

**Estudo das estruturas atômicas de superfície dos isolantes  
topológicos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e de filmes finos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .**

Diogo Duarte dos Reis

Setembro de 2014

DIOGO DUARTE DOS REIS

**Estudo das estruturas atômicas de superfície  
dos isolantes topológicos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e de  
filmes finos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .**

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS  
GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de  
DOUTOR EM FÍSICA.

Área de concentração: Física do estado sólido

Orientador: Prof. Dr. Wagner Eustáquio de Carvalho (UFMG)

Coorientador: Prof. Dr. Edmar Avellar Soares (UFMG)

Departamento de Física - ICEX - UFMG

05 de Setembro de 2014

Parte dos resultados apresentados nesta tese foram publicados na revista  
*Physical Review B - Rapid Communications* 88, 041404(R) (2013).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.041404

# Agradecimentos

Ao Vagner, pela orientação e pela paciência em me aturar durante todo o tempo que estive no laboratório, além de todo o cuidado, dedicação e amizade.

Ao Edmar, pela orientação e pelos bons conselhos, e pela valiosa amizade que construímos ao longo de tantos anos.

À Camila, pelo amor, carinho e apoio inestimável em todos os momentos. Dedico este trabalho a você, minha pretinha! E também por revisar o texto :-p

À minha filha Ana Carolina, que mesmo antes de nascer já ocupa um grande espaço em minha vida.

Aos meu pais, Isa e Otávio, que sempre estiveram do meu lado me dando suporte para seguir em frente.

À tia Ruth, cuja presença sempre especial em minha vida, tornou este trabalho possível.

Às minhas avós, Oraidá (*in memoriam*) e Luiza, pelo incentivo, apoio e carinho.

Ao meus sogros Sérgio e Wanda e ao meu cunhado Guilherme, que desde o início me acolheram com todo apoio e carinho.

Aos amigos que o curso de física me trouxe: Edmilson, Bárbara, Marquinhos, Rabelo, Dudu, Romero, Kaká, Samuel, Hary, Priscila, para citar apenas alguns deles.

Aos demais amigos do departamento de física.

Aos amigos de velha data: Fred, Luciana, Geraldo, Juliana.

Ao companheiros de doutorado, Wendell, Thiagão, Gustavo e Danyboy pela amizade, pelas discussões sobre física e pelas cachaças!

Aos professores do departamento sempre dispostos a esclarecer as dúvidas.

Aos funcionários do DF, em especial à Oficina Mecânica que sempre teve boa vontade em ajudar.

Ao CAPES, CNPq, FAPEMIG, e LA-SIGMA pelo auxílio financeiro.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Determinação Estrutural de Superfícies</b>	<b>4</b>
2.1	A Superfície em Escala Atômica . . . . .	4
2.2	Cristalografia de Superfícies . . . . .	7
2.3	Difração de Elétrons de Baixa Energia: LEED . . . . .	12
2.3.1	O Experimento LEED . . . . .	13
2.3.2	Preparação de Amostras e Coleta de Dados . . . . .	16
2.3.3	O Espalhamento Atômico e a Aproximação <i>Muffin-Tin</i> . . . . .	19
2.3.4	Espalhamento Múltiplo: Modelo de Planos Infinitos . . . . .	26
2.3.5	Espalhamento Múltiplo: Espalhamento entre Camadas . . . . .	29
2.3.6	O pacote <i>Symmetrized Automated Tensor LEED</i> (SATLEED) . . . . .	31
2.3.7	Comparação <i>Teoria x Experimento</i> . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Sistemas Estudados</b>	<b>36</b>
3.1	Isolantes Topológicos . . . . .	36
3.1.1	Introdução . . . . .	36
3.1.2	O Efeito Hall Quântico . . . . .	37
3.1.3	O Efeito Hall Quântico de <i>Spin</i> : Isolante Topológico Bidimensional	41
3.1.4	Isolante Topológico Tridimensional . . . . .	44
3.1.5	Os Compostos $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . . . . .	47
3.2	Manganato de Lantânio-Estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	52

3.2.1	Introdução . . . . .	52
3.2.2	Propriedades Básicas . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Estudos dos Isolantes Topológicos <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math> e <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math></b>	<b>61</b>
4.1	Introdução . . . . .	61
4.2	Metodologia para a Análise LEED . . . . .	62
4.3	Estudo da Superfície $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ . . . . .	66
4.3.1	Introdução . . . . .	66
4.3.2	Detalhes do Experimento LEED . . . . .	67
4.3.3	Determinação Estrutural da Face $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ . . . . .	68
4.3.4	Detalhes do Experimento STM . . . . .	72
4.4	Estudo da Superfície $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ . . . . .	74
4.4.1	Introdução . . . . .	74
4.4.2	Detalhes Experimentais . . . . .	75
4.4.3	Determinação Estrutural da Face $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Estudo de Filmes Finos do Manganato <math>\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3</math></b>	<b>85</b>
5.1	Introdução . . . . .	85
5.2	Crescimento dos Filmes Finos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . . . . .	86
5.3	Cálculo das Curvas $I(V)$ 's . . . . .	87
5.4	Evolução Estrutural da Superfície com a Espessura . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>96</b>
	<b>Referências</b>	<b>98</b>

# Lista de Figuras

2.1	Principais defeitos que podem ocorrer em uma superfície real. . . . .	5
2.2	Modificações estruturais que podem ocorrer ao se criar uma superfície. Na relaxação a superfície mantém a mesma simetria planar do volume, ao passo que na reconstrução, na adsorção e na segregação esta simetria não é necessariamente mantida. . . . .	6
2.3	As cinco redes de Bravais para o caso bidimensional, onde as restrições para os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ estão também descritas. . . . .	9
2.4	Difração de elétrons em uma superfície formada por centros espalhadores dispostos de maneira ordenada. $E_0$ $\vec{k}_0$ representam a energia e o vetor de onda do feixe incidente, enquanto $E_e$ $\vec{k}_e$ representam a energia e o vetor de onda de um feixe espalhado. $n$ dá a direção normal à superfície e os ângulos $\theta$ e $\varphi$ representam os ângulos de incidência do feixe primário. Há também a representação da curva da variação da intensidade com a energia do feixe espalhado. . . . .	10
2.5	Representação da construção de Ewald para o caso bidimensional. . . . .	11
2.6	O livre caminho médio do elétron em sólidos. Os pontos são correspondentes valores encontrados experimentalmente e a curva tracejada foi obtida através de cálculos teóricos [10]. . . . .	12
2.7	Padrão LEED do Au(110)-1x2 obtido com a energia do feixe incidente em 130 eV. Figura adaptada da referência [15]. . . . .	13
2.8	Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt. . . . .	14

2.9	Esquema do "Retarding Field Analyser". Neste aparato experimental os elétrons incidentes que são retro-espalhados elasticamente pela amostra são selecionados pelas grades (G1 a G4) e formam um padrão de difração na tela fluorescente (F). . . . .	16
2.10	Esquema do aparato de coleta das curvas de intensidade LEED. . . . .	18
2.11	Curva I(V) típica, onde os símbolos + correspondem aos dados experimentais [21]. . . . .	18
2.12	(a) Representação esquemática do modelo <i>muffin-tin</i> . (b) Representação do potencial tipo <i>muffin tin</i> . Figura adaptada da referência [2]. . . . .	20
2.13	Representação do espalhamento múltiplo de um elétron entre dois átomos 1 e 2, com indicação da notação da função de Green para cada possível caminho percorrido. Figura adaptada da referência [20]. . . . .	27
2.14	Esquema do cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas. Figura adaptada da referência [20]. . . . .	30
2.15	Representação da aproximação <i>Renormalized Forward Scattering</i> . . . . .	32
2.16	Fluxograma da determinação estrutural via LEED. . . . .	35
3.1	(A)-(C): Estado isolante. (A) Representação de um isolante convencional formado por uma rede de átomos (atômico) [36] (B) Isolante convencional: caracterizado por um <i>gap</i> de energia entre as bandas de valência e de condução [36]. (C) Um modelo simplificado da estrutura de bandas de um isolante [37]. (D)-(E): O estado Hall quântico. (D) No efeito Hall quântico o movimento circular dos elétrons em um campo magnético $\mathbf{B}$ é interrompido nas bordas dando origem aos estados de borda [36]. (E) Representação da estrutura de bandas do estado Hall quântico, com os estados de borda cruzando o <i>gap</i> de energia entre as bandas de condução e de valência [36]. (F) Os níveis de Landau, que podem ser vistos como uma estrutura de bandas [37]. . . . .	38
3.2	Gráfico da resistência Hall (inversamente proporcional a condutância Hall) em função da intensidade do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do gás de elétrons 2D. Como pode ser observado, a condutância Hall segue precisamente degraus de altura $ne^2/h$ , onde $n$ é um inteiro que caracteriza cada platô [60]. . . . .	39



- 3.3 Interface entre um estado Hall quântico e um isolante trivial. (a) Representação dos estados de borda na interface entre um isolante com  $n = 1$  (estado Hall quântico com um nível de Landau preenchido) e um isolante trivial ( $n = 0$ ). (b) Representação da estrutura de bandas com os estados de borda cruzando o *gap* de energia. Figura adaptada da referência [37]. . . . . 40
- 3.4 Dispersão eletrônica entre dois pontos degenerados de Kramer  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ . (a) Os estados de superfície cruzam a energia de Fermi  $E_F$  um número par de vezes entre  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ . (b) Os estados de superfície cruzam a energia de Fermi  $E_F$  um número ímpar de vezes entre  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ , o que gera estados de superfície metálicos topologicamente protegidos. Figura adaptada da referência [37]. . . . . 42
- 3.5 Os dois possíveis caminhos para um estado Hall quântico de *spin* contornar uma impureza não magnética. Na parte superior o elétron contorna no sentido horário e seu *spin* gira de  $\pi$ ; na parte inferior o elétron contorna no sentido anti-horário girando o *spin* de  $-\pi$ . A diferença de  $2\pi$  gera uma diferença de fase de  $-1$  levando a uma interferência destrutiva dos dois caminhos. . . . . 43
- 3.6 O comportamento do poço quântico de CdTe-HgTe depende da espessura do filme de HgTe. Abaixo de uma espessura crítica  $d_c$  (lado esquerdo da figura), (A) não há a inversão de bandas, assim ambos os filmes de HgTe e CdTe são isolantes triviais e conseqüentemente (B) não há estados de condução cruzando o *gap* da estrutura de bandas [42], que foi (C) confirmado experimentalmente pela resistência encontrada da ordem de  $10^7\Omega$  [43]. Acima da espessura crítica (lado direito da figura), (D) há a inversão de bandas no filme de HgTe, mudando a sua classificação topológica dando origem aos (E) estados de borda cruzando o *gap* em  $k = 0$  [42]. Em (F) pode-se notar o platô da resistência do filme com o valor dado pela constante de Planck ( $h$ ) dividida por duas vezes a carga fundamental ( $e$ ) ao quadrado ( $h/2e^2 \approx 10^4\Omega$ ) para diferentes larguras do filme [43], indicando que a condução se dá apenas pelos estados de borda. . . . . 45
- 3.7 Diagrama esquemático da evolução dos orbitais atômicos  $p_{x,y,z}$  do Bi e do Se para as bandas de condução e valência do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  no ponto  $\Gamma$ . Os estágios (I), (II) e (III) representam respectivamente a introdução dos efeitos de ligação química, da abertura dos níveis de energia devido ao campo cristalino, e do acoplamento *spin*-órbita. A linha pontilhada representa a energia de Fermi. Figura adaptada da ref. [61]. . . . . 46

3.8	Estrutura básica dos compostos $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , detalhando as camadas quintuplas (CQ's). Do lado esquerdo está o empilhamento (A, B, ou C) de cada camada. O <i>gap</i> de van der Waals é o espaço entre cada CQ. Figura adaptada da referência [74]. . . . .	48
3.9	Assinatura dos estados metálicos na superfície de um isolante topológico. A) Realização teórica da estrutura eletrônica ideal para um isolante topológico, com as setas vermelhas representando a evolução da rotação do <i>spin</i> a medida que um elétron se move ao longo da superfície de Fermi. B) Medida de ARPES da estrutura eletrônica do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . As bandas de superfície cruzam o <i>gap</i> das bandas de volume gerando um único cone de Dirac no centro da zona de Brillouin $\bar{\Gamma}$ , sendo essa uma das características principais desse material. C) Após três horas em vácuo, há o aparecimento de uma distorção da estrutura de bandas ( <i>band bending</i> ) dando origem ao gás de elétrons 2D, cuja assinatura é dada pelo aro que contorna o fundo da banda de condução de volume. (Figura adaptada das referências [39, 73, 82]). . . . .	49
3.10	Evolução das medidas de ARPES do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ com o aumento da dopagem ( $\delta$ ) de volume com Sn. Pode-se observar que há um completo esvaziamento dos estados populados da banda de condução (BCB) para $\delta = 0.67\%$ , tornando assim o material um isolante topológico propriamente dito. Os estados de superfície formando o cone de Dirac está mostrado em todas as imagens na parte inferior da figura indicados pela sigla (SSB). (Figura adaptada da ref. [74]). . . . .	50
3.11	Esquema de uma estrutura tipo perovskita de um manganato. Um átomo de manganês (esfera azul) localizado no centro de um octaedro formado por seis oxigênios (esferas vermelhas) inscrito em um cubo cujos sítios dos vértices são aleatoriamente ocupados pelos átomos de terra rara e de metais alcalinos terrosos (esferas amarelas). . . . .	54
3.12	Painel (a): Gráfico da variação da resistividade com a temperatura para a faixa estequiométrica entre $0 \leq x \leq 0.4$ para o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [123]. Painel (b): Diagrama de fases do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mostrando as várias fases encontradas: isolante <i>spin</i> cantedo (CI), isolante ferromagnético (FI), metálico ferromagnético (FM), isolante paramagnético (PI), metálico paramagnético (PM), e metálico antiferromagnético (AFM), em função do nível de dopagem $x$ . $T_C$ é a temperatura de Curie e $T_N$ é a temperatura de Néel [115]. . . . .	55

3.13	Painel (A): Representação da sequência das aberturas dos níveis de energia dos orbitais do nível $3d$ . Primeiramente há a quebra parcial da degenerescência dos níveis pela ação do potencial cristalino dando origem aos estados $t_{2g}$ e $e_g$ , e a subsequente quebra devido à distorção Jahn-Teller. As setas pretas representam a direção do <i>spin</i> dos elétrons que ocupam somente os níveis $t_{2g}$ no $Mn^{4+}$ e a seta vermelha o elétron a mais ocupando o estado $e_g$ no $Mn^{3+}$ . Painel (B): Os cinco orbitais do nível $d$ . Painel (B) adaptado da referência [127]. . . . .	56
3.14	Diagrama de fase da temperatura <i>versus</i> fator de tolerância para vários manganatos que apresentam a mesma proporção entre íons $Mn^{3+}$ e $Mn^{4+}$ em sua constituição. O resultado para o LSMO está dentro do triângulo azul, que apresenta um fator de tolerância $t \approx 0.93$ quando na fase ferromagnética metálica FMM. Figura adaptada da referência [139]. . . . .	59
4.1	Vistas da célula unitária convencional básica dos compostos telureto e seleneto de bismuto. As esferas amarelas representam os átomos metálicos do tipo 1 (M1) e as vermelhas do tipo 2 (M2), enquanto as esferas azuis representam os átomos de bismuto (Bi). Entre cada camada quintupla existe um gap de Van der Waals. Na vista lateral (painel central), do lado esquerdo da figura está a indicação do empilhamento de cada camada, evidenciando a necessidade de quinze camadas atômicas para a construção de uma célula unitária. No painel à direita está a vista superior onde é possível visualizar as três primeiras camadas do empilhamento, com as esferas amarelas no sítio A, as azuis no sítio B e as vermelhas no sítio C. . . . .	63
4.2	(A) Vista lateral da estrutura truncada de volume ( <i>bulk terminated</i> ) da estrutura básica dos cristais de $Bi_2Se_3$ e $Bi_2Te_3$ com a indicação das terminações testadas do lado esquerdo da figura e da notação das distâncias intercamadas do lado direito. A letra $M$ representa os átomos metálicos (Se ou Te) e o gap de Van der Waals é representado pela distância $d_{M-M}$ . (B) Representação de uma das possibilidades de empilhamento de duas camadas de bismuto sobre o cristal completo. . . . .	64
4.3	Padrão LEED do $Bi_2Se_3$ com energia do feixe incidente de 161 eV. . . . .	68
4.4	Curvas $I(V)$ 's experimentais e teóricas para o melhor modelo encontrado ( <i>Se1</i> ) e para a bicamada de bismuto. . . . .	72

4.5	Representação das estruturas de volume (painel esquerdo) e da estrutura final encontrada na análise LEED (painel direito). As setas brancas indicam a direção de relaxamento da camada atômica em relação a posição de volume. . . . .	73
4.6	Gráfico do fator-R de Pendry ( $R_P$ ) em função do tamanho do primeiro gap de Van der Waals para o $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Pode ser notado que o valor de uma pequena expansão de 3.7% é que apresenta a melhor concordância teoria x experimento. . . . .	74
4.7	Imagens de STM obtidas da face (111) do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ a 300 K. (A) Imagem com resolução atômica de dimensões $(50 \times 50) \text{ \AA}^2$ com a verredura realizada no centro da amostra. (B) Imagem de dimensões $(500 \times 500) \text{ \AA}^2$ obtidas com $I_T = 1.52 \text{ nA}$ e $V = 229 \text{ mV}$ , evidenciando a presença de degraus, sendo a altura de dois deles determinada pelo perfil segundo as setas 1 e 2. Os perfis de altura estão mostrados no painel (C) em conjunto com as alturas encontradas de $25 \text{ \AA}$ e $8 \text{ \AA}$ respectivamente. . . . .	75
4.8	(a) Imagem de STM $(60 \times 100) \text{ \AA}^2$ da topografia da superfície (111) do cristal de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ obtidas com a amostra a temperatura ambiente e com uma tensão de $+1.0\text{V}$ aplicado na sonda. (b) Perfil de alturas obtidas na região da amostra indicada ao longo da seta azul em (a). . . . .	76
4.9	Esquerda: Padrão LEED do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ com energia do feixe incidente de $123 \text{ eV}$ . Direita: fotografia da amostra utilizada no experimento LEED. A amostra tem dimensões aproximadas de $10 \times 7 \text{ mm}^2$ e espessura de $3 \text{ mm}$ . Podem ser observadas na bordas laterais da amostra um ressalto devido a clivagem do centro da amostra para a exposição de uma superfície nova para a realização dos experimentos. . . . .	78
4.10	Gráficos comparativos dos <i>phase shifts</i> para o telúrio e para o bismuto calculados pelo método tradicional (gráficos superiores) onde nota-se claramente a presença de ressonâncias, e calculados pelo método <i>optimized muffin-tin</i> onde esse efeito foi eliminado. . . . .	79
4.11	Curvas $I(V)$ 's experimentais e teóricas para o melhor modelo encontrado ( <i>Te1</i> ). . . . .	82
4.12	Gráfico do $R_P$ em função do fator de ocupação do telúrio na primeira camada da superfície. . . . .	83

4.13	A) Medidas ARPES de alta resolução da dispersão das bandas ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ , e B) ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ . C) Superfície de Fermi. D) Medidas ARPES de uma bicamada de Bi crescida sobre a superfície (111) do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , adaptada da referência [161]. . . . .	84
5.1	Modelos estruturais testados na investigação da estrutura atômica da superfície dos filmes finos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Abaixo de cada figura está o nome adotado para o respectivo modelo. As esferas amarelas representam os sítios ocupados aleatoriamente hora por lantânio e hora por estrôncio, as vermelhas representam os oxigênios, e as azuis representam os átomos de manganês. . . . .	88
5.2	Gráfico do fator- $R_P$ em função da concentração de Sr na primeira camada atômica. A linha <i>cúbica fixa</i> utilizou a estrutura cúbica sem a permissão de relaxações durante a busca, a <i>cúbica relaxada</i> utilizou a mesma estrutura de referência mas foram permitidas relaxações durante a busca, a <i>melhor fixa</i> utilizou a estrutura encontrada na etapa anterior cujas relaxações encontradas levaram ao melhor modelo sem a permissão de relaxações e finalmente a linha <i>melhor relaxada</i> utilizou o mesmo modelo da busca anterior mas permitindo-se relaxações durante a busca. . . . .	90
5.3	Curvas $I(V)$ 's experimentais e teóricas para o melhor modelo encontrado ( $\text{La}/\text{Sr}-\text{O}$ ) para 2 camadas de perovskita. . . . .	92
5.4	Padrões LEED do filme de 2 (esquerda) e 10 (direita) camadas de LSMO com energia incidente de 173 eV. . . . .	93
5.5	Esquema das distorções da estrutura atômica dos filmes de LSMO. . . . .	93
5.6	Gráfico da evolução da distorção Jahn-Teller em função da espessura do filme de LSMO em número camadas de perovskita (UC). No canto superior direito está a representação do ângulo das ligações O-MN-O que representam essa distorção. . . . .	94
5.7	Gráfico da evolução do fator de tolerância $t$ em função da espessura do filme (em células unitárias UC) de LSMO. . . . .	95

# Lista de Tabelas

4.1	Os fatores de Pendry $R_P$ para o LEED e $\chi^2$ para o SXRD obtidos para cada modelo proposto com as coordenadas fixas nas posições de volume (Bulk) e refinadas (Otimizados). Os valores em negrito representam os fatores de confiabilidade finais após todos os refinamentos. . . . .	70
4.2	Distâncias interplanares encontradas para o volume via difração de raios-X, por cálculos DFT [164], SXRD e LEED. Todos os valores são dados em Ångstroms. . . . .	71
4.3	Os fatores de Pendry $R_P$ obtidos para cada modelo proposto para a superfície do cristal de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ com as coordenadas fixas nas posições de volume ( <i>Bulk</i> ) e após realizados os refinamentos (Otimizados). O valor em negrito representa o melhor resultado obtido após todas as otimizações. . . . .	80
4.4	Detalhes da estrutura final encontrada, com os deslocamentos dos átomos não equivalentes investigados e as distâncias interplanares resultantes. Valores negativos do parâmetro $\delta Z$ indicam uma contração e valores positivos indicam uma expansão da camada atômica. Todos os valores são dados em Ångstroms . . . . .	81
5.1	Os fatores-R de Pendry $R_P$ para cada modelo proposto e para cada espessura analisada com as coordenadas fixas nas posições cúbicas (Posições Fixas) e refinadas (Estrutura Relaxada). . . . .	89
5.2	Tabela com as temperaturas de Debye para cada componente da superfície otimizadas, e o fator- $R_P$ final alcançado para cada espessura. Todos os valores estão em Kelvin. . . . .	91

# Resumo

As propriedades físico-químicas, elétricas, magnéticas e ópticas de uma superfície podem ser vistas como função de sua estrutura eletrônica que é fortemente relacionada à estrutura atômica. Além disso, a criação de uma superfície representa uma quebra da periodicidade em uma direção do cristal, o que pode acarretar em mudanças estruturais e por consequência gerar mudanças nas propriedades supracitadas. Assim é de extrema importância a determinação experimental das estruturas de superfícies para um completo entendimento das características de um material.

Nesta tese, a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED) foi aplicada à investigação das estruturas atômicas das superfícies (111) de dois isolantes topológicos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e também ao estudo da evolução da estrutura cristalográfica com a espessura de filmes finos do manganato dopado  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  crescidos sobre um substrato de  $\text{SrTiO}_3$ . Os resultados encontrados para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mostraram que estas superfícies sofrem pequenas relaxações, sendo quase do tipo *bulk terminated*. Dentre os detalhes investigados minuciosamente está o valor do *gap* de Van der Waals, devido a suposições de sua influência na estrutura eletrônica desses materiais.

A investigação estrutural dos filmes de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  foi realizada durante o estágio sanduíche no Departamento de Astronomia e Física da *Louisiana State University*, Estados Unidos da América, sob supervisão do Prof. Ward Plummer. Esse estudo mostrou que a superfície sofre alterações estequiométricas e também estruturais em relação ao volume. Foi dada especial atenção à evolução do ângulo das ligações O-Mn-O, que representam uma distorção tipo Jahn-Teller e, ao fator de tolerância, que apresenta um mínimo quando a espessura em que ocorre a transição metal-isolante é alcançada.

# Abstract

The physico-chemical, electrical, magnetic, and optical properties of a surface can be seen as a function of their electronic structure which is strongly related to its atomic structure. Furthermore, the creation of a surface represents a break in one direction of periodicity of the crystal, which can result in structural changes and consequently generates changes in the above mentioned properties. Thus it is of extremely significance the experimental determination of surface structure for a complete understanding of the properties of a material.

In this thesis, the low-energy electrons diffraction technique (LEED) was applied to the investigation of the atomic structures of the (111) surfaces of two topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and also to study the crystallographic structure evolution with the thickness of doped manganate thin films  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  grown on a  $\text{SrTiO}_3$  as a substrate. The results for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  show that these surfaces undergo slight relaxations, being almost *bulk* terminated. Among the details researched is the value of the van der Waals *gap*, due to assumptions about its influence on the electronic structure of these materials.

The structural investigation of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films was carried out during the internship at the Department of Astronomy and Physics, *Louisiana State University*, United States of America, under the supervision of Prof. Ward Plummer. This study showed that the surface undergoes stoichiometric and also structural changes in relation to the bulk. Special attention was paid to the evolution of the bond angle O-Mn-O, representing a Jahn-Teller distortion as well the tolerance factor, which has a minimum value when the thickness reaches the critical value wherein the metal-insulator transition occurs.



# Capítulo 1

## Introdução

A Física de Superfícies é um ramo da ciência que tem como objetivo fundamental estudar a composição química e o arranjo atômico de superfícies de sólidos cristalinos visando determinar suas propriedades. É uma área que tem recebido especial atenção da comunidade científica mundial, pois vivemos na era do *design* de materiais, onde compostos são projetados para apresentar propriedades desejadas. Dentre vários exemplos atuais podemos incluir a síntese de: estruturas artificialmente padronizadas, estruturas nanométricas auto-estruturadas, polímeros mistos, circuitos integrados altamente miniaturizados, dispositivos de armazenamento magnético de alta densidade, etc [1].

Todos esses processos envolvem um alto grau de dependência das propriedades de superfícies para serem executados de forma satisfatória. Em destaque podemos citar a miniaturização de dispositivos, pois com a diminuição das dimensões de um objeto a razão entre superfície e volume aumenta, e conseqüentemente há uma elevação da influência dos efeitos de superfície nas propriedades do material. Ao lado da miniaturização, a necessidade da construção de dispositivos com alta qualidade é fortemente relacionada com a física de superfície, pois o crescimento de filmes finos e ultra-finos, por exemplo na utilização em semicondutores, depende intimamente das propriedades da superfície do substrato, bem como da interação desta com o material a ser depositado.

Um exemplo, onde o tamanho de um sistema é um fator essencial na determinação de suas propriedades, é o manganato  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , que foi estudado nesta tese na forma de filmes finos de variadas espessuras. Nesses materiais, as propriedades de transporte elétrico são altamente dependentes da espessura do filme, pois abaixo de uma certa espessura crítica esse material apresenta comportamento isolante, e após um número mínimo de camadas crescidas o comportamento se torna metálico. O objetivo da investigação aqui apresentada é determinar as mudanças estruturais que ocorrem nas primeiras camadas

atômicas e assim descobrir o papel da superfície na transição isolante-metal, presente após uma espessura mínima do filme ser atingida. Para tal foram analisados dois filmes com espessuras abaixo da necessária à transição e outros dois após essa transição. Os detalhes, resultados, e discussões estão apresentados no capítulo 5.

Do ponto de vista mais fundamental, a criação de uma superfície em um sólido cristalino pode ser vista como um tipo especial de defeito, pois consiste em uma quebra da periodicidade em uma das três direções do volume do cristal. Devido a essa quebra da periodicidade, os átomos das primeiras camadas atômicas ficam sujeitos a interações próprias da superfície, o que pode lhes conferir propriedades diferentes daquelas observadas no interior do cristal. Dentre estas novas propriedades está o rearranjo estrutural, em que os átomos da superfície ocupam novas posições de equilíbrio através de mecanismos de relaxação e de reconstrução. Outras propriedades, além das estruturais, também podem sofrer alterações. Propriedades eletrônicas e vibracionais tipicamente apresentam características distintas daquelas encontradas no volume.

Outros materiais estudados nesta tese foram os recentemente descobertos Isolantes Topológicos, que formam uma classe que atualmente têm chamado muita atenção da comunidade científica devido à suas características eletrônicas únicas. É um material isolante em seu volume, mas devido a imposições fundamentais de simetria há o surgimento de estados condutores confinados a superfície. Esses estados topológicos de superfície são imunes a retroespalhamento e, ao contrário dos estados de superfície comuns, são robustos a defeitos e impurezas, além de conduzirem em canais *spin* polarizados. Uma vez que a existência desses estados exóticos depende de uma interface do isolante topológico com outro isolante trivial, o conhecimento das posições dos átomos nas superfícies desses materiais é de fundamental importância para o completo entendimento das propriedades eletrônicas exibidas. Foram estudados dois candidatos a isolantes topológicos, o seleneto de bismuto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e o telureto de bismuto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . No capítulo 3 foi feita uma revisão da literatura acerca desses materiais, e no capítulo 4 estão mostrados os detalhes da determinação estrutural e os resultados alcançados para a face (111) de ambos os compostos.

Para a caracterização das propriedades estruturais dos sistemas estudados, foram utilizadas as técnicas de difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a microscopia de tunelamento por varredura (STM). Dentre as técnicas de determinação estrutural quantitativa de superfícies modernas, LEED é a de maior sucesso e a que solucionou até hoje a grande maioria das estruturas de superfícies conhecidas [2]. Ao contrário do LEED, STM é uma técnica de espaço real permitindo, através de medidas cuidadosas e um embasamento teórico, visualizar as posições atômicas na superfície, bem como mapear defeitos como vacâncias e degraus. Essas duas técnicas, atuando de forma complementar uma a

outra, formam uma ferramenta muito poderosa no estudo de superfícies. No capítulo 2 ambas as técnicas são apresentadas e discutidas. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e as perspectivas do trabalho apresentado nesta tese.

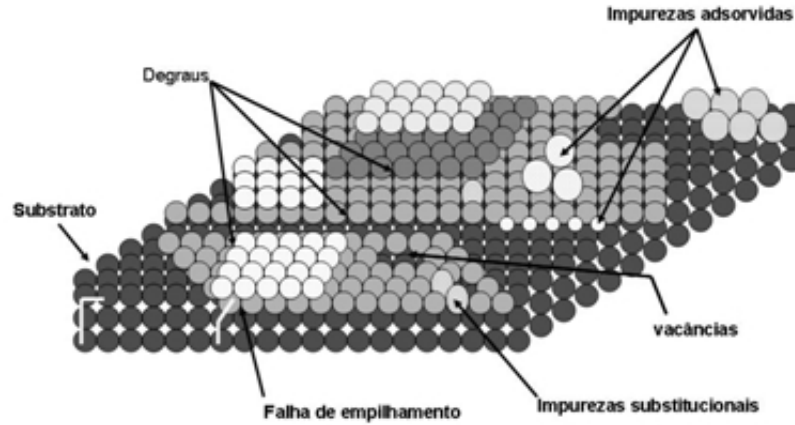
# Capítulo 2

## Determinação Estrutural de Superfícies

### 2.1 A Superfície em Escala Atômica

Do ponto de vista tecnológico, a definição de superfície não é única, pois depende de quais propriedades estão sendo investigadas bem como da precisão adotada em tal investigação. Uma das possíveis definições de superfícies é como sendo o limite entre dois meios: líquido-líquido, líquido-gás, líquido-sólido, sólido-gás, sólido-sólido, sólido-vácuo [3]. Para alguns autores mais “conservadores”, superfície é definida como a última camada atômica de um sólido no caso da interface sólido-vácuo. Por outro lado, estas definições de superfície ainda são um tanto quanto pobres, pois as propriedades de uma superfície não dependem somente da interface, mas também do número de átomos assim como do seu arranjo geométrico [4].

Então, uma definição mais aceitável de superfície de um sólido é considerá-la como sendo a porção que o delimita, mais especificamente a região composta pelas camadas mais externas cuja espessura depende do caso estudado. Um exemplo bastante simples que ilustra as considerações feitas aqui está nas propriedades ópticas de um filme de ouro depositado sobre vidro, em que a coloração amarelada somente aparece após a deposição de 50 monocamadas. Em determinadas condições, superfícies sólidas podem parecer à olho nu extremamente suaves e limpas, mas quando examinadas microscopicamente com resolução adequada, observa-se a existência de várias imperfeições, tais como riscos e rugosidades se observadas em um microscópio óptico, e a presença de degraus, terraços, vacâncias e impurezas se observados por um microscópio de tunelamento (STM), como representados na figura 2.1.



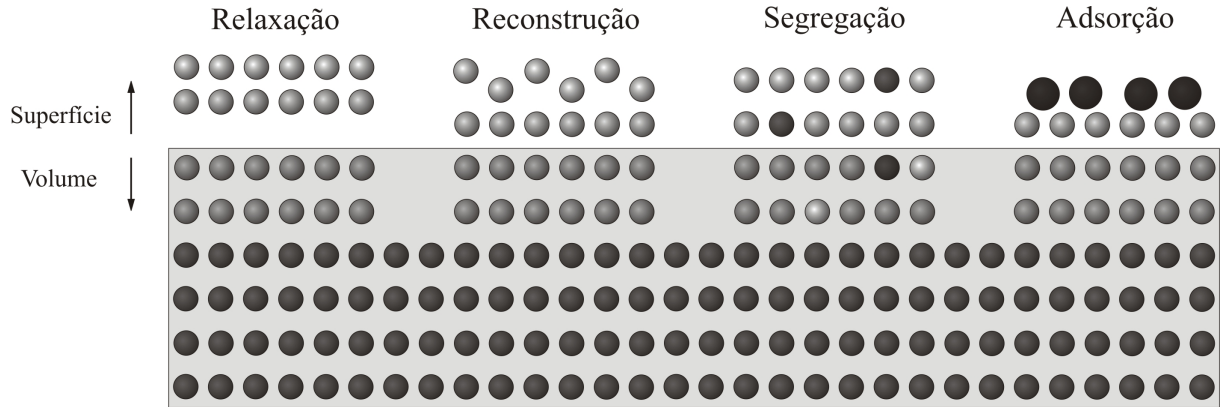
**Figura 2.1:** Principais defeitos que podem ocorrer em uma superfície real.

Uma vez conhecida a definição de superfície, podemos classificá-la em relação ao ordenamento dos átomos constituintes, de uma maneira geral, como: amorfa (sem ordenamento), policristalina (regiões com ordenamentos diferentes) ou monocristalina (apenas um tipo de ordenamento). Neste trabalho estudamos as superfícies classificadas como monocristalinas que, dentre as classificações apresentadas, é a que possui o maior grau de ordenamento. Este tipo de superfície apresenta a propriedade de ter uma periodicidade bem definida em duas direções do espaço.

A superfície de um sólido cristalino constitui uma quebra de periodicidade em pelo menos uma das três direções do cristal, fato este que lhe atribui grande interesse acadêmico. Essa quebra de periodicidade expõe as primeiras camadas atômicas a interações diferentes daquelas sofridas pelos átomos no interior do sólido, sendo essas interações próprias da superfície. Então, ao se produzir uma superfície em um sólido, ligações químicas entre átomos são rompidas provocando uma quebra do equilíbrio local de forças.

Para tentar retomar o equilíbrio devido à mudança no número de primeiros vizinhos e no potencial causado pela criação da superfície, os átomos que foram expostos passam por mudanças estruturais buscando assim suas novas posições de equilíbrio. Essa busca leva, na maioria dos casos, ao aparecimento de um fenômeno chamado de “*relaxação*”. A relaxação nada mais é do que uma mudança na distância entre os primeiros planos atômicos em relação aos valores destas para o volume do cristal (vide lado esquerdo da figura 2.2). Para a maioria das superfícies a distância entre os dois primeiros planos diminui em relação ao valor encontrado no volume, sendo este fenômeno explicado pelo modelo de Finnis e Heine [5]. Segundo este modelo, no volume os íons estão circundados por elétrons de condução (principalmente em metais). Então, dividindo-se o cristal em células unitárias de Wigner-Seitz [6], a distribuição original dos elétrons leva a uma distribuição superficial de cargas corrugada. Por consequência, estes elétrons se redistribuem de tal

maneira a suavizar a distribuição de cargas na superfície, sendo este efeito de suavização conhecida como efeito Smoluchowski [7]. Isto cria uma assimetria na distribuição de elétrons em torno dos íons do primeiro plano, gerando uma força eletrostática resultante que os puxam em direção ao cristal, reduzindo-se, assim, a distância do primeiro plano em relação ao segundo.



**Figura 2.2:** Modificações estruturais que podem ocorrer ao se criar uma superfície. Na relaxação a superfície mantém a mesma simetria planar do volume, ao passo que na reconstrução, na adsorção e na segregação esta simetria não é necessariamente mantida.

Outro processo que pode ocorrer, sendo este um pouco mais agressivo do que o anterior, é chamado de “*reconstrução*”. Como podemos ver na figura 2.2, em uma reconstrução, a periodicidade paralela à superfície é alterada se comparada com a periodicidade do volume. Este fenômeno de reconstrução é bastante comum em semicondutores devido à presença de ligações covalentes que são altamente direcionais. Já para metais, as reconstruções não são tão frequentes, ocorrendo geralmente naqueles em que os elétrons  $d$  e  $f$  participam das ligações. Entre os tipos de reconstrução mais famosas relatadas na literatura, está a chamada de *missing row*, em que uma linha completa de átomos desaparece periodicamente da superfície e, também, a estrutura da superfície Si(111)-(7x7) que levou mais de vinte anos para ser resolvida, sendo esta bem mais complexa do que a anterior [8]. Há também um outro tipo de reconstrução que não altera a periodicidade planar da superfície, mas gera mudanças cristalográficas profundas no cristal, como acontece para o caso da superfície (111) do óxido de cobalto ( $CoO$ ) onde há um *stacking fault*, ou falha de empilhamento, na qual a periodicidade do empilhamento de planos atômicos é quebrada [9].

Em geral, a intensidade desses processos para atingir o novo ponto de equilíbrio depende de vários fatores. De uma maneira geral, quanto maior a densidade superficial de átomos e também uma maior quantidade de átomos com alto número de coordenação (ou primeiros vizinhos) menor será a possibilidade do aparecimento de reconstruções ou relaxações. Isso pode ser claramente observado para metais com empacotamento cúbico

de face centrada (metais *fcc*), sendo que as faces de baixo índice de Miller,  $(111)$ ,  $(100)$  e  $(110)$ , apresentam, nesta ordem, uma probabilidade crescente para o aparecimento de relaxações e reconstruções [4].

Reconstrução e relaxação podem ter origem na adsorção de átomos ou moléculas na superfície. Em alguns casos, esses adsorvatos podem formar estruturas ordenadas na superfície modificando, assim, a periodicidade, como pode ser visto no lado direito da figura 2.2. A presença desse adsorvato geralmente muda a estrutura do substrato nas imediações dos sítios de adsorção, podendo induzir ou modificar a reconstrução de uma superfície limpa [10]. Estas modificações também podem ser causadas pela segregação de átomos estranhos, do volume para a superfície do cristal, sendo que através de processos de resfriamento ou aquecimento da amostra os átomos segregados podem formar “*overlayers*”, como é o caso do crescimento do grafeno na superfície  $(111)$  do rutênio [11].

