mostra duas facetas expondo as superfícies  $Pt(755)$  e  $Pt(533)$ , cujos ângulos com a  $Pt(533)$  são  $5,0^{\circ}$  e, aproximadamente  $1,5^{\circ}$ , respectivamente.

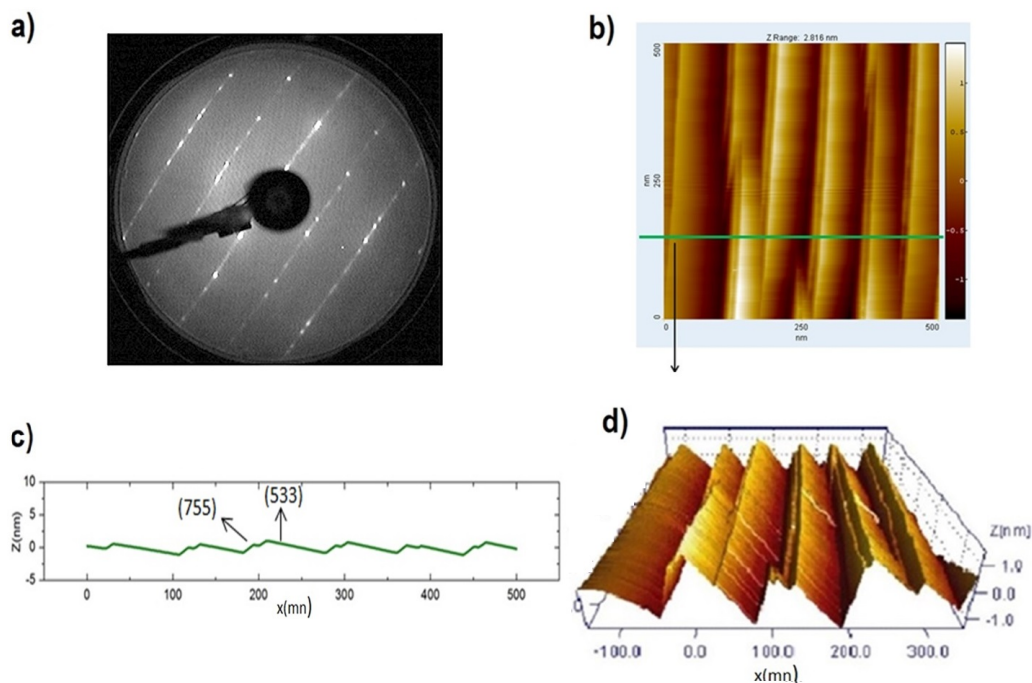
As facetas criadas na superfície de platina durante o tratamento térmico



**Figura 5.17:** a) Padrão LEED ( $E_i = 85$  eV) para a  $Pt(533)$  após inserção de propileno no sistema; b) padrão LEED de moléculas de  $C_3H_6$  adsorvidas em  $Ag(110)$ ; c) espectro mostrando o pico característico de fotoemissão 1s do carbono utilizando um anodo de Al; o retângulo vermelho mostra a ampliação da região próxima ao nível C 1s nos mostra a energia de ligação do carbono na faixa de 284.5 eV, diferentemente da energia do nível C 1s do carbono ligado à  $Pt(111)$ , cuja energia de ligação é 283.7 eV [143,144].

e durante a exposição ao  $C_3H_6$  expõem superfícies vicinais com degraus e terraços com a mesma orientação da  $Pt(533)$ , nas direções (100) e (111), respectivamente. A figura 5.19 ilustra a direção das superfícies vicinais tipo-A com índices de *Miller* igual à  $(p+1, p-1, p-1)$ .

Esse contraste estrutural entre superfícies de baixo índices de *Miller*, como a  $Pt(111)$  e as superfícies vicinais aparece devido à instabilidade causada pela interação dos degraus com os átomos de carbono durante sua segregação para a superfície ou, mesmo, durante a quebra do propileno. A superfície metálica reconstrói formando facetas com grandes áreas minimizando a tensão superficial. As análises dessas facetas mostram que, em geral, elas são orientadas ao longo dos degraus e terraços originais.

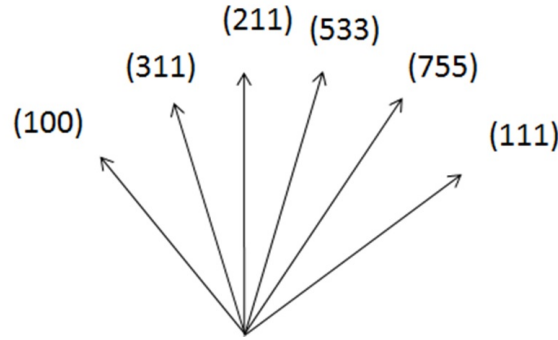


**Figura 5.18:** a) Padrão LEED da superfície após a inserção de propileno e aquecimento do substrato até altas temperaturas. O LEED mostra um facetamento, indicado pelos dois pontos (0,0). b) Mostra a imagem de STM do substrato. c) Seção reta perpendicular à superfície cortada ao longo da linha verde mostrada em b). Em d) podemos observar a imagem 3D das facetas, gerada a partir da imagem b), criadas pelo carbono após a quebra da molécula de  $C_3H_6$ .

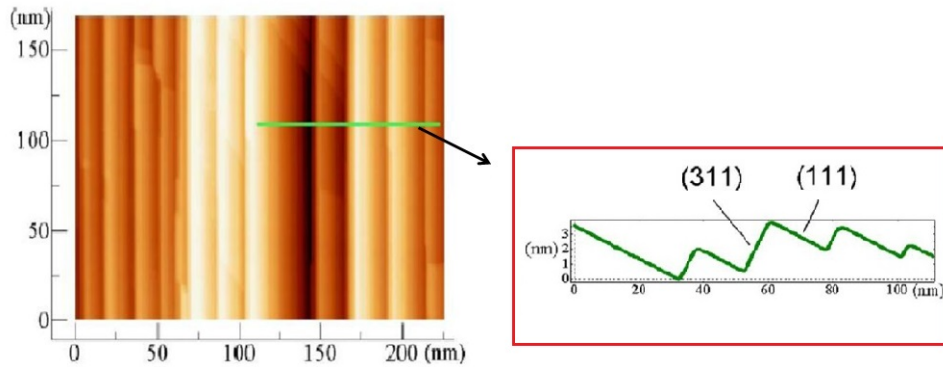
Estudos comprovam que outras superfícies vicinais, como a Ni(755), também apresentam facetamento em direções bem definidas. Os dados decorrentes desses estudos foram apresentados na referência [5], que mostra imagens de STM (figura 5.20) e padrões de difração de elétrons com dois pontos (0,0). Tais resultados são análogos aos encontrados na *Pt*(533), que, portanto, nos dá fortes indícios do possível crescimento de grafeno na *Pt*(533).

O possível crescimento de grafeno sobre as superfícies vicinais de platina com terraço (111) expostas pelas facetas é observado pelo padrão LEED  $(2 \times 2)$  [147]. Esse padrão de difração pode ser modelado através de cálculos cinemáticos que consideram um feixe de elétrons com incidência normal sobre uma rede bidimensional que simula uma superfície, uma vez que esses elétrons não penetram muito no substrato além da superfície.

Durante as colisões, que consideraremos totalmente elásticas, entre os elétrons e os átomos da rede cristalina bidimensional, somente a componente do momento dos elétrons paralela aos planos dos átomos será conservada devido a quebra de simetria na direção do feixe. Isso é consequência direta da lei de *Bragg* que nos indica onde ocorre a completa interferência construtiva.



**Figura 5.19:** A figura acima mostra os ângulos e a evolução da direção das superfícies vicinas do tipo *step-A*. Essas superfícies possuem o degrau na direção (100) e o terraço na (111). As superfícies (100), (311), (211), (533), (755) e (111) possuem 1, 2, 3, 4, 6 e “*infinitos*” átomos no terraço, respectivamente. O ângulo que todas essas superfícies fazem com a superfície (533), começando pela (100) até a (111), é 40.32°, 15.08°, 5.05°, 4.97° e 14.42°. Nota-se que a direção das faces tende da (100) para a (111) à medida que o número de átomos no terraço aumenta.