Os fenômenos de reconstrução, de segregação e de adsorção ordenados levam à necessidade de uma nomenclatura que descreva a periodicidade e a simetria da superfície em relação às de volume (*bulk*). Suponha que os vetores da rede bidimensional que descrevem as camadas atômicas no volume sejam  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Nomeando os vetores da superfície, onde podem haver a presença de planos de adsorvatos (*overlayers*), de  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  a nomenclatura desenvolvida por Wood [12] para a superfície fica:

$$N \left( \frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R \Theta \quad (2.1)$$

onde  $N = p$  ou  $c$  para células primitivas ou centradas respectivamente, e  $\Theta$  é o ângulo pelo qual os vetores da superfície estão rodados em relação aos de volume.

Todos esses fenômenos descritos nesta seção são fatores complicadores da estrutura em relação a uma superfície ideal e, conseqüentemente, adicionam dificuldades na análise de superfícies. Portanto, uma investigação quantitativa de superfícies deve ser cercada de vários aspectos, desde a condição da superfície até o conhecimento de sua composição química, o que torna a Física de Superfícies uma ciência rica em possibilidades mas também bastante complexa.

## 2.2 Cristalografia de Superfícies

Cristalografia de superfícies pode ser definida como o estudo das propriedades de estrutura e de simetria associadas a átomos e moléculas próximas à superfície de um cristal. Superfícies podem apresentar estruturas atômicas completamente distintas daquelas en-

contradas no volume de um cristal. Até a composição química da superfície pode ser diferente daquela encontrada no volume, seja por um processo de segregação de impurezas ou de um dos constituintes no caso de ligas, ou mesmo por interação de átomos ou moléculas provenientes do ambiente [13].

Apesar de todo o tratamento discutido até agora considerar superfícies perfeitas, as superfícies reais apresentam imperfeições de vários tipos como terraços, degraus, falhas, etc. Entretanto, para superfícies cuidadosamente preparadas, há regiões suficientemente grandes para que possamos tratá-las como superfícies ideais. De uma maneira geral, a densidade de defeitos é da ordem de  $10^6 / \text{cm}^{-2}$ , de forma que para uma superfície típica com  $10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$ , haverá em média  $10^9$  átomos/ $\text{cm}^2$  pertencentes a planos monocristalinos perfeitos. Isto garante regiões de  $10^4 \text{ \AA}^2$  compondo um único plano cristalino [4].

O motivo de se estudar superfícies ordenadas vem do fato de que estas apresentam propriedades distintas devido à própria periodicidade paralela à superfície. E também por serem mais facilmente sondada do ponto de vista experimental por técnicas de difração, como a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED), bem como do ponto de vista teórico por cálculos de primeiros princípios, *e.g.* utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [14].

Então, para se estudar sistemas periódicos de superfícies podemos utilizar os mesmos conceitos empregados para descrever a estrutura volumétrica dos sólidos. As 14 redes de Bravais tridimensionais se reduzem a apenas 5 no caso bidimensional, sendo então a superfície descrita pela combinação de uma das redes de Bravais e uma base. A célula unitária de superfície pode ser representada pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , como podemos ver na figura 2.3 onde estão representadas as cinco redes de Bravais bidimensionais [6].

Neste trabalho é utilizada uma técnica de difração de elétrons para a determinação da estrutura de superfícies, portanto é necessário também definir o espaço recíproco, além do espaço real já definido acima. Para a superfície, a rede recíproca pode ser definida do mesmo modo que no caso tridimensional [10]:

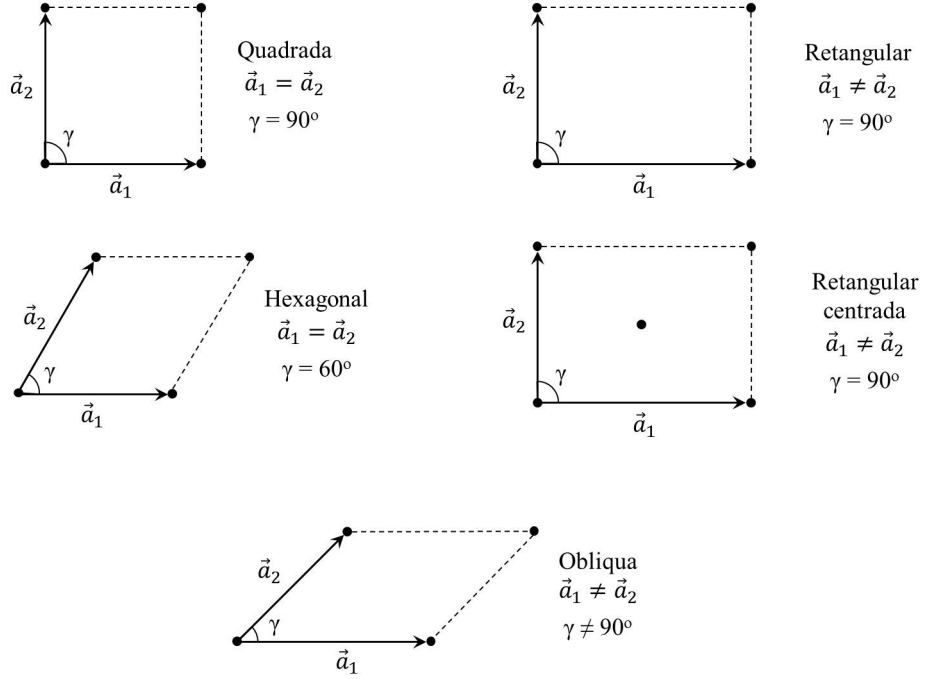
$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad \text{e} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.2)$$

com

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.3)$$

onde  $\vec{g}_1$  e  $\vec{g}_2$  são os vetores base do espaço recíproco e  $\hat{n}$  é o vetor unitário normal à





**Figura 2.3:** As cinco redes de Bravais para o caso bidimensional, onde as restrições para os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  estão também descritas.

superfície. Podemos perceber que, da maneira na qual o espaço recíproco é construído, esta também é uma rede de Bravais, com os módulos dos vetores inversamente proporcionais aos módulos dos vetores da rede real.

Essa definição de espaço recíproco é importante para mostrarmos as condições de interferência construtiva que são, para uma rede bidimensional, dada pelas duas condições de Laue (figura 2.4) [10]:

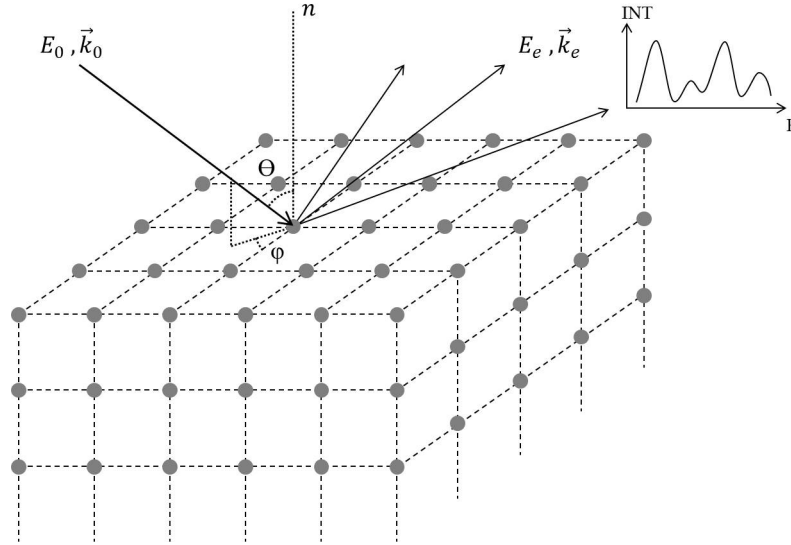
$$\left(\vec{k}_i - \vec{k}_f\right) \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h, \quad \text{e} \quad \left(\vec{k}_i - \vec{k}_f\right) \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k \quad (2.4)$$

onde  $h$  e  $k$  são dois números inteiros quaisquer e  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente. Estas condições são sempre satisfeitas quando:

$$\Delta\vec{k}_{\parallel} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \quad (2.5)$$

sendo que  $\vec{k}_{\parallel}$  representa a componente do vetor de onda paralelo à superfície.

A componente perpendicular do momento transferido não sofre esta restrição pois, para o caso de uma rede bidimensional,  $\vec{k}_{\perp}$  não é conservada. Isto também é verdade para o caso de um sólido semi-infinito quando os elétrons atravessam a interface vácuo-sólido. Entretanto, no caso do espalhamento elástico, a conservação da energia impõe



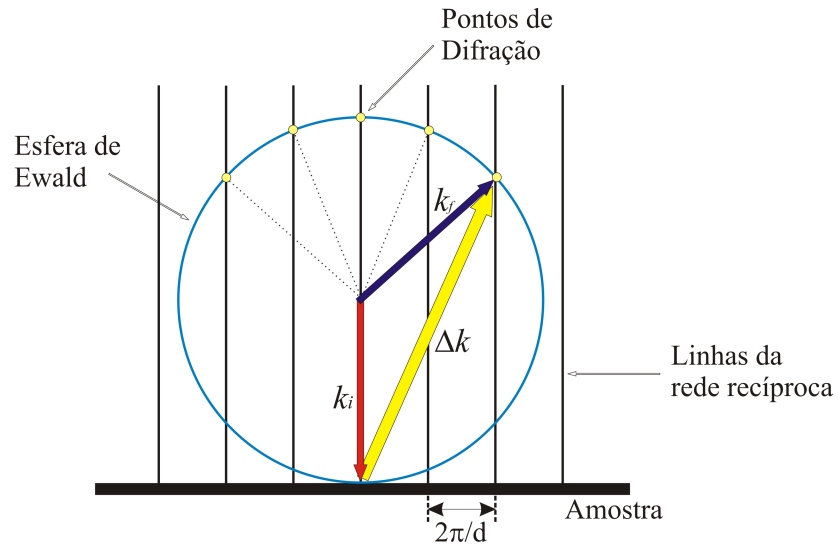
**Figura 2.4:** Difração de elétrons em uma superfície formada por centros espalhadores dispostos de maneira ordenada.  $E_0, \vec{k}_0$  representam a energia e o vetor de onda do feixe incidente, enquanto  $E_e, \vec{k}_e$  representam a energia e o vetor de onda de um feixe espalhado.  $n$  dá a direção normal à superfície e os ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  representam os ângulos de incidência do feixe primário. Há também a representação da curva da variação da intensidade com a energia do feixe espalhado.

uma restrição em  $\vec{k}_\perp$ , pois os módulos dos vetores de onda incidente e espalhada devem ser iguais:

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| \quad (2.6)$$

Assim, podemos visualizar as duas restrições (equações 2.5 e 2.6) com a construção de Ewald, que originalmente foi criada para o caso tridimensional (difração de raios-X) e que sofre algumas modificações para o caso bidimensional (LEED). Ao criarmos uma superfície, na direção perpendicular a ela, o período no espaço real seria infinito, o que significa que no espaço recíproco os pontos devem ser infinitamente próximos uns dos outros formando, portanto, linhas. Desenhando-se um vetor  $\vec{k}_i$  que termina na origem da rede recíproca, com o módulo e a direção correspondentes ao aparato experimental, desenhamos uma esfera de raio  $|\vec{k}_i|$  centrada na origem do vetor  $\vec{k}_i$ . A interseção da esfera com as linhas da rede geram os vetores  $\vec{k}_f$  para os quais as condições de Laue são satisfeitas, ou seja, as condições nas quais há um máximo de intensidade espalhada. Essa construção de Ewald está mostrada na figura 2.5 para o caso bidimensional.

Entretanto, quando consideramos a difração devido a uma superfície real ao invés de uma rede bidimensional, devemos levar em consideração a natureza tridimensional do sólido. Se observarmos bem a construção de Ewald para uma rede bidimensional, veremos que ela sugere uma distribuição contínua para a condição de Laue ao longo das linhas, o que

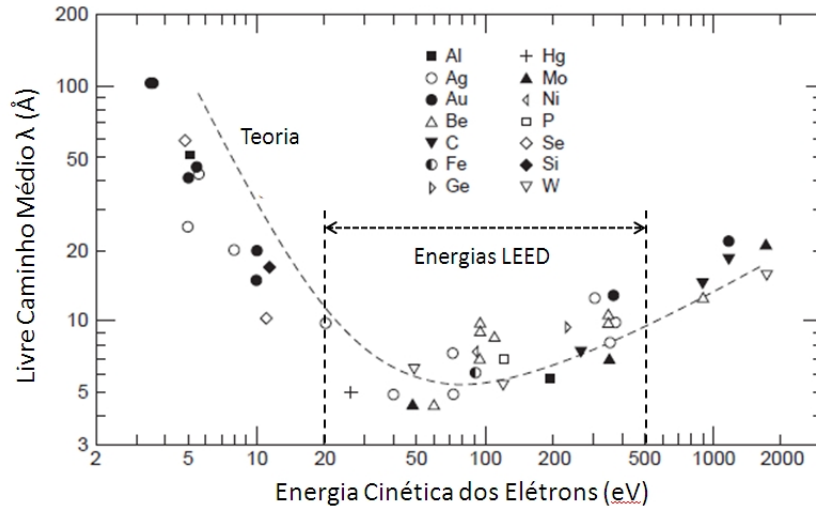


**Figura 2.5:** Representação da construção de Ewald para o caso bidimensional.

acarretaria em uma intensidade constante para qualquer ponto de difração independente da energia do feixe incidente. Este comportamento não é observado experimentalmente, isso porque os elétrons penetram, mesmo que em poucas camadas atômicas, e portanto são sensíveis a terceira condição de Laue na direção perpendicular à superfície. Devido a isso, há uma grande variação na intensidade dos pontos de difração em função da energia ao longo da direção das linhas na construção de Ewald.

Podemos concluir que a curva da intensidade do feixe difratado em função da energia incidente depende sensivelmente de como os átomos estão organizados nos primeiros planos atômicos e, portanto, através da análise dessas curvas, conhecidas como curvas  $I(V)$ 's, podemos obter informações sobre a estrutura da superfície. A teoria necessária para a realização dessa análise será abordada no próximo capítulo.

Mas então podemos perguntar, por que utilizar elétrons para o estudo de superfícies? Uma das razões principais é devido ao livre caminho médio destas partículas na matéria. Como estamos interessados em energias entre poucos eV e algumas centenas de eV, a profundidade de penetração (relacionada ao livre caminho médio) para diferentes sólidos varia de 4 a 10 Å [10], correspondendo em média de 1 a 4 camadas atômicas, o que garante a interação dos elétrons somente nas primeiras camadas atômicas, ou seja, é uma técnica sensível à superfície, como pode ser visto na figura 2.6, que mostra uma curva do livre caminho médio em função da energia cinética dos elétrons. Outra razão é que nessa ordem de energia o comprimento de onda de de Broglie para o elétron é da mesma ordem das distâncias típicas entre átomos em um cristal, sendo essa uma condição para que ocorra difração.



**Figura 2.6:** O livre caminho médio do elétron em sólidos. Os pontos são correspondentes valores encontrados experimentalmente e a curva tracejada foi obtida através de cálculos teóricos [10].

## 2.3 Difração de Elétron de Baixa Energia: LEED

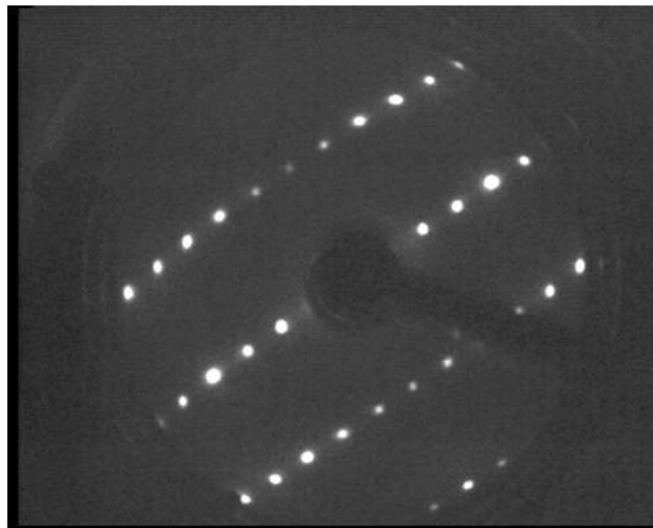
A determinação estrutural via Difração de Elétron de Baixa Energia, ou LEED, acrônimo do inglês “*Low Energy Electron Diffraction*”, é um processo de duas etapas. A primeira etapa, consiste na realização do experimento e aquisição das curvas de intensidade em função da energia do feixe de elétrons incidente para cada um dos feixes difratados. Essas curvas são comumente denominadas curvas  $I(V)$ 's.

A segunda etapa consiste na criação de modelos que descrevem a superfície através de parâmetros estruturais, relacionados com as posições relativas dos átomos, e não estruturais que descrevem outras propriedades da superfície. Utilizando esses modelos, são realizados cálculos teóricos das curvas  $I(V)$ 's, que são então comparadas com as curvas experimentais, sendo a concordância quantificada por um número chamado de fator de confiabilidade.

Desta forma, a determinação estrutural de uma superfície é baseada na busca pelos parâmetros mais adequados para descrever a superfície, ou seja, pelo modelo formado pelo conjunto de parâmetros que maximiza a concordância entre as curvas experimentais e teóricas. Uma eventual concordância entre essas curvas suporta a ideia de que o conjunto de parâmetros utilizados descreve a superfície estudada. Nas próximas seções serão discutidas em detalhes as duas etapas descritas.

### 2.3.1 O Experimento LEED

A princípio, o experimento LEED é bastante simples. Um feixe monocromático de elétrons com energia tipicamente entre 0 e 500 eV é dirigido sobre a superfície de uma amostra monocristalina. Os elétrons, que nessa faixa de energia interagem fortemente com os átomos e assim possuem pequena capacidade de penetração, são retro-espalhados pela superfície dando origem a um conjunto de feixes difratados com a mesma energia do feixe incidente formando um padrão de difração na tela fluorescente (vide figura 2.7) que é utilizada como detector. A distribuição espacial desses feixes difratados e a variação de suas intensidades com a energia e o ângulo de incidência do feixe eletrônico fornecem informações sobre o arranjo estrutural dos átomos na superfície.



**Figura 2.7:** Padrão LEED do Au(110)-1x2 obtido com a energia do feixe incidente em 130 eV. Figura adaptada da referência [15].

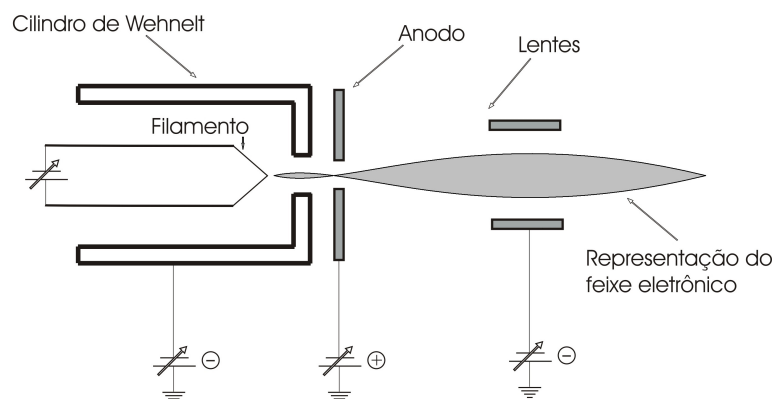
Mas na prática, o experimento LEED, assim como vários outros que lidam com superfícies, é difícil de ser realizado e de ser analisado por várias razões, dentre elas: a superfície da amostra deve ser bem orientada, plana e limpa; o experimento precisa ser realizado em ultra-alto vácuo (UHV); a manipulação da amostra dentro da câmara de UHV requer mecanismos caros e sofisticados; a medida precisa do ângulo de incidência é bastante complicada; a coleta dos dados experimentais requer cuidados especiais.

O aparato experimental utilizado em um experimento LEED é composto, basicamente, de quatro componentes: um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector de elétrons e uma câmara de ultra-alto vácuo.

Os elétrons são produzidos e colimados em um feixe monoenergético (com energias entre 0 e 1000eV) pelo canhão de elétrons, sendo normalmente a intensidade do feixe incidente uma função monotonicamente crescente da tensão aplicada ao canhão. Dentro

desse canhão há um filamento que funciona como a fonte de elétrons. Atualmente é comum a utilização de filamentos de tungstênio recobertos com tório para que a temperatura de operação necessária para a obtenção do feixe eletrônico fique mais baixa, da ordem de 1000K, prolongando assim a vida útil do filamento. É essa temperatura de operação do filamento que basicamente determina a resolução em energia do canhão, já que não há filtros instalados. A largura, em energia, do pico de emissão dos elétrons ( $\Delta E$ ) é da ordem de  $(\frac{3}{2})kT$ , ou  $\pm 0.1$  eV a 1000K e  $\pm 0.3$  eV a 2500K [16]. Atualmente há também o emprego de cristais de hexaboreto de lantânio ( $LaB_6$ ) na emissão de elétrons. Esse material apresenta uma vida útil de dez a quinze vezes maior do que os filamentos de tungstênio e é cerca de dez vezes mais brilhante.

A figura 2.8 mostra o esquema de um canhão de elétrons que utiliza um filamento aquecido para emitir elétrons. Como podemos ver, esse tipo de canhão possui ainda um anodo posicionado à frente do filamento, para acelerar os elétrons excitados termicamente, e um cilindro de Wehnelt para focalizar o feixe, que é colocado a um potencial negativo em relação ao filamento. O diâmetro efetivo do feixe de elétrons é da ordem de 1 a 3 mm, com uma incerteza na energia de aproximadamente 0.5 eV e divergência angular em torno de  $0.5^\circ$ . Estes valores resultam em um feixe com comprimento de coerência, ou seja, dimensão transversal da superfície onde as ondas (elétrons) chegam em fase, da ordem de 200 a 500 Å [17], fazendo do LEED uma técnica sensível a ordens estruturais de longo alcance.



**Figura 2.8:** Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt.

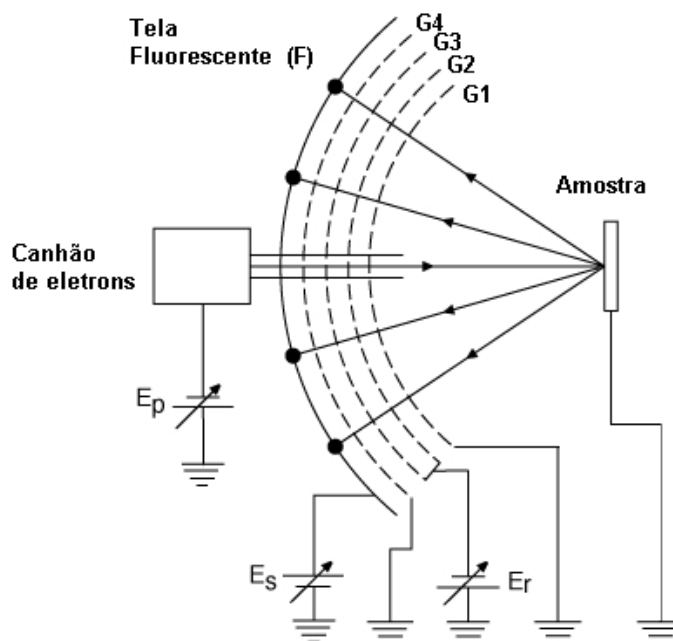
O goniômetro é o componente do sistema responsável pela sustentação e manipulação da amostra dentro da câmara, sendo em geral um dos componentes mais caros. Alguns dos modelos mais sofisticados disponíveis permitem a rotação da amostra em torno de dois eixos: um perpendicular e outro paralelo ao plano da superfície, além da translação. A parte de aquecimento e resfriamento da amostra, em geral, também é acoplada ao

goniômetro.

O detetor é o componente do aparato responsável pela coleta dos dados e pode ser encontrado em vários tipos diferentes. O mais comumente utilizado é o "Post-diffraction Accelerator" ou "Retarding Field Analyzer" (RFA). Este tipo de detector consiste, tipicamente, de quatro grades hemisféricas concêntricas G1, G2, G3 e G4 e uma tela fluorescente F, cada uma delas contendo um furo central pelo qual é inserido o canhão de elétrons como podemos ver na figura 2.9. A primeira grade (G1) é aterrada, assim como a amostra, para garantir que a região entre ela e a amostra esteja essencialmente livre de campo elétrico, o que poderia mudar a trajetória dos elétrons. Um potencial negativo, ligeiramente menor que a energia cinética dos elétrons incidentes, é aplicado à segunda (G2) e terceira (G3) grades, que são chamadas de grades supressoras. Nessa região os elétrons são desacelerados e apenas aqueles que foram espalhados elasticamente, ou seja, que sofreram colisões elásticas ao interagir com a amostra, conseguem atravessar essa região e colidir com a tela fluorescente. A quarta (G4) e última grade também é aterrada, isso para reduzir a penetração do campo elétrico das grades supressoras na parte final do aparato. Após a grade G4 está a tela fluorescente (F), na qual é aplicado um potencial positivo da ordem de alguns quilovolts (4-6 KV), para que os elétrons elasticamente espalhados sejam acelerados em sua direção tornando assim mais nítida a imagem dos feixes difratados. A esse conjunto de pontos brilhantes na tela dá-se o nome de padrão LEED, em que a intensidade do brilho é proporcional à intensidade dos feixes difratados [10]. Novas versões de óticas LEED possuem mais um componente, um *micro channel plate* (MCP) entre a grade G4 e a tela fluorescente, que funciona como um multiplicador dos elétrons retroespalhados provenientes da amostra. Com esse multiplicador de elétrons, pode-se utilizar uma corrente mais baixa no feixe incidente para a realização do experimento, o que abre a possibilidade da investigação via LEED de superfícies de materiais semicondutores e isolantes sem carregar a amostra, ou mesmo no estudo de moléculas orgânicas frágeis diminuindo o efeito de *beam damage*, que são os defeitos causados pelo bombardeamento de elétrons na superfície.

Finalmente, basta colocar todo esse aparato dentro de uma câmara de ultra-alto vácuo capaz de atingir e manter pressões da ordem de  $10^{-10}$  Torr. Isso é necessário para que a amostra fique livre de contaminantes indesejados por um tempo suficientemente longo para a realização do experimento, pois nessa faixa de pressão, o tempo necessário para formação de uma monocamada do gás residual é de aproximadamente 10 horas. Para se ter uma base de comparação, em uma pressão de  $10^{-6}$  Torr, esse recobrimento acontece em 1 segundo, o que mostra a necessidade de um ambiente em ultra-alto vácuo.

Se o aparato experimental disponível é equipado com um porta amostra convencional,



**Figura 2.9:** Esquema do "Retarding Field Analyser". Neste aparato experimental os elétrons incidentes que são retro-espalhados elasticamente pela amostra são selecionados pelas grades (G1 a G4) e formam um padrão de difração na tela fluorescente (F).

a determinação exata do ângulo de incidência do feixe eletrônico é uma tarefa bastante complicada em LEED, o que não é verdade para versões mais modernas, mas que ainda são pouco difundidas devido aos altos custos de aquisição. Por estes motivos, na maioria dos trabalhos de determinação estrutural de superfícies, os dados experimentais consistem de conjuntos de curvas nas quais, variando-se a energia do feixe incidente, medem-se as respectivas intensidades dos feixes difratados mantendo-se o ângulo de incidência fixo, mais comumente à incidência normal. Tais curvas são denominadas curvas  $I(V)$ 's ou espectro LEED [18].

### 2.3.2 Preparação de Amostras e Coleta de Dados

As amostras utilizadas em experimentos LEED, em geral, são produzidas fora de uma câmara de ultra-alto vácuo seguindo algumas etapas. Primeiramente, deve-se escolher a amostra e a orientação cristalográfica desejada. A seguir, a amostra deve ser cortada e polida tomando-se o cuidado em não alterar o plano cristalográfico desejado, até que a superfície obtida seja plana e lisa de tal maneira a apresentar um polimento espelhado.

Um polimento espelhado garante a suavidade da superfície apenas na escala do comprimento de onda da luz, ou seja, maior que  $1000\text{Å}$ . Então, quando a amostra é inserida na câmara de difração, há muitos defeitos que estão na escala da largura de coerência do feixe



eletrônico, além de provavelmente várias camadas de materiais estranhos (e indesejados) adsorvidas na superfície, comumente água, oxigênio e carbono.

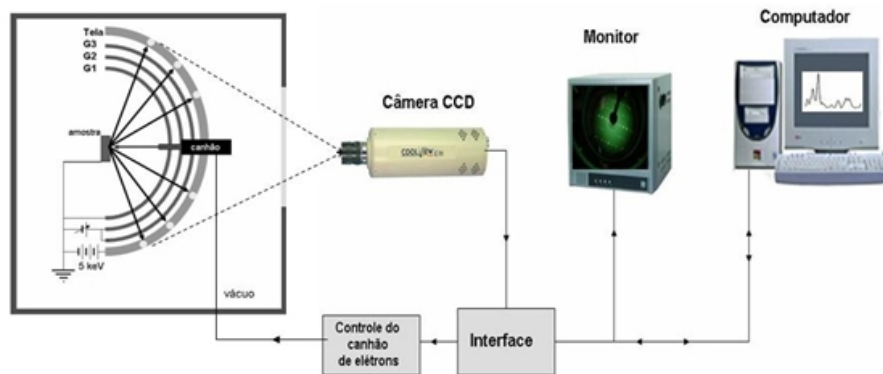
Portanto é necessária uma limpeza *in situ* da superfície. Essa limpeza é feita por bombardeamento da superfície com íons de gás nobre com energia tipicamente entre 0.5 e 1.0 KeV, sendo este processo conhecido como *sputtering*. Infelizmente esse processo de limpeza introduz defeitos na superfície. Para contornar esse problema, a amostra é aquecida a uma temperatura determinada experimentalmente (*annealing*) durante um tempo suficientemente longo para que os átomos se reorganizem, deixando a superfície com um alto grau de ordenamento, e também para remover alguma impureza que ainda reste e alguns íons de gás nobre que tenham ficado incrustados na superfície. Em geral, apenas um ciclo desse processo de limpeza não é suficiente para a obtenção de uma superfície adequada para o experimento LEED, então esse processo é repetido até que o padrão LEED obtido esteja bem nítido e definido. Outra forma de se preparar uma amostra para um experimento LEED é a exposição de uma superfície por clivagem do material já em ambiente de ultra-alto-vácuo. É uma técnica mais adequada para materiais laminares como o grafite, mica, telureto de bismuto, seleneto de bismuto, entre outros, ou para materiais de alta dureza.

Se o objetivo do estudo é a superfície limpa do material escolhido, a superfície já está pronta para ser estudada. Entretanto, se o objetivo é o estudo do crescimento de filmes finos ou estruturas auto-organizadas, ainda será necessário desenvolver uma metodologia, uma receita para que o resultado do crescimento seja o desejado - em ilhas ou de forma epitaxial, por exemplo. Até que o crescimento ocorra da maneira desejada, os ciclos de limpeza e crescimento devem ser repetidos.

A observação do padrão LEED para monitorar a qualidade da superfície nos permite detectar apenas imperfeições mecânicas como desordem e facetamento. Entretanto, impurezas adsorvidas na superfície que não mudam a simetria da superfície ou que se depositam desordenadamente não podem ser detectadas assim tão facilmente. Portanto, durante o processo de preparação da amostra é de fundamental importância monitorar a condição da superfície também quanto a sua composição química. Isso pode ser feito utilizando-se a Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) e/ou a Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Então, utilizando-se o padrão LEED e alguma técnica de espectroscopia que seja quimicamente sensível, é possível realizar experimentos na qual a superfície é sabidamente bem ordenada e quimicamente conhecida [16].

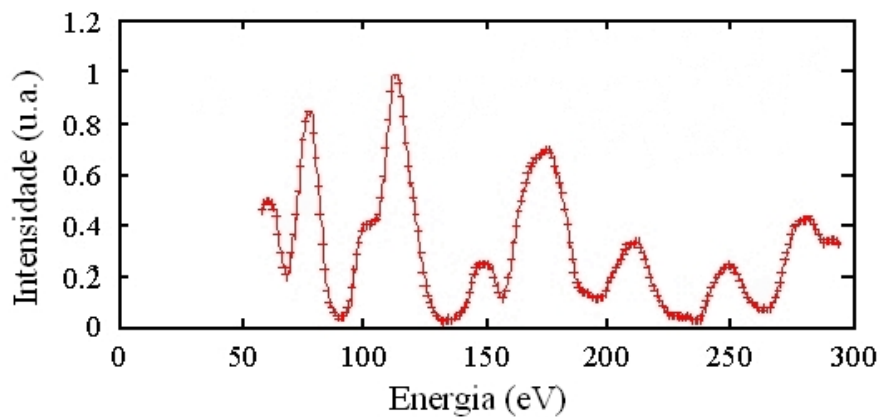
Uma vez que a superfície esteja em condição de ser estudada, há diferentes modos de se coletar as intensidades dos feixes difratados durante o experimento LEED. Entretanto, como já discutido na seção anterior, a intensidade é medida em função da energia do

feixe de elétrons incidente na amostra por ser este o procedimento experimental mais fácil de ser realizado. O procedimento mais utilizado atualmente é uma variação do método criado por Heilmann *et al.* [19] no qual é utilizada uma câmera CCD, um monitor de TV e um computador, como mostrado na figura 2.10.



**Figura 2.10:** Esquema do aparato de coleta das curvas de intensidade LEED.

O procedimento consiste em fotografar o padrão de difração em diferentes energias do feixe incidente em um certo intervalo de energia, tipicamente de 300eV. As fotografias são armazenadas no computador e posteriormente, com a utilização de um *software*, as intensidades dos pontos de difração são medidas e simultaneamente há uma subtração do *background*, havendo uma melhora na razão sinal/ruído da curva  $I(V)$  [20]. Antes de serem utilizadas para a determinação estrutural há também outros tratamentos que são aplicados às curvas  $I(V)$  's, tais como normalização pela corrente do canhão de elétrons e suavização utilizando algoritmos computacionais. Na figura 2.11 é mostrada uma curva  $I(V)$  típica correspondente ao sistema Ge(111)-(1x1)Dy.



**Figura 2.11:** Curva  $I(V)$  típica, onde os símbolos + correspondem aos dados experimentais [21].

### 2.3.3 O Espalhamento Atômico e a Aproximação *Muffin-Tin*

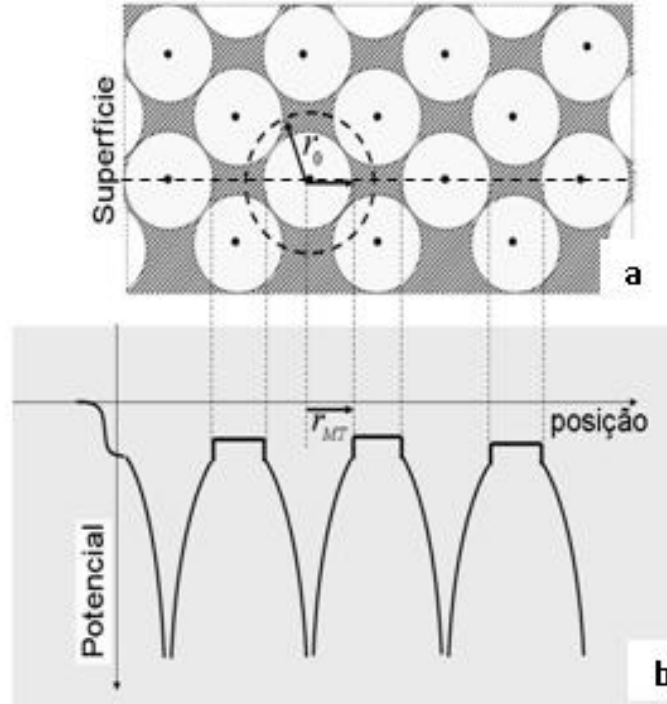
Nesta, e nas próximas duas subseções (2.3.4 e 2.3.5), serão discutidos aspectos teóricos do espalhamento de elétrons de baixa energia, que são utilizados para simular as curvas de intensidade dos feixes difratados, fazendo parte da determinação estrutural de superfícies. Nesta primeira subseção será visto o *espalhamento atômico*, ou seja, como tratar o espalhamento de um elétron por um único átomo. Na próxima subseção (2.3.4) será visto o espalhamento por um *plano infinito de átomos*, e posteriormente entre esses planos atômicos (2.3.5), levando em consideração eventos de espalhamento múltiplo, onde um elétron pode ser espalhado mais de uma vez antes de deixar o cristal devido à forte interação dos elétrons com os átomos do cristal.

Para realizar o cálculo do espalhamento atômico, o potencial escolhido foi a aproximação “*muffin-tin*” (MT), originalmente proposta por John C. Slater em 1937 [26], em conjunto com a metodologia chamada de *Optimized Muffin-Tin* desenvolvida por J. Rundgren no *Royal Institute of Technology*, Suécia em 2003 [25].

O modelo “*muffin-tin*” proposto por Slater [26] ainda é utilizado nos dias de hoje no cálculo de estruturas eletrônicas em cristais [27]. A ideia básica consiste em pegar as maiores esferas possíveis que não se sobrepõem centradas nos núcleos atômicos, tomando o potencial dentro das esferas esfericamente simétrico e constante na região entre elas. Esta aproximação já foi extensivamente testada em cálculos de estruturas de bandas e é sabidamente precisa para muitos materiais, especialmente metais com empilhamentos compactos (“*close-packed*”) [16]. Embora funcione muito bem para metais, este potencial apresenta limitações para descrever sólidos com ligações covalentes e algumas classes de óxidos metálicos devido a transferência de carga entre o oxigênio e o metal envolvido [2].

Em um sólido cristalino, os elétrons que são fracamente ligados, os elétrons de valência, têm uma probabilidade maior de serem encontrados longe dos núcleos atômicos correspondentes do que os elétrons fortemente ligados, que permanecem localizados na vizinhança de seus núcleos. Com isso, podemos idealizar um cristal como sendo formado por um arranjo periódico de caroços iônicos, formados pelos núcleos e os elétrons fortemente ligados, imersos em um mar de elétrons não-localizados formado pelos elétrons de valência. Desta forma, podemos modelar este potencial considerando que na região dos caroços iônicos, que serão chamados de agora em diante de esferas *muffin-tin*, o potencial possua simetria esférica e, entre as esferas, este assuma um valor constante. Outra característica que normalmente é considerada é que essas esferas *muffin-tin* se tocam, sem haver superposição, e estão centradas em cada núcleo [20, 28].

Na abordagem convencional, o potencial *muffin-tin* é calculado em dois passos. Primei-



**Figura 2.12:** (a) Representação esquemática do modelo *muffin-tin*. (b) Representação do potencial tipo *muffin tin*. Figura adaptada da referência [2].

ramente, calcula-se o potencial no interior das esferas, ou seja, dentro do raio *muffin-tin*  $r_{MT}$  que é determinado arbitrariamente. Este potencial de simetria esférica inclui interações Coulombianas entre os elétrons e os núcleos, efeitos de troca (interação entre elétrons) e correlação. Normalmente, é utilizado para o cálculo deste potencial o método auto-consistente de Hartree-Fock para um elétron cujos efeitos de troca e contribuições eletrostáticas entre esferas vizinhas são levados em consideração.

O segundo passo consiste em calcular o valor do potencial na região entre as esferas. Este potencial é denominado de *muffin-tin zero* e é tomado constante como dito anteriormente, sendo necessário a adição de um pequeno degrau, como pode ser visto na figura 2.12, em relação ao valor do potencial na região limite do potencial esférico para assegurar a conservação da carga [20, 29].