**Figura 5.20:** Imagem de STM mostrando a topografia da Ni(755) após a formação de grafeno sobre a superfície [5]. (retângulo vermelho) Seção reta perpendicular à superfície cortada ao longo da linha verde.

A equação 2.8 nos diz que  $(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j) = 2\pi n$ , onde  $\vec{k}_f$  é o vetor de onda do elétron que sai do sólido,  $\vec{k}_i$  é o vetor de onda do elétron incidente,  $\vec{d}_i$  e  $\vec{d}_j$  são as posições dos átomos  $i$  e  $j$  e o parâmetro  $n$  é um número inteiro. Se escrevermos o vetor  $\vec{K} = (\vec{k}_f - \vec{k}_i)$  em termos das suas componentes paralela e perpendicular dadas por  $\vec{K}_{\parallel}$  e  $\vec{K}_{\perp}$ , respectivamente, a seguinte equação deve ser satisfeita:

$$\vec{K} \cdot \vec{d} = (\vec{K}_{\parallel} + \vec{K}_{\perp}) \cdot \vec{d} = 2\pi n. \quad (5.2)$$

Como  $\vec{d} = \vec{d}_i - \vec{d}_j$  é o vetor que liga os átomos da rede uns aos outros,  $\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{d} = 0$  para qualquer valor do vetor  $|\vec{K}_{\perp}|$  e  $\vec{K}_{\parallel} = \frac{2n\pi}{d} \hat{d}$  deve ser satisfeita.

Quando  $n = 0$ ,  $\vec{K}_{\parallel}$  será o vetor da rede recíproca  $\vec{G}$ ; como consequência, o espaço recíproco de qualquer plano cristalino formando uma superfície será representado por linhas de difração, em contraste a um cristal tridimensional, cujo espaço recíproco é composto por pontos.

O padrão cinemático de difração, portanto, é obtido calculando os pontos de máximo de interferência encontrados pela lei de *Bragg*, somando as amplitudes das funções de onda do elétron que parte de um centro espalhador localizado em  $\vec{d}_i$ . Essa soma, é dada por:

$$S_{\vec{k}} = \sum_i^N f_i(\vec{K}) e^{\vec{K} \cdot \vec{d}_i}, \quad (5.3)$$

onde  $S_{\vec{k}}$  é chamado de *fator de estrutura geométrico* e  $f_i(\vec{K})$  é o *fator atômico de forma*, termo que pesa o tipo atômico que espalha mais ou menos os elétrons incidentes no material. Se o material for composto por um único elemento químico,  $f_i(\vec{K})$  possui sempre o mesmo valor de forma que podemos desconsiderá-lo na equação 5.3. Portanto, a localização dos pontos de difração no padrão LEED de uma estrutura pode ser encontrado calculando  $S_{\vec{k}}$ , com a intensidade dos pontos de difração dada por  $|S_{\vec{k}}|^2$ .

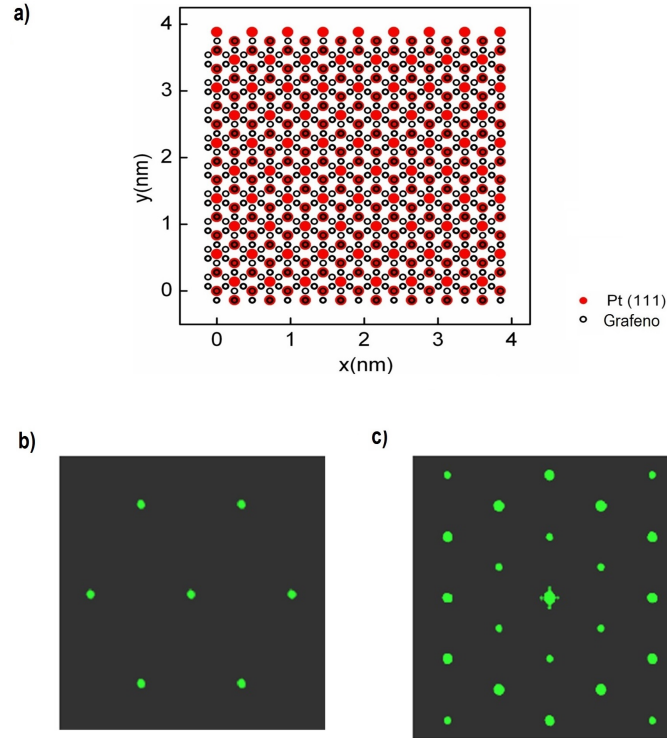
A figura 5.21b mostra o padrão de difração da Pt(111) encontrado calculando o fator de estrutura geométrico,  $|S_{\vec{k}}|^2$ , usando um feixe de elétrons com incidência normal à superfície e energia cinética igual à 78 eV. Os vetores  $\vec{d}_i$  são descritos pelos vetores unitários:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= a_{pt} \left( \frac{\sqrt{6}}{4} \hat{i} + \frac{\sqrt{2}}{4} \hat{j} \right), \\ \vec{a}_2 &= a_{pt} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \hat{j} \right), \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde, o parâmetro  $a_{pt} = 3.924 \text{ \AA}$  corresponde ao parâmetro de rede da platina.

Na tentativa de reproduzir o padrão de difração ( $2 \times 2$ ), uma rede de grafeno, com a distância entre os átomos de carbono 2% menor em relação à distância original ( $a_{graf} = 1.42 \text{ \AA}$ ), é colocada sobre uma rede bidimensional de Pt(111), de tal forma que um dos átomos da base da rede “*honeycomb*” sempre esteja sobre um átomo de platina (figura 5.21a).

O cálculo cinemático também foi feito considerando os vetores primitivos da rede do grafeno, os mesmos da equação 3.31, e o feixe de elétrons com



**Figura 5.21:** Em a) temos a rede de grafeno sobre uma rede bidimensional de platina correspondente à uma superfície de Pt(111). As redes são superpostas contraindo a distância interatômica da rede do grafeno de 2%, de forma que um dos átomos da base esteja sempre sobre um átomo de platina. b) Mostra o padrão de difração da Pt(111) e c) o padrão  $2 \times 2$  do grafeno sobre Pt(111), na configuração descrita em a), usando cálculos cinemáticos.

incidência normal e energia de 78 eV. O fator de estrutura, nesse caso, é calculado somando as amplitudes das ondas espalhadas pela rede do grafeno e da platina:

$$S_{\vec{k}} = S_{\vec{k}}^{grafeno} + S_{\vec{k}}^{Pt}. \quad (5.5)$$

Como as seções de choque dos átomos de carbono e platina possuem praticamente a mesma ordem de grandeza [148], é razoável assumir que os *fatores atômico de forma* também são. Então, consideramos a razão entre os fatores atômicos dos átomos das duas redes uma constante com valor entre 5 e 10. O resultado do cálculo cinemático pode ser visto na figura 5.21c e possui uma boa concordância com o observado experimentalmente durante o facetamento da Pt(533).

---

# Capítulo 6

## Conclusão

No corpo dessa tese apresentamos os resultados da estrutura eletrônica do filme de  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_x(110)$  na fase de isolante topológico usando ARPES e do facetamento da superfície vicinal  $\text{Pt}(533)$  induzido pelo possível crescimento de grafeno após tratamento térmico e quebra de moléculas de propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , na superfície durante sua deposição.

Os experimentos de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo confirmaram a previsão teórica da presença de círculos de *Fermi* envolvendo números ímpares de *Trim's* no  $\text{Bi}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}(110)$ . Para ser mais específico, foram observados três círculos envoltórios com um cone de *Dirac* no centro. Os resultados também mostraram estados de volume superpondo os estados de superfície nos arredores do ponto  $\overline{X}_2$ , o que dificulta a classificação do filme de forma definitiva como isolante topológico, pois não é possível observar ausência de estados de superfície nessa região. No entanto, os dados obtidos suportam de maneira razoável o  $\text{Bi}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}(110)$  como isolante topológico.