Quando o cristal modelado é composto por apenas um tipo atômico, o raio dessa esfera *muffin-tin* pode ser facilmente calculado tomando-se a célula de Wigner-Seitz de superfície. Para cristais poliatômicos aparece a complicação de que as esferas não necessariamente são do mesmo tamanho e, a princípio, não sabemos a proporção entre os raios das esferas correspondentes para cada tipo atômico.

Se a escolha dos raios é inadequada, o degrau entre a borda do potencial da esfera e da parte intersticial pode assumir valores grandes o suficiente para que, mesmo em

energias relativamente mais altas para o cálculo LEED ( $E > 30$  eV), a onda plana representando o elétron seja refletida algumas vezes pelo degrau de potencial, sendo reforçada pela interferência construtiva ou é amenizada pela interferência destrutiva, produzindo então máximos e mínimos na amplitude da onda emergente, com conseqüentes variações correspondentes no *phase shift*.

Na abordagem proposta por Rundgren [25], diferente do que ocorre na abordagem tradicional, o(s) raio(s) *muffin-tin* é(são) otimizado(s) com a finalidade de minimizar a descontinuidade do potencial entre as esferas e a região intersticial. Essa minimização é fundamental para a eliminação de ondas estacionárias nas esferas MT que por consequência geram espalhamentos ressonantes. Ainda que esses efeitos de ressonância sejam mais pronunciados em baixas energias, eles afetam diretamente a qualidade da concordância entre teoria e experimento e sua correção acarreta em uma determinação estrutural mais precisa [30].

Rundgren propôs que o potencial total  $V_T$  pode ser escrito como a soma dos termos referentes ao potencial esférico  $V_{sph}(r)$  somado ao potencial de Madelung  $V_M(r)$  para o caso de valência não nula, com o termo de mudança do nível de caroço  $V_{CL}$ , e também ao termo referente ao potencial de troca e correlação  $V_{xc}(E, r)$ :

$$V_T(E, r) = V_{sph}(r) + V_M(r) + V_{CL} + V_{xc}(E, r) \quad (2.7)$$

Um átomo  $i$  pertencente ao cristal é modelado como uma esfera carregada de raio  $R_i$  definido pela condição de que a densidade de carga  $\rho_i(r)$  dentro da esfera ( $r < R_i$ ) seja coerente com a carga nuclear  $Z_i$  e a valência definida negativamente  $v_i$  de tal forma que:

$$\int_0^{R_i} 4\pi\rho_i(r)r^2dr = Z_i + v_i \quad (2.8)$$

De acordo com Loucks [31], o potencial intersticial  $V_0(E)$  para uma camada da superfície constituída por  $N$  átomos é dado pela equação:

$$V_0(E) = \sum_{i=0}^N w_i \int_{r_i}^{R_i} 4\pi V_{XC}(E, r)r^2dr \quad (2.9)$$

sendo  $w_i$  um fator de renormalização e  $r_i$  o raio das camadas envolvendo as esferas MT. Na borda da esfera MT ( $r = R_i$ ), quando o raio  $R$  for menor ou igual ao raio ótimo que minimiza o degrau entre a borda da esfera e a parte constante, a altura desse degrau no potencial é dada por:

$$s_i(E) = V_T(E, r_i) - V_0(E, r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (2.10)$$

Desta forma, impondo a condição de minimização da quantidade

$$\sum_{i=0}^N w_i \left[ s_i(E) - \sum_{j=0}^N w_j s_j(E) \right]^2 \quad (2.11)$$

são gerados ajustes nos raios das esferas  $R_i$  e assim o degrau no potencial na borda de qualquer esfera  $i$  se aproxima do degrau médio. A continuação desse processo de minimização dá origem ao raio ótimo  $R_{\gamma i}$ , que por consequência gera o potencial intersticial otimizado  $V_{\gamma 0}(E)$  e um degrau comum na borda da esfera  $s_{\gamma}(E)$  para todas as esferas MT.

Mas antes de serem espalhados pelas esferas *muffin-tin* os elétrons incidentes têm que atravessar uma barreira de potencial de maneira a passar do vácuo para o interior do cristal, sofrendo uma refração análoga à sofrida pela luz ao atravessar a interface entre dois meios com índices de refração diferentes. O potencial responsável por representar este processo é conhecido como potencial interno  $V_{0r}$ . Em adição aos fenômenos elásticos que ocorrem no espalhamento, há também processos inelásticos ou de “absorção” [16], que estão associados à perda de energia para plásmos e fônons. No cálculo LEED estes processos inelásticos são introduzidos acrescentando-se uma componente imaginária  $V_{0i}$  ao potencial interno, construindo-se assim o potencial complexo denominado *potencial óptico*  $V_0 = V_{0r} + V_{0i}$ .

Sendo a simetria do potencial atômico total esférica, pode-se utilizar o método de ondas parciais para descrever o processo de espalhamento atômico. Na região intersticial, ou seja, fora das esferas MT, as soluções da equação de Schrödinger são as funções de Bessel  $j_l$  escrita em termos das funções esféricas de Henkel de primeira  $h_l^{(1)}$  e de segunda  $h_l^{(2)}$  ordens:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} \left[ h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right] \quad (2.12)$$

sendo  $l = 0, 1, 2, \dots$  o número quântico referente ao momento angular, e  $k = [2(E + V_{0r})]^{1/2}$  onde  $E$  é a energia cinética do elétron incidente utilizando unidade atômicas. A forma assintótica dessa solução é:

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \approx i^{-(l+1)} \frac{e^{ikr}}{kr} + i^{(l+1)} \frac{e^{-ikr}}{kr} \quad (2.13)$$

Escrita nessa forma,  $j_l$  contém uma onda transmitida e outra refletida de mesma magnitude. Entretanto, a onda refletida possui uma diferença de fase (*phase shift*) em relação à onda transmitida devido ao espalhamento atômico. Pode-se reescrever a equação 2.13 de tal maneira que essa diferença de fase  $\delta_l$  apareça explicitamente na função de onda:

$$\phi_l = \frac{1}{2} \left[ e^{i2\delta_l} h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right] \quad (2.14)$$

composta pela onda incidente e pela onda espalhada ( $\phi_l^{(s)}$ ), sendo essa última dada pela relação:

$$\phi_l^{(s)} = \frac{1}{2} \left[ e^{i2\delta_l} - 1 \right] h_l^{(1)}(kr) \quad (2.15)$$

Assim, o processo de espalhamento é descrito para diferentes valores de momento angular  $l$ , mais comumente em termos de uma matriz de espalhamento atômico  $t$ , cujos elementos  $t_l$  são dados pela relação:

$$t_l = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} \left[ e^{i2\delta_l} - 1 \right] = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{k} \text{sen}(\delta_l) e^{i\delta_l} \quad (2.16)$$

O cálculo das diferenças de fase se baseia na continuidade das soluções da parte real radial da equação de Schrödinger na interface entre as esferas *muffin-tin* e a parte intersticial. Devido as peculiaridades do modelo *muffin-tin*, utiliza-se a continuidade das derivadas logarítmicas na interface, ou seja, no ponto  $r_{MT}$ . Se  $R_l(r)$  é a solução na parte interna da esfera, obtida por integração numérica pois não pode ser obtida analiticamente, e a equação 2.14 é a solução na borda exterior da esfera, temos:

$$L_l = \frac{R_l'(r_{MT})}{R_l(r_{MT})} = \frac{e^{i2\delta_l} h_l^{(1)'}(kr_{MT}) + h_l^{(2)'}(kr_{MT})}{e^{i2\delta_l} h_l^{(1)}(kr_{MT}) + h_l^{(2)}(kr_{MT})} \quad (2.17)$$

com o símbolo (') representando a primeira derivada em relação à  $r$ .

Sendo  $L_l$  a derivada logarítmica da solução da equação de Schrödinger dentro da esfera *muffin-tin*, as diferenças de fase são então determinadas pela relação:

$$\delta_l = \frac{1}{2i} \ln \left[ \frac{L_l h_l^{(2)}(kr_{MT}) - h_l^{(2)'}(kr_{MT})}{h_l^{(1)'}(kr_{MT}) - L_l h_l^{(1)}(kr_{MT})} \right] \quad (2.18)$$

Antes de continuar a descrição do espalhamento, cabe aqui uma discussão sobre o número adequado de termos em  $l$  que devem ser levados em conta. Uma maneira de se estimar o valor mais alto de  $l$  a ser utilizado, chamado de  $l_{max}$ , é analisando o espalhamento de uma onda plana ao atravessar uma abertura em um anteparo. Uma abertura de diâmetro  $d$  produz anéis de difração com os máximos de intensidade separados por um ângulo da ordem de  $\lambda/d$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da onda incidente. Desta forma, no intervalo polar completo  $\theta = 0$  até  $\pi$ , haverá  $\pi d/\lambda$  máximos de intensidade. Ao descrever essa distribuição de intensidades, serão necessários polinômios de Legendre  $P_l(\cos\theta)$  com  $l$  maior ou igual ao número de máximos na distribuição analisada, uma vez

que um polinômio de ordem  $l$  contem aproximadamente  $l$  oscilações completas,  $l_{max} \sim \pi d/\lambda$ .

Utilizando o princípio de Babinet e fazendo a analogia entre o furo no anteparo e um corpo de dimensões finitas, um átomo de  $3 \text{ \AA}$  de diâmetro e elétrons com comprimento de onda de de Broglie  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  (energia cinética  $\sim 100 \text{ eV}$ ), encontramos  $l_{max} \sim 9$ . Pode-se assim verificar diretamente que para átomos maiores, valores maiores de  $l_{max}$  são necessários.

Com o aumento da energia cinética, e conseqüente diminuição do comprimento de onda associado  $\lambda$ , há um aumento no número de máximos de intensidade no intervalo polar fazendo com que  $l_{max}$  aumente. Na prática, entretanto, com o aumento da energia do elétron incidente, o diâmetro efetivo do átomo diminui, uma vez que os elétrons de valência se tornam cada vez menos influentes compensando, parcialmente, a necessidade de um  $l_{max}$  maior.

Nos cálculos LEED, normalmente  $l_{max} = 4$  é suficiente para a correta convergência para a maioria dos materiais para energias em torno de  $100 \text{ eV}$  [20]. Nos cálculos realizados para os materiais nos intervalos de energia apresentados nesta tese, a convergência foi testada e para todos os casos, uma correta convergência foi obtida com um valor mínimo para  $l_{max}$  igual a 10 e assim foi decidido utilizar  $l_{max} = 12$  por segurança.

Voltando à descrição do espalhamento, o próximo passo será a introdução de efeitos da temperatura. Experimentalmente, é notado que a soma das intensidades dos feixes espalhados é apenas uma pequena fração – da ordem de 5% – do feixe incidente. Parte dessa atenuação da intensidade dos feixes difratados é causada pelos processo inelásticos já citados, entretanto há também o fato de que as esferas *muffin-tin* vibram em torno de suas posições médias, afetando as diferenças de fase e aumentando o espalhamento descorrelacionado e, por conseqüência, aumentando a intensidade de fundo, ou *background*. Esse efeito é devido à vibração térmica da rede e deve ser incluído nos cálculos LEED. Isto é feito multiplicando-se as intensidades dos feixes espalhados pelo fator de Debye-Waller ( $exp(-2M)$ ) [20]:

$$exp(-2M) = exp \left[ -|\vec{s}|^2 \langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle \right] \quad (2.19)$$

para amplitudes de vibração  $\langle (\Delta\vec{r})^2 \rangle$  pequenas e independentes, sendo  $\vec{s}$  o momento transferido. Utilizando o modelo de Debye para vibrações térmicas isotrópicas, a equação 2.19 acima pode ser escrita como:

$$exp(-2M) = exp \left( \frac{-3\hbar^2 |\vec{s}|^2 T}{m_a k_B \theta_D^2} \right) \quad (2.20)$$



onde  $T$  é a temperatura,  $m_a$  é massa atômica dos componentes da superfície,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\theta_D$  é a temperatura de Debye, que é associada a rigidez da rede em relação a vibrações. Pode-se notar que, pela equação 2.20, o fator de Debye-Waller é igual a 1 na direção de propagação da onda incidente ( $\vec{s} = 0$ ) (*forward direction*), e um valor entre 0 e 1 na direção da onda retroespalhada (*backward direction*), sendo coerente com a esperada redução da intensidade dos feixes retroespalhados. Quanto à temperatura de Debye, em superfícies ela apresenta uma complicação, pois normalmente apresenta valores distintos para cada uma das camadas, ao contrário do volume que possui um valor definido. Desta forma, em cálculos LEED é comum a adoção de valores  $\theta_D$  distintos daqueles determinados para o volume, bem como é um dos parâmetros refinados durante a determinação estrutural.

Através de manipulações matemáticas relativamente complexas, envolvendo a amplitude da onda espalhada pelo potencial esférico com os efeitos de temperatura, chega-se à relação para o elemento da matriz de espalhamento dependente da temperatura [20]:

$$t_l(T) = \sum_{l''} i^{l''} \exp[-2\alpha(E + V_{0r})] j_{l'}[-2\alpha(E + V_{0r})] j_{l''} \left[ \frac{4\pi(2l' + 1)(2l'' + 1)}{(2l + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \int Y_{l''0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l0}(\Omega) d\Omega \quad (2.21)$$

onde  $\alpha = (m/\hbar^2) \langle (\delta\vec{r})^2 \rangle$ , sendo  $\langle (\delta\vec{r})^2 \rangle$  a amplitude quadrática média das vibrações,  $m$  a massa atômica e  $Y(\Omega)$  os harmônicos esféricos. Utilizando essa matriz no cálculo das diferenças de fase ao invés da matriz representada pela equação 2.16, obtêm-se as diferenças de fase dependentes da temperatura:

$$\delta_l(T) = \frac{1}{2i} \ln \left[ 1 - \frac{4kim}{\hbar^2} t_l(T) \right] \quad (2.22)$$

No processo da determinação estrutural de superfícies, o cálculo das diferenças de fase é uma etapa que antecede o cálculo das curvas de intensidade dos feixes difratados, onde os cálculos de espalhamento múltiplo são realizados para cada estrutura testada. Rigorosamente, as diferenças de fase possuem uma dependência com as posições relativas dos átomos na superfície, uma vez que o potencial dos átomos vizinhos é levado em conta. Entretanto, essa dependência é suave o suficiente para não alterar significativamente os valores dessas diferenças de fase para relaxações investigadas durante os cálculos LEED, sendo possível assim, recalcular os conjuntos de *phase shift* apenas no final da determinação estrutural como uma etapa de refinamento.

Na próxima seção será visto o processo de espalhamento entre os átomos do cristal, que leva em conta efeitos de espalhamento múltiplo.

### 2.3.4 Espalhamento Múltiplo: Modelo de Planos Infinitos

Devido à forte interação dos elétrons com os átomos da superfície na faixa de energia utilizada em LEED, ocorre o fenômeno conhecido como espalhamento múltiplo, ou seja, um elétron pode ser espalhado mais de uma vez, inclusive pelo mesmo centro espalhador, antes de deixar o cristal em direção ao detector. Desta maneira, para a correta simulação das curvas  $I(V)$ 's estes efeitos devem ser levados em conta.

Usualmente em LEED, o modelo utilizado para descrever o espalhamento múltiplo é o modelo de planos infinitos, que é feito através do cálculo de uma matriz de espalhamento para um determinado plano de átomos. E a partir daí é possível descrever o espalhamento entre planos.

Na seção anterior, mostrou-se que o espalhamento por um único átomo pode ser descrito pela matriz de espalhamento  $t$  expressa pela equação 2.21. Agora serão desenvolvidos os espalhamentos subsequentes pelos vários átomos que compõem uma camada. Representaremos o feixe espalhado por uma onda esférica de momento angular  $L' = (l'm')$  centrada na posição  $\vec{r}_1$  do primeiro átomo propagando em direção ao segundo átomo cuja posição é  $\vec{r}_2$ . O resultado é dado por uma função de Green que, assumindo um potencial constante entre os átomos, toma a seguinte forma:

$$G_{LL'}^{21} = -4\pi i \frac{2m_e}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l_1} a(L, L', L_1) h_{l_1}^{(1)}(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (2.23)$$

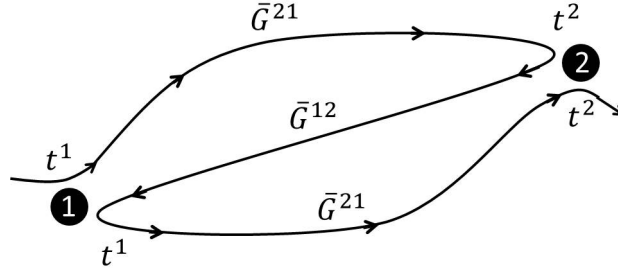
sendo a soma em  $L_1$  feita em todo o intervalo de  $l_1$  e  $m_1$  compatíveis com  $L = (lm)$  e  $L' = (l'm')$  na faixa entre  $|l - l'| \leq l_1 \leq l + l'$  e  $m + m' = m_1$ . Esta imposição aparece como os coeficientes de Clebsch-Gordan não nulos  $a(L, L', L_1)$  dados pela relação:

$$a(L, L', L_1) = \int Y_L^*(\Omega) Y_{L'}(\Omega) Y_{L_1}^*(\Omega) d\Omega \quad (2.24)$$

com integral realizada sobre o ângulo sólido total.

Quando a função de Green atua sobre a amplitude de espalhamento atômico expressa pela matriz  $t$ , obtém-se como resultado uma onda esférica que, incidindo no primeiro átomo com momento angular  $L' = (l'm')$  é espalhada na direção do segundo átomo conservando o momento angular, devido à simetria esférica do potencial espalhador. Quando essa onda encontra o segundo átomo, ela é tratada como uma onda incidente que será novamente espalhada. Desta forma, pode-se combinar vários eventos de espalhamento

entre dois átomos de maneira sequencial, como esquematizado na figura 2.13.



**Figura 2.13:** Representação do espalhamento múltiplo de um elétron entre dois átomos 1 e 2, com indicação da notação da função de Green para cada possível caminho percorrido. Figura adaptada da referência [20].

Sendo  $t^1$  e  $t^2$  as matrizes de espalhamento do primeiro e do segundo átomo respectivamente,  $G^{12}$  e  $G^{21}$  os propagadores entre os dois átomos nos dois sentidos, é possível expressar a amplitude da onda após um evento de espalhamentos múltiplos utilizando a notação matricial como:  $t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1$ . As matrizes de espalhamento total  $T^1$  e  $T^2$  são dadas pela soma das amplitudes de espalhamento de todos os caminhos possíveis que terminam nos átomos 1 e 2:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} t^2 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + \dots \quad (2.25)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} t^1 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + \dots \quad (2.26)$$

Essas duas relações são intimamente ligadas, e podem ser escritas como um conjunto de equações auto-consistentes na forma:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} T^2 \quad (2.27)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} T^1 \quad (2.28)$$

Pode-se então estender as relações mostradas acima para um plano de átomos associado a uma rede de Bravais infinita em todas as direções. Assim, temos que:

$$\tau = t + t \left( \sum_{n \neq i} G^{in} \right) \tau \quad (2.29)$$

sendo o índice  $n$  relativo a cada átomo da rede e  $G^{in}$  a função de Green entre os átomos  $i$  e  $n$ .

Por fim, pode-se escrever a matriz de espalhamento  $\tau$  incluindo a soma sobre todos os átomos redefinindo a função de Green como:

$$\tau = (1 - tG)^{-1}t = t(1 - Gt)^{-1} \quad (2.30)$$

A equação 2.30 essencialmente resolve o problema do espalhamento múltiplo por um plano periódico de átomos, levando em consideração a contribuição de um número infinito de átomos e envolvendo qualquer ordem de espalhamento.

Até agora, da maneira como foi definida a soma da matriz de espalhamento, todos os átomos são idênticos e caracterizados pela matriz  $t$ . Quando há mais de um tipo atômico, mas todos eles compartilham a mesma célula unitária, a solução é dada pela superposição das redes de cada um deles gerando assim um único plano. Suponha então dois tipos atômicos, cada um descrito por uma matriz- $t$   $t^1$  e  $t^2$ . Consequentemente, cada plano individual formado por um único tipo atômico é descrito pelas matrizes- $\tau$   $\tau^1$  e  $\tau^2$ . Será desenvolvido agora os caminhos de espalhamento múltiplo para esse plano misto, utilizando as mesmas ideias empregadas no desenvolvimento para um plano simples.

Desta forma, as matrizes  $T^1$  e  $T^2$  são definidas de forma a representar todos os caminhos de espalhamento múltiplo que terminam em um átomo do plano 1 e do plano 2 respectivamente. Assim,  $T^1$  pode ser vista como formada por todos os caminhos internos do plano 1 onde não houve espalhamento por nenhum átomo do plano 2 ( $\tau^1$ ), e também por todos os caminhos nos quais após ser espalhado por um átomo do plano 2, há a propagação de volta para um átomo do plano 1 ( $G^{12(i)}$ ) sofrendo múltiplos espalhamentos somente dentro desse plano ( $\tau^1$ ) sem jamais voltar ao plano 2. A matriz  $T^2$  é definida da mesma forma, e assim [20]:

$$T^1 = \tau^1 + \tau^1 \sum_{(i)} G^{12(i)} T^2 \quad (2.31)$$

$$T^2 = \tau^2 + \tau^2 \sum_{(i)} G^{21(i)} T^1 \quad (2.32)$$

Essa dedução para a solução do espalhamento múltiplo para dois planos superpostos pode ser estendida para um conjunto de  $N$  planos, permitindo assim a descrição de cristais que possuem mais de um tipo atômico por plano cristalográfico. Cabe aqui ressaltar que o significado utilizado para “tipo atômico” não necessariamente significa um elemento químico distinto, mas um átomo que é descrito separadamente de outro, permitindo assim investigar características físicas distintas para cada sítio atômico, como por exemplo, amplitudes de vibração.

Por fim, uma vez que um feixe de elétrons incidente em um plano periódico de átomos

é espalhado em um conjunto de direções bem definidas, deseja-se em última instância obter as intensidades desses feixes espalhados. Com esse objetivo, é necessário estabelecer uma relação entre a matriz de espalhamento  $t_{LL'}$  e uma matriz de difração que forneça a amplitude de espalhamento entre duas ondas planas  $\vec{k}_{in}$  e  $\vec{k}_{out}$ . Essa relação é dada pela equação [20]:

$$M_{out,in} = \frac{-8\pi^2 i}{Ak_{out}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{out}) t_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{in}) \quad (2.33)$$

sendo  $A$  a área da célula unitária bidimensional. Para o caso geral, onde existem  $N$  planos e conseqüentemente  $N$  matrizes de espalhamento  $T$ , a equação 2.33 após uma série de manipulações, toma a seguinte forma [20]:

$$M_{out,in} = \frac{-16\pi^2 im}{Ak_{g'}^+ \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{g'}^\pm) \times \sum_{i=1}^N \left\{ \exp[i(\pm \vec{k}_{g'}^\pm \mp \vec{k}_{g'}^\pm) \cdot \vec{r}_i] T_{LL'}^i \right\} Y_{L'}^*(\vec{k}_{g'}^\pm) + \delta_{g'g} \delta_{\pm\pm} \quad (2.34)$$

sendo a onda incidente representada por  $\vec{k}_{g'}^\pm$  e os deltas de Kronecker são relativos às ondas planas transmitidas sem mudança de direção.

A partir da matriz de amplitudes, é possível descrever a reflexão ( $r$ ) e a transmissão ( $t$ ) da seguinte forma:

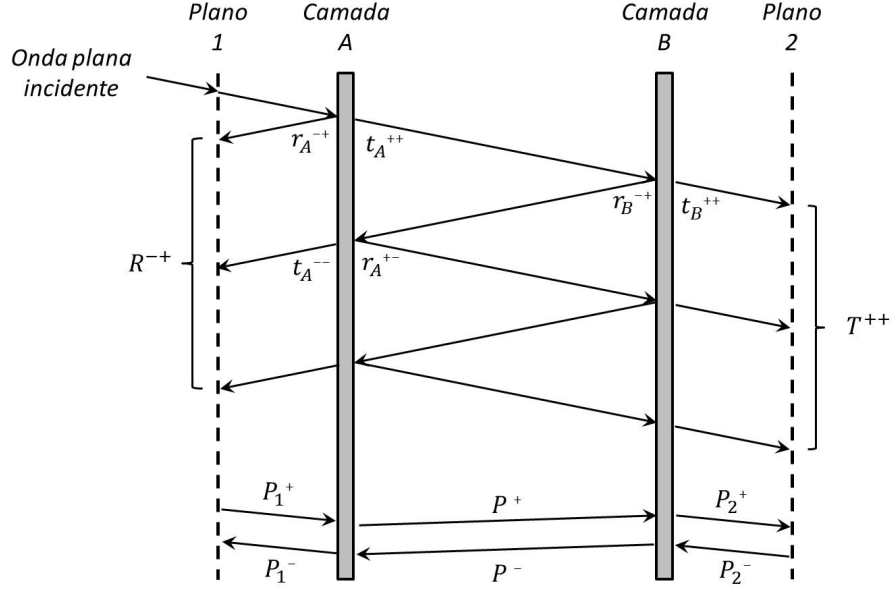
$$\begin{aligned} r^{+-} &= M^{+-} \\ r^{-+} &= M^{-+} \\ t^{++} &= M^{++} \\ t^{--} &= M^{--} \end{aligned} \quad (2.35)$$

onde os sinais  $+$  e  $-$  simbolizam os sentidos de propagação.

### 2.3.5 Espalhamento Múltiplo: Espalhamento entre Camadas

Até aqui foi visto a descrição da reflexão e transmissão de elétrons em uma única camada atômica. O próximo passo será empilhar duas camadas atômicas,  $A$  e  $B$ , e assim calcular todas as ordens de espalhamento múltiplo entre elas. Os propagadores entre as duas camadas são do tipo onda plana da forma  $P_{\vec{g}}^\pm = \exp(\pm i \vec{k}_{\vec{g}}^\pm \cdot \vec{r}_{BA})$  e, para definir completamente as direções de transmissão e reflexão pelas camadas atômicas, dois planos

1 e 2 são introduzidos, o primeiro deles à frente da camada A e o segundo atrás da camada B, como mostrado na figura 2.14.



**Figura 2.14:** Esquema do cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas. Figura adaptada da referência [20].

Os propagadores entre 1 e A, A e B, e B e 2 são representados respectivamente por  $P_1^\pm$ ,  $P^\pm$ , e  $P_2^\pm$ . A refletividade para o par de camadas A + B, em notação matricial, é dada por:

$$\begin{aligned} R^\mp &= P_1^- r_A^{-+} P_1^+ + P_1^- t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + P_1^- t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\ &= P_1^- \left[ r_A^{-+} + t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \right] P_1^+ \end{aligned} \quad (2.36)$$

sendo  $I$  a matriz identidade, enquanto a transmissibilidade é dada por:

$$\begin{aligned} T^{++} &= P_2^+ t_B^{++} P^+ t_A^{++} P_1^+ + P_2^+ t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\ &= P_2^+ \left[ t_B^{++} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \right] P_1^+ \end{aligned} \quad (2.37)$$

O espalhamento múltiplo entre duas camadas é descrito por uma soma de infinitos termos que leva a uma solução exata. Fazendo com que os planos 1 e 2 coincidam com as camadas A e B, chega-se às seguintes relações para a refletividade e a transmissão dos feixes nos dois sentidos:

$$\begin{aligned}
R^{-+} &= r_A^{-+} + t_A^{-} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \\
T^{++} &= t_B^{++} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \\
R^{+-} &= r_B^{+-} + t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--} \\
T^{--} &= t_A^{-} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--}
\end{aligned} \tag{2.38}$$

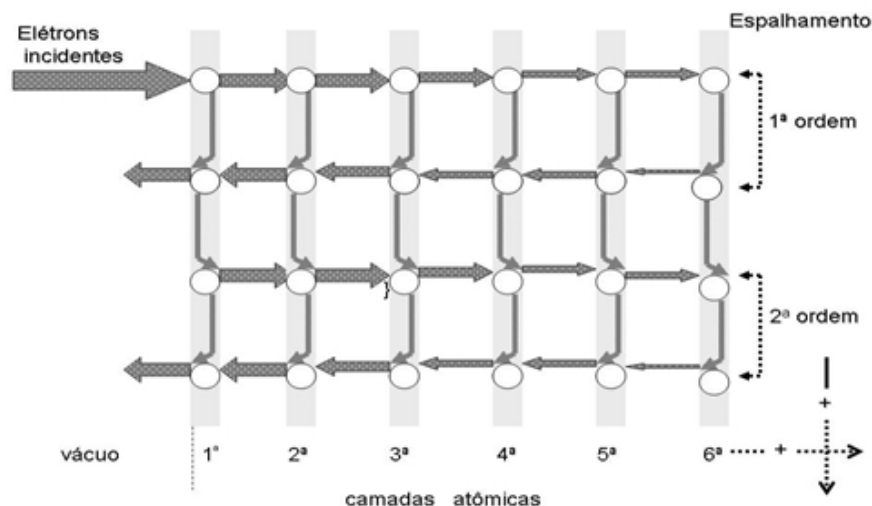
Quando há mais de duas camadas, não há fórmulas equivalentes para as matrizes de reflexão e transmissão, entretanto, essas podem ser determinadas através de sucessivas iterações do método utilizado para duas camadas a medida que mais camadas são adicionadas. Embora, em princípio, um método exato que envolvesse espalhamentos de ordem infinita devesse ser utilizado, as condições física impostas, como a presença de processos inelásticos, limitam tanto a profundidade quanto o número de espalhamentos possíveis, tornando o uso de aproximações válido para o cálculo dessas matrizes.

Vários métodos foram desenvolvidos com essa finalidade. Um deles é o proposto por Pendry denominado *Renormalized Forward Scattering* ou RFS, que se baseia na descrição do espalhamento entre camadas atômicas em termos dos coeficientes de reflexão e transmissão. Este método segue o princípio de que a reflexão dos elétrons por cada camada é fraca, e portanto, um método perturbativo pode ser utilizado para o cálculo dos coeficientes de reflexão baseado na expansão da reflectividade total da superfície em termos do número de reflexões. O termo de primeira ordem leva em conta todos os caminhos que sofrem apenas uma reflexão, para qualquer número de camadas. O termo de segunda ordem considera todos os caminhos que sofrem duas reflexões e assim por diante, como mostrado pela figura 2.15. A metodologia RFS utiliza, tipicamente, de 12 a 15 camadas e, de 3 a 4 ordens de iteração para atingir a convergência [20].

Esta metodologia para o cálculo das intensidades difratadas foi implementada no pacote computacional utilizado neste trabalho, desenvolvido por Barbieri & Van Hove, chamado de “*Symmetrized Automated Tensor LEED*” (SATLEED) [23], para a determinação estrutural de superfícies, descrito na próxima seção.

### 2.3.6 O pacote *Symmetrized Automated Tensor LEED* (SATLEED)

O cálculo das intensidades dos feixes difratados é bastante complexo, entretanto há pacotes de programas que foram desenvolvidos para esse propósito e que se mostraram



**Figura 2.15:** Representação da aproximação *Renormalized Forward Scattering*.

bastante eficientes. Entre eles podemos destacar o *Symmetrized Automated Tensor LEED*, ou SATLEED, desenvolvido pelo grupo do Prof. Michel Van Hove em Berkley, utilizando o método RFS para o cálculo das curvas de intensidade dos feixes difratados.

Como o processo de determinação estrutural convencional se baseia numa técnica de tentativa e erro, para sistemas complexos essa abordagem se mostra frequentemente difícil devido, entre outros fatores, à grande quantidade de modelos plausíveis que devem ser testados. Assim, a utilização de aproximações em tais cálculos é de fundamental importância para a redução do tempo computacional para possibilitar uma investigação mais ampla do sistema estudado.

Com esta finalidade, foi também implementado neste pacote uma outra aproximação denominada de *tensor-LEED* que, através da teoria de perturbação de primeira ordem, avalia alterações nas curvas  $I(V)$ 's de uma estrutura conhecida (estrutura de referência) quando os átomos dessa estrutura são ligeiramente deslocados de suas posições originais. Assim sendo, não é necessário recalcular todo o processo de espalhamento múltiplo para cada modelo testado, diminuindo-se desta forma o tempo computacional necessário para a determinação de uma estrutura [2, 3].

Desta maneira, este pacote é dividido basicamente em dois programas principais que são: TLEED1 e TLEED2. O primeiro, TLEED1, é responsável pelo cálculo das intensidades difratadas pela estrutura de referência e é alimentado com dois arquivos que contêm toda a informação necessária para o cálculo dinâmico das intensidades LEED para a estrutura de referência, tais como diferenças de fase atômica (calculadas previamente), dados estruturais da superfície, potencial óptico e temperatura de Debye, além das informações



necessárias para o cálculo dos tensores de espalhamento e para o processo de otimização da estrutura [18].

Já o TLEED2 varre automaticamente o espaço de parâmetros, calcula as curvas  $I(V)$ 's para as várias estruturas-teste geradas a partir da estrutura de referência utilizando a aproximação *tensor-LEED* e realiza a comparação com as curvas experimentais de uma maneira quantitativa através do fator-R (discutido na próxima subseção) com o objetivo de determinar a estrutura atômica de uma dada superfície. Essa varredura do espaço de parâmetros tem por objetivo encontrar uma estrutura teste que apresente um fator-R mínimo. O método de minimização implementado neste pacote e utilizado neste trabalho foi o Algoritmo de Powell, ou Método de Conjuntos de Direções [24], que tem se mostrado bastante eficiente no processo de busca do mínimo local. Este método se baseia nos chamados “*métodos de direções conjugadas*” que utilizam uma aproximação quadrática para se chegar ao mínimo da função analisada. O algoritmo de Powell vem sendo utilizado com sucesso em várias determinações estruturais realizadas através dos conjuntos de programas SATLEED [23]. Mas infelizmente, este método de minimização do Fator-R não garante que a estrutura encontrada corresponda a um mínimo global, portanto outras estruturas de referência devem ser testadas e assim repetir todo cálculo [18].

Os cálculos apresentados nesta tese foram realizados utilizando uma versão modificada deste pacote. As mudanças mais significativas implementadas foram: a declaração explícita de variáveis no programa *tleed1* e mudança para *double precision* de algumas variáveis para resolver uma instabilidade do código quando compilado em 64 bits, aumento de 5 para 10 tipos atômicos distintos em um mesmo *input* estrutural, aumento do  $L_{max}$  de 12 para 19 (vide seção 4.2) permitindo um cálculo mais confiável para elementos pesados e intervalos de energia maiores.

### 2.3.7 Comparação *Teoria x Experimento*

A determinação de parâmetros estruturais e não estruturais via LEED é um processo que requer a comparação entre as curvas  $I(V)$ 's teóricas geradas pelo cálculo de espalhamento múltiplo e aquelas coletadas através do experimento. Devido à complexidade do formalismo teórico do espalhamento múltiplo, que impede a inversão direta do padrão de difração, a abordagem comumente utilizada na determinação estrutural de superfícies é a de tentativa e erro.

Nesta abordagem, vários modelos teóricos são propostos sendo então necessário determinar aquele que gera as curvas  $I(V)$ 's que possuem a maior concordância possível entre as posições e alturas de seus picos com as curvas  $I(V)$ 's experimentais. Desta forma, é

preciso um método de comparação eficiente, objetivo e quantitativo. Utiliza-se então um algoritmo de comparação chamado de fator-R, que foi trazido da técnica de difração de raios-X, que quantifica a concordância entre as curvas através de um número que será tão menor quanto melhor for tal concordância. Para curvas idênticas, por exemplo, o fator-R deve ser nulo.

Em vários fatores-R propostos, os picos são ponderados em relação às suas alturas, o que acarreta no fato de que picos com intensidade reduzida sejam menos enfatizados na comparação. É sabido que picos pequenos têm uma confiabilidade de medida menor, mas que também podem conter tanta informação acerca do arranjo estrutural da superfície quanto os de intensidade mais alta. Este fato é especialmente verdadeiro para as regiões de alta energia das curvas  $I(V)$  's, nas quais, devido aos efeitos térmicos e de espalhamento, as intensidades tornam-se mais baixas do que nas regiões de energia mais baixas. Por essas razões, Pendry sugeriu um fator-R que visava tratar todos os picos igualmente [32].

O fator-R de Pendry ( $R_P$ ) é baseado na derivada logaritma ( $L$ ) das curvas  $I(V)$ 's [20]:

$$L = \frac{d}{dV} (\ln I) = \frac{1}{I} \frac{dI}{dV} = \frac{I'}{I} \quad (2.39)$$

feita de tal maneira a evitar singularidades quando  $I = 0$ . Definindo a função  $Y$  como

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (2.40)$$

onde  $2V_{0i}$  pode ser tomado como a largura média dos picos individuais (sem *overlapping*) de intensidade. Sendo  $Y_e$  e  $Y_t$  as funções  $Y$  das curvas experimentais e teóricas, respectivamente, o fator-R de Pendry é então dado por:

$$R_P = \frac{\int (Y_e - Y_t)^2 dE}{\int (Y_e^2 + Y_t^2) dE} \quad (2.41)$$

Cada fator-R proposto dá ênfase a uma determinada característica das curvas  $I(V)$  's e qual deles utilizar é uma escolha que deve ser feita levando-se em consideração as características particulares da superfície a ser estudada. Devido às características citadas do fator-R de Pendry, ele tem sido o mais utilizado pelos pacotes de programas de determinação estrutural de superfícies [33].

Para calcular o erro do fator-R, utilizou-se a abordagem proposta por Pendry, na qual estima-se o efeito de erros aleatórios introduzidos na parte experimental quanto erros introduzidos no cálculo teórico. Inicialmente calcula-se a variância devido a essas flutuações aleatórias que é dada pela relação:

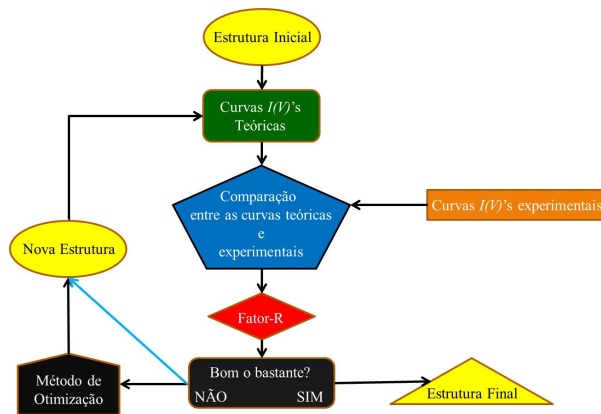
$$RR = \text{var } R/\bar{R} \approx \left( \frac{8V_{0i}}{\Delta E} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

que é válida para qualquer curva  $I(V)$ , sendo  $\bar{R}$  a média do fator-R para dados não correlacionados,  $2V_{0i}$  é a média das larguras dos picos de intensidade, e  $\Delta E$  é o intervalo total de energia analisado, ou seja, é a soma dos intervalos de energia de todas as curvas  $I(V)$ 's consideradas. O significado da expressão para  $RR$  – fator de dupla confiabilidade – é explicado pela afirmação que, para dados não correlacionados, erros aleatórios fazem com que o fator-R médio esteja entre  $\bar{R}(1 \pm RR) = \bar{R} \pm \text{var } R$  com uma probabilidade de 68% [20].

É importante salientar que um ajuste perfeito entre teoria e experimento ( $R_P = 0$ ) não pode ser alcançado devido a erros experimentais e a própria limitação do modelo teórico que descreve as curvas  $I(V)$ 's. Desta forma, a busca pelo melhor ajuste segue a ideia de variar os parâmetros estruturais e não-estruturais que compõem o modelo da superfície até que a melhor concordância possível seja alcançada. Isso significa ter encontrado o mínimo global da hipersuperfície formada pelos valores do  $R_P$  em cada ponto do espaço de parâmetros, o que não é tarefa fácil, pois essa hipersuperfície possui um grande número de mínimos locais [2].

Para tentar alcançar o mínimo global, e por consequência determinar a estrutura da superfície, são traçadas estratégias para variar os parâmetros do modelo de forma controlada e de modo que o espaço de parâmetros seja bem investigado. Nunca se sabe exatamente quando o mínimo global foi atingido, assim, quando valor alcançado para o  $R_P$  é dito satisfatório para uma busca bem planejada, o que claro, varia de sistema para sistema estudado, acredita-se que o modelo descreve a superfície real estudada [2].

Em síntese, o processo de determinação estrutural via análise LEED pode ser esquematizado de acordo com o fluxograma mostrado na figura 2.16.



**Figura 2.16:** Fluxograma da determinação estrutural via LEED.

# Capítulo 3

## Sistemas Estudados

Neste capítulo serão apresentados os sistemas estudados nesta tese, os Isolantes Topológicos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bem como o Manganato de Lantânio-Estrôncio  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ou LSMO.

### 3.1 Isolantes Topológicos

#### 3.1.1 Introdução

Recentemente uma nova fase eletrônica chamada de *Isolantes Topológicos* foi descoberta, compondo um material que é condutor na superfície mas um isolante em seu volume [35–39].

Os isolantes topológicos são diferentes até mesmo em sua história sendo que, ao contrário de todas as outras fases, sua descoberta se deu primeiramente na teoria em dois estudos independentes, em 2005 realizado por Charles Kane e Eugene Mele [40, 41] na Universidade da Pensilvânia (EUA) e em 2006 por Andrei Bernevig e Shou-Cheng Zhang [42] da Universidade de Stanford (EUA). E somente em 2007 teve sua comprovação experimental realizada pelo grupo de Laurens Molenkamp [43] da Universidade de Würzburg (Alemanha).

Ao contrário de um condutor comum, um isolante topológico é um material que conduz apenas pela superfície. A condução acontece somente através de estados de borda, no caso bidimensional (2D), ou por estados de superfícies no caso tridimensional (3D), que por consequência permitem que elétrons conduzam somente na superfície do material. Além disso, os elétrons condutores se arranjam em canais de *spin up* viajando em uma direção

e *spin down* viajando na direção oposta em um ambiente de baixa dissipação livre de retroespalhamento [35, 36].

Assim, abre-se um grande leque de possíveis aplicações práticas para esses materiais. Uma das mais promissoras é a aplicação desses compostos em *spintrônica*, ou seja, em dispositivos eletrônicos que utilizam o *spin* do elétron para funcionar [44, 45]. Há também trabalhos para a fabricação de dispositivos tradicionais como transistores de efeito de campo (FET), empregando a característica de baixa dissipação desses compostos [46]. No caso específico do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , valendo-se da propriedade termoelétrica desse composto, são fabricadas sofisticadas adegas climatizadas aqui no Brasil com o envolvimento direto da Universidade Federal do Rio Grande do Norte [47].

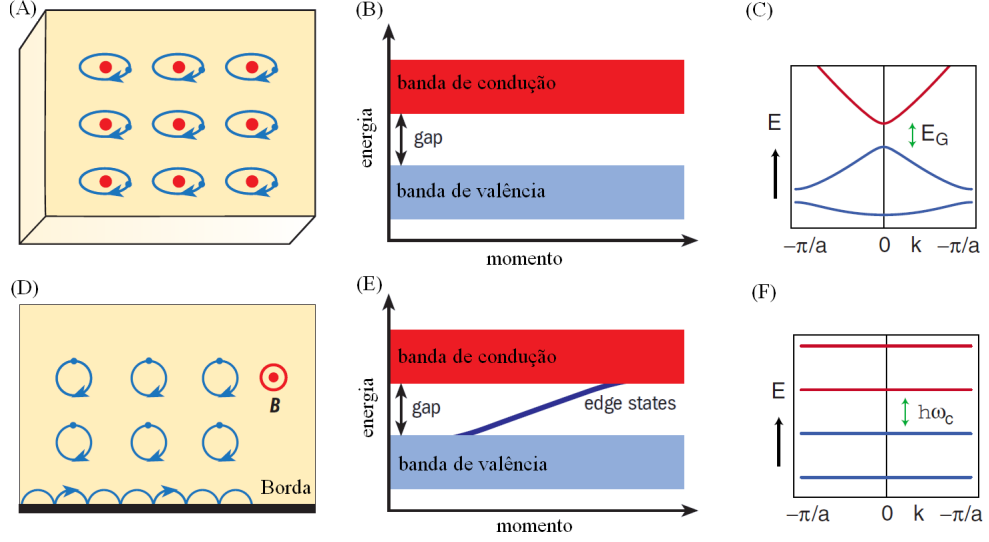
Outra promessa de aplicação dos isolantes topológicos é no desenvolvimento de computadores quânticos com tolerância a erros, com a possibilidade da criação dos chamados férmions de Majorana, uma partícula fundamental que é sua própria antipartícula [35, 48, 49]. Neste ponto há também um grande interesse do ponto de vista da física fundamental, uma vez que essas partículas ainda não foram experimentalmente comprovadas [50]. Nesse mesmo ponto há também a previsão teórica de que seria possível a criação de uma imagem de um monopolo magnético sob a superfície de um isolante topológico ao se aproximar uma carga puntual, formando juntamente com a carga imagem uma partícula composta chamada de *dyon* que a princípio poderia se comportar como férmion ou bóson [51, 52].

As características peculiares desses materiais, em especial as não convencionais de condução, advêm basicamente de dois aspectos da mecânica quântica: acoplamento *spin*-órbita forte e simetria de reversão temporal. Para uma melhor compreensão de como o acoplamento *spin*-órbita, a simetria de reversão temporal e o conceito matemático de topologia podem nos ajudar a entender as propriedades exóticas dos isolantes topológicos, vamos começar com o estudo de um sistema análogo: o efeito Hall quântico.

### 3.1.2 O Efeito Hall Quântico

O efeito Hall quântico foi primeiramente observado por Klaus von Klitzing na década de 1980 quando elétrons confinados em duas dimensões na interface entre dois semicondutores foram submetidos a altos campos magnéticos e a baixas temperaturas. Nessas condições, a ação da força de Lorentz faz com que o movimento dos elétrons deixe de ser difuso e passe a ser determinado pelos níveis de Landau. Uma vez que o movimento desses elétrons é governado pela mecânica quântica, analogamente como elétrons em um átomo, esses elétrons, na verdade, se movem em orbitais com energias quantizadas equivalentes

ao oscilador harmônico  $(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega_c$  sendo  $\omega_c = eB/m$  a frequência ciclotron, conhecidos como níveis de Landau. Isso faz com que exista um *gap* separando os estados vazios dos estados ocupados assim como ocorre em um isolante comum [36, 49, 53]. Vide figura 3.1.

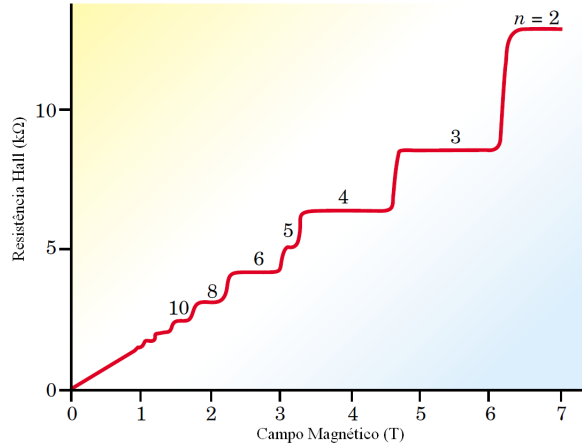


**Figura 3.1:** (A)-(C): Estado isolante. (A) Representação de um isolante convencional formado por uma rede de átomos (atômico) [36] (B) Isolante convencional: caracterizado por um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução [36]. (C) Um modelo simplificado da estrutura de bandas de um isolante [37]. (D)-(E): O estado Hall quântico. (D) No efeito Hall quântico o movimento circular dos elétrons em um campo magnético  $\mathbf{B}$  é interrompido nas bordas dando origem aos estados de borda [36]. (E) Representação da estrutura de bandas do estado Hall quântico, com os estados de borda cruzando o *gap* de energia entre as bandas de condução e de valência [36]. (F) Os níveis de Landau, que podem ser vistos como uma estrutura de bandas [37].

Entretanto, nas extremidades do sistema, os elétrons se movem de maneira diferente, pois são rebatidos pela fronteira do sistema e saltam movendo-se para frente como mostrado no painel (D) da figura 3.1. Como resultado, estes orbitais de borda dão origem a estados eletrônicos condutores de borda que se propagam ao longo das extremidades em uma direção somente. Com esta imposição de condução somente em uma direção, o transporte eletrônico via estados de borda se dá de maneira perfeita pois o retroespalhamento por defeitos ou imperfeições não é permitido, uma vez que não há modos de propagação no sentido oposto [36, 37, 53]. Quando um elétron está no estado de borda e encontra uma impureza, ele simplesmente a contorna e continua sua propagação na mesma direção [49].

No experimento de von Klitzing também foi observado que a condutância Hall em função do módulo do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do gás de elétrons exibia um comportamento em escada com platôs largos, como mostrado na figura 3.2. Independentemente dos detalhes geométricos da montagem experimental e da qualidade das amostras, a condutância Hall se apresenta sempre com múltiplos inteiros de  $e^2/h$

com altíssima precisão (uma parte em  $10^9$ ) [54–56]. Esta quantização da condutância Hall, ligada a robustez dos estados de borda, pode ser elegantemente explicada através de argumentos geométricos que conectam a condutância Hall quântica a invariantes topológicos conhecidos como números de Chern [57–60].



**Figura 3.2:** Gráfico da resistência Hall (inversamente proporcional a condutância Hall) em função da intensidade do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do gás de elétrons 2D. Como pode ser observado, a condutância Hall segue precisamente degraus de altura  $ne^2/h$ , onde  $n$  é um inteiro que caracteriza cada platô [60].

Topologia é um ramo da matemática que estuda as propriedades de objetos que são invariantes sob deformações suaves. Por exemplo, o nó-de-trevo não pode ser suavemente transformado em um anel, independente do quanto se estique ou se torça, sem cortar o nó, assim como o laço de Möbius não pode ser transformado em um anel sem que se corte o laço. Para o caso de superfícies geométricas, a classificação topológica delas está ligada ao número de buracos que esta apresenta, pois não há transformação suave que crie furos em uma superfície. Esta classificação é feita através da fórmula de Gauss-Bonnet (eq. 3.1), uma integral sobre a superfície sem borda  $S$  de uma curvatura local  $K$  da superfície.

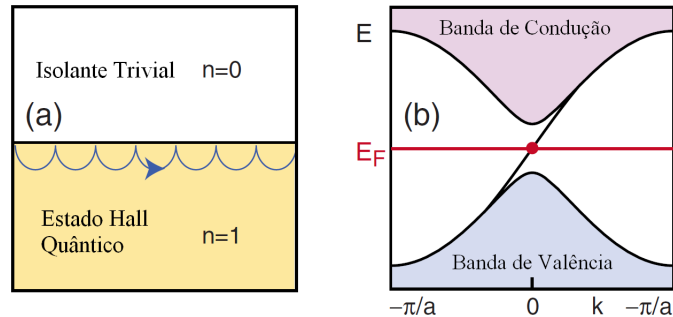
$$\frac{1}{2\pi} \int_S K dA = 2(1 - g) \quad (3.1)$$

O lado esquerdo da equação é geométrico e não quantizado a priori, mas o lado direito é quantizado sendo o número inteiro  $g$  o número que caracteriza a topologia da superfície  $S$ . Por exemplo, para uma esfera o *genus*  $g = 0$ , já para um toroide  $g = 1$ . Assim, mesmo com mudanças arbitrárias em  $K$ , o lado direito da equação permanece inalterado desde que não seja criado um furo na superfície.

Para a física, a classificação topológica é feita através de uma generalização da fórmula de Gauss-Bonnet feita por Shiing-Shen Chern. Esta fórmula mantém a característica de ser um número inteiro do lado direito mas não necessariamente par, sendo esse o chamado

número de Chern, que também não mais pode ser interpretado como o número de furos na superfície. Matematicamente, a fórmula de Gauss-Bonnet qualifica objetos em classes fazendo uma distinção fundamental de formas. Em física, a fórmula generalizada Gauss-Bonnet-Chern pode ser utilizada para agrupar estruturas de banda com *gap* em classes de equivalência topológica de Hamiltonianos que podem ser continuamente deformados em outro sem fechar o *gap* de energia. Essas classes são distinguidas através do número de Chern, um invariante topológico  $n \in \mathbb{Z}_2$  sob deformações suaves do Hamiltoniano. Portanto, um Hamiltoniano não pode ser deformado em um outro com classe topológica distinta a menos que ocorra uma transição de fase quântica em que o *gap* seja anulado [37, 60, 61].

Dessa forma, uma consequência fundamental da classificação topológica de estruturas com *gap* é a existência de estados condutores nas interfaces onde o invariante topológico muda. No caso da interface entre o estado Hall quântico, que tem o número de Chern  $n \neq 0$  com um isolante trivial que tem  $n = 0$ , o *gap* de energia deve desaparecer, pois não há outra maneira do invariante topológico mudar de  $n \neq 0$  para  $n = 0$ . Isso explica a existência e a robustez da condutividade Hall dada por  $\sigma = ne^2/h$ , uma vez que  $n$  é um número de Chern [37]. Vide figura 3.3.



**Figura 3.3:** Interface entre um estado Hall quântico e um isolante trivial. (a) Representação dos estados de borda na interface entre um isolante com  $n = 1$  (estado Hall quântico com um nível de Landau preenchido) e um isolante trivial ( $n = 0$ ). (b) Representação da estrutura de bandas com os estados de borda cruzando o *gap* de energia. Figura adaptada da referência [37].

Este mecanismo de transporte robusto sem dissipação é extremamente útil para dispositivos semicondutores, entretanto a necessidade de altos campos magnéticos e baixas temperaturas limitam muito a aplicação do efeito Hall quântico. Por essa motivação houve um esforço para descobrir se é possível a obtenção de estados Hall quântico na ausência de um campo magnético forte. Recentemente, uma nova classe topológica de materiais foi teoricamente prevista e experimentalmente confirmada apresentando estados similares aos encontrados no efeito Hall quântico: o efeito Hall quântico de *Spin*, que surge sem a presença de um campo magnético externo. Nesses materiais, o acoplamento *spin*-órbita desempenha o papel do campo magnético externo. Na próxima seção serão discutidos em



maiores detalhes as propriedades desses novos materiais.

### 3.1.3 O Efeito Hall Quântico de *Spin*: Isolante Topológico Bidimensional

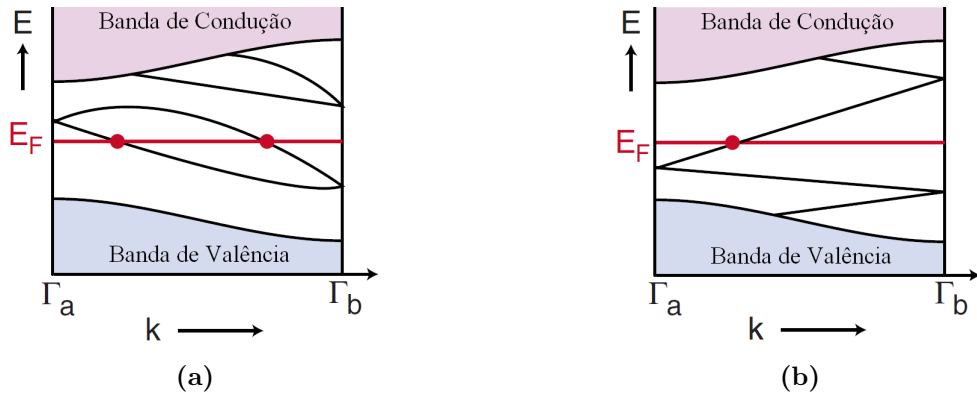
Em 2005/2006 foi feita a previsão teórica de que estes mesmos estados condutores de borda robustos encontrados no efeito Hall quântico poderiam ser encontrados nas bordas de isolantes bidimensionais que apresentassem acoplamento *spin*-órbita forte, chamados de isolantes topológicos. Esses estados de superfície, que manifestam o efeito Hall quântico de *spin*, têm a propriedade de fazer com que elétrons com *spin up* e *spin down* propaguem em direções opostas, criando canais de condução *spin* polarizados no material. Devido a esse acoplamento entre *spin* e momento angular esses estados são comumente chamados de “estados helicoidais”. Assim como os estados presentes no efeito Hall quântico, esses “estados helicoidais” são similares ao estado Hall quântico exibindo propriedades de origem topológica, que lhes garantem as mesmas propriedades de robustez e de não sofrerem retroespalhamento.

Mas ao contrário do que acontece com os estados de borda encontrados no efeito Hall quântico, que são possíveis apenas quando a simetria de reversão temporal  $\mathcal{T}$  é quebrada, no caso do efeito Hall quântico de *spin* a interação *spin*-órbita permite uma classe topológica distinta para a estrutura de bandas sem a quebra da simetria de reversão temporal. A simetria em  $\mathcal{T}$  é representada por um operador antiunitário  $\Theta = \exp(i\pi S_y/\hbar) K$ , sendo  $S_y$  o operador de *spin* e  $K$  o operador complexo conjugado. Para elétrons (*spin* 1/2),  $\Theta$  tem a propriedade  $\Theta^2 = -1$  [62]. Assim, pelo teorema de Kramer, todos os autoestados do Hamiltoniano são pelo menos duplamente degenerados, uma vez que se pensarmos em um estado não degenerado  $|\chi\rangle$  então  $\Theta|\chi\rangle = c|\chi\rangle$  sendo  $c$  uma constante. Logo  $\Theta^2|\chi\rangle = |c|^2|\chi\rangle$ , o que não é permitido pois  $|c|^2 \neq -1$ . Na ausência do acoplamento *spin*-órbita, essa degenerescência é simplesmente a degenerescência de *spin up* e *spin down*, já na presença do acoplamento *spin*-órbita as consequências não são triviais [37]. A simetria de reversão temporal troca tanto a direção do *spin* quanto a direção de propagação do elétron, dando ao isolante topológico a propriedade de canais de condução *spin*-polarizados.

Um Hamiltoniano tipo Bloch que tem simetria de reversão temporal deve satisfazer a seguinte condição:  $\Theta\mathcal{H}(\mathbf{k})\Theta^{-1} = \mathcal{H}(-\mathbf{k})$ . Desta forma, pode-se classificar os Hamiltonianos que satisfazem essa condição em uma classe de equivalência topológica, que agora requer mais um invariante  $\nu$  que pode ser igual a 0 ou 1, além do já conhecido número de Chern  $n$ . Para entender a diferença entre essas duas classes, podemos observar quantas vezes os

estados de superfície cruzam a energia de Fermi.

Na figura 3.4 estão representados os estados eletrônicos de superfície de um isolante bidimensional, que apresenta simetria de reversão temporal  $\mathcal{T}$  em função do momento. As regiões sombreadas na figura 3.4 representam as bandas de valência e de condução do volume separadas por um *gap* de energia. Assim como no caso do efeito Hall quântico, isolantes com classificações topológicas distintas em contato necessariamente dão origem a estados metálicos na sua interface. E por exigência do teorema de Kramer, eles são duplamente degenerados nos pontos de momento com simetria de reversão temporal  $k_x = 0$ ,  $k_x = \pi/a$  e  $k_x = -\pi/a$ . Fora desses pontos, o acoplamento *spin*-órbita será responsável por abrir a degenerescência dos níveis, sendo que há duas maneiras dos estados se conectarem em  $\Gamma_a$  e  $\Gamma_b$ . Uma delas é como representada no painel (a) da figura 3.4, com os estados cruzando a energia de Fermi ( $E_F$ ) um número par de vezes. Neste caso, é possível modificar toda a dispersão dos estados de superfície elevando-os acima da energia de Fermi, por exemplo por dopagem, e desta forma tornando a superfície isolante pois não haverá estados ocupados cruzando o nível de Fermi[37]. A segunda maneira é com os estados de superfície cruzando a energia de Fermi ( $E_F$ ) um número ímpar de vezes, como mostrado no painel (b) da figura 3.4, e com essa dispersão não é possível mudar o nível de Fermi de forma a abrir o *gap* novamente [37]. Desta forma esse efeito de paridade é a razão chave do porque o isolante Hall quântico de *spin* é caracterizado por um invariante topológico [40, 63, 64].

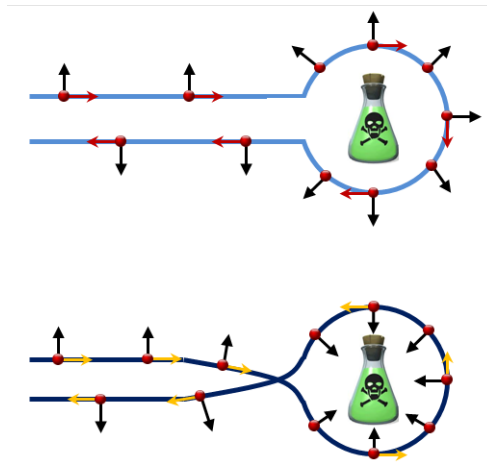


**Figura 3.4:** Dispersão eletrônica entre dois pontos degenerados de Kramer  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ . (a) Os estados de superfície cruzam a energia de Fermi  $E_F$  um número par de vezes entre  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ . (b) Os estados de superfície cruzam a energia de Fermi  $E_F$  um número ímpar de vezes entre  $\Gamma_a = 0$  e  $\Gamma_b = \pi/a$ , o que gera estados de superfície metálicos topologicamente protegidos. Figura adaptada da referência [37].

Essa propriedade pode ser também explicada por um argumento semi-clássico: se uma impureza não magnética está presente na superfície de um isolante Hall quântico de *spin* ela, em princípio, pode causar um retroespalhamento de um portador de carga que poderia tomar dois caminhos distintos. Como representado no painel superior da

figura 3.5 a seguir, um elétron viajando da esquerda para a direita pode contornar a impureza tomando um caminho no sentido horário. Desta forma, durante o movimento de contorno da impureza, o *spin* do elétron gira de  $-\pi$ . Contudo, se o elétron tomar o caminho no sentido anti-horário durante o movimento de contorno da impureza, como mostrado no painel inferior da figura 3.5, o *spin* do elétron gira de  $\pi$ . Conseqüentemente, os dois caminhos que são ligados pela simetria de reversão temporal, diferem de uma rotação de  $2\pi$  do *spin* do elétron. Pelos postulados da mecânica quântica, a função de onda de uma partícula de *spin*  $1/2$  muda de sinal sob uma rotação de  $2\pi$ . Assim, esses dois caminhos de retroespalhamento sempre se interferem destrutivamente, o que resulta em uma transmissão perfeita. Essa explicação é válida somente para o caso de pares individuais de estados de borda [49].

Já uma impureza magnética quebra a simetria de reversão temporal e conseqüentemente destrói a robustez dos estados de superfície que deixam de ser topologicamente protegidos. Essa aparente desvantagem pode ser explorada para a fabricação de dispositivos altamente sensíveis a campos magnéticos ( $< 0.5kG$ ) [65].



**Figura 3.5:** Os dois possíveis caminhos para um estado Hall quântico de *spin* contornar uma impureza não magnética. Na parte superior o elétron contorna no sentido horário e seu *spin* gira de  $\pi$ ; na parte inferior o elétron contorna no sentido anti-horário girando o *spin* de  $-\pi$ . A diferença de  $2\pi$  gera uma diferença de fase de  $-1$  levando a uma interferência destrutiva dos dois caminhos.

Apesar do isolante topológico bidimensional ter sido originalmente previsto para o grafeno [40], para um isolante topológico existir o acoplamento *spin*-órbita deve ser forte o suficiente para modificar a estrutura eletrônica do material. Assim, semicondutores com *gap* pequeno e formado por elementos pesados são os melhores candidatos. Isto porque o acoplamento *spin*-órbita, sendo um efeito relativístico que relaciona o momento intrínseco de um elétron (o *spin*) com o momento angular orbital do elétron no espaço, é

mais pronunciado em elementos pesados e, se o *gap* do semiconductor for muito maior do que a energia do acoplamento *spin*-órbita, ele não será suficiente para alterar a estrutura eletrônica do material.

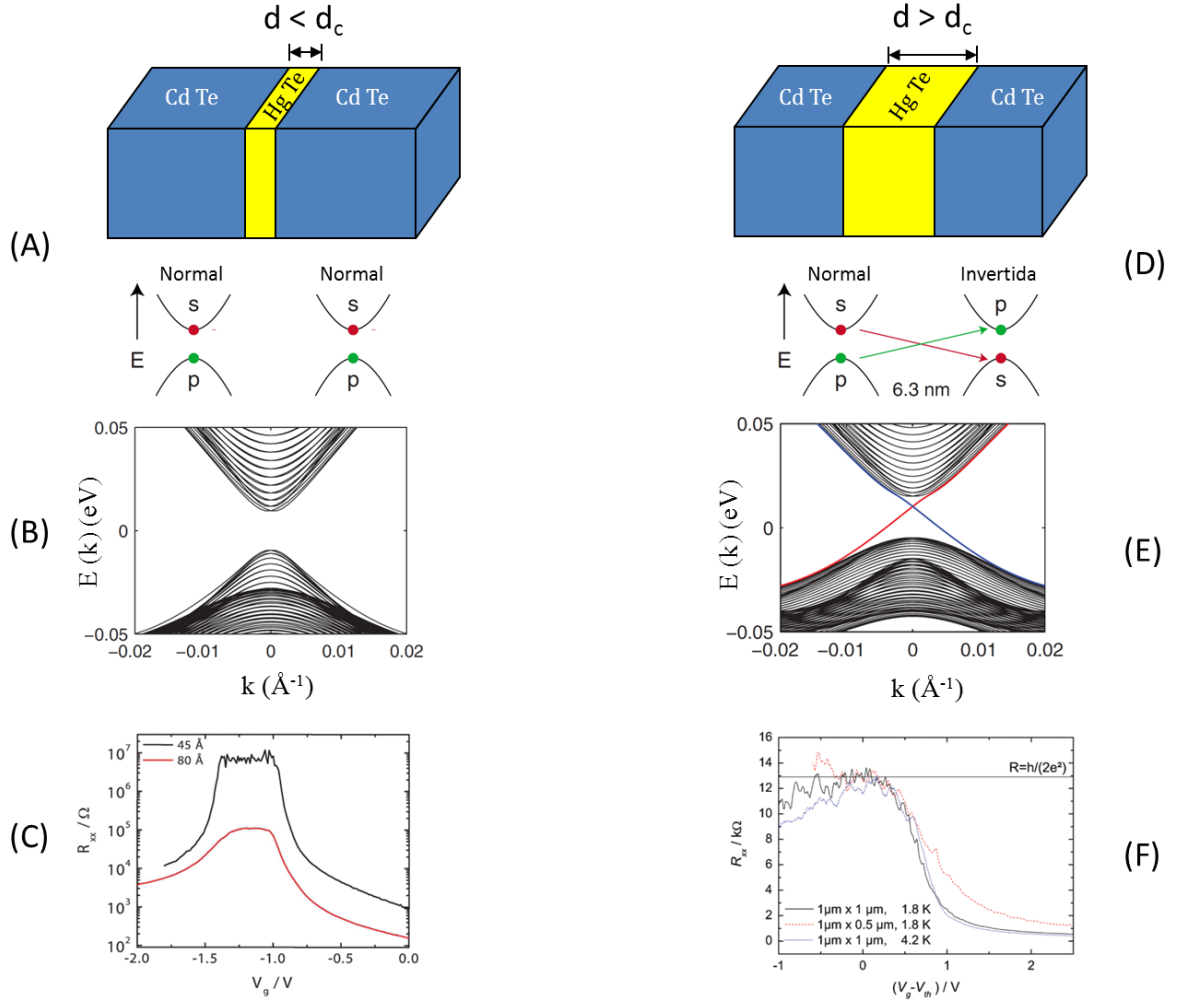
Em 2006 um estudo teórico realizado por B. A. Bernevig e colaboradores (Ref. [42]) concluiu que poços quânticos de CdTe-HgTe-CdTe, acima de uma espessura crítica  $d_c$  para o filme de HgTe, apresentariam estados Hall quânticos de *spin*, sendo o mecanismo responsável pelo aparecimento desses estados a inversão das bandas de condução e de valência devido ao acoplamento *spin*-órbita forte. Na maioria dos semicondutores, a banda de condução é formada por elétrons em orbitais tipo *s* e a banda de valência por elétrons em orbitais tipo *p*. Em elementos pesados, *e.g.* Hg, Se, Te, Bi, o acoplamento *spin*-órbita é tão forte que a abertura dos níveis  $p_j = 1/2$  e  $p_j = 3/2$  é grande o suficiente para que o estado  $j = 3/2$  fique acima do nível *s*, gerando a inversão de bandas [49]. Aumentando-se a espessura do filme de HgTe aumenta-se a intensidade do acoplamento *spin*-órbita do poço e, por consequência, a inversão de bandas ocorre, o que sinaliza uma transição de fase quântica no material mudando o invariante topológico do filme de HgTe. Pelos argumentos discutidos anteriormente surgem, necessariamente, estados condutores *spin*-polarizados na interface entre os dois materiais protegidos pela simetria de reversão temporal (vide figura 3.6) [37, 49, 61].

Menos de um ano após essa previsão teórica, foram obtidas observações experimentais acerca do aparecimento do estado Hall quântico de *spin* em poços de CdTe-HgTe pelo grupo de L. Molenkamp na Universidade de Würzburg (Alemanha) [43]. Medidas de transporte foram realizadas em poços crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE) e apresentaram a assinatura esperada para um isolante Hall quântico de *spin*. Como previsto, somente após o filme de HgTe atingir uma espessura superior a uma espessura crítica houve o surgimento dos estados condutores, como mostrado na figura 3.6.

Esses estudos motivaram a continuidade das investigações sobre os isolantes topológicos e pouco tempo depois três grupos teóricos independentemente generalizaram a teoria dos isolantes topológicos bidimensional para três dimensões [66–68], assunto que será discutido na próxima seção.

### 3.1.4 Isolante Topológico Tridimensional

De forma similar ao que ocorre com os poços quânticos de HgTe-CdTe, os isolantes topológicos 3D também apresentam inversão de bandas no ponto  $\Gamma$  devido ao acoplamento *spin*-órbita. Como pode ser visto no painel (E) da figura 3.6, os estados de borda cruzam o *gap* em  $k = 0$  e próximo a esse ponto a dispersão dos estados é linear, que é característica

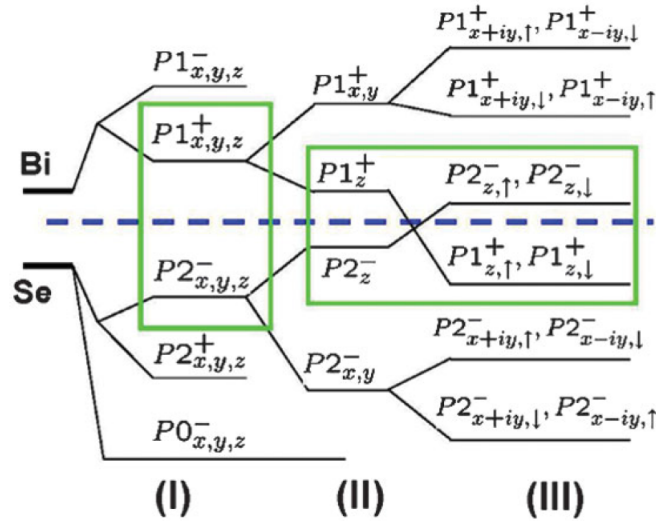


**Figura 3.6:** O comportamento do poço quântico de CdTe-HgTe depende da espessura do filme de HgTe. Abaixo de uma espessura crítica  $d_c$  (lado esquerdo da figura), (A) não há a inversão de bandas, assim ambos os filmes de HgTe e CdTe são isolantes triviais e consequentemente (B) não há estados de condução cruzando o *gap* da estrutura de bandas [42], que foi (C) confirmado experimentalmente pela resistência encontrada da ordem de  $10^7\Omega$  [43]. Acima da espessura crítica (lado direito da figura), (D) há a inversão de bandas no filme de HgTe, mudando a sua classificação topológica dando origem aos (E) estados de borda cruzando o *gap* em  $k = 0$  [42]. Em (F) pode-se notar o platô da resistência do filme com o valor dado pela constante de Planck ( $h$ ) dividida por duas vezes a carga fundamental ( $e$ ) ao quadrado ( $h/2e^2 \approx 10^4\Omega$ ) para diferentes larguras do filme [43], indicando que a condução se dá apenas pelos estados de borda.

da dispersão de férmions de Dirac sem massa em uma dimensão. No caso dos isolantes topológicos 3D esse cruzamento dos estados de superfície dá origem ao chamado cone de Dirac, como mostrado no painel (a) da figura 3.9. Assim como no caso 2D, a direção de propagação do elétron ao longo da superfície é determinada pela direção do *spin*, que agora varia continuamente em função da direção de propagação.

Para um melhor entendimento da estrutura de bandas de um isolante topológico, vamos inicialmente olhar os níveis de energia atômicos e ir adicionando os efeitos de

abertura dos níveis de energia devido ao campo cristalino e do acoplamento *spin*-órbita aos autoestados de energia no ponto  $\Gamma$  no espaço dos momentos. Uma vez que os estados próximos ao nível de Fermi são primariamente originados de orbitais  $p$ , vamos olhar para os orbitais atômicos  $p$  do Bismuto ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ ) e do Selênio ( $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ ). Em um primeiro estágio, consideramos apenas a ligação química entre os átomos de Bi e de Se. A recombinação dos orbitais dentro de uma única célula unitária, de acordo com sua paridade, resulta em três estados (dois ímpares e um par) de cada orbital  $p$  do Se e de dois estados (um par e um ímpar) de cada orbital  $p$  do Bi. A formação das ligações químicas hibridiza os estados nos átomos de Bi e de Se, empurrando para baixo todos os estados do Se e para cima todos os estados do Bi. Esses cinco estados hibridizados estão representados na figura 3.7 com as legendas  $|P1_{x,y,z}^{\pm}\rangle$ ,  $|P2_{x,y,z}^{\pm}\rangle$  e  $|P0_{x,y,z}^{-}\rangle$ , sendo a paridade dos estados representada pelo índice superior  $\pm$ .



**Figura 3.7:** Diagrama esquemático da evolução dos orbitais atômicos  $p_{x,y,z}$  do Bi e do Se para as bandas de condução e valência do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  no ponto  $\Gamma$ . Os estágios (I), (II) e (III) representam respectivamente a introdução dos efeitos de ligação química, da abertura dos níveis de energia devido ao campo cristalino, e do acoplamento *spin*-órbita. A linha pontilhada representa a energia de Fermi. Figura adaptada da ref. [61].

No próximo estágio introduziremos os efeitos de abertura dos diferentes orbitais  $p$  causados pelo potencial cristalino. Por simetria, o orbital  $p_z$  é separado dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  enquanto esses dois últimos permanecem degenerados. Após esse *splitting*, os dois níveis de energia mais próximos ao nível de Fermi são  $|P1_z^{+}\rangle$  do bismuto e  $|P2_z^{-}\rangle$  do selênio. Finalmente agora introduzimos o acoplamento *spin*-órbita, que gera uma repulsão entre os estados  $|P1_z^{+}, \uparrow\rangle$  e  $|P1_{x+iy}^{+}, \downarrow\rangle$  assim como nos estados análogos. Conseqüentemente, devido ao acoplamento *spin*-órbita, a energia dos níveis  $|P1_z^{+}, \uparrow(\downarrow)\rangle$  é empurrada para baixo e a do nível  $|P2_z^{-}, \uparrow(\downarrow)\rangle$  é empurrada para cima. Desta forma, se o acoplamento

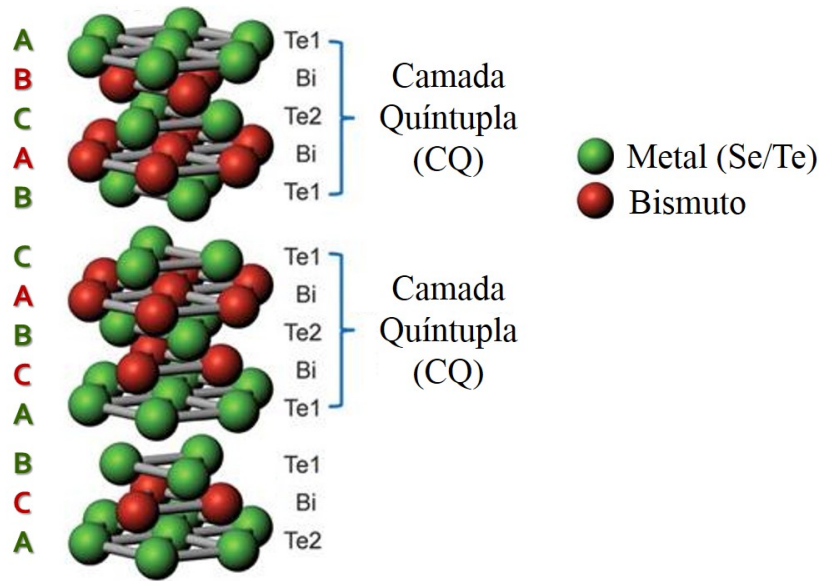
*spin*-órbita for forte o suficiente, a ordem desses dois níveis é invertida, como é o caso mostrado na figura 3.7 [61, 69]. Uma vez que estes dois níveis têm paridades opostas, a inversão deles leva o sistema a uma fase de isolante topológico, similar ao que ocorre nos poços quânticos de HgTe [42].

O primeiro material candidato a isolante topológico 3D investigado foi a liga de bismuto antimônio  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Foi feita a previsão teórica de que em uma faixa especial para  $x$  este material seria um isolante topológico [70] e, por consequência, este material também foi o primeiro isolante topológico experimentalmente comprovado através de medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo (ARPES) [71]. Entretanto, a estrutura eletrônica desse material é bastante complicada pois apresenta estados de superfície normais superpostos aos estados de origem topológica e, além disso, o *gap* entre as bandas de valência e condução é bastante pequeno ( $\sim 100$  meV) o que limita a sua utilização a baixas temperaturas. Esse estudo motivou a procura por outros materiais e culminou na descoberta teórica dos compostos de “segunda geração”, nominalmente os sistemas  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , que apresentariam estados de superfície topologicamente protegidos. Foi também previsto que o composto  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  não apresentaria tais estados, sendo apenas um isolante trivial [69, 72]. Assim como nos casos anteriores, pouco tempo depois veio a comprovação experimental de que esses compostos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [73, 74, 78, 79],  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [78], e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [73, 80–83] apresentam a estrutura de bandas com a assinatura esperada para um isolante topológico. Na próxima seção serão discutidos em maiores detalhes as propriedades dos materiais  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  que são os dois isolantes topológicos estudados nesta tese.