Estudos envolvendo a amostra de  $\text{Pt}(533)$  usando LEED e STM mostraram um facetamento da superfície, expondo faces com direção (111), quando esta é sujeita a aquecimentos por um longo período de tempo seguido de resfriamento à taxas de aproximadamente  $1^\circ/\text{min}$ . O mesmo fenômeno foi observado quando a amostra aquecida é sujeita à uma atmosfera de  $\text{C}_3\text{H}_6$ . A literatura mostra que em superfícies vicinais de níquel isso acontece devido ao crescimento de grafeno que gera uma tensão na superfície ocasionando sua quebra e, portanto, seu facetamento. No primeiro caso da  $\text{Pt}(533)$ , o aquecimento à altas temperaturas segrega o carbono da platina, que naturalmente possui carbono difundido no volume, e baixas taxas de resfriamento permitem a organização dos átomos de carbono de forma a formar grafeno. No segundo caso o grafeno seria formado pelos átomos de carbono de propileno após a quebra da molécula. O crescimento de grafeno, tanto em superfícies vicinais de níquel criando facetadas, quanto na superfície  $\text{Pt}(111)$ , por segrega-

---

ção e\ou quebra de moléculas compostas por carbono, é bem conhecido, de forma que nos dá um grande indicativo de sucesso no crescimento de grafeno na Pt(533).



---

## Referências Bibliográficas

- [1] J. C. Y. Teo, L. Fu, and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **78**, 045426 (2008).
  - [2] A. Scheibe, U. Lins, and R. Imbihl, *Surf. Sci.* **577**, 1-14 (2005).
  - [3] A. Mugarza, and J. E. Ortega, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3281-3310 (2003).
  - [4] Azzedine Bendounan, *Phys. Rev. B* **83**, 195427 (2011).
  - [5] D. Usachov, A. M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A. M. Shikin, and V. K. Adamchuk, *Phys. Rev. B* **78**, 085403 (2008).
  - [6] J. S. Ozcomert, W. W. Pai, N. C. Bartelt, and J. E. Reutt-Robey, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 258 (1994).
  - [7] K. Sudoh, and H. Iwasaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3241 , (2003).
  - [8] D.Yu. Usachov, V. K. Adamchuk, A.M. Dobrotvorskii, A.M. Shikin, A.Yu. Varykhalov, and O. Rader, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences* **74**, 30 (2010).
  - [9] K. S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
  - [10] Y. Zhang, Y. -W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
  - [11] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nature Material* **6**, 183 (2007) .
  - [12] M. Z. Hasan, and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045-3067 (2010)
  - [13] M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, P. D. C. King, and P. Hofmann, *Nature Communications* **1**, 128 (2010).
  - [14] P. King, R. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, and P. Hofmann, *textitPrivate Communications* (2011).
-

- [15] L. Fu, and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [16] S. Murakami, *New J. Phys.* **9**, 356 (2007).
- [17] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
- [18] J. E. Moore, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **75**, 121306(R) (2007).
- [19] R. Roy, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0607531v1> (2006).
- [20] P. A. Wolff, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1057-1068 (1964).
- [21] H. Fukuyama, and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn* **28**, 570-581 (1970).
- [22] F. A. Buot, and Weyl, *Phys. Rev. A* **8**, 1570-1581 (1973).
- [23] B. Lenoir, Fifteenth International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, California) 1-13 (IEEE, New York, 1996).
- [24] M. Bianchi, R. C. Hatch, J. Mi, B. B. Iversen, and P. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086802 (2011).
- [25] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature Letters* **452**, 06843 (2008)
- [26] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **460**, 1101 (2009).
- [27] T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, *JETP Letters* **94**, 106 (2011).
- [28] M. G. Vergniory, T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, *JETP Letters* **95**, 213 (2012)
- [29] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, BROOKS/COLE (1976).
- [30] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7<sup>a</sup> edição (1996)
- [31] I. Tamm, *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 733 (1932).
- [32] W. Shockley, *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939).
- [33] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).