### 3.1.5 Os Compostos $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Ambos os compostos foram de grande interesse científico no passado devido à alta eficiência termoelétrica que apresentam [84–87] e, no presente, o interesse está na existência dos estados metálicos topologicamente protegidos localizados na superfície que exibem todas as características discutidas anteriormente como condução sem dissipação, robustez a defeitos e a polarização em *spin*. Esses dois compostos de segunda geração possuem vantagens em relação aos de primeira. A primeira delas é que a estrutura de bandas prevista é próxima à estrutura de bandas idealizada (Painel (a) da Fig. 3.9) com um único cone de Dirac, a segunda é que eles são estequiométricos e podem ser sintetizados facilmente com alta pureza, e por último, apresentam um *gap* grande o suficiente para a sua utilização a temperatura ambiente ( $\sim 0.3$  eV para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [37] e  $\sim 0.2$  eV para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [74]), o que aumenta o potencial desses materiais para uso prático.

Ambos os compostos apresentam a mesma estrutura atômica básica, sendo do tipo romboédrica [75, 76] com cinco átomos por célula unitária, como mostrado na figura 3.8. Podemos ver a estrutura como a sequência básica de empilhamento de camadas quintuplas (CQ's) compostas pela sequência  $M$ - $Bi$ - $M$ - $Bi$ - $M$ , onde  $M$  representa o átomo metálico (Se ou Te) alternado com as camadas de bismuto (Bi). Como o empilhamento é do tipo  $ABC$ , são necessárias três CQ's para a construção de uma célula unitária ou quinze camadas atômicas. Dentro de cada CQ a ligação intercamadas é bastante forte, do tipo covalente, mas entre cada CQ é bastante fraca, predominantemente do tipo Van der Waals [77].



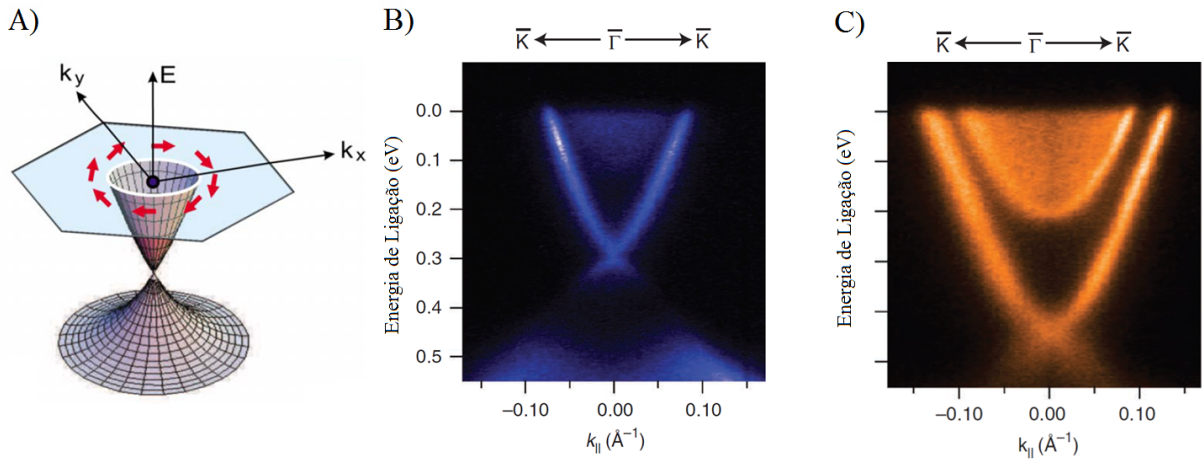
**Figura 3.8:** Estrutura básica dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , detalhando as camadas quintuplas (CQ's). Do lado esquerdo está o empilhamento (A, B, ou C) de cada camada. O *gap* de van der Waals é o espaço entre cada CQ. Figura adaptada da referência [74].

Para o seleneto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), as medidas de ARPES claramente mostram um único cone de Dirac centrado no ponto  $\Gamma$  e dentro do *gap* de volume, como apresentado nos painéis (b) e (c) da figura 3.9. O que estes dois painéis também exibem é que existe uma densidade de portadores não nula em torno do ponto  $\Gamma$ , demonstrando que a energia de Fermi está acima do fundo da banda de condução e que portanto este material é de fato um condutor no volume e não um isolante. Esse fato pode ser explicado por uma dopagem intrínseca por vacâncias de íons de Se no material, que funcionam como doadores de elétrons, dando a característica de semicondutores do tipo  $n$  [61, 80, 88]. A obtenção de um isolante topológico propriamente dito, com a energia de Fermi ajustada para dentro do *gap* de volume, pode ser realizada com uma dopagem cuidadosa do material com doadores de buracos como, por exemplo, átomos de cálcio [78, 80]. No trabalho realizado por Hsieh e colaboradores [78] foi mostrado via medidas ARPES que uma dopagem do



volume  $\text{Bi}_{2-\delta}\text{Ca}_\delta\text{Se}_3$  com  $\delta = 0.25\%$  sugere que a energia de Fermi é localizada 0.2 eV abaixo do mínimo da banda de condução, tornando o material um isolante topológico.

Entretanto, nesse mesmo trabalho foi observado que após dezoito horas de exposição de uma nova superfície por clivagem do material em ambiente de ultra-alto vácuo, a energia de Fermi relaxava e voltava a cortar o fundo da banda de condução, assim como ocorre no material sem dopagem ( $\delta = 0$ ) [78]. Outro efeito temporal foi observado no trabalho realizado por Bianchi e colaboradores [82], onde é reportado o aparecimento de um gás de elétrons bidimensional (2DEG) (vide painel (c) da figura 3.9) após a exposição da superfície em vácuo, coexistindo com os estados topológicos de superfície. A explicação proposta para o aparecimento desse 2DEG é baseada na distorção da estrutura de bandas (*band bending*) causada por defeitos na superfície ou adsorção de impurezas. Em outro estudo utilizando cálculos de primeiros princípios, o aparecimento do 2DEG é explicado por uma grande expansão do *gap* de Van der Waals, com relaxação superior a 20% do valor de volume [89, 90].

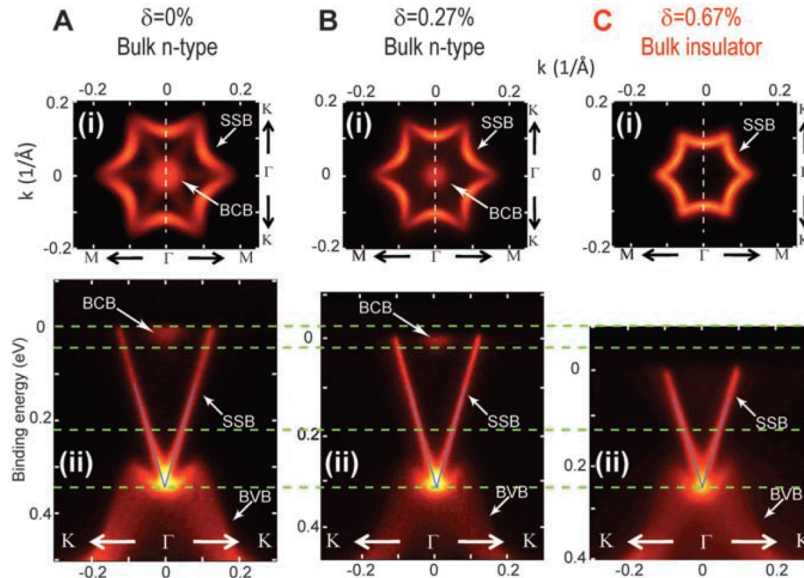


**Figura 3.9:** Assinatura dos estados metálicos na superfície de um isolante topológico. A) Realização teórica da estrutura eletrônica ideal para um isolante topológico, com as setas vermelhas representando a evolução da rotação do *spin* a medida que um elétron se move ao longo da superfície de Fermi. B) Medida de ARPES da estrutura eletrônica do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . As bandas de superfície cruzam o *gap* das bandas de volume gerando um único cone de Dirac no centro da zona de Brillouin  $\bar{\Gamma}$ , sendo essa uma das características principais desse material. C) Após três horas em vácuo, há o aparecimento de uma distorção da estrutura de bandas (*band bending*) dando origem ao gás de elétrons 2D, cuja assinatura é dada pelo aro que contorna o fundo da banda de condução de volume. (Figura adaptada das referências [39, 73, 82]).

Assim como previsto para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , um cristal perfeito de telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) deveria ser um isolante de volume pelos cálculos teóricos [69], mas as medidas de ARPES revelaram que a energia de Fermi cruza o fundo da banda de condução, assim como no caso anterior [73, 74]. A explicação proposta também é baseada na presença de vacâncias de Te no cristal que funcionariam como um dopante tipo *n* [91], sendo desta forma possível reajustar a energia de Fermi para transformá-lo em um isolante de volume com uma

dopagem do volume, como demonstrado no trabalho realizado por Chen e colaboradores [74] onde foi utilizado Sn com essa finalidade. Na figura 3.10 estão resumidos os resultados encontrados e a confirmação experimental de que uma dopagem de 0.67% de estanho (painel (c)) elimina completamente os estados condutores de volume na energia de Fermi, sendo portanto neste ponto um isolante topológico propriamente dito, com a energia de Fermi dentro do *gap* de volume.

Outra característica da estrutura eletrônica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  que foge da prevista teoricamente, é o formato hexagonal ou “*snowflakelike*” da superfície de Fermi [92], como pode ser visto nas medidas de ARPES mostradas na figura 3.10. Devido a essa distorção (*warping*) da superfície de Fermi, uma correção nos modelos utilizados para cálculos teóricos foi adicionada levando em consideração mais um termo na expansão no Hamiltoniano de superfície [93]. No trabalho publicado por Hsieh e colaboradores [73] foi realizado um estudo da evolução temporal das medidas de ARPES para a investigação do surgimento de uma deformação na estrutura de bandas (*band bending*). Esta deformação foi atribuída à quebra das ligações Te-Te na região do *gap* de Van der Waals localizado logo abaixo da superfície, sendo essa explicação baseada em um estudo utilizando STM e cálculos de primeiros princípios [94]. Também foi sugerido que esta deformação da estrutura eletrônica, por possuir uma dinâmica lenta [73], poderia estar ligada a uma relaxação da estrutura atômica da superfície [91].



**Figura 3.10:** Evolução das medidas de ARPES do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com o aumento da dopagem ( $\delta$ ) de volume com Sn. Pode-se observar que há um completo esvaziamento dos estados populados da banda de condução (BCB) para  $\delta = 0.67\%$ , tornando assim o material um isolante topológico propriamente dito. Os estados de superfície formando o cone de Dirac está mostrado em todas as imagens na parte inferior da figura indicados pela sigla (SSB). (Figura adaptada da ref. [74]).

Apesar de haver um grande número de trabalhos sobre a estrutura eletrônica desses materiais, nos quais várias hipóteses sobre detalhes da estrutura atômica são utilizadas para explicar características da estrutura eletrônica, há poucos trabalhos publicados que estudam a estrutura geométrica da superfície. Sobre a estrutura atômica do telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), há apenas um estudo de filmes finos deste composto crescido sobre silício, e até onde sabemos não há estudos da estrutura atômica da superfície de um monocristal. Nos resultados obtidos por Fukui e colaboradores [95], apenas relaxações pequenas nas camadas mais externas do filme foram encontradas, mais especificamente, contrações inferiores a 1%. Neste mesmo estudo, foi crescida uma bicamada de bismuto sobre o filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e, já nesse caso distorções grandes do filme de Bi em relação as posições de volume foram observadas.

Já acerca do seleneto de bismuto, não foram encontrados outros estudos publicados sobre os detalhes da estrutura atômica da superfície. Há apenas um estudo, realizado por He e colaboradores [96], cujos resultados indicam uma terminação em bicamada de bismuto para um monocristal clivado em UHV a 80 K utilizando difração de íons de baixa energia (LEIS). Este resultado é inesperado, pois como descrito na seção 4.2, espera-se que na clivagem as ligações mais fracas sejam rompidas, neste caso, as ligações de Van der Waals entre planos de selênio. Este estudo, entretanto, não investiga os detalhes da estrutura da superfície como relaxações e possíveis reconstruções.

Como discutido nas seções anteriores, a existência dos estados metálicos especiais de superfície necessariamente dependem da existência de uma interface entre o isolante topológico e outro material, ou mesmo, com o vácuo. Em geral, a criação de uma superfície (ou de uma interface) leva a uma mudança nos níveis de energia na estrutura de bandas (*band bending*) na vizinhança desta, causados pela presença de estados de superfície (interface) intrínsecos, ou devido a presença de defeitos ou mudanças estruturais. Dessa maneira, é de fundamental importância o conhecimento dos detalhes das superfícies desses materiais como relaxação, presença de reconstrução, defeitos, etc, para a correta interpretação dos resultados obtidos para a estrutura eletrônica através de ARPES e STM, bem como para o desenvolvimento de dispositivos para uso prático. Com o intuito de elucidar algumas dessas questões, foram feitos estudos das superfícies (111) dos isolantes topológicos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , que serão apresentados e discutidos no capítulo 4 desta tese.

## 3.2 Manganato de Lantânio-Estrôncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

### 3.2.1 Introdução

A criação de uma superfície em um cristal tem por consequência a quebra da simetria de translação em uma direção, o que em geral induz mudanças eletrônicas, magnéticas, e estruturais em relação ao volume do material. Assim, se existe um forte acoplamento entre as propriedades de *spin*, de carga e a rede do cristal, mudanças drásticas nas propriedades da superfície desse material são observadas. Além disso, a energia livre da superfície também pode sofrer alterações, e para o caso de ligas há como consequência a segregação de um dos materiais que compõem o material para a superfície [97, 98].

Os óxidos de metais de transição (OMT's) frequentemente apresentam essas mudanças das propriedades físicas da superfície. E uma vez que o diagrama de fase desses materiais é criticamente dependente da estequiometria (ou dopagem) do material, devido a presença de segregação, a superfície pode ser um material distinto daquele que forma o volume [99]. Além disso, muitas das superfícies de OMT's são polares, ou seja, a carga total nos planos paralelos à superfície é diferente de zero, o que muitas vezes leva a reconstruções estruturais e eletrônicas nessa região da amostra.

Devido a essas características peculiares, os óxidos de metais de transição são materiais extensamente estudados. E dentre as várias classes existentes, uma que recebe especial atenção atualmente é a classe das perovskitas de manganato, devido ao grande potencial tecnológico que apresenta na construção de dispositivos como sensores de campos magnéticos [100, 101], cabeçote de leitura em discos rígidos [102], detetores de infravermelho [103], dispositivos para uso em *spintrônica* [104–106], e mais atualmente na nova geração de memórias não voláteis em células de memória resistivas [107–109], em eletrodos em células de combustível [110] e como catalisador em descargas de motores a diesel substituindo a platina [111].

Ao lado de todo o interesse tecnológico, do ponto de vista de propriedades físicas mais fundamentais, essa classe de materiais é também bastante rica [112, 113]. Dentre elas estão o efeito de magnetorresistência colossal, transição metal-isolante, supercondutividade e, recentemente, foi feita a previsão teórica que a perovskita  $\text{YBiO}_3$  é também um isolante topológico 3D [114]. Vários estudos teóricos recentes sugerem que o estado fundamental desses materiais apresenta inomogeneidades intrínsecas devido à presença de fortes tendências a separação de fase, tipicamente envolvendo domínios ferromagnéticos metálicos e antiferromagnéticos isolantes.

O grande impulso dado às pesquisas sobre os manganatos adveio da descoberta do

efeito conhecido como magnetorresistência colossal. Em estudos realizados em filmes finos de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [116], a intensidade do efeito da magnetorresistência (MR) observada foi três ordens de grandeza maior do que os valores típicos observados nos filmes multicamadas com magnetorresistência gigante, assim surgindo o termo magnetorresistência colossal.

Motivados por esses trabalhos e pelo grande potencial de uso prático, houve um grande aumento tanto dos estudos teóricos como experimentais sobre os manganatos. Na próxima subseção será apresentada uma breve revisão sobre esses materiais mostrando as propriedades básicas que exibem, dando especial atenção à família dos manganatos dopado tipo perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , da qual pertencem os filmes finos estudados nesta tese.

### 3.2.2 Propriedades Básicas

A descoberta do efeito da magnetorresistência gigante (MRG) em materiais multicamadas deu início a um grande impulso nas pesquisas por outros materiais que também apresentassem esse efeito sem a necessidade de baixas temperaturas, o que claro, aumentaria enormemente o número de possíveis aplicações práticas. Na década de 1990, estudos relataram o surgimento do efeito da MRG nas perovskitas de manganatos. O primeiro deles, realizado por Chahara e colaboradores [117] foi relatada a descoberta do efeito da MRG na família dos manganatos  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Definindo a magnetorresistência (MR) como a mudança da resistividade elétrica de um material na presença de um campo magnético externo, em comparação com o valor encontrado na ausência de campo, como sendo

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)} = \frac{\Delta R}{R(H)}$$

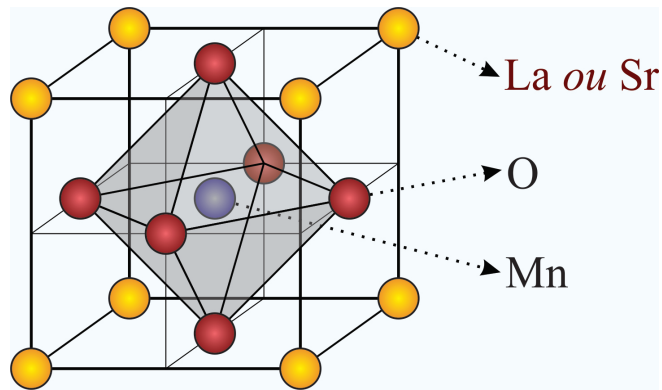
onde  $R(H)$  é a resistência do material na presença de um campo magnético externo  $H$ , e  $R(0)$  na ausência de um campo magnético externo, os autores encontraram para essa família de manganatos uma MR da ordem de 53%.

No mesmo ano, Helholt e colaboradores descobriram o efeito da MRG na família dos manganatos  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , que apresentou uma magnetorresistência da ordem de 60% [118]. Ju e colaboradores relataram uma MRG de 60% a 260 K na família  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_z$  [119]. Mas foi no estudo realizado por Jin e colaboradores, sobre o efeito da MRG no composto  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ , onde foi detectada uma magnetorresistência *colossal* da ordem de 127000% a 77 K e 1300% a temperatura ambiente [116]. Neste último trabalho foi cunhado o termo magnetorresistência colossal (MRC) para distinguir esse efeito da magnetorresistência gigante, uma vez que a origem física desses dois fenômenos é distinta. O resultado mais notável, entretanto, foi obtido por Xiong e colaboradores em seus estudos

da MR em filmes finos de  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_5$  no qual foi observado um valor de 1000000% com a amostra resfriada a aproximadamente 60 K [120].

As propriedades físicas das perovskitas de manganatos dopados, incluindo a magnetorresistência colossal, envolvem uma complexa interação entre graus de liberdade de *spin*, carga, orbital e da rede cristalina, em especial da localização dos orbitais *d*. Para iniciarmos uma revisão sobre esses materiais, começaremos pela fórmula química básica que apresentam:  $\text{TR}_{1-x}\text{MA}_x\text{MnO}_3$ , sendo TR um elemento do grupo das terras raras (exemplo: lantânio, praseodímio, neodímio, etc), MA um elemento da classe dos metais alcalinos terrosos (exemplo: cálcio, estrôncio, bário, etc).

Quanto à estrutura cristalina, esses materiais apresentam estrutura cúbica tipo perovskita, composta por um átomo de manganês (Mn) no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio (O) que por sua vez está inscrito em um cubo cujos vértices ora são ocupados pela terra rara (TR), ora pelo metal alcalino terroso (MA), como mostrado na figura 3.11.

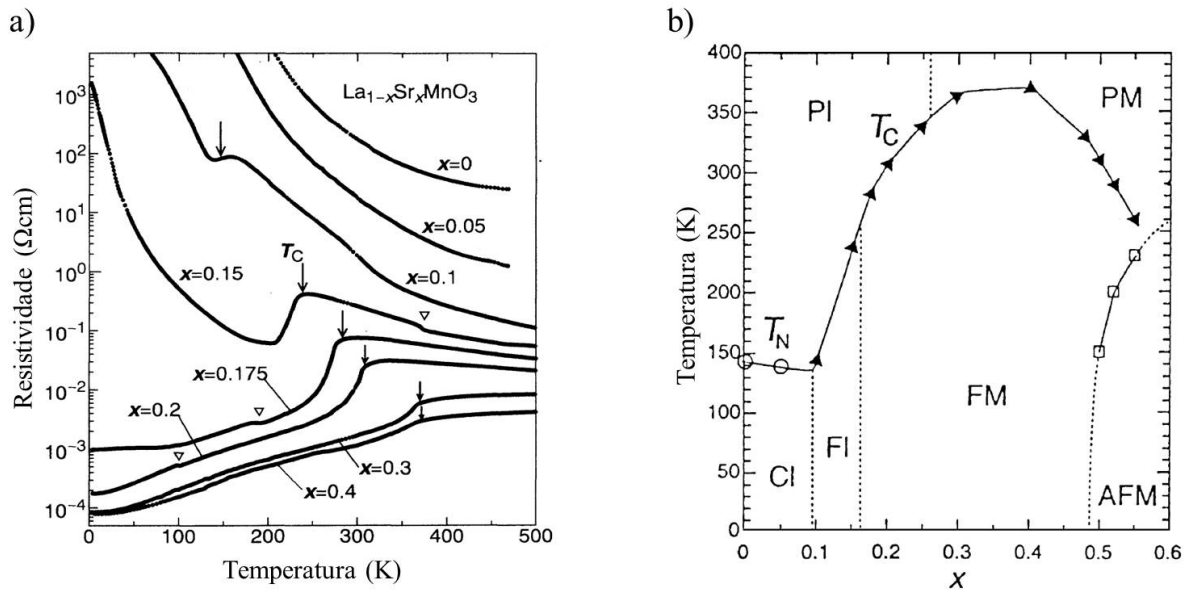


**Figura 3.11:** Esquema de uma estrutura tipo perovskita de um manganato. Um átomo de manganês (esfera azul) localizado no centro de um octaedro formado por seis oxigênios (esferas vermelhas) inscrito em um cubo cujos sítios dos vértices são aleatoriamente ocupados pelos átomos de terra rara e de metais alcalinos terrosos (esferas amarelas).

Quimicamente podemos descrever o LSMO como formado pelo composto  $\text{LaMnO}_3$  dopado com átomos de estrôncio (Sr). Sobre o manganato de lantânio  $\text{LaMnO}_3$ , os átomos constituintes apresentam os seguintes estados de oxidação  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ , possuindo apenas átomos de manganês no estado  $\text{Mn}^{3+}$  que por sua vez exibem quatro elétrons na camada *3d*, e desta forma se comporta como um isolante antiferromagnético [121].

Ao dopar o  $\text{LaMnO}_3$  com átomos de estrôncio, parte dos átomos de La são substituídos por Sr resultando no composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , também conhecido como LSMO, exibindo os estados de oxidação  $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ . Por essa fórmula podemos ver que, na ausência de vacâncias de oxigênio [122], a concentração do dopante (Sr) dita a razão entre as diferentes valências 3+ ou 4+ do átomo de manganês.

É justamente essa proporção entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  presentes no LSMO que governa as propriedades magnéticas e de transporte desse material. Na figura 3.12, são apresentados o gráfico da variação da resistividade em função da temperatura para a faixa de dopagem entre  $0 < x < 0.4$  no painel (a) e o diagrama de fases eletrônico no painel (b), onde é clara a relação entre as propriedades de transporte com o nível de dopagem  $x$  do  $LaMnO_3$  com Sr.



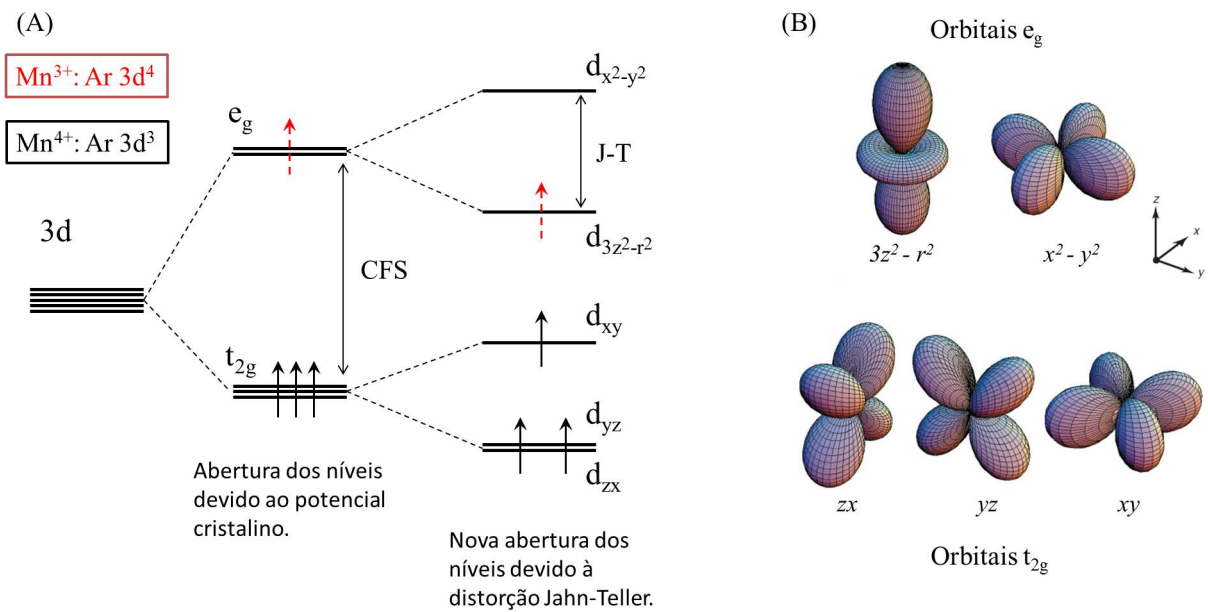
**Figura 3.12:** Painel (a): Gráfico da variação da resistividade com a temperatura para a faixa estequiométrica entre  $0 \leq x \leq 0.4$  para o  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [123]. Painel (b): Diagrama de fases do  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  mostrando as várias fases encontradas: isolante *spin* canted (CI), isolante ferromagnético (FI), metálico ferromagnético (FM), isolante paramagnético (PI), metálico paramagnético (PM), e metálico antiferromagnético (AFM), em função do nível de dopagem  $x$ .  $T_C$  é a temperatura de Curie e  $T_N$  é a temperatura de Néel [115].

No diagrama da resistividade em função da temperatura (figura 3.12-a), bem como no diagrama de fase (figura 3.12-b) do  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  pode-se verificar que para  $x \leq 0.05$  não há transição para uma fase ferromagnética, sendo a curva da resistividade típica para um semicondutor com  $d\rho/dT < 0$ . Para  $x \geq 0.175$ , observa-se a condução de caráter metálico na fase ferromagnética nas regiões de baixas temperaturas (abaixo da temperatura de Curie  $T_C$ ). Para altas temperaturas na fase paramagnética, acima da temperatura de Curie  $T_C$ , a curva ainda é característica de um semicondutor para  $x \leq 0.2$  e apresenta comportamento metálico ( $d\rho/dT > 0$ ) ao aumentar a dopagem para  $x \geq 0.3$  [123]. Neste mesmo diagrama, estão indicadas por triângulos, anomalias nas curvas de transporte para  $x = 0.15, 0.175$  e  $0.2$ . Essas são atribuídas a transições de fase estruturais, passando da fase romboédrica para a ortorrômbica [124].

Para tentarmos compreender a origem das propriedades físicas desse composto, vamos

começar observando os níveis de energia ocupados pelos elétrons de valência dos íons de manganês representados na figura 3.13. Tanto para o  $\text{Mn}^{3+}$  como para o  $\text{Mn}^{4+}$ , a última camada eletrônica aberta é a  $3d$ , que possui cinco níveis degenerados. Mas devido a estrutura cristalina do LSMO, na posição em que o átomo de Mn se encontra, o potencial cristalino quebra parcialmente a degenerescência desses cinco níveis formando um tripleto de estados degenerado de energia mais baixa  $t_{2g}$  e um dubleto de estados também degenerado de mais alta energia  $e_g$  [125], como representado no painel A da figura 3.13.

Ao olharmos para o esquema dos níveis de energia, poderíamos imaginar que o estado fundamental para o  $\text{Mn}^{3+}$ , que tem quatro elétrons no nível  $3d$ , seria obtido populando-se somente os estados  $t_{2g}$ . Mas pela regra de Hund, é energeticamente favorável nesse material ter a maior quantidade possível de *spins* paralelos mesmo sendo necessário ocupar níveis  $e_g$  [126], fazendo com que a distribuição eletrônica para o  $\text{Mn}^{3+}$  seja  $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ . Esse arranjo chamado de “*alto-spin*” não é exclusivo para os átomos de manganês, sendo na verdade, o estado fundamental para a maioria dos íons de metais  $3d$  [125].



**Figura 3.13:** Painel (A): Representação da sequência das aberturas dos níveis de energia dos orbitais do nível  $3d$ . Primeiramente há a quebra parcial da degenerescência dos níveis pela ação do potencial cristalino dando origem aos estados  $t_{2g}$  e  $e_g$ , e a subsequente quebra devido à distorção Jahn-Teller. As setas pretas representam a direção do *spin* dos elétrons que ocupam somente os níveis  $t_{2g}$  no  $\text{Mn}^{4+}$  e a seta vermelha o elétron a mais ocupando o estado  $e_g$  no  $\text{Mn}^{3+}$ . Painel (B): Os cinco orbitais do nível  $d$ . Painel (B) adaptado da referência [127].

Para o  $\text{Mn}^{4+}$ , os três elétrons remanescentes no nível  $3d$  ocupam os orbitais  $t_{2g}$ , que têm seus lobos orientados entre os íons de  $\text{O}^{2-}$  (vide painel (B) da figura 3.13), apresentando por consequência baixa superposição com os orbitais  $p$  dos íons de oxigênio vizinhos. Já para o  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ), o elétron a mais ocupa um nível  $e_g$  que tem seus lobos apontando na



direção dos íons de  $O^{2-}$  vizinhos e, assim, se superpõem aos orbitais  $p$  do oxigênio.

Desta forma, o comportamento do transporte elétrico no LSMO pode ser explicado pelo *hopping* do elétron  $e_g$  do  $Mn^{3+}$  através dos íons  $O^{2-}$  para um íon  $Mn^{4+}$  na vizinhança, mudando o estado de oxidação instantaneamente do Mn, dando uma alta mobilidade para esse elétron. Devido à regra de Hund, o *hopping* somente pode ocorrer se o *spin* dos elétrons localizados nos sítios vizinhos forem paralelos [128], associando a alta mobilidade dos elétrons de condução à fase ferromagnética do LSMO. No regime paramagnético, a desordem dos *spins* inibe o transporte dos elétrons acarretando em alta resistividade e, assim, a transição de paramagnético para ferromagnético é acompanhada por uma transição metal isolante [121].

Esse modelo de condução através do *hopping*, conhecido como modelo de “*dupla troca*” originalmente proposto por Zener [129, 130], foi idealizado sem fazer menção aos manganatos e tratava do comportamento ferromagnético presente em materiais cujos componentes apresentam camadas  $d$  incompletas e que se acoplam indiretamente via elétrons de condução. Para tentar explicar as propriedades dos manganatos, melhorias foram implementadas no modelo de dupla troca por Anderson e Hasegawa [131], posteriormente por de Gennes [132] e mais tarde por Kubo e Oata [133], entretanto, bem como a teoria desenvolvida por Goodenough, baseada em ligações semicovalentes [134], estes modelos obtiveram sucesso apenas em explicar as propriedades de transporte qualitativamente, sem conseguir determinar a origem do efeito da MRC [135]. Atualmente, acredita-se que o fenômeno MRC está ligado a uma competição entre as fases ferromagnética metálica com a fase isolante com ordenamento de carga no interior do material [115, 135].

Até aqui foi mostrado o efeito da dopagem dos manganatos nas propriedades de transporte e na fase magnética apresentada. Outro efeito dessa dopagem é o aparecimento de distorções na estrutura atômica. No caso do LSMO, ao dopar o  $LaMnO_3$  com Sr, há a substituição de um íon  $La^{2+}$  por um  $Sr^{3+}$  que possuem raios diferentes, acarretando em uma pressão na rede cristalina e uma subsequente relaxação da estrutura. Outra mudança estrutural que ocorre nesses materiais é devido ao efeito Jahn-Teller [136–138]. Originalmente previsto para moléculas, na perovskita esse efeito se manifesta como uma distorção do octaedro de oxigênios em torno do  $Mn^{3+}$  quebrando a simetria entre as diferentes direções nas quais apontam os lobos dos orbitais  $e_g$ , abrindo a degenerescência desses estados [135], como mostrado no painel (A) da figura 3.13.

Para quantificar o desvio da estrutura distorcida em relação à estrutura cúbica ideal

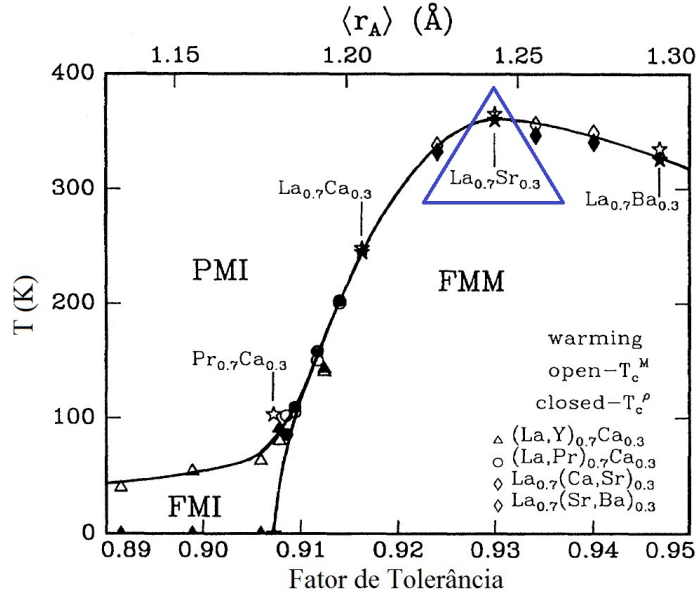
é utilizado o chamado “*fator de tolerância*”  $t$  definido como:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{Mn-O}}$$

sendo  $d_{A-O}$  a distância entre o cátion de La ou Sr até o íon oxigênio mais próximo,  $d_{Mn-O}$  a distância mais curta entre o cátion de Mn e um íon oxigênio. Pela equação podemos ver que o fator de tolerância vale um ( $t = 1$ ) para a estrutura cúbica uma vez que  $d_{A-O} = \sqrt{2}d_{Mn-O}$  nesse caso. Mas quando o cátion do dopante é menor do que o cátion original do material, ele não ocupa todo o volume do sítio da rede cristalina causando um deslocamento dos átomos de oxigênio vizinhos em direção a esse cátion. Conseqüentemente, o fator de tolerância passa a ser menor do que um ( $t < 1$ ) e observa-se também a alteração do ângulo da ligação Mn-O-Mn, que assume um valor menor do que  $180^\circ$  [115].

O impacto desse decréscimo do fator de tolerância no transporte elétrico do LSMO é o aumento da tendência de localização das cargas. Isso ocorre uma vez que a diminuição do ângulo da ligação Mn-O-Mn afeta a superposição do orbital  $p$  do oxigênio com o orbital  $e_g$  do manganês, atenuando a mobilidade dos portadores de carga em função da diminuição da amplitude do *hopping* entre os cátions  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . A correlação entre o fator de tolerância e a temperatura com as propriedades dos manganatos foi investigada por Hwang e colaboradores [139] cujos resultados revelaram que as propriedades desses sistemas mudam drasticamente com a variação do fator de tolerância. Na figura 3.14 é mostrado o diagrama de fases magnéticas obtidos por Hwang *et. al* onde podemos verificar a presença de três regimes dominantes: no regime de altas temperaturas os manganatos se comportam como isolantes paramagnéticos e a baixas temperaturas se comportam como metais ferromagnéticos, quando o fator de tolerância é alto, e como isolantes ferromagnéticos quando o fator de tolerância é baixo.

No caso de filmes finos de LSMO, além de todas essas propriedades apresentadas acima, observam-se também várias outras características peculiares como, por exemplo, mudanças na morfologia da superfície com o aumento da espessura. No trabalho realizado por Desfeux e colaboradores [143], medidas de microscopia de força atômica (AFM) mostraram que a rugosidade do filme de LSMO aumenta com a espessura. Além disso, há uma mudança estequiométrica na superfície, sendo esta muito mais rica em estrôncio do que o volume devido à segregação de Sr para a superfície [144–148] e, conseqüentemente, como visto até aqui, pode-se dizer que a superfície do filme de LSMO é composta por um material diferente daquele que compõe o seu interior. Quanto a estrutura atômica, no volume, o  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  apresenta uma estrutura diferente da cúbica ideal (vide figura 3.11),



**Figura 3.14:** Diagrama de fase da temperatura *versus* fator de tolerância para vários manganatos que apresentam a mesma proporção entre íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  em sua constituição. O resultado para o LSMO está dentro do triângulo azul, que apresenta um fator de tolerância  $t \approx 0.93$  quando na fase ferromagnética metálica FMM. Figura adaptada da referência [139].

apresentando uma rotação e um *tilt* no octaedro formado pelos oxigênios, fazendo com que a estrutura apresente uma estrutura trigonal [139]. Entretanto, como mostrado por Samoleinko e colaboradores [149], quando o filme de LSMO é crescido por *Pulsed Laser Deposition* ou PLD, há uma dependência entre a fase cristalográfica obtida e as condições de crescimento como temperatura, pressão parcial de oxigênio e potência do laser utilizado.

Outra característica dos filmes finos de LSMO, cuja origem física ainda permanece indefinida, é a existência da chamada “*camada morta*” [150, 151]. Pelo diagrama de fases mostrado na figura 3.14, para uma dopagem fixa  $x = 0.3$ , o LSMO se comporta como um metal ferromagnético, entretanto experimentalmente é verificado que esse comportamento somente se manifesta após uma espessura mínima do filme, sendo essa espessura na qual os comportamentos metálico bem como o ferromagnético são observados conhecida como “*camada morta*”. A origem dessa camada morta ainda não é totalmente entendida. Medidas de ressonância magnética [140, 141] e de espectroscopia de tunelamento por varredura [142] sugerem que essa propriedade está ligada ao fenômeno de separação de fases que ocorre na interface onde a fase isolante ferromagnética se separa da fase metálica ferromagnética [115].

Com o intuito de contribuir para o entendimento da existência dessa camada morta nos filmes finos de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , foram estudadas durante meu estágio sanduíche no grupo do Prof. Ward Plummer na *Louisiana State University*, EUA, a evolução da estrutura

atômica da superfície de filmes finos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  crescido sobre  $\text{SrTiO}_3$  variando-se a espessura. Medidas de transporte elétrico realizadas por outro estudante do grupo, mostrou que nos filmes finos estudados, a espessura da camada morta era de seis camadas de perovskita. Foram então detalhadamente investigadas as estruturas das superfícies de dois filmes finos com espessuras abaixo da espessura crítica onde a transição metal-isolante ocorre (2 e 4 camadas de perovskita), e duas após a transição (8 e 10 camadas de perovskita). Dos resultados obtidos, foram derivadas as evoluções da distorção Jahn-Teller e do fator de tolerância com a espessura do filme, para verificarmos o papel desempenhado pela superfície na transição metal isolante. Os detalhes dessa investigação estão descritos e discutidos no capítulo 5.

# Capítulo 4

## Estudos dos Isolantes Topológicos $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

### 4.1 Introdução

Isolantes topológicos compõem uma nova classe de materiais recentemente descoberta com propriedades fascinantes, uma delas é que enquanto são isolantes no volume, são condutores pela superfície. Esses estados metálicos de superfície não são oriundos de nenhuma propriedade da superfície, mas de uma imposição da topologia da estrutura de bandas do volume. Além disso, esses estados de superfície também apresentam propriedades especiais como condução com baixa dissipação, polarizada em spin e, ao contrário dos estados de superfície comuns, apresentam alta robustez a perturbações.

Como discutido nos capítulos anteriores, a existência desses estados metálicos especiais de superfície necessariamente depende da existência de uma interface entre o isolante topológico com outro material, ou mesmo, com o vácuo. Em geral, a criação de uma superfície (ou de uma interface) leva a uma mudança na estrutura atômica da superfície em relação a estrutura de volume, o que pode acarretar em mudanças também nos níveis de energia da estrutura de bandas (*band bending*) na vizinhança desta, causados pela presença de estados de superfície (interface) intrínsecos. Dessa maneira, é de fundamental importância o conhecimento dos detalhes das superfícies desses materiais como relaxação, presença de reconstrução, defeitos, etc, para a correta interpretação dos resultados obtidos para a estrutura eletrônica através de ARPES e STM, bem como para o desenvolvimento de dispositivos para uso prático.

Nas próximas duas seções serão apresentados e discutidos os procedimentos adotados para a realização dos experimentos e posterior coleta de dados, bem como os resultados

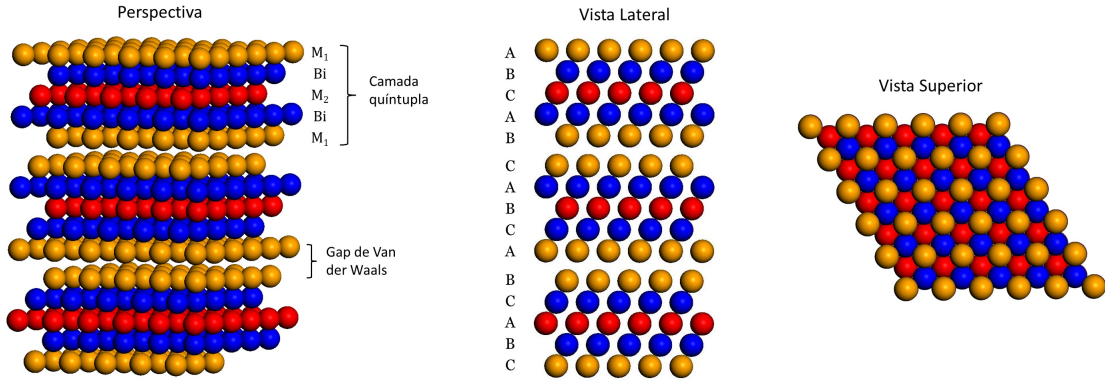
da investigação da estrutura atômica da superfície (111) dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . As técnicas utilizadas nesse estudo foram a difração de elétrons de baixa energia (LEED) e microscopia de varredura por tunelamento (STM).

## 4.2 Metodologia para a Análise LEED

Uma vez que a análise LEED convencional requer o cálculo das curvas  $I(V)$ 's para os vários modelos propostos para os sistemas estudados, quando duas superfícies compartilham a mesma estrutura cristalina básica, podemos adotar uma tática comum na busca pelo melhor modelo. Esse é justamente o caso do estudo realizado sobre a face (111) dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e desta forma serão apresentados a seguir os detalhes sobre a estratégia utilizada na determinação estrutural de ambas as superfícies.

A estrutura de ambos os compostos é do tipo romboédrica com grupo de espaço  $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$  [75, 76] com cinco átomos por célula unitária, sendo mais facilmente visualizada utilizando os eixos hexagonais. Desta forma podemos ver a estrutura como a sequência básica de empilhamento de camadas quintuplas (CQ's) compostas pela sequência  $M1\text{-}Bi\text{-}M2\text{-}Bi\text{-}M1$ , onde  $M$  representa o átomo metálico (Se ou Te) alternado com as camadas de bismuto (Bi). Como o empilhamento é do tipo  $ABC$ , são necessárias três CQ's para a construção de uma célula unitária ou quinze camadas atômicas. Dentro de cada CQ a ligação intercamada é bastante forte, do tipo covalente, mas entre cada CQ é bastante fraca, predominantemente do tipo Van der Waals [77], portanto um material laminar que pode ser facilmente clivado na direção (111) (vide Fig. 4.1).

Para a análise teórica quantitativa utilizamos uma versão modificada do pacote SATLEED [34] apresentado na seção 2.3.6, em conjunto com a abordagem descrita na seção 2.3.3 para o cálculo da matriz das diferenças de fase do espalhamento utilizando o método *optimized muffin-tin* [25]. Nesta parte do trabalho, foram calculados os dezoito primeiros termos da expansão das diferenças de fase na base dos momentos angulares ( $L_{max} = 17$ ), sendo este o último termo não nulo para o átomo de bismuto ( $Z=83$ ) no intervalo de energia analisado. Nos testes que foram realizados, a utilização dos doze primeiros termos ( $L_{max} = 11$ ) foi suficiente para a correta convergência dos cálculos, mas por segurança foi decidido utilizar um termo a mais em todos os cálculos apresentados, assim foram levados em conta os treze primeiros termos ( $L_{max} = 12$ ). No trabalho de Fukui e colaboradores [95] acerca da determinação estrutural de um filme fino de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foi utilizado um  $L_{max} = 19$ . Os cálculos realizados nesta tese mostraram entretanto, que  $L_{max} = 19$  é, na verdade, o último termo não nulo da matriz das diferenças de fase, não sendo necessário levar todos os termos em consideração para uma correta convergência da estrutura.

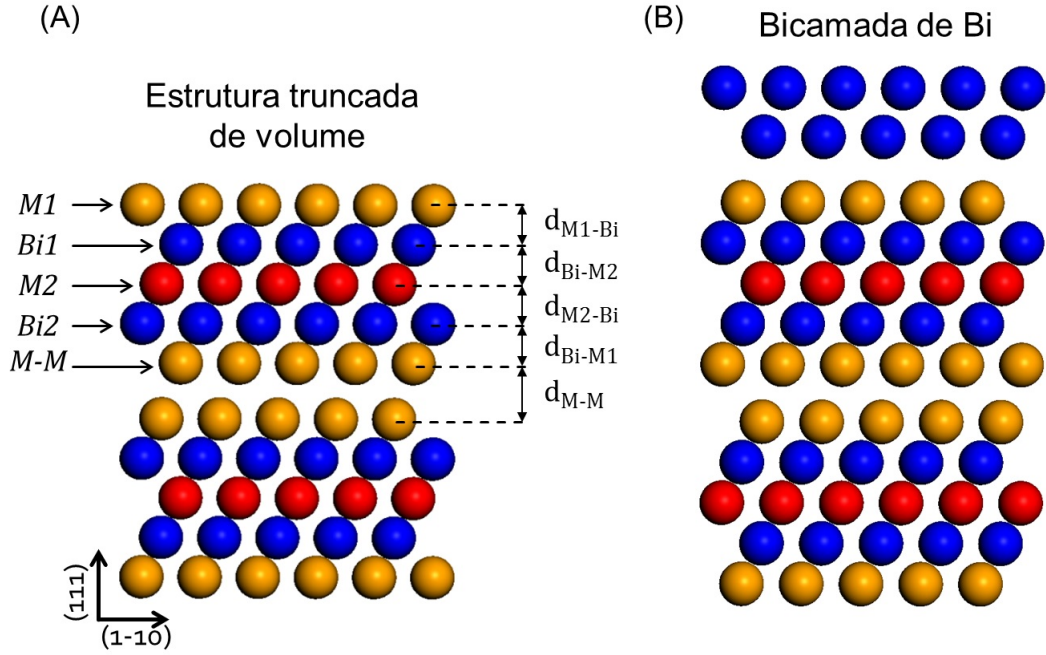


**Figura 4.1:** Vistas da célula unitária convencional básica dos compostos telureto e seleneto de bismuto. As esferas amarelas representam os átomos metálicos do tipo 1 (M1) e as vermelhas do tipo 2 (M2), enquanto as esferas azuis representam os átomos de bismuto (Bi). Entre cada camada quintupla existe um gap de Van der Waals. Na vista lateral (painel central), do lado esquerdo da figura está a indicação do empilhamento de cada camada, evidenciando a necessidade de quinze camadas atômicas para a construção de uma célula unitária. No painel à direita está a vista superior onde é possível visualizar as três primeiras camadas do empilhamento, com as esferas amarelas no sítio A, as azuis no sítio B e as vermelhas no sítio C.

Os parâmetros não estruturais utilizados neste cálculo foram: temperatura de Debye para os átomos do volume, 200 K para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e 165 K para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [152], temperatura da amostra de 300 K para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e 223 K para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e incidência normal do feixe eletrônico para ambos. Para a parte real e imaginária do potencial óptico foram adotados os valores de  $V_0 = 10$  eV e  $V_{0i} = -5$  eV respectivamente, sendo a componente real otimizada posteriormente juntamente com os parâmetros estruturais durante os cálculos.

Uma vez que a abordagem adotada foi a da tentativa e erro, sete modelos estruturais distintos e com simetria compatível com o padrão LEED observado foram propostos e investigados, cinco deles representando uma possível terminação do cristal, como mostrado no painel esquerdo da figura 4.2: M1, Bi1, M2, Bi2 e M-M, e dois outros modelos constituídos por uma ou duas camadas de bismuto adicionadas acima de uma camada quintupla completa, como mostrado no painel direito da figura 4.2.

O modelo com a bicamada de Bi foi incluído na investigação uma vez que essa foi a terminação natural sugerida para a superfície do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  clivada em vácuo pelo estudo realizado por He e colaboradores, utilizando difração de íons de baixa energia (LEIS) [96]. Também foi mostrado por Coelho e colaboradores [153] que uma bicamada de bismuto pode ser induzida na superfície do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em condições extremas, especificamente aquecendo-se a amostra até próximo a sua temperatura de fusão. Para estes modelos – com uma *overlayer* de bismuto – todas as possibilidades de empilhamento do bismuto foram testadas respeitando o comprimento de ligação correspondente para cada distância vertical do empilhamento *ABC* testada.



**Figura 4.2:** (A) Vista lateral da estrutura truncada de volume (*bulk terminated*) da estrutura básica dos cristais de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com a indicação das terminações testadas do lado esquerdo da figura e da notação das distâncias intercamadas do lado direito. A letra  $M$  representa os átomos metálicos (Se ou Te) e o gap de Van der Waals é representado pela distância  $d_{M-M}$ . (B) Representação de uma das possibilidades de empilhamento de duas camadas de bismuto sobre o cristal completo.

A determinação estrutural foi realizada através de uma comparação quantitativa entre as curvas  $I(V)$ 's experimentais e teóricas geradas para cada modelo, sendo a concordância entre elas quantificada pelo fator-R de Pendry ( $R_P$ ) discutido na seção 2.3.7. No primeiro passo da análise estrutural, foram analisadas as estruturas truncadas de volume, ou seja, não foram permitidas relaxações dos átomos das suas posições originais.

Após esse primeiro estágio, uma série de otimizações foi aplicada às coordenadas estruturais bem como na parte real do potencial óptico. Na primeira parte da otimização, foi permitido que as primeiras seis camadas atômicas *relaxassem* suas coordenadas verticais, sendo esse o único parâmetro permitido pelas restrições impostas pela simetria observada  $p3m$  no padrão LEED e aplicada aos modelos estruturais estudados. Mudanças, ou relaxações, em outras coordenadas que não as verticais mudariam, por consequência, o parâmetro de rede da superfície do cristal.

Em um último passo, as temperaturas de Debye das quatro primeiras camadas atômicas foram otimizadas para o melhor modelo (com menor  $R_P$ ) obtido após o passo de otimização anterior utilizando uma busca por varredura ou grade, em que um *script* computacional foi utilizado para calcular o fator-R para uma série de valores obtidos por passos regulares dentro de um intervalo pré-definido. Como um refinamento final, um



novo conjunto de diferenças de fase foi calculado utilizando as posições atômicas otimizadas no último passo e então uma última otimização dos parâmetros estruturais foi realizada gerando assim a estrutura final apresentada.

## 4.3 Estudo da Superfície $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$

### 4.3.1 Introdução

Como discutido na seção 4.2, o cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é composto de camadas quintuplas (CQ's) empilhadas na direção (111) com ligações fracas do tipo Van der Waals entre cada CQ, sendo assim, espera-se que ao clivar o cristal esta se dê entre duas CQ's e que a superfície seja portanto formada por uma CQ completa. Mesmo que essa suposição lógica esteja correta, detalhes das relaxações estruturais que podem ocorrer ao se criar a superfície são de fundamental importância para o completo entendimento das propriedades eletrônicas desse material.

Entre os efeitos que podem ser explicados está a observação da mudança dos espectros ARPES com o tempo após a clivagem [78], com a translação de todas as bandas para energias de ligação mais altas e o aparecimento de estados bidimensionais na superfície [82, 83]. Inicialmente, esses efeitos tinham uma interpretação estrutural ligada a relaxação do gap de Van der Waals abaixo da superfície (após a primeira CQ), com resultados teóricos que suportavam essa interpretação [89, 90], ou seja, que uma grande expansão do primeiro gap de Van der Waals poderia gerar estados eletrônicos bidimensionais similares aos observados via ARPES. Em outros sistemas laminares com gap de Van der Waals [154], foi mostrado que um aumento do gap leva a um *splitting* na dispersão de bandas observadas via ARPES [155]. No trabalho realizado por Yi Zhang e colaboradores [156], foi mostrado que os estados de superfície topologicamente protegidos para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  somente aparecem após uma espessura crítica de 5 CQ completas, que corroboram a ideia que os estados condutores de superfície são uma imposição da estrutura de bandas do volume, que se manifesta totalmente apenas após essa espessura crítica.

Entretanto, em estudos de intercalação de átomos dentro do gap de Van der Waals no  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [157] com o objetivo de aumentar a distância Se-Se, não foram observados mudanças na estrutura eletrônica [158], não sendo essa a origem da deformação da estrutura de bandas. Uma explicação alternativa para essas mudanças na estrutura eletrônica seria devido à formação de um gás de elétrons bidimensional próximo a superfície originado por um *band bending* causado pela adsorção de gás residual presente na câmara de ultra-alto-vácuo. [82, 83, 159, 160].

Todos os trabalhos teóricos acerca da estrutura eletrônica do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  consideravam que a superfície (111) era formada por uma CQ completa. Recentemente houve um questionamento sobre a terminação dessa superfície por um trabalho utilizando a técnica de difração de íons de baixa energia (LEIS) que sugeriu que a superfície obtida após

clivagem do cristal *in situ* à temperatura ambiente, ou deixada sob baixa temperatura durante um certo intervalo de tempo, desenvolveria um enriquecimento da superfície por átomos de Bi, consistente com uma terminação de uma bicamada de bismuto acima da última CQ de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [96]. Entretanto, essa mudança na terminação da superfície levaria a mudanças drásticas na estrutura eletrônica da superfície [96, 161, 162], se comparados ao cone de Dirac único que é observado experimentalmente [78, 79].

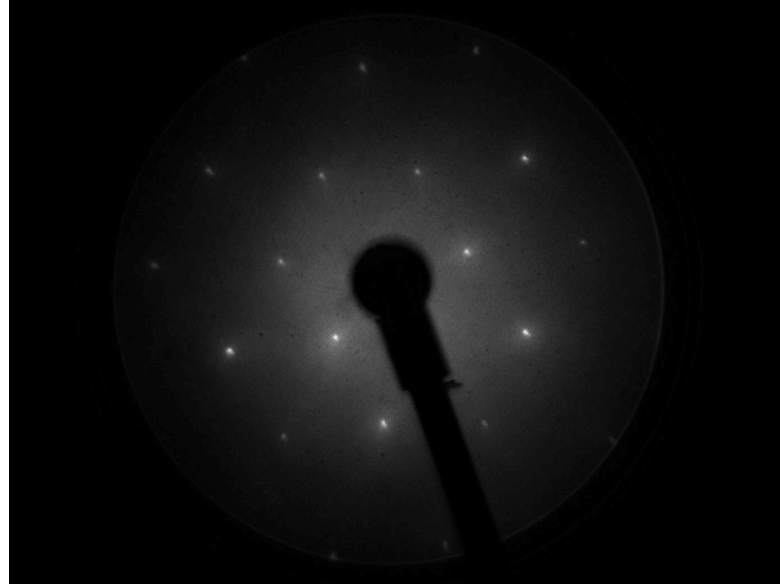
Portanto, com o objetivo de obter maiores informações sobre as posições atômicas, bem como sobre a estequiometria da face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  após clivagem em vácuo, realizamos experimentos de difração de elétrons de baixa energia (LEED) e microscopia de varredura por tunelamento (STM), cujos detalhes serão apresentados nas próximas seções. Os resultados obtidos serão discutidos e comparados com estudos de difração de raios-X de superfície (SXRD) realizados na mesma amostra estudada [163], e também com cálculos de primeiros princípios (DFT) [164].

### 4.3.2 Detalhes do Experimento LEED

O cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  foi crescido pelo grupo do Prof. Philip Hofmann na Aarhus University, Dinamarca, utilizando uma mistura dos elementos bismuto e selênio com pureza de 99.999% na proporção Bi:Se de 2:3.33, ou seja, uma mistura rica em selênio para compensar a tendência da formação de vacâncias desse elemento. A mistura foi aquecida (derretida) a uma temperatura de 860 °C durante 24 horas em uma ampola de quartzo evacuado, sendo posteriormente resfriada para 650°C a uma taxa de 2.5°C/h e mantida nesta temperatura por sete dias. A estrutura atômica de volume foi determinada por difração de raios-X de pó a temperatura ambiente, tendo boa concordância com a estrutura encontrada na literatura [165]. Esta estrutura encontrada via difração de raios-X foi utilizada como a estrutura de partida para os cálculos LEED.

O experimento LEED foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP, utilizando uma câmara de ultra-alto-vácuo padrão, equipada com técnicas adequadas para a preparação de amostras (limpeza, aquecimento e resfriamento) e caracterização química da superfície através da Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), bem como um difratômetro LEED controlado por computador. A pressão base da câmara durante o experimento era da ordem de  $2 \times 10^{-10}$  Torr. A amostra foi clivada *in situ* a temperatura ambiente, na câmara de introdução, em uma pressão da ordem de  $\approx 10^{-8}$  Torr utilizando uma variação do método da *scotch tape* para ultra-alto-vácuo, comumente utilizado para a esfoliação do grafite para a produção do grafeno, até que a obtenção de uma superfície espelhada e sem a presença de degraus

visíveis a olho nu, além claro, de um padrão LEED ( $1 \times 1$ ) bem definido, como mostrado na figura 4.3. Após a realização do experimento LEED, espectros XPS foram coletados e não apresentaram contaminações detectáveis.



**Figura 4.3:** Padrão LEED do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com energia do feixe incidente de 161 eV.

Os padrões de difração LEED foram coletados através de uma câmera CCD com a amostra à temperatura ambiente e incidência normal do feixe de elétrons, no intervalo de energia entre 50 e 400 eV com passos de 2 eV. As curvas de intensidade dos feixes de difração em função da energia (curvas  $I(V)$ 's) foram coletadas para dezoito feixes com índices  $(hk)$   $(1, 0)$ ,  $(0, -1)$ ,  $(-1, 1)$ ,  $(0, 1)$ ,  $(1, -1)$ ,  $(-1, 0)$ ,  $(2, 0)$ ,  $(0, -2)$ ,  $(-2, 2)$ ,  $(0, 2)$ ,  $(2, -2)$ ,  $(-2, 0)$ ,  $(1, 1)$ ,  $(2, -1)$ ,  $(1, -2)$ ,  $(-1, -1)$ ,  $(-2, 1)$ ,  $(-1, 2)$ . Após calcular as médias dos feixes simetricamente equivalentes, o conjunto de dados foi reduzido para 5 feixes simetricamente independentes com um intervalo total de energia de 1080 eV.

### 4.3.3 Determinação Estrutural da Face $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$

De posse dos dados experimentais, a determinação estrutural da face  $(111)$  do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  foi desenvolvida utilizando a metodologia padrão. Como discutido no capítulo 2, o primeiro passo na realização dos cálculos teóricos das curvas  $I(V)$ 's é a obtenção das diferenças de fase (*phase shift*) para cada um dos tipos atômicos envolvidos para cada uma das estruturas atômicas testadas. Utilizando o pacote desenvolvido por Rundgren [25] (vide seção 2.3.3) os dados de entrada necessário são a distribuição eletrônica das espécies químicas bem como a estrutura cristalina do material.

Em seguida foram calculadas as curvas  $I(V)$ 's teóricas, utilizando as diferenças de fase

calculadas previamente, parâmetros não estruturais como temperatura e potencial ótico, bem como os dados cristalográficos do material estudado. Para cada um dos modelos propostos para a superfície, descritos na seção 4.2, nominalmente os modelos *Se1*, *Bi1*, *Se2*, *Bi2* e *Se-Se*. Em um primeiro instante, foram examinados os modelos com os átomos em suas posições de volume (*bulk terminated*) e as curvas teóricas foram comparadas com as curvas experimentais gerando um fator- $R_P$  médio. Apesar do modelo *Se1*, com a camada quádrupla (CQ) completa, apresentar o menor  $R_P$ , todos os valores estavam bastante altos como pode ser visto na tabela 4.1, indicando que a estrutura sondada pelo feixe eletrônico deveria estar relativamente longe dos modelos testados. Em um segundo momento, as curvas  $I(V)$ 's foram recalculadas permitindo agora que a coordenada vertical das cinco primeiras camadas atômicas fossem automaticamente ajustadas de modo a gerar a melhor concordância entre as curvas  $I(V)$ 's teóricas e experimentais possíveis.

O resultado dessa otimização mostrou que o modelo *Se1* reduziu consideravelmente seu  $R_P$  de 0.74 para 0.28, podendo agora ser facilmente distinguido dos demais modelos propostos como o melhor modelo (vide tabela 4.1). De forma paralela e independente, foram realizados experimentos de SXRD pelo aluno de Doutorado Lucas Barreto, e como pode ser visto na tabela 4.1, os resultados obtidos por esta segunda técnica também apontam o modelo *Se1* (CQ completa) como melhor modelo para a superfície (111) do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Para os modelos com uma e duas camadas de Bi sobre o cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , todos os empilhamentos possíveis foram testados com três distâncias iniciais distintas entre o Se1 e o bismuto *overlayer*, sendo elas: o valor sugerido pela referência [96] de 3.05 Å, o valor da distância Se-Bi de volume do cristal de 1.6219 Å e, por final, o maior valor entre camadas adjacentes encontradas na superfície Bi(111) que é de 2.347 Å [166]. O valor inicial utilizado para a distância entre as camadas de bismuto no modelo da bicamada foi de 1.594 Å [166]. Os resultados mostrados na tabela 4.1 para esses dois modelos foram os melhores alcançados. No caso da monocamada, os átomos de bismuto ocupam o sítio *B* formando um *stacking fault*, já que o Se1 do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  na interface ocupa o sítio *A*. Para a bicamada, o melhor resultado foi com o filme seguindo também um empilhamento com *stacking fault CC*, com os átomos de bismuto um em cima do outro (*top*), com a distância filme-cristal inicial de 1.6219 Å. Como pode ser visto na tabela 4.1 com os resultados LEED otimizados, esses dois modelos, em especial o sugerido pela referência [96], são os que apresentam a pior concordância entre teoria e experimento.

Além da evidência experimental encontrada através da análise LEED e de SXRD de que o modelo da bicamada de bismuto não representa a estrutura da superfície encontrada naturalmente ao se clivar o cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  à temperatura ambiente, cálculos de primei-

ros princípios mostram que a existência de uma bicamada de bismuto levaria a grandes alterações na estrutura eletrônica da superfície [162] à temperatura ambiente. Apesar de haver medidas ARPES somente a baixas temperaturas de uma bicamada de bismuto crescida por MBE sobre a face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , estas são incompatíveis com as medidas ARPES feitas à temperatura ambiente como as mostradas no estudo realizado por Hatch e colaboradores [167].

**Tabela 4.1:** Os fatores de Pendry  $R_P$  para o LEED e  $\chi^2$  para o SXRD obtidos para cada modelo proposto com as coordenadas fixas nas posições de volume (Bulk) e refinadas (Otimizados). Os valores em negrito representam os fatores de confiabilidade finais após todos os refinamentos.

Modelo	LEED $R_P$		SXRD $\chi^2$	
	Bulk	Otimizado	Bulk	Otimizado
<i>Se1</i>	0.74	0.28 ( <b>0.25</b> )	3.15	<b>2.44</b>
<i>Bi1</i>	0.83	0.61	9.50	4.68
<i>Se2</i>	0.91	0.70	30.32	10.20
<i>Bi2</i>	0.80	0.65	30.31	7.02
<i>Se-Se</i>	0.98	0.80	9.46	7.05
<i>Bi Monocamada</i>	0.82	0.64	14.52	5.02
<i>Bi Bicamada</i>	1.00	0.84	11.88	6.31

Uma vez que o fator- $R_P$  do modelo *Se1* está muito abaixo do segundo melhor (modelo *Bi1*  $R_P = 0.61$ ), somente o modelo com a CQ completa sofreu refinamentos posteriores. O primeiro deles foi a investigação dos valores das temperaturas de Debye da superfície. A estratégia utilizada nesta busca consistiu em discriminar o valor para a temperatura de Debye para a primeira camada composta de selênio Se1, para a segunda camada composta de Bi e para a terceira camada composta de Se2, das demais camadas da superfície. Os valores foram variados de forma independente, no intervalo de 100 a 350 K em passos de 10 K. Para cada conjunto de valores das temperaturas de Debye testado, uma otimização completa dos parâmetros estruturais (via tensor-LEED) foi realizada. Os valores encontrados que minimizaram o fator-R foram de 180 K para o Se1, 100 K para o Bi e 220 K para o Se2.

Utilizando os parâmetros estruturais obtidos para a melhor estrutura nesta etapa de otimização, um novo conjunto de diferenças de fase foi calculado e uma nova otimização dos parâmetros estruturais foi realizada, chegando-se finalmente ao fator- $R_P$  final  $R_P = 0.25 \pm 0.05$ , como mostrado em negrito na tabela 4.1. Os detalhes da estrutura encontrada com os deslocamentos em relação às posições de volume dos átomos e as distâncias interplanares obtidas da análise LEED estão apresentadas na tabela 4.2, sendo este o melhor modelo obtido. Na figura 4.4, estão dispostas as curvas  $I(V)$ 's experimentais e teóricas relacionadas a esse melhor modelo encontrado e, também as curvas teóricas para

a bicamada de bismuto sobre o cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  como sugerido pela referência [96].

**Tabela 4.2:** Distâncias interplanares encontradas para o volume via difração de raios-X, por cálculos DFT [164], SXRD e LEED. Todos os valores são dados em Ångstroms.

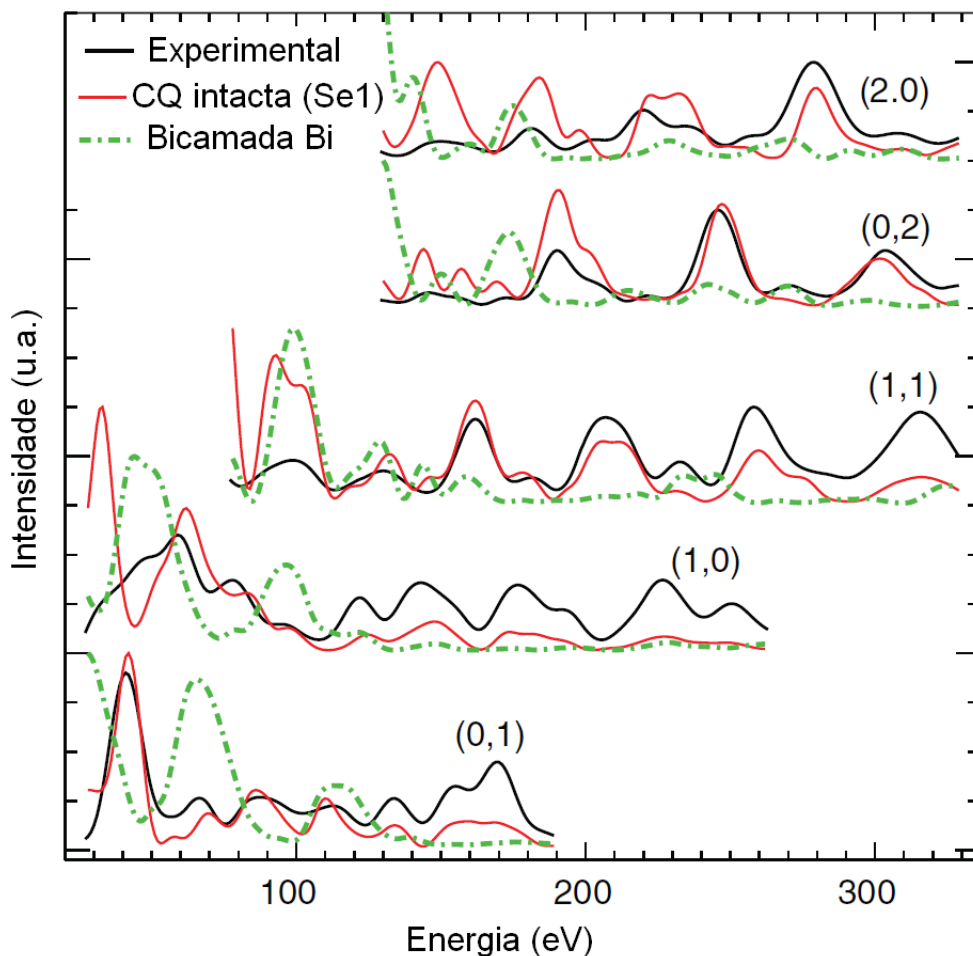
Distâncias Interplanares	Valores de Volume	DFT [164]	SXRD [163]	LEED
$d_{\text{Se1-Bi}}$	$1.6219 \pm 0.0001$	1.58	$1.51 \pm 0.05$	$1.56 \pm 0.03$
$d_{\text{Bi-Se2}}$	$1.9500 \pm 0.0001$	1.93	$1.94 \pm 0.06$	$1.96 \pm 0.03$
$d_{\text{Se2-Bi}}$	$1.9500 \pm 0.0001$	1.93	$1.91 \pm 0.05$	$2.01 \pm 0.04$
$d_{\text{Bi-Se1}}$	$1.6219 \pm 0.0001$	1.61	$1.72 \pm 0.04$	$1.53 \pm 0.05$
$d_{\text{Se1-Se1}}$	$2.4224 \pm 0.0001$	2.31	$2.50 \pm 0.06$	$2.51 \pm 0.08$

Na tabela 4.2 também estão dispostos os detalhes da estrutura encontrada via difração de raios-X de superfície (SXRD) bem como aquela encontrada por cálculos de primeiros princípios obtidas da referência [164]. A concordância entre os resultados obtidos através das duas técnicas experimentais (LEED e SXRD) é excelente, com exceção da distância entre a terceira e a quarta camada  $d_{\text{Se2-Bi}}$ , em que o LEED mostra uma pequena expansão e SXRD mostra uma pequena contração, e da distância entre a quarta e a quinta camada, onde o inverso acontece, o LEED mostra uma pequena contração e o SXRD mostra uma pequena expansão. Já a concordância entre os valores experimentais e os previstos teoricamente para a estrutura atômica apresentam apenas uma concordância moderada.

Os detalhes da estrutura da superfície desse material apresentam características bem peculiares, como a contração da primeira distância interplanar  $d_{\text{Se1-Bi}}$  da ordem de 5% do valor da distância de volume, valor incomumente alto para estruturas compactas, sendo que para metais são mais comumente encontradas expansões do que contrações [168]. Outra característica interessante é a da tendência da contração da distância Se1-Bi, deixando a camada de Se2 mais afastada, como mostrado na figura 4.5.

Uma das características estruturais principais investigadas nesse trabalho é da expansão do gap de Van der Waals entre a primeira e a segunda CQ. Foi realizada uma investigação desse gap para valores entre uma expansão e uma contração de 40% do valor de volume, ou seja, para um gap entre  $3.3914 \text{ \AA}$  e  $1.4534 \text{ \AA}$  em passos de  $0.01 \text{ \AA}$ . Para cada valor testado, foram permitidas relaxações nas quatro camadas acima do selênio 1 que forma o gap, desta forma mantendo o valor do gap de Van der Waals fixo.

Como pode ser visto no gráfico do fator-R de Pendry em função do gap de Van der Waals (Figura 4.6), a análise LEED mostrou que há de fato uma pequena expansão do gap, da ordem de 3.7% do valor de volume, muito menor do que os 20% – 40% necessários, segundo a previsão teórica, para explicar o aparecimento do gás de elétrons 2D na banda de condução [89, 90]. Os resultados de SXRD também corroboram estes resultados. Desta forma, pode-se presumir que o efeito de *band bending*, bem como o



**Figura 4.4:** Curvas  $I(V)$ 's experimentais e teóricas para o melhor modelo encontrado (*Se1*) e para a bicamada de bismuto.

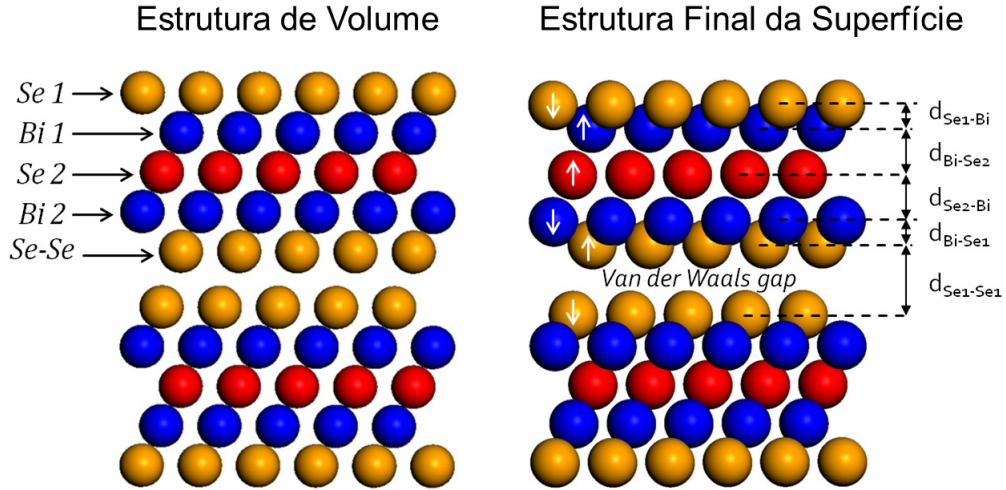
aparecimento dos estados eletrônicos bidimensionais na superfície do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  tem outro mecanismo responsável que não as relaxações estruturais, como por exemplo, adsorção de gás residual sob a superfície.

Em resumo, a análise LEED mostrou que a superfície  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$  à temperatura ambiente é composta por uma CQ completa, como esperado para uma superfície clivada no gap de Van der Waals, bem como a existência dos estados 2D na superfície não são oriundos de uma grande relaxação do gap de Van der Waals entre a primeira e a segunda CQ's.

#### 4.3.4 Detalhes do Experimento STM

Medidas de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM) foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interações Hiperfinas do Departamento de Física da UFMG

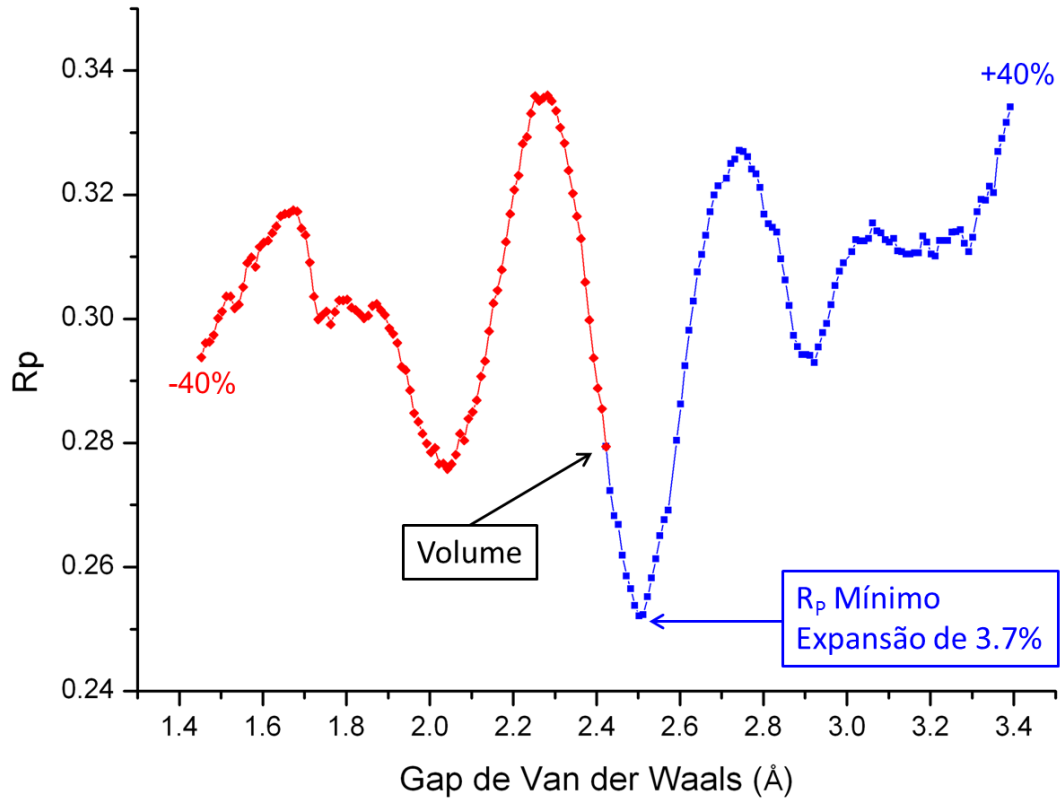




**Figura 4.5:** Representação das estruturas de volume (painel esquerdo) e da estrutura final encontrada na análise LEED (painel direito). As setas brancas indicam a direção de relaxamento da camada atômica em relação a posição de volume.

utilizando um microscópio Aarhus 150 da Specs. Para a realização do experimento, uma superfície virgem foi exposta da seguinte maneira: fita adesiva foi aderida somente sobre a superfície da amostra sendo a outra extremidade fixada no suporte da câmara de introdução. Dessa maneira, ao transferir a amostra da câmara de introdução para a barra de transferência a amostra foi clivada. Um detalhe de interesse experimental: a fita adesiva utilizada foi a *Magic Tape* da 3M (Scotch Tape) da caixa verde, pois verificamos que esta fita não desorve gás em ambiente de UHV, e que também é mais resistente ao ressecamento em ambiente de UHV do que a fita da caixa azul. O vácuo durante a clivagem era da ordem de  $10^{-8}$  mbar e a amostra foi imediatamente transferida para o microscópio com vácuo melhor do que  $3 \times 10^{-10}$  mbar. As imagens obtidas mostraram uma superfície muito bem ordenada com pouquíssimos defeitos e com terraços largos.

No painel (A) da figura 4.7 temos uma imagem com resolução atômica de  $(50 \times 50) \text{ \AA}^2$  obtida com uma corrente de tunelamento de  $I_T = 1.06 \text{ nA}$  e tensão de bias  $V = 390 \text{ mV}$ . Após muita procura por uma região da amostra que apresentasse vários terraços, próximo de uma das bordas foi obtida a imagem apresentada no painel (B) da figura 4.7 com essa característica. Pelo perfil das alturas apresentadas segundo as trajetórias 1 e 2 marcadas pelas setas amarelas na imagem, podemos ver no gráfico (painel (C) da figura 4.7) que a altura do degrau 1 é de  $\approx 8 \text{ \AA}$  e a do degrau 2 é de  $\approx 25 \text{ \AA}$ , sendo ambos equivalentes a múltiplos da altura de um CQ que vale  $8.35 \text{ \AA}$ , evidenciando que a clivagem ocorre como esperado entre CQ's no gap de Van der Waals.