- [34] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1979); C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley and Sons, New York, 1963).
- [35] F. Reinert, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 693-705 (2003).
- [36] L. Petersen, and P. Hedegaard, *Surf. Sci.* **459**, 49-56 (2000).
- [37] M. Hoesch, M. Muntwiler, V. N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, and J. Osterwalder, *Phys. Rev. B* **69**, 241401(R) (2004).
- [38] S. LaShell, B.A. McDougall, and E. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3419 (1996).
- [39] J. Henk, A. Ernst, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **68**, 165416 (2003).
- [40] G. Nicolay, F. Reinert, and S. Hufner, *Phys. Rev. B* **65**, 033407 (2001).
- [41] C. Barreteau, F. Raouafi, M. C. Desjonquères, and D. Spanjaard, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 3171-3196 (2003).
- [42] T. S. Rahman, Abdelkader Kara, and Sondan Durukanoglu, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 3197-3226 (2003).
- [43] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **369**, 464 (1994).
- [44] S. W. Hla, K. F. Braun, and K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* **67**, 201402 (2003).
- [45] A. Mugarza, and J. E. Ortega, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3281-3310 (2003).
- [46] J. E. Ortega, S. Speller, A. R. Bachmann, A. Mascaraque, E. G. Michel, A. Nürmann, A. Mugarza, A. Rubio, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6110 (2000).
- [47] J. E. Ortega, A. Mugarza, A. Nürmann, A. Rubio, S. Speller, A. R. Bachmann, J. Lobo, E. G. Michel, and F. J. Himpsel, *Surf. Sci.* **764**, 482-485 (2001).
- [48] F. Baumberger, T. Greber, and J. Osterwalder, *Phys. Rev. B* **64**, 195411 (2001).

- [49] J. E. Ortega, A. Mugarza, V. Pérez-Dieste, V. Repain, S. Rousset, and A. Mascaraque, *Phys. Rev. B* **65**, 165413 (2002).
- [50] J. E. Ortega, M. Ruiz-Osés, J. Cordon, A. Mugarza, J. Kuntze, and F. Schiller, *New Journal of Phys.* **7**, 101 (2005).
- [51] Ph. Hofmann, *Progress in Surface Science* **81**, 191-245 (2006).
- [52] J. Sun, A. Mikkelsen, M. F. Jensen, Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, D. L. Adams, Ph. Hofmann, and K. Pohl, *Phys. Rev. B* **74**, 245406 (2006).
- [53] Y. Liu, and R. E. Allen, *Physical Review B* **52**, 1566 (1995).
- [54] S. Agergaard, C. Søndergaard, H. Li, M. B. Nielsen, S. V. Hoffmann, Z. Li, and Ph. Hofmann, *New J. Phys.* **3**, 15 (2001).
- [55] J. I. Pascual et al, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196802 (2004).
- [56] C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- [57] Jairo Sinova, Dimitrie Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126603 (2004).
- [58] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156804 (2004).
- [59] S. C. Zhang, *Matter Physics* **1**, 6 (2008).
- [60] J. E. Moore, *Nature* **464**, 194 (2010).
- [61] B. A. Bernevig, Ta. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757-1761 (2006).
- [62] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [63] C. Day, *Phys. Today* **62** (4), 12 (2009).
- [64] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J.H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Science* **323**, 919 (2009).
- [65] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature Phys.* **5**, 398 (2009).