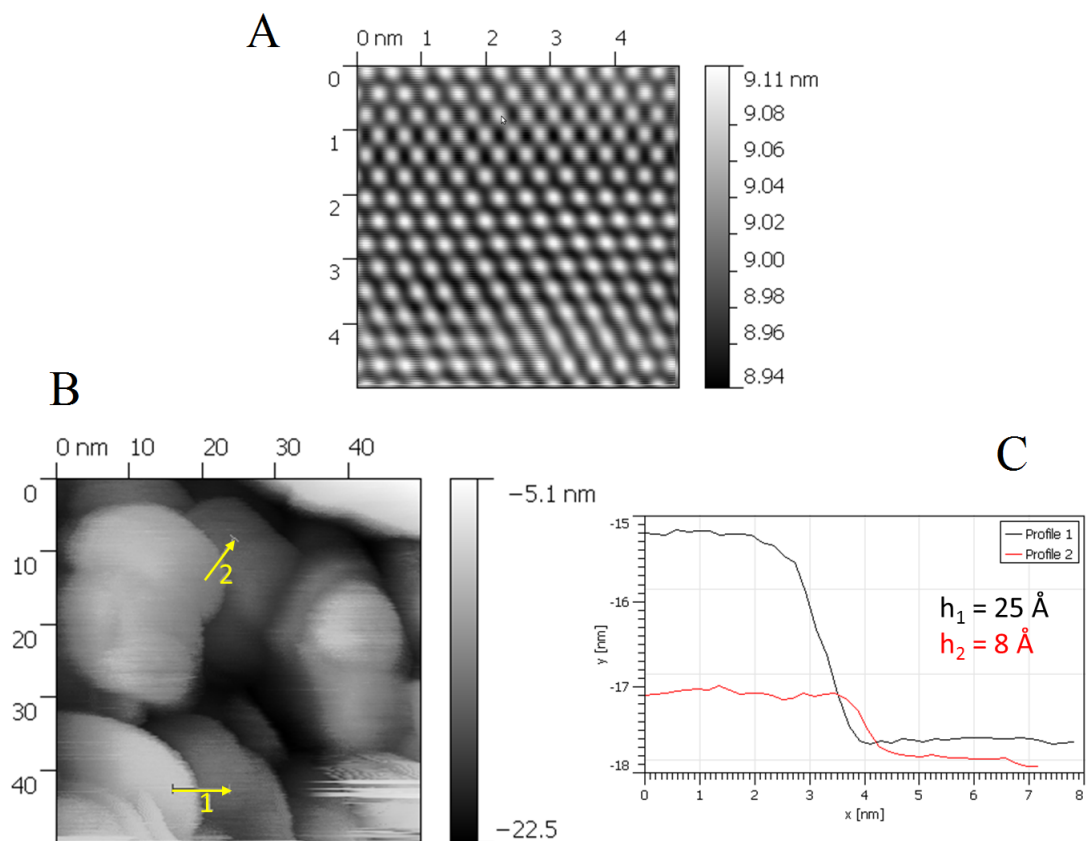
**Figura 4.6:** Gráfico do fator-R de Pendry ( $R_P$ ) em função do tamanho do primeiro gap de Van der Waals para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Pode ser notado que o valor de uma pequena expansão de 3.7% é que apresenta a melhor concordância teoria x experimento.

## 4.4 Estudo da Superfície $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$

### 4.4.1 Introdução

Antes da descoberta da nova classe de materiais chamada de Isolantes Topológicos e da inclusão do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nela, esse material era reconhecido como o melhor material termoelétrico de volume conhecido [169]. A alta performance termoelétrica foi atribuída aos detalhes da estrutura eletrônica próxima ao gap, que é justamente a região onde aparecem os detalhes que classificam esse material como isolante topológico: os estados metálicos de superfície topologicamente protegidos cruzando o gap de volume formando um único cone de Dirac no ponto  $\Gamma$ .

O telureto de bismuto é um dos isolantes topológicos tridimensionais mais estudado, ao lado do seleneto de bismuto. Apesar de haver um grande número de trabalhos acerca da estrutura eletrônica, há poucos estudos experimentais sobre os detalhes estruturais das superfícies desses materiais, e todos eles realizados em filmes finos [95, 170]. Na grande parte dos estudos teóricos, foi considerado que a superfície do cristal seria terminada em



**Figura 4.7:** Imagens de STM obtidas da face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a 300 K. (A) Imagem com resolução atômica de dimensões  $(50 \times 50) \text{ \AA}^2$  com a veredura realizada no centro da amostra. (B) Imagem de dimensões  $(500 \times 500) \text{ \AA}^2$  obtidas com  $I_T = 1.52 \text{ nA}$  e  $V = 229 \text{ mV}$ , evidenciando a presença de degraus, sendo a altura de dois deles determinada pelo perfil segundo as setas 1 e 2. Os perfis de altura estão mostrados no painel (C) em conjunto com as alturas encontradas de  $25 \text{ \AA}$  e  $8 \text{ \AA}$  respectivamente.

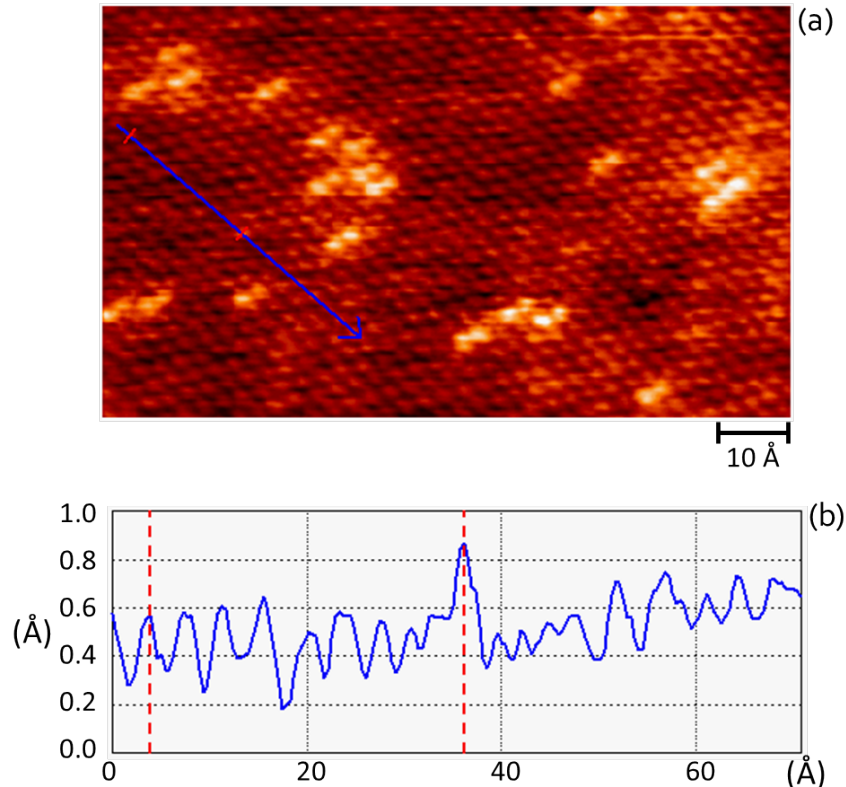
uma camada quántupla (CQ) completa com o material sendo clivado no gap de Van der Waals. Apesar de parecer lógico, ainda não há nenhum estudo que comprove essa característica. Até onde sabemos, os resultados apresentados nesta tese compõem o primeiro estudo estrutural da face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  realizado em um monocristal.

#### 4.4.2 Detalhes Experimentais

O cristal de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foi crescido como parte do trabalho da dissertação de mestrado da aluna Nayara G. Teixeira [87], utilizando o processo de Bridgman-Stockbarger sob supervisão do Prof. Luiz Orlando Ladeira no Departamento de Física da UFMG, utilizando uma mistura estequiométrica dos elementos bismuto (20.9 g) e telúrio (19.14 g), com pureza de 99.5% e 99.6% respectivamente, para o crescimento do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . A mistura foi aquecida, derretida e homogeneizada a uma temperatura de  $587 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas em uma ampola de quartzo evacuado, sendo posteriormente resfriada até atingir

a temperatura ambiente a uma taxa máxima de 0.05 °C/min.

Foram realizadas no laboratório de Tunelamento e Força Atômica-MTA, no CN-PEM/LNNano, LNLS - Campinas- SP, medidas de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), utilizando um microscópio STM da Omicron, da topografia da superfície (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  após três ciclos de *sputtering* e *annealing*. Essas medidas mostraram uma superfície ordenada com a presença de alguns defeitos e com terraços largos, como pode ser visto na figura 4.8.



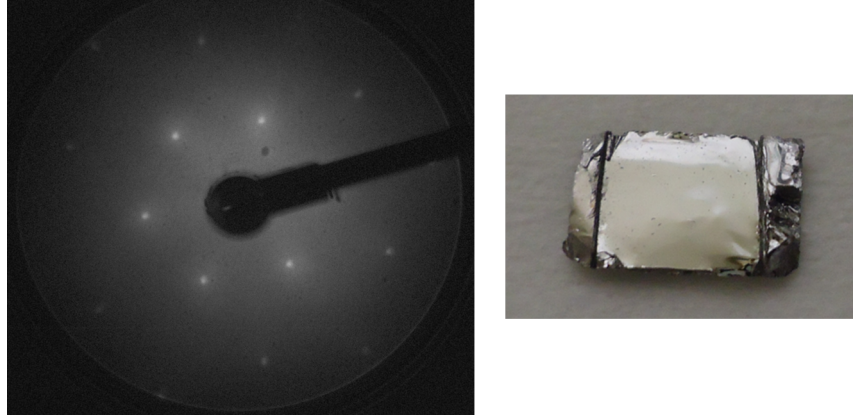
**Figura 4.8:** (a) Imagem de STM ( $60 \times 100$ ) Å<sup>2</sup> da topografia da superfície (111) do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  obtidas com a amostra a temperatura ambiente e com uma tensão de +1.0V aplicado na sonda. (b) Perfil de alturas obtidas na região da amostra indicada ao longo da seta azul em (a).

A primeira etapa do experimento LEED consistiu em produzir uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  cortando-se parte do cristal. Para esse fim, a ponta do tarugo foi mergulhada em nitrogênio líquido durante aproximadamente dois minutos e logo após, utilizando um bisturi e um martelo, foi possível clivar uma parte da amostra em uma direção perpendicular à (111). O resfriamento foi importante pois sem ele, quando tentávamos clivar o cristal em uma direção diferente da (111) com a tensão, o material esfoliava antes do corte ocorrer, gerando pedaços muito pequenos e irregulares, inadequados para a realização do experimento LEED.

Uma vez obtida uma amostra adequada, o experimento LEED foi realizado no Laboratório de Física de Superfície do Departamento de Física da UFMG, utilizando uma câmara de ultra-alto-vácuo padrão, equipada com técnicas adequadas para a preparação de amostras (limpeza, aquecimento e resfriamento) e caracterização química da superfície através da Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), bem como um difratômetro LEED controlado por computador. A pressão base da câmara durante o experimento era da ordem de  $2 \times 10^{-10}$  Torr. Antes de introduzir a amostra na câmara de UHV, uma nova superfície do cristal foi exposta clivando-se várias vezes uma amostra do cristal utilizando uma fita adesiva (*Scotch Tape*) até a obtenção de uma superfície sem degraus visíveis. Comumente esse procedimento é realizado dentro da câmara de vácuo, mas na época da realização desse experimento não possuíamos no laboratório de Física de Superfícies uma câmara de introdução (*load-lock*) disponível para esse fim. Algumas tentativas de clivagem foram realizadas, mas a cada insucesso um processo de *baking out*, que consiste em esquentar todo o aparato de vácuo a  $160^\circ\text{C}$  durante quatro dias para recuperar o vácuo de trabalho tinha de ser realizado. Recentemente, foi desenhada e construída uma câmara de introdução e uma barra de transferência acoplada magneticamente, o que nos permitirá realizar os experimentos com clivagem em vácuo para análise da superfície e posterior comparação com os resultados já obtidos.

A preparação da superfície do cristal *in situ* foi realizada da seguinte maneira: inicialmente foi feito um *annealing* longo de 12 horas à temperatura de  $250^\circ\text{C}$  e um resfriamento lento de  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente. Em sequência, a limpeza da superfície foi realizada através de ciclos de bombardeamento por íons de  $\text{Ar}^+$  (*sputtering*) e posterior aquecimento (*annealing*) até a obtenção de um padrão LEED ( $1 \times 1$ ) bem definido, como mostrado na figura 4.9. A temperatura durante este processo foi monitorada através de um termopar tipo K em contato com a borda do cristal. Os melhores resultados foram obtidos alternando-se ciclos de *sputtering* com energia de  $0.5\text{ KeV}$  à temperatura ambiente, durante vinte minutos, em ângulo rasante, e um *annealing* subsequente a  $250^\circ\text{C}$  durante trinta minutos com um resfriamento livre até atingir a temperatura ambiente. Durante as tentativas de obter os melhores parâmetros de temperatura para *annealing* da superfície, determinamos também (acidentalmente) a temperatura de fusão do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em vácuo que foi de  $430^\circ\text{C}$ ,  $143^\circ\text{C}$  graus mais baixa do que a reportada na literatura de  $573^\circ\text{C}$  a  $1\text{ atm}$  [171].

Os padrões de difração LEED foram coletados utilizando uma câmera CCD com a amostra resfriada a  $223\text{ K}$  e incidência normal do feixe de elétrons, no intervalo de energia de  $50$  a  $400\text{ eV}$  em passos de  $1\text{ eV}$ . As curvas de intensidade dos feixes de difração em função da energia (curvas  $I(V)$ 's) foram coletadas para dezessete feixes com índices

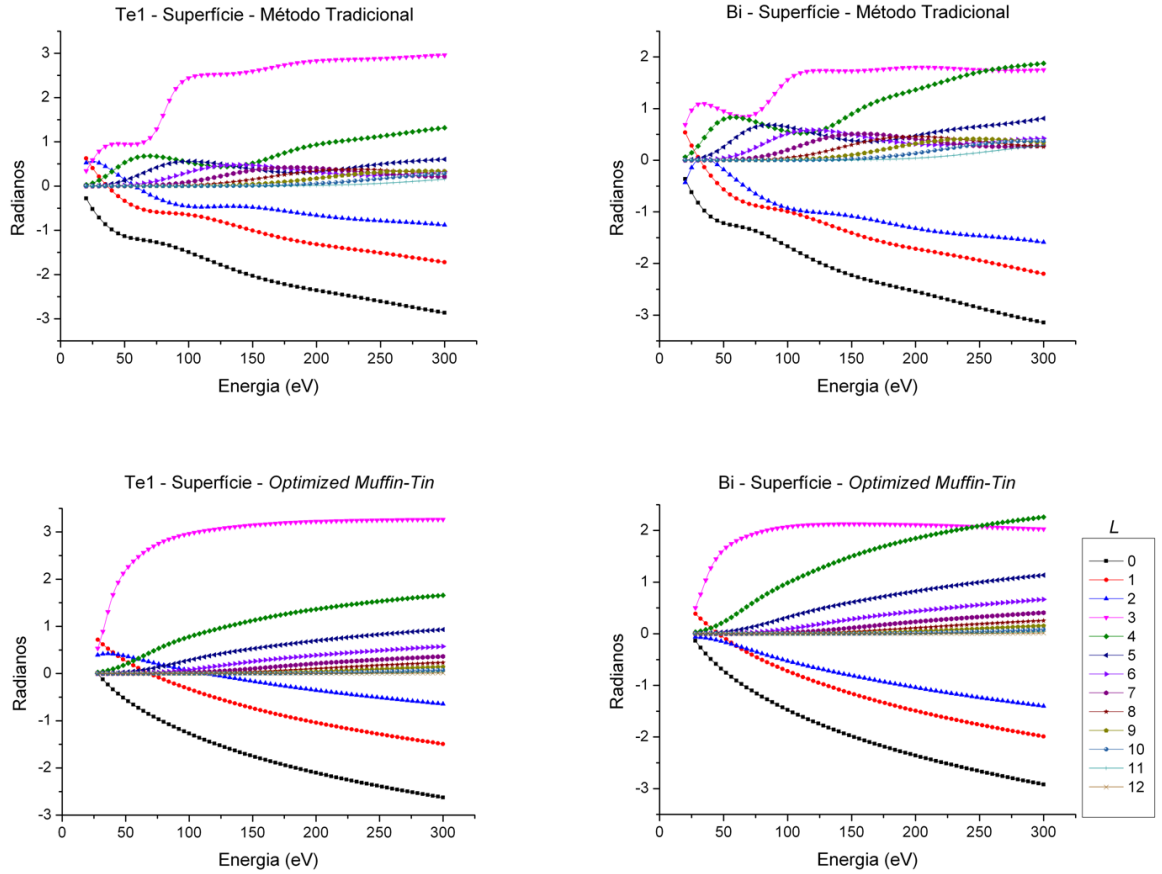


**Figura 4.9:** Esquerda: Padrão LEED do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com energia do feixe incidente de 123 eV. Direita: fotografia da amostra utilizada no experimento LEED. A amostra tem dimensões aproximadas de  $10 \times 7 \text{ mm}^2$  e espessura de 3 mm. Podem ser observadas na bordas laterais da amostra um ressalto devido a clivagem do centro da amostra para a exposição de uma superfície nova para a realização dos experimentos.

(hk)  $(1, 0)$ ,  $(0, -1)$ ,  $(-1, 1)$ ,  $(0, 1)$ ,  $(1, -1)$ ,  $(-1, 0)$ ,  $(2, 0)$ ,  $(-2, 2)$ ,  $(0, 2)$ ,  $(2, -2)$ ,  $(-2, 0)$ ,  $(1, 1)$ ,  $(2, -1)$ ,  $(1, -2)$ ,  $(-1, -1)$ ,  $(-2, 1)$ ,  $(-1, 2)$ . Após calcular as médias dos feixes simetricamente equivalentes, o conjunto de dados foi reduzido para 5 feixes simetricamente independentes com um intervalo total de energia de 576 eV. As curvas foram então normalizadas em relação à corrente de emissão do canhão da ótica LEED e posteriormente suavizadas utilizando-se o algoritmo de Savitzky-Golay [24] com três pontos para minimizar os efeitos de ruído na análise. Após a realização do experimento LEED, espectros XPS foram coletados e não apresentaram contaminações detectáveis.

#### 4.4.3 Determinação Estrutural da Face $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$

A primeira parte no cálculo teórico das curvas  $I(V)$ 's consiste em determinar as diferenças de fase (*phase shift*) para o sistema estudado. Ao calcularmos os *phase shifts* para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  utilizando a metodologia tradicional (discutida na seção 2.3.3) através do pacote computacional desenvolvido por Barbieri e Van Hove [172], observamos o efeito de ressonância ao utilizarmos esferas *muffin-tin* proporcionais aos raios atômicos calculados do bismuto ( $1.43 \text{ \AA}$ ) e do telúrio ( $1.23 \text{ \AA}$ ) [173], que proporcionalmente à distância de ligação Bi-Te no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de  $3.04 \text{ \AA}$ , geraram esferas de raios  $1.63 \text{ \AA}$  e  $1.41 \text{ \AA}$  para o bismuto e para o telúrio respectivamente. Esse efeito pode ser claramente observado nos gráficos mostrados no painel superior da figura 4.10. Já nos *phase shifts* calculados através da metodologia *optimized muffin-tin* (também discutida na seção 2.3.3), podemos observar pelos gráficos do painel inferior da figura 4.10 que, através da otimização dos raios das esferas MT, essa metodologia obteve sucesso em remover tais ressonâncias.



**Figura 4.10:** Gráficos comparativos dos *phase shifts* para o telúrio e para o bismuto calculados pelo método tradicional (gráficos superiores) onde nota-se claramente a presença de ressonâncias, e calculados pelo método *optimized muffin-tin* onde esse efeito foi eliminado.

Com exceção dos cálculos dos *phase shifts*, uma abordagem padrão para a determinação estrutural via LEED através do cálculo das curvas de intensidade difratadas foi adotada. Foram analisados inicialmente os cinco modelos correspondentes às possíveis terminações do cristal truncando-se o volume *Te1*, *Bi1*, *Te2*, *Bi2* e *Te-Te*, descritos em detalhes na seção 4.2, com os átomos em suas posições de volume (*bulk terminated*). Para cada um deles, as curvas  $I(V)$ 's teóricas foram calculadas e comparadas com as curvas experimentais. A concordância entre as curvas teóricas e experimentais ( $R_P$ ) para cada caso está mostrada na segunda coluna da tabela 4.3 a seguir.

Apesar de não haver nenhuma evidência experimental da formação espontânea de uma bicamada de bismuto sobre a superfície (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , no estudo realizado por P. M. Coelho e colaboradores [153] mostrou-se, via medidas de STM e de SXR, que é possível induzir a formação de uma bicamada de Bi aquecendo-se uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a temperaturas próximas à temperatura de fusão do composto em UHV. Por essa razão, os modelos com uma e duas camadas de Bi sobre a face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foram incluídos

na investigação via LEED, uma vez que o tratamento da amostra envolveu o tratamento térmico da superfície após o *sputtering*.

Todas as combinações possíveis de empilhamento do bismuto mono e bicamada sobre o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  foram testadas. Três distâncias verticais entre o Se1 e a camada adjacente de Bi da *overlayer* foram testadas: distância Bi-Bi de volume na direção (111) do bismuto igual a 2.43 Å [166] que corresponde a um comprimento de ligação de 3.51 Å, distância Bi-Te1 no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  equivalente a 1.68 Å com comprimento de ligação de 3.04 Å [165], e finalmente a distância Bi-Te2 no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  de 2.02 Å com comprimento de ligação correspondente de 3.24 Å [165]. Para os empilhamentos onde existem átomos em sítios *top*, a distância vertical utilizada corresponde ao comprimento de ligação citado anteriormente. O melhor resultado obtido para o modelo com a bicamada foi com a distância Bi-Te2 de volume com o empilhamento sem *stacking fault CB* com  $R_P=0.52$ , e para a monocamada com empilhamento *B* utilizando a distância inicial de volume entre o Se e o Bi, apresentando um  $R_P=0.70$ .

Uma vez definidos os modelos a serem investigados, uma sequência de otimizações dos parâmetros de cada um deles foi realizada. Em um primeiro estágio de otimização, foi permitido que as primeiras cinco camadas atômicas relaxassem suas coordenadas verticais assim como foi permitido o ajuste simultâneo da parte real do potencial ótico. Após essa primeira rodada de otimizações, o modelo *Te1* (com a CQ completa) foi o que apresentou melhor concordância, ou seja, menor fator-R, como pode ser observado na tabela 4.3 a seguir. E como o fator-R desse modelo está muito abaixo dos demais, podemos excluir os outros modelos da busca e refinar apenas esse modelo com a CQ completa.

**Tabela 4.3:** Os fatores de Pendry  $R_P$  obtidos para cada modelo proposto para a superfície do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com as coordenadas fixas nas posições de volume (*Bulk*) e após realizados os refinamentos (Otimizados). O valor em negrito representa o melhor resultado obtido após todas as otimizações.

Modelo	Bulk	Otimizado
<i>Te1</i>	0.31	0.30 ( <b>0.24</b> )
<i>Bi1</i>	0.77	0.55
<i>Te2</i>	0.54	0.49
<i>Bi2</i>	0.78	0.61
<i>Te-Te</i>	0.73	0.73
<i>Bi Monocamada</i>	1.00	0.98
<i>Bi Bicamada</i>	0.56	0.52

O modelo *Te1* foi agora refinado através de uma busca da temperatura de Debye da superfície. Para isso foram discriminadas as temperaturas de Debye para cada uma das três primeiras camadas atômicas da primeira CQ, ou seja, para a camada de *Te1*, de *Bi1* e de *Te2* (vide figura 4.2). Foi feito uma busca por varredura no intervalo de 50 K a 300 K



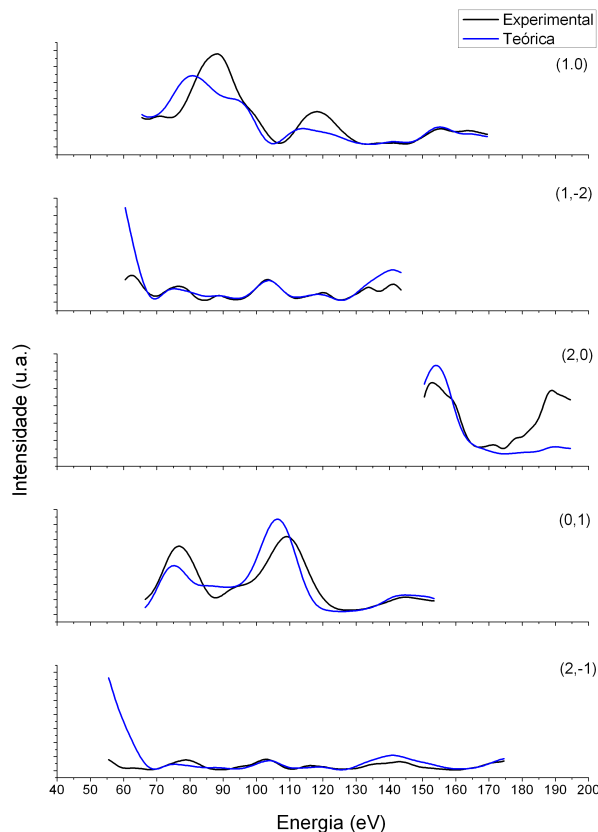
em passos de 10 K. O melhor resultado alcançado foi obtido para as temperaturas de 200 K, 140 K e 250 K para as primeiras camadas de *Te1*, de *Bi1* e de *Te2* respectivamente. O fator-R após essa otimização caiu de 0.30 para 0.24. Um novo cálculo dos *phase-shifts* para a estrutura final encontrada após a otimização da temperatura de Debye não levou a uma queda significativa do fator- $R_P$ , que foi de 0.2403 para 0.2392. Isso pode ser explicado pelos pequenos deslocamentos observados em relação as posições de volume, que tiveram pequenas influências nos valores dos *phase shifts*.

Os detalhes da estrutura final encontrada com os deslocamentos em relação às posições de volume dos átomos e as distâncias interplanares obtidas da análise LEED estão apresentadas na tabela 4.4, e as curvas  $I(V)$ 's calculadas para esse melhor modelo estão mostradas em conjunto com as curvas experimentais na figura 4.11. As relaxações encontradas para a face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  são bastante pequenas, sendo esta uma estrutura próxima à estrutura de volume truncado (*bulk terminated*).

**Tabela 4.4:** Detalhes da estrutura final encontrada, com os deslocamentos dos átomos não equivalentes investigados e as distâncias interplanares resultantes. Valores negativos do parâmetro  $\delta Z$  indicam uma contração e valores positivos indicam uma expansão da camada atômica. Todos os valores são dados em Ångstroms

Camada	Distâncias Interplanares	Volume Ref. [165]	Filme fino Ref. [95]	DFT [174]	LEED
Te1	$d_{Te1-Bi}$	1.68	1.68	1.74	$1.68 \pm 0.04$
Bi1	$d_{Bi-Te2}$	2.02	2.03	2.09	$2.01 \pm 0.03$
Te2	$d_{Te2-Bi}$	2.02	2.02	2.06	$2.05 \pm 0.05$
Bi2	$d_{Bi-Te1}$	1.68	1.71	1.77	$1.68 \pm 0.06$
Te1-Gap	$d_{Te1-Te1}$	2.73	2.57	2.59	$2.71 \pm 0.09$

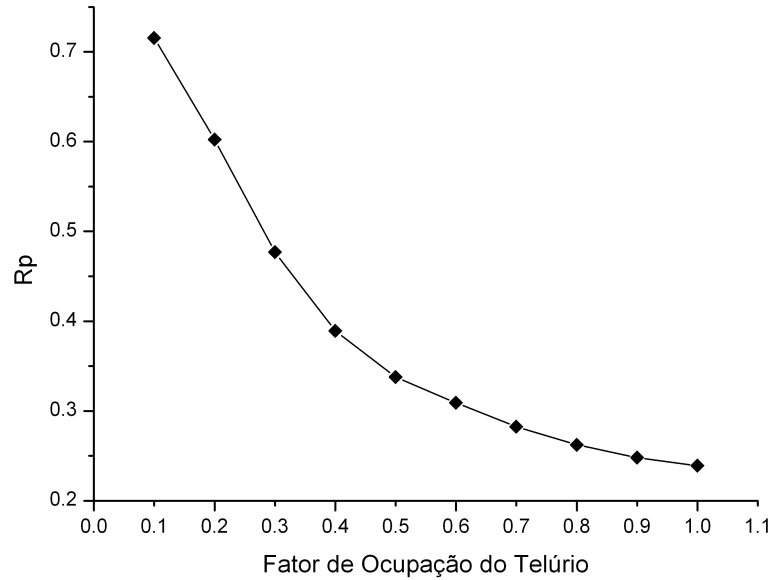
Uma vez que a superfície do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foi preparada por ciclos de *sputtering* e *annealing*, a terminação em uma CQ completa foi um resultado bastante interessante. Isso porque em ligas formadas por átomos tão distintos quanto bismuto ( $Z=83$  e  $m_a=209.0$ ) e telúrio ( $Z=52$  e  $m_a=127.6$ ), pode ocorrer um fenômeno conhecido como *sputtering* preferencial, no qual um tipo atômico é mais atacado do que o outro, mas não existe uma regra geral para saber qual deles será. Por exemplo, para óxidos metálicos, é sabido que o oxigênio é atacado preferencialmente gerando vacâncias desse elemento na superfície [125]. Já para ligas metálicas há vários casos: em ligas de prata ( $Z=47$  e  $m_a=107.9$ ) - ouro ( $Z=79$  e  $m_a=197.0$ ) a prata sofre maior ataque, em ligas de prata ( $Z=47$  e  $m_a=107.9$ ) - magnésio ( $Z=12$  e  $m_a=24.3$ ) não há *sputtering* seletivo, e em ligas de prata ( $Z=47$  e  $m_a=107.9$ ) - paládio ( $Z=46$  e  $m_a=112.4$ ) o paládio é mais atacado [175]. O semicondutor arseneto de gálio (GaAs) sofre *sputtering* seletivo de arsênio [176], ficando com a superfície rica em gálio.



**Figura 4.11:** Curvas  $I(V)$ 's experimentais e teóricas para o melhor modelo encontrado (*Te1*).

Desta maneira, mesmo que o *sputtering* não tenha retirado uma camada completa de telúrio, um possível efeito sobre a superfície é a criação de um grande número de vacâncias. Para investigar esse efeito foi realizada uma busca do valor do  $R_P$  na qual variou-se o fator de ocupação do Te1 da primeira camada entre 100% e 10% em passos de 10%, ou seja, foi feita a investigação de defeitos por vacâncias aleatórias na primeira camada da superfície. Os resultados alcançados estão mostrados no gráfico (figura 4.12) a seguir, onde podemos observar que a melhor concordância obtida é para um fator de ocupação de 100% dentro da sensibilidade da técnica LEED. Uma vez que esse cristal foi crescido com uma mistura estequiométrica de telúrio e bismuto, esse resultado também se mostra interessante pois segundo dados da literatura, essa forma de crescimento sem uma mistura rica em Te leva a formação de vacâncias [170], que pelas nossas análises não estão presentes na primeira camada.

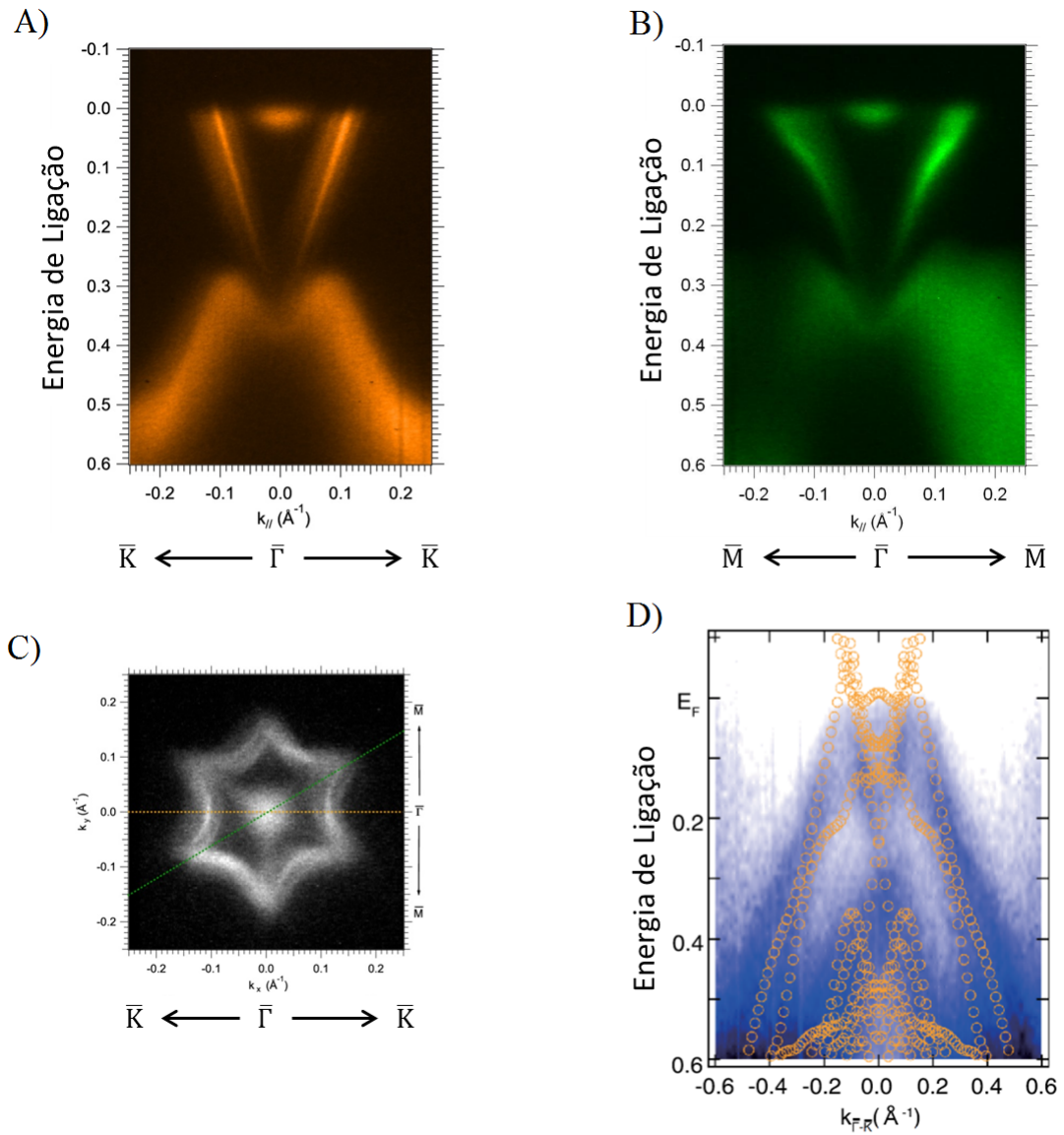
Além do experimento LEED para determinar a estrutura atômica do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , foram realizadas em colaboração com o grupo do Prof. Philip Hofmann na Aarhus University, Dinamarca, medidas ARPES de uma amostra do mesmo cristal utilizado na determinação estrutural apresentada aqui. Essas medidas foram realizadas na estação ARPESend



**Figura 4.12:** Gráfico do  $R_P$  em função do fator de ocupação do telúrio na primeira camada da superfície.

na linha SGMIII do anel de armazenamento ASTRID 1 da universidade de Aarhus na Dinamarca, com a energia do fóton de 22 eV. A preparação da superfície foi feita com a clivagem *in situ* da amostra em um ambiente de ultra-alto-vácuo da ordem de  $10^{-8}$  mbar sendo em seguida transferida para a câmara de análise, cuja pressão durante o experimento foi mantida na ordem de  $3 \times 10^{-10}$  mbar. A amostra foi mantida resfriada a 60 K durante o experimento. Os resultados obtidos estão mostrados na figura 4.13, apresentando claramente a dispersão linear, uma densidade de portadores não nula provenientes da banda de condução, bem como o *warping* na superfície de Fermi, sendo todas essas as características esperadas do isolante topológico  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

No estudo realizado por T. Hirahara e colaboradores [161], foi crescida por deposição uma bicamada de bismuto sobre a face (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Foram realizadas medidas ARPES desse sistema, e como pode ser observada na figura 4.13, os resultados obtidos são bastante distintos daqueles obtidos para a amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  utilizada nesse trabalho clivada em vácuo à temperatura ambiente. Assim, podemos concluir que a clivagem da amostra na direção (111) aqui estudada, não apresenta uma terminação em bicamada de bismuto naturalmente. Assim, podemos inferir que o tratamento da superfície por ciclos de *sputtering* e *annealing* não alterou a terminação da superfície naturalmente exposta quando clivada, ou seja, o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na direção (111) cliva naturalmente entre camadas quintuplas como esperado.



**Figura 4.13:** A) Medidas ARPES de alta resolução da dispersão das bandas ao longo da direção  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ , e B) ao longo da direção  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ . C) Superfície de Fermi. D) Medidas ARPES de uma bicamada de Bi crescida sobre a superfície (111) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , adaptada da referência [161].

# Capítulo 5

## Estudo de Filmes Finos do Manganato $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.1 Introdução

Os manganatos foram investigados pela primeira vez na década de 1950 por Jonker e van Santen [177], mas atraíram a atenção da comunidade científica nos últimos anos após o estudo realizado por Jin e colaboradores [178] onde foi descoberto o aparecimento da magnetorresistência colossal nesses compostos. Ao lado do interesse científico em desvendar as origens das propriedades exóticas desses materiais, cresceu também o interesse na utilização tecnológica desses compostos.

Em utilizações práticas, os materiais são geralmente empregados na forma de filmes finos. No mundo de hoje, a tendência em curso é a da miniaturização de vários dispositivos. Do ponto de vista da ciência dos materiais, miniaturizar significa dar maior importância aos efeitos ligados às superfícies e às interfaces. Por exemplo, em filmes finos, as pequenas relaxações das primeiras camadas significam uma distorção significativa do volume do material, o que causa alterações nas propriedades físicas do material. Fundamentalmente, propriedades de superfície podem, desta forma, limitar o grau de miniaturização de dispositivos baseados em propriedades de volume.

Especificamente no caso do  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , existe uma espessura crítica mínima na qual este composto se torna um condutor, chamada de “*camada morta*”. A origem física dessa inatividade do LSMO até a essa espessura mínima ainda é desconhecida. Nesta seção será apresentada uma investigação sistemática da evolução com a espessura do filme fino de LSMO da estrutura atômica e da composição química da superfície, utilizando a técnica LEED. A partir de medidas de transporte realizadas nas amostras aqui analisadas,

foi encontrada uma transição de isolante para metal quando a espessura do filme passa de 6 para 7 camadas de perovskita [179], sendo o objetivo do estudo apresentado neste capítulo verificar o papel da superfície nessa transição de fase. Esta parte do trabalho foi realizado durante meu estágio sanduíche no grupo do Prof. Ward Plummer, na Louisiana State University, EUA.

## 5.2 Crescimento dos Filmes Finos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Como substrato para o crescimento dos filmes de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  foi utilizado um monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  orientado na direção (001). A superfície do substrato foi preparada *in situ* através de um aquecimento a  $900^\circ\text{C}$  durante duas horas com um fluxo de oxigênio. A deposição realizada camada por camada do filme de LSMO foi obtida através do processo chamado de *Pulsed Laser Deposition* (PLD), que consiste basicamente em evaporar o material do alvo através do bombardeamento com pulsos de laser de alta potência montado próximo ao substrato de crescimento [182]. Especificamente, foi utilizado um *excimer* laser de KrF com comprimento de onda  $\lambda = 248\text{ nm}$ , com uma frequência de pulsos de 3 Hz, e uma fluência de aproximadamente  $2.3\text{ J/cm}^2$ . O tamanho do *spot* do feixe era  $\sim 0.02\text{ cm}^2$ . Durante o crescimento, foi injetado na câmara ozônio a fluxo contínuo de forma a manter uma pressão parcial constante.

O número de camadas evaporadas foi monitorado por oscilações RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*)[183]. Para obter a fase tetragonal estudada, a deposição foi realizada com o substrato ( $\text{SrTiO}_3$ ) a  $680^\circ\text{C}$  e uma pressão parcial de ozônio de 180 mTorr utilizando como alvo um policristal de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . E como previsto na literatura, a fase cristalina obtida através dessa técnica de crescimento é altamente dependente dos parâmetros utilizados [149]. Pequenas variações levavam a outras fases cristalinas, ou mais comumente, a coexistência de fases, o que dificulta em muito a análise LEED do conjunto de dados. Assim o processo de crescimento foi repetido diversas vezes até a obtenção de conjuntos de dados adequados para todas as espessuras estudadas com apenas uma fase cristalina. As curvas experimentais foram extraídas dos padrões LEED gravados logo após o crescimento dos filmes finos com a amostra mantida à temperatura ambiente.

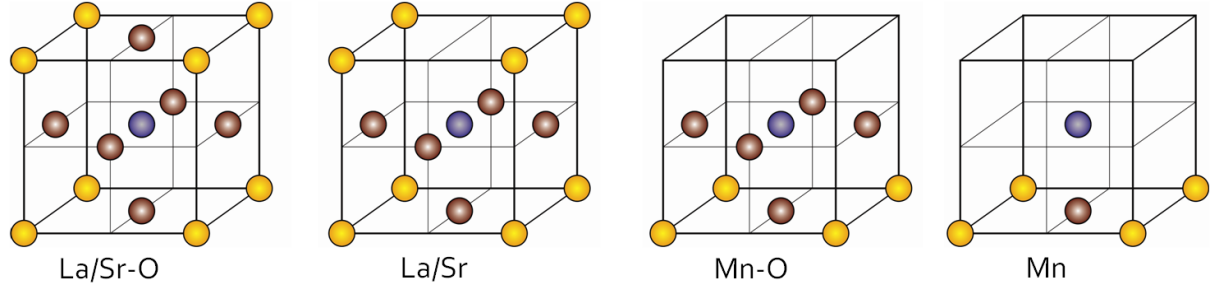
### 5.3 Cálculo das Curvas $I(V)$ 's

Uma versão modificada do pacote computacional *Symmetrized Automated Tensor LEED* (SATLEED) [34] foi empregada nos cálculos dinâmicos das curvas  $I(V)$ 's teóricas. É sabido que na análise LEED da superfície de semicondutores e isolantes, uma descrição precisa do espalhamento dinâmico é mais difícil de ser alcançada do que para metais simples. Em uma tentativa de melhorar esse descrição para essa classe de materiais, o potencial espalhador e a matriz das diferenças de fase para os átomos da superfície (001) do  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  foram calculados utilizando-se a metodologia *optimized muffin-tin* [25], que recentemente obteve sucesso na determinação estrutural de superfícies complexas de outros óxidos metálicos, *e.g.* as superfícies (001) do  $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$  [30], (001) do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [180], (001) do  $\text{La}_{1.28}\text{Sr}_{1.72}\text{Mn}_2\text{O}_7$  e do  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [181].

Treze conjuntos de *phase shifts* ( $L_{max} = 12$ ) específicos para os átomos de lantânio, estrôncio, manganês e oxigênio foram calculados. As temperaturas de Debye foram discriminadas para cada tipo atômico e os valores iniciais utilizados nos cálculos foram obtidos da referência [6]. A parte real do potencial interno foi otimizada simultaneamente aos parâmetros geométricos e a parte imaginária, que simula o atenuamento da amplitude devido ao espalhamento inelástico, foi mantida constante  $V_{0i} = 5$  eV, adotado como valor típico.

A determinação da estrutura atômica da superfície (001) do  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  foi realizada através de uma comparação quantitativa entre as curvas  $I(V)$ 's teóricas derivadas das estruturas de referência e as experimentais, utilizando o fator de confiabilidade de Pendry  $R_P$  apresentado na seção 2.3.7. A metodologia adotada na investigação da estrutura atômica das superfícies de todos os filmes finos (2, 6, 8, e 10 camadas de perovskita) foi a mesma. Foram testados os modelos estruturais apresentados na figura 5.1, compreendidos entre algumas das possíveis terminações da truncagem cúbica da estrutura de perovskita. A estequiometria utilizada para o fator de ocupação do lantânio e do estrôncio foi a mesma do material utilizado no crescimento dos filmes (70% lantânio e 30% estrôncio).

Uma vez obtidas as curvas  $I(V)$ 's experimentais, a primeira etapa da determinação estrutural consistiu na cálculo das curvas teóricas para as superfícies não relaxadas e ideais, ou seja, sem defeitos e com as porcentagens de lantânio e de estrôncio iguais a porcentagens do material utilizado no processo de crescimento dos filmes. Em um segundo estágio, relaxações das posições verticais das três primeiras camadas atômicas foram permitidas, uma vez que deslocamentos laterais foram excluídos devido à simetria  $p4mm$  observada na evolução do padrão LEED ao mudar a energia do feixe incidente. Assim, o octaedro formado pelos átomos de oxigênio na superfície não pode girar e nem



**Figura 5.1:** Modelos estruturais testados na investigação da estrutura atômica da superfície dos filmes finos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Abaixo de cada figura está o nome adotado para o respectivo modelo. As esferas amarelas representam os sítios ocupados aleatoriamente hora por lantânio e hora por estrôncio, as vermelhas representam os oxigênios, e as azuis representam os átomos de manganês.

sofrer um *tilt*, ao contrário do que ocorre no volume de um monocristal de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [184].

Após esses dois estágios, todos os modelos que apresentaram um fator- $R_P$  dentro da barra de erro do melhor modelo sofreram uma terceira etapa de otimização, que consistiu na investigação da estequiometria da primeira camada de lantânio-estrôncio. A quarta etapa, realizada apenas para o melhor modelo encontrado na etapa anterior, consistiu na busca da temperatura de Debye para os átomos que formam a superfície.

O objetivo desse estudo foi investigar a evolução da estrutura da superfície em função da espessura do filme para tentar entender o papel desempenhado pela superfície na transição metal-isolante após a espessura crítica. Com isso em mente, para verificar se as diferenças estruturais encontradas na análise LEED para cada filme era de fato uma propriedade do filme e não um artifício da busca computacional – ou seja, um mínimo local – todas as estruturas finais encontradas para cada espessura foram testadas nas demais espessuras, reiniciando os procedimentos de otimização citados acima. Na próxima seção serão apresentados em detalhes e também discutidos os resultados obtidos em cada etapa da análise.

## 5.4 Evolução Estrutural da Superfície com a Espessura

Como discutido na seção anterior, o primeiro passo na determinação das estruturas via LEED das superfícies dos filmes de 2, 6, 8 e 10 camadas de perovskita consistiu em calcular as curvas  $I(V)$ 's para os modelos propostos sem permitir relaxações das posições atômicas. Nesses cálculos, foi utilizado o parâmetro de rede para o LSMO  $a = 3.8933 \text{ \AA}$  encontrado na referência [185]. Os resultados obtidos estão mostrados do lado esquerdo



da tabela 5.1. Em seguida os cálculos foram repetidos permitindo-se que as posições das quatro primeiras camadas relaxassem.

Esse procedimento automatizado implementado no programa SATLEED (veja seção 2.3.6), é realizado utilizando-se um algoritmo de busca local utilizando a teoria *Tensor-LEED*, e desta forma tem um raio de convergência limitado a aproximadamente 0.2 Å para o sistema estudado [23]. Assim, para aumentar o raio de busca e garantir que relaxações maiores do que 0.2 Å fossem corretamente investigadas, essa busca automatizada foi reiniciada utilizando estruturas de referência previamente relaxadas, onde contrações e expansões de até 0.4 Å em passos de 0.1 Å foram analisadas.

Outro procedimento utilizado foi o da realimentação, que consistiu em remontar a estrutura de referência utilizando os resultados encontrados pelo método automático até que deslocamentos menores do que 0.01 Å fossem encontrados, ou seja, até que a estrutura de referência de fato gerasse as curvas  $I(V)$ 's. Os melhores  $R_P$ 's para cada um dos modelos investigados com as coordenadas verticais relaxadas estão mostrados do lado direito da tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Os fatores-R de Pendry  $R_P$  para cada modelo proposto e para cada espessura analisada com as coordenadas fixas nas posições cúbicas (Posições Fixas) e refinadas (Estrutura Relaxada).

Espessura	$R_P$ Posições Fixas				$R_P$ Estrutura Relaxada			
	La/Sr-O	La/Sr	Mn-O	Mn	La/Sr-O	La/Sr	Mn-O	Mn
2 MC	0.45	0.63	0.64	0.50	0.29	0.44	0.57	0.49
6 MC	0.73	0.72	0.75	0.79	0.34	0.59	0.59	0.62
8 MC	0.63	0.80	0.77	0.75	0.33	0.57	0.57	0.47
10 MC	0.64	0.72	0.76	0.75	0.38	0.47	0.49	0.58

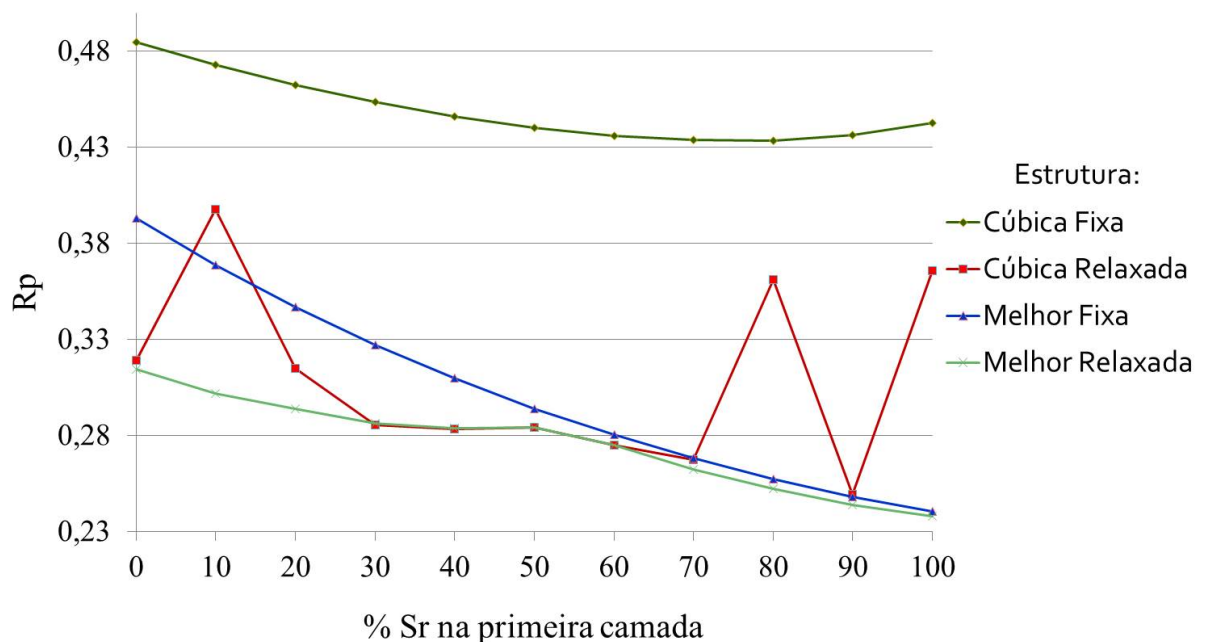
Como pode ser observado pelos resultados mostrados na tabela 5.1, o modelo que apresentou a melhor concordância com os dados experimentais em todas as espessuras foi aquele correspondente a uma camada completa de perovskita  $La/Sr-O$ . Uma vez que o  $R_P$  para esse modelo é muito inferior aos demais, mesmo levando em consideração a barra de erro, podemos considerar os demais modelos como inadequados para descrever a superfície. Isso significa que mesmo utilizando os demais processos de otimização esses modelos não irão obter um  $R_P$  para competir com o melhor modelo. Assim, apenas o melhor modelo  $La/Sr-O$  sofreu otimizações posteriores.

Com a exclusão dos outros modelos, surge o primeiro resultado acerca dos filmes finos de  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  em fase tetragonal aqui estudados. Esse diz respeito a terminação do filme, que pelo melhor modelo é um plano de  $La/SrO$ . Esse resultado discorda dos resultados apresentados por Yoshimoto e colaboradores [186] que encontraram uma terminação predominante de um plano de  $MnO_2$ . Essa discordância pode ter origem na forma de

preparação, pois como mostrado por Kumigashira e colaboradores [187] é possível induzir diferentes terminações no filme alterando-se parâmetros de crescimento.

A próxima etapa da determinação da estrutura da superfície foi a investigação da estequiometria da primeira camada de lantânio/estrôncio. Esta etapa da investigação é importante para uma correta descrição das propriedades físicas da superfície, pois sabe-se que o diagrama de fase desse material é altamente sensível a mudança nas concentrações relativas de La/Sr, podendo levar a superfície a se tornar um material distinto daquele que forma o volume [115].

Na figura 5.2 está mostrado o gráfico do  $R_P$  em função da concentração de Sr na primeira camada atômica do filme de duas camadas de LSMO. Esta investigação foi realizada utilizando quatro estruturas de referência para verificar a dependência dos resultados com os parâmetros estruturais. A linha *cúbica fixa* utilizou a estrutura cúbica sem a permissão de relaxações durante a busca, a *cúbica relaxada* utilizou a mesma estrutura de referência mas foram permitidas relaxações durante a busca, a *melhor fixa* utilizou a estrutura encontrada na etapa anterior cujas relaxações encontradas levaram ao melhor modelo sem a permissão de relaxações e finalmente a linha *melhor relaxada* utilizou o mesmo modelo da busca anterior mas permitindo-se relaxações durante a busca.



**Figura 5.2:** Gráfico do fator- $R_P$  em função da concentração de Sr na primeira camada atômica. A linha *cúbica fixa* utilizou a estrutura cúbica sem a permissão de relaxações durante a busca, a *cúbica relaxada* utilizou a mesma estrutura de referência mas foram permitidas relaxações durante a busca, a *melhor fixa* utilizou a estrutura encontrada na etapa anterior cujas relaxações encontradas levaram ao melhor modelo sem a permissão de relaxações e finalmente a linha *melhor relaxada* utilizou o mesmo modelo da busca anterior mas permitindo-se relaxações durante a busca.

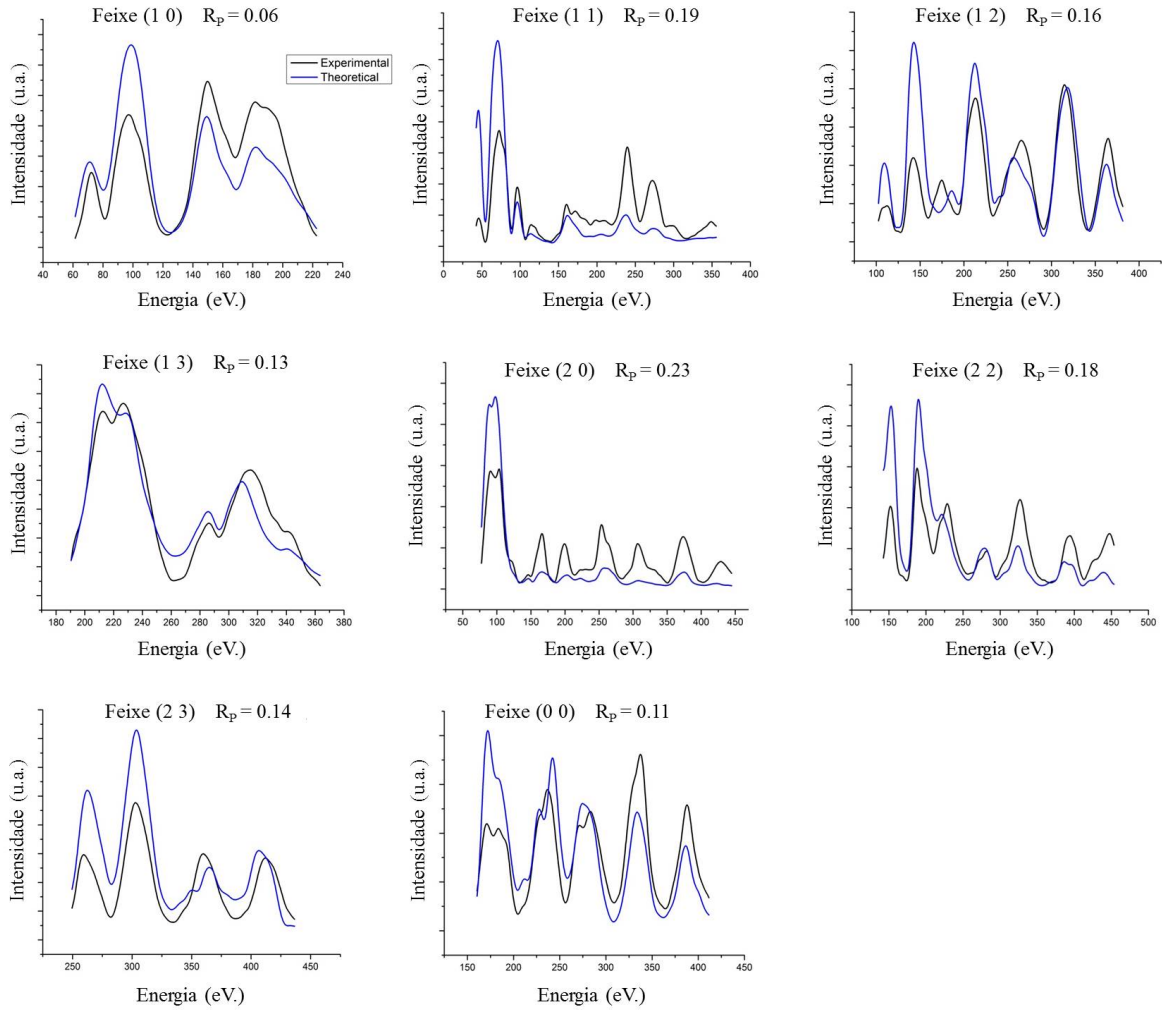
Esta investigação da estequiometria da superfície foi realizada para todas as espessuras, e assim como encontrado para 2 camadas, para todas as outras o melhor valor para a concentração de Sr na primeira camada foi de 100%, com exceção do filme de 6 camadas cujo melhor resultado apresentou uma fração de 70%, o que confirma resultados encontrados na literatura acerca da segregação de Sr para a superfície [144–148]. Como pode ser visto na figura 5.2, o mínimo do  $R_P$  é relativamente raso, o que leva a uma barra de erro de aproximadamente 20% na porcentagem de Sr, e assim não podemos afirmar que há a substituição completa dos átomos de La por átomos de Sr, apenas podemos afirmar que as superfícies de todos os filmes são enriquecidas em Sr. Com a alta dopagem da primeira camada, esperava-se que a superfície estivesse na fase antiferromagnética metálica (vide figura 3.12) e assim permanecesse condutora em todo o intervalo de espessura analisado.

O refinamento subsequente foi a investigação dos valores das temperaturas de Debye da superfície. Foram discriminados os valores das temperaturas de Debye dos átomos de oxigênio, de manganês, de lantânio e de estrôncio da primeira camada de perovskita em relação aos demais. Os valores foram variados de forma independente, no intervalo de 100 a 800 K em passos de 50 K utilizando um processo padrão de varredura. Para cada conjunto de valores das temperaturas de Debye testado, uma nova relaxação dos parâmetros estruturais foi realizada. Os valores encontrados que minimizaram o fator- $R_P$  para cada espessura estão dispostos na tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Tabela com as temperaturas de Debye para cada componente da superfície otimizadas, e o fator- $R_P$  final alcançado para cada espessura. Todos os valores estão em Kelvin.

Tipo Atômico Espessura (M.C.)	Oxigênio	Manganês	Lantânio	Estrôncio	Fator- $R_P$
2	450	400	200	200	0.16
6	400	400	150	150	0.31
8	500	400	150	150	0.31
10	450	450	150	150	0.30

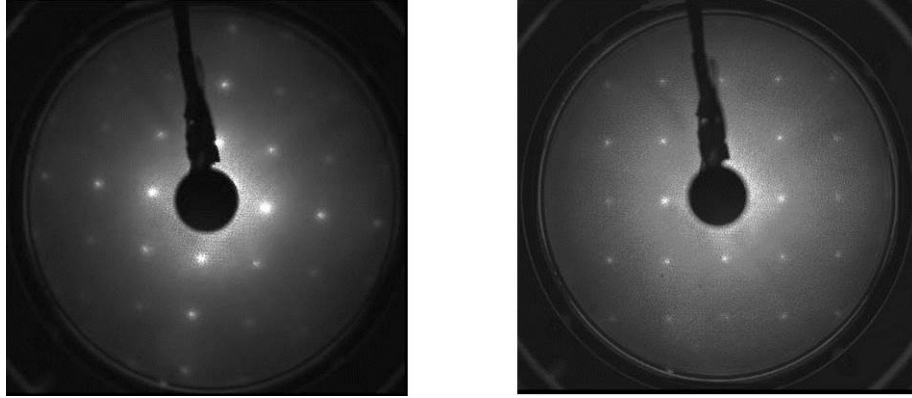
Os  $R_P$ 's mostrados na tabela 5.2 são os valores finais obtidos. Ao testar as estruturas finais encontradas individualmente para cada espessura nos demais conjuntos de dados não resultou em uma melhora do  $R_P$  em nenhum caso. Ao repetir as otimizações descritas partindo das estruturas relaxadas, a estrutura final sempre coincidiu com a estrutura encontrada partindo da estrutura cúbica de referência. Após este passo, a determinação da estrutura de todas as espessuras foi finalizada, garantindo que as diferenças estruturais encontradas pertencem de fato a cada espessura, não se tratando de um mínimo local da busca em torno dos parâmetros investigados. As curvas  $I(V)$ 's finais obtidas estão mostradas na figura 5.3 em conjunto com as curvas experimentais.



**Figura 5.3:** Curvas  $I(V)$ 's experimentais e teóricas para o melhor modelo encontrado ( $La/Sr-O$ ) para 2 camadas de perovskita.

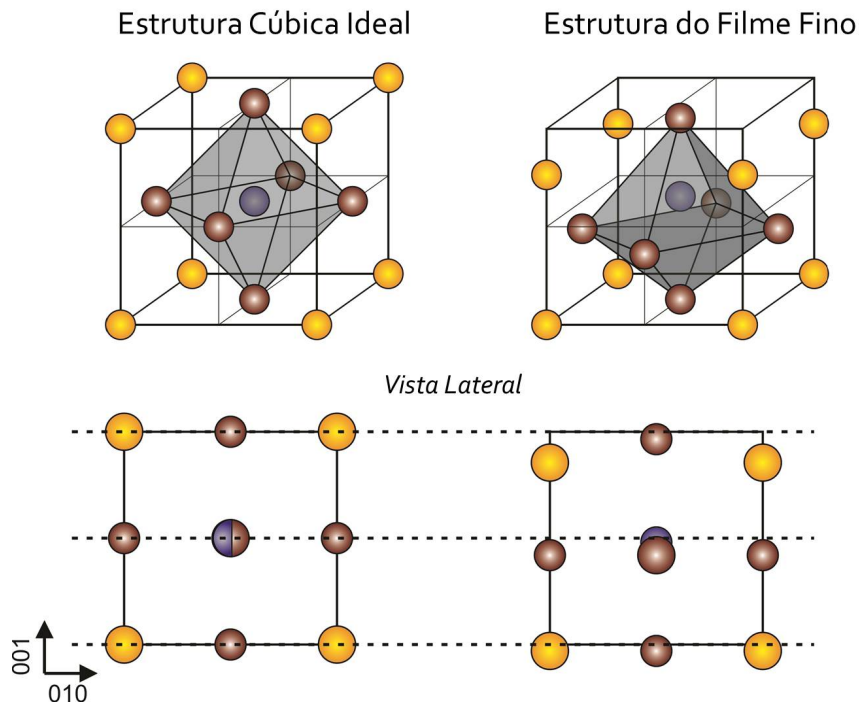
O resultado para 2 camadas de perovskita apresenta uma concordância surpreendentemente grande entre as curvas teóricas e experimentais, tendo em vista as limitações do modelo utilizado na descrição do espalhamento em óxidos. Entretanto, nos demais resultados finais, pode-se notar uma piora significativa dessa concordância. Visualmente, os padrões LEED dos filmes mais espessos apresentam um aumento na intensidade de fundo, e um alargamento dos pontos de difração, como pode ser visto na figura 5.4, o que indica a presença de desordem na superfície, e conseqüentemente o ajuste sofre uma piora significativa pois a razão sinal ruído diminui. Esta piora da qualidade da superfície com a espessura já era esperada, uma vez que, como mostrado por Desfeux *et. al* [143], a rugosidade do filme aumenta com a espessura.

Quanto a estrutura geométrica final encontrada para os filmes finos, todos sofreram em maior ou menor grau as mesmas distorções em relação a estrutura cúbica ideal da



**Figura 5.4:** Padrões LEED do filme de 2 (esquerda) e 10 (direita) camadas de LSMO com energia incidente de 173 eV.

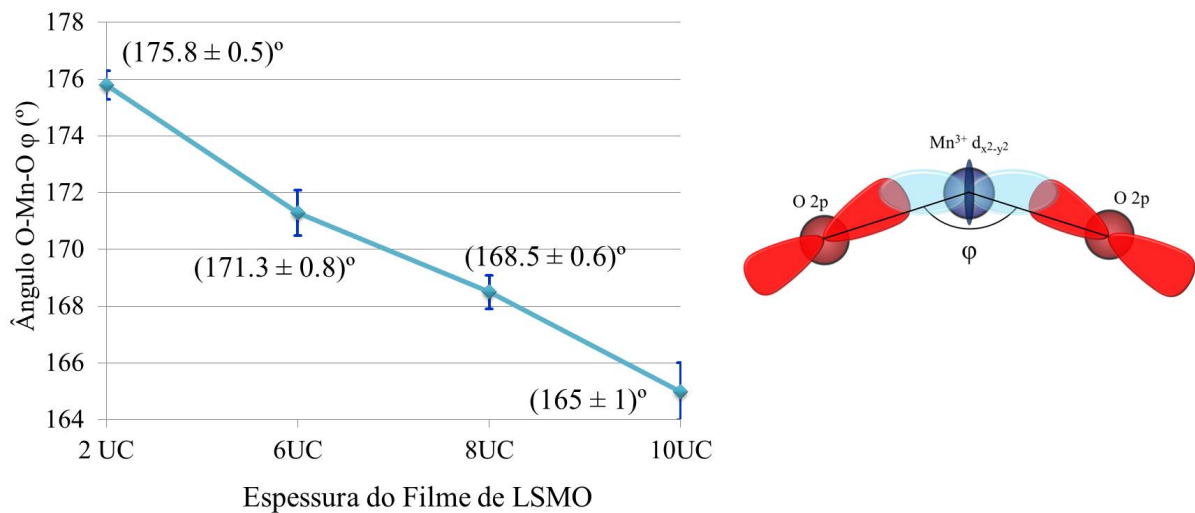
perovskita. Os átomos da primeira camada relaxaram em direção ao volume, mas com valores distintos para o oxigênio e para o lantânio/estrôncio, criando assim um *rumple*  $b_1$  na primeira camada. Os oxigênios da segunda camada também relaxaram em direção ao volume, e o manganês praticamente não se moveu, mantendo a posição original da estrutura cúbica, gerando um *rumple* na segunda camada  $b_2$ . Já os átomos da terceira camada sofreram pequenas alterações em suas posições mas também apresentaram um pequeno *rumple*  $b_3$ .



**Figura 5.5:** Esquema das distorções da estrutura atômica dos filmes de LSMO.

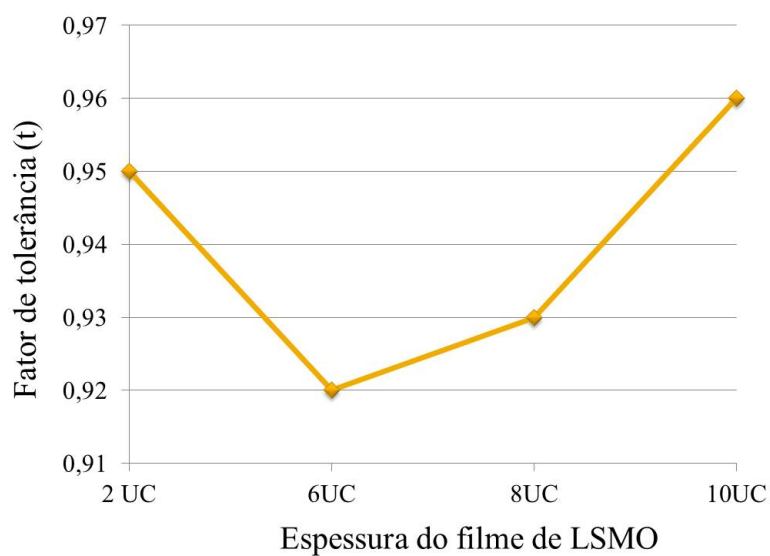
Devido ao efeito global dessas relaxações, o manganês sai do centro do octaedro de oxigênios, como mostrado na figura 5.5, alterando o ângulo ( $\varphi$ ) da ligação O-Mn-O, ori-

ginalmente de  $180^\circ$  para a estrutura cúbica ideal, para um valor inferior nos filmes finos de estrutura tetragonal. Esta distorção é justamente a distorção Jahn-Teller discutida na seção 3.2.2 e afeta de forma direta a condutividade do material. Isto porque, como podemos ver na figura 5.6, há uma relação direta entre o ângulo das ligações O-Mn-O com o nível de superposição dos orbitais  $2p$  dos oxigênios com os orbitais  $3d_{x^2-y^2}$  do manganês, responsáveis pela condução. Nesta mesma figura, está apresentado o gráfico da evolução do ângulo das ligações O-Mn-O com a espessura do filme, onde observa-se que o ângulo diminui com o aumento da espessura. Isso indica que ao contrário do que acontece com o material como um todo, que apresenta um aumento da condutividade com a espessura, a superfície tem sua condutividade diminuída. Outro fator interessante é que o valor de  $\varphi$  começa com um valor próximo ao valor para a estrutura cúbica ideal ( $\varphi_{volume} = 180^\circ$ ) e evolui em direção ao valor encontrado para o volume em um monocristal  $\varphi_{volume} = 166.3^\circ$  [139].



**Figura 5.6:** Gráfico da evolução da distorção Jahn-Teller em função da espessura do filme de LSMO em número camadas de perovskita (UC). No canto superior direito está a representação do ângulo das ligações O-MN-O que representam essa distorção.

O fator de tolerância  $t$ , também discutido na seção 3.2.2, é um fator que é função de todas as distorções sofridas pela primeira e pela segunda camada. Podemos vê-lo como o impacto das distorções estruturais sobre a localização de cargas e subsequentemente com a condutividade do material. A evolução de  $t$  com a espessura do filme de LSMO está mostrado na figura 5.7. Podemos observar que o fator de tolerância passa por um mínimo imediatamente antes da transição de isolante (6 camadas) para metal (7 camadas) acontecer, indicando que na iminência da transição a superfície apresenta máxima localização de cargas, passando a relaxar após a transição.



**Figura 5.7:** Gráfico da evolução do fator de tolerância  $t$  em função da espessura do filme (em células unitárias  $UC$ ) de LSMO.

Devido a complexidade da superfície e da intrincada dependência dos parâmetros estruturais e estequiométricos com a fase magnética e condutora do  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , todas as conclusões apresentadas são baseadas em estudos acerca do volume desse material. Para dar suporte a elas, seria muito importante que cálculos de primeiros princípios fossem realizados levando em conta as distorções encontradas neste trabalho, bem como medidas de condutividade da superfície, por exemplo, através do sistema de quatro pontas [188].

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

O foco do trabalho apresentado nesta tese foi a determinação estrutural de superfícies, realizado com o intuito de contribuir para o completo entendimento das propriedades incomuns exibidas por duas classes de materiais: Isolantes Topológicos, e Manganatos Dopados com estrutura de perovskita.

Na primeira parte apresentamos a determinação estrutural das superfícies de dois isolantes topológicos,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ . No caso do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , os resultados obtidos através dos estudos via LEED mostraram que, apesar das propriedades exóticas de condução que exhibe, a superfície apresenta uma estrutura com pequenas relaxações apenas. Isso entretanto não torna o resultado menos interessante, pois com a pequena expansão do *gap* de van der Waals encontrada, e confirmada pelas medidas de SXR, o surgimento de um gás bidimensional de elétrons na superfície não tem origem em uma grande expansão do *gap* de Van der Waals, como previamente proposto na literatura. Responder a essa questão é uma das perspectivas futuras desse trabalho. Outro fato interessante é que a distância da primeira para a segunda camada atômica apresenta uma contração de 5%, o que é bastante incomum em materiais com empacotamento compacto, onde uma pequena expansão é normalmente esperado. As medidas de STM mostraram que a superfície do cristal clivado em UHV é atômica e plana apresentando terraços sem degraus de mais de  $500 \text{ \AA}^2$  na região central da amostra.

Já para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , os resultados LEED mostraram, assim como no caso do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , o aparecimento de pequenas relaxações na primeira camada quádrupla. Apesar da superfície ter sido tratada por ciclos de *sputtering* e *annealing* antes da realização do experimento LEED, a análise revelou que a terminação do cristal é constituída por uma camada quádrupla intacta, e também que a densidade de defeitos é baixa na última camada de telúrio, uma vez que o fator de ocupação ótimo foi de 100%. O *gap* de van der Waals sofreu,



ao contrário do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , uma pequena contração. Mais uma vez, esses resultados não suportam as conclusões da literatura acerca de relaxações estruturais serem a causa da distorção da estrutura eletrônica que acarreta em estados ocupados na banda de condução de volume. A próxima etapa nos estudos do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  é a realização do experimento LEED utilizando uma amostra clivada em ambiente de ultra-alto-vácuo (UHV).

Na segunda parte desta tese, o material estudado foi o manganato dopado tipo perovskita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , também conhecido como LSMO, crescido na forma de filmes finos. Foi apresentada uma investigação sistemática das mudanças estruturais das primeiras camadas com a mudança da espessura do filme. Baseado nos estudos das propriedades de volume, chegamos a conclusão de que com o aumento da distorção Jahn-Teller com a espessura, bem como o mínimo do fator de tolerância imediatamente antes da transição isolante-metal ocorrer, a superfície ao contrário do volume apresenta um caráter mais isolante. Isso nos permite concluir que as características de condução da superfície não são responsáveis pela existência da chamada “*camada morta*”. Uma superfície enriquecida com estrôncio, como previsto na literatura, foi observada. Para uma confirmação das conclusões aqui apresentadas, medidas de condutividade da superfície devem ser realizadas, utilizando por exemplo o método das quatro pontas, bem como cálculos de primeiros princípios, com o intuito de revelar a origem desse efeito.

# Referências Bibliográficas

- [1] E. W. Plummer, Ismail, R. Matzdorf, A. V. Melechko, J. P. Pierce, Jiandi Zhang; *Surf. Sci.* **500**, 1 (2002).
- [2] E. A. Soares, C. M. C. de Castilho, V. E. de Carvalho; *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 303001 (2011).
- [3] G. A. Samorjai; *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York (1994).
- [4] A. de Siervo; *Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfícies via Difração de Fotoelétrons*; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - S.P. (2002).
- [5] M. W. Finnis, V. Heine; *J. Phys. F* **4**, L37 (1974).
- [6] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; *Solid State Physics*, Thomson Learning (1976).
- [7] R. Smoluchowski; *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941).
- [8] K. Takayanagi, Y. Tanishino, M. Takahashi, S. Takahashi; *Vac. Sci. Tech.* **A3**, 1502 (1985).
- [9] C. Giovanardi, L. Hammer, K. Heinz; *Phys. Rev. B* **74**, 125429 (2006).
- [10] P. Hofmann, *Online course on surface science*; Comunicação privada (2005).
- [11] J. Wintterlin, M.L. Bocquet; *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- [12] E. A. Wood; *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1963).
- [13] W. N. Unertl (volume editor); *Handbook of Surface Science, Physical Structure, volume 1*, Elsevier Science, Netherlands (1996).

- [14] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe; *Computational Materials Science - From ab initio to Monte Carlo Methods*, Spring Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [15] D. D. dos Reis, F. R. Negreiros, V. E. de Carvalho, E. A. Soares; *Surf. Sci.* **604**, 567 (2010).
- [16] J. B. Pendry; *Low Energy Electron Diffraction - The Theory and its Application to Determination of Surface Structure*, Academic Press (1974).
- [17] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidião, F. B. Mota, V. E. de Carvalho; *Rev. Bras. Ens. Fís.* **27**, 527 (2005).
- [18] E. A. Soares; Estudo da Estrutura Atômica da Superfície (110) do InSb através do "Automated Tensor LEED Program"; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 1994.
- [19] P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, K. Müller; *Appl. Phys.* **9**, 247 (1976).
- [20] M. A. van Hove, W. H. Weinberg e C. M. Chan; *Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, Springer Berlin (1986).
- [21] Figura retirada da página da Universidade de York sobre LEED; <http://www-users.york.ac.uk/phys24/Pages/Techniques/LEED/>
- [22] E.L. Lopes; *Determinação da Estrutura Atômica da Superfície (001) de FeO e InSb via Difração de Elétrons*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 2007.
- [23] A. Barbieri, M.A. Van Hove; *Symmetrized Automated Tensor LEED package*, disponível para *download* no sítio [http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)
- [24] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling; *Numerical Recipes in Fortran*, Cambridge University Press (1989).
- [25] J. Rundgren; *Phys. Rev. B* **68**, 125405 (2003).
- [26] J.C. Slater; *Physical Review* **51**, 846 (1937).
- [27] L. Vitos; *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMTO Method and Applications*, Springer-Verlag, London (2007).

- [28] L. J. Clarke; *Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*, John Wiley & Sons (1985).
- [29] L. F. Mattheiss; *Phys. Rev.* **134**, 970 (1964).
- [30] V. B. Nascimento, R. G. Moore, J. Rundgren, J. Zhang, L. Cai, R. Jin, D. G. Mandrus, E. W. Plummer; *Phys. Rev. B* **75**, 035408 (2007).
- [31] T. L. Loucks; *Augmented Plane Wave Method*; Benjamin, New York (1967).
- [32] J. B. Pendry; *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- [33] M. L. V. Alvarenga; *Busca Global em LEED Usando Algoritmo Genético*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G. (2004).
- [34] A. Barbieri, M. A. Van Hove; *Comunicação privada*, pacote original disponível para *download* no endereço eletrônico ([www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove/](http://www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove/)).
- [35] G. Brumfiel; *Nature