- [66] H.-J. Noh, H. Koh, S.-J. Oh, J.-H. Park, H.-D. Kim, J. D. Rameau, T. Valla, T. E. Kidd, P. D. Johnson, Y. Hu, and Q. Li, *Europhys. Lett.* **81**, 57006 (2008).
- [67] M. S. Bahramy, P. D. C. King, A. de la Torre, J. Chang, M. Shi, L. Patthey, G. Balakrishnan, P. Hofmann, R. Arita, N. Nagaosa, and F. Baumberger, *Nat. Commun.* **3**, 1159 (2012).
- [68] X. He, W. Zhou, Z. Y. Wang, Y. N. Zhang, J. Shi, R. Q. Wu, and J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 156101 (2013).
- [69] D. D. dos Reis, L. Barreto, M. Bianchi, G. A. S. Ribeiro, E. A. Soares, W. Simões e Silva, V. E. de Carvalho, J. Rawle, M. Hoesch, Ch. Nicklin, W. P. Fernandes, J. Mi, B. B. Iversen, and P. Hofmann, *Phys. Rev. B* **88**, 041404(R) (2013).
- [70] P. M. Coelho, G. A. S. Ribeiro, A. Malachias, V. L. Pimentel, W. S. Silva, D. D. Reis, M. S. C. Mazzoni, and R. Magalhães-Paniago, *Nano Lett.* **13**, 4517-4521 (2013).
- [71] Joseph E. Avron, Daniel Osadchy, and Ruedi Seiler, *Physics Today* **56**, 38 (2003).
- [72] M. V. Berry, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **392**, 45-57 (1984).
- [73] B. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **51**, **2167** (1983).
- [74] E. H. Hall, *Am. J. Math.* **2**, 287 (1879).
- [75] S.-Q. Shen, *Topological Insulators: Dirac Equation in Condensed Matters*, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Springer Series in solid-state sciences* **174** (2012), <http://www.springer.com/series/682>.
- [76] E. H. Hall, *Philos. Mag.* **12**, 157 (1881).
- [77] R. Karplus, and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **95**, 1154 (1954).
- [78] M. C. Chang, and Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1348 (1995).
- [79] D. Xiao, M. C. Chang, and Q. Niu, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1959 (2010).
- [80] S. Q. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 187203 (2005).
- [81] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. C. Zhang, *Science* **301**, 1348 (2003).

- [82] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126603 (2004).
- [83] K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [84] R. B. Laughlin, *Phys. Rev. B* **23**, 5632 (1981).
- [85] B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **25**, 2185 (1982).
- [86] M. S. Dresselhaus, SOLID STATE PHYSICS PART III: Magnetic Properties of Solids (2001).
- [87] M. Z. Hasan, and C. L. Kane, *Rev. of Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [88] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982).
- [89] B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **25**, 2185 (1982).
- [90] J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova, and T. Jungwirth, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 47204 (2005).
- [91] N. Mott, *Proc. R. Soc. A* **124**, 425 (1929).
- [92] J. Li, R. L. Chu, J. K. Jain, and S. Q. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136806 (2009).
- [93] B. A. Bernevig, and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006).
- [94] X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Physics Today*, 33 (2010).
- [95] C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [96] C. Wu, B. A. Bernevig, and S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106401 (2006).
- [97] C. Xu, and J. Moore, *Phys. Rev. B* **73**, 045322 (2006).
- [98] L. Sheng, D. N. Sheng, C. S. Ting, and F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 136602 (2005).
- [99] M. Onoda, Y. Avishai, and N. Nagaosa, cond-mat/0605510.
- [100] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).

- [101] L. S. Lerner, K. F. Cuff, and L. R. Williams, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 770 (1968).
- [102] B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 89 (1996);
- [103] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [104] A. Nishide, A. A. Taskin, Y. Takeichi, T. Okuda, A. Kakizaki, T. Hirahara, K. Nakatsuji, F. Komori, Y. Ando, and I. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 041309 (2010).
- [105] T. Hirahara, Y. Sakamoto, Y. Saisyu, H. Miyazaki, S. Kimura, T. Okuda, I. Matsuda, S. Murakami, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **81**, 165422 (2010).
- [106] S. Golin, *Phys. Rev.* **166**, 643 (1968)
- [107] S. Golin, *Phys. Rev.* **176**, 830 (1968).
- [108] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physics Report* **473**, 51-87 (2009).
- [109] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [110] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 200 (2005).
- [111] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [112] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666-669 (2004).
- [113] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, A. K. Morozov, and S. V. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 10451-10453 (2005).
- [114] Peter Sutter, *Nature Materials* **8**, 171-172 (2009).
- [115] J. Wintterlin, and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.* **603**, 1841-1852 (2009).

- [116] S. Hagstrom, H. B. Lyon, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 491 (1965).
- [117] H. B. Lyon, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **46**, 2539 (1967).
- [118] A. E. Morgan, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **12**, 405 (1968).
- [119] J. W. May, *Surf. Sci.* **17**, 267 (1969).
- [120] J. T. Grant, and T. W. Haas, *Surf. Sci.* **21**, 76 (1970).
- [121] J. C. Shelton, H. R. Patila, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **43**, 493 (1974).
- [122] M. Eizenberg, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **82**, 228 (1979).
- [123] J. C. Hamilton, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **91**, 199 (1980).
- [124] L. C. Isett, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **58**, 397 (1976).
- [125] A. Einstein, *Ann. Physik* **17**, 132 (1905).
- [126] Stefan Hufner, Photoelectron Spectroscopy, Principles, and Applications, Third Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2003).
- [127] Shigemasa Suga, and Akira Sekiyama, Photoelectron Spectroscopy: Bulk, and Surface Electronic Structures, Springer Series in Optical Sciences 176 (2014).
- [128] Wolfgang Schattke, and Michel A. Van Hove, Solid-State Photoemission, and Related Methods, WILEY-VCH Verlag GmbH Co.KGaA (2003).
- [129] P. J. Feibelman, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **10**, 4932 (1974).
- [130] J.E Gayone, C. Kirkegaard, J.W Wells, S.V Hoffmann, Z. Li, and Ph. Hofmann, *Applied Physics A*.
- [131] R. Matzdorf, Surface Science Reports 30, 153-206 (1998).
- [132] Um agradecimento especial ao Marco Bianchi que, gentilmente, permitiu que essa figura fosse usada no corpo dessa tese.
- [133] E. L. Lopes, Determinação da Estrutura Atômica da Superfície (001) DE FeO e InSb via Difração de Elétrons, Universidade Federal de Minas Gerais (2007).
- [134] R. Eisberg, and R. Resnick, Física Quântica, 9º ED. (1994).



- [135] F. L. Stavale Jr., Nanoestruturas de Vanádio/SI(111)-7X7 Estudadas por Microscopia de Tunelamento, Tese de doutorado, UFRJ (2009).
- [136] X.-G. Zhu, M. Stensgaard, L. Barreto, W. Simoes e Silva, S. Ulstrup, M. Michiardi, M. Bianchi, M. Dendzik, and Ph. Hofmann, *New Journal of Physics* **15**, 103011 (2013).
- [137] S. V. Hoffmann, C. Søndergaard, C. Schultz, Z. Li, and Ph Hofmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **523**, 441 (2004).
- [138] H. Berger, B. Christ, and J. Troschke, *Res. Technol.* **17**, 1233-9 (1982).
- [139] L. Lottermoser, T. Buslaps, Ri. Johnson, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, D. Smilgies, E. Landemark, and H. L. Meyerheim, *Surface Science* **373**, 11-20 (1997).
- [140] W. D. Clendening, and Charles T. Campbell, *J. Chem. Phys.* **90**, 6656 (1989)
- [141] P. F. Lyman, V. L. Shneerson, R. Fung, S. S. Parihar, H. T. Johnson-Steigelman, E. D. Lu, and D. K. Saldin, *Surf. Sci.* **600**, 424-435 (2006).
- [142] C. Kirkegaard, T. K. Kim, and Ph. Hofmann, *New J. Phys.* **7**, 99 (2005).
- [143] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992
- [144] G. Imamura, and K. Saiki, *The Journal of Physical Chemistry* **115**, 10000 (2011).
- [145] A. B. Preobrajenski, May Ling Ng, A. S. Vinogradov, and N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **78**, 073401 (2008).
- [146] S. R. Bare, *American Vacuum Society* **10**, 2336 (1992).
- [147] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Z. Zhang, H. M. Guo, S. X. Du, and H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 033101 (2011).
- [148] A. de Siervo, Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons, tese doutorado, Unicamp (2002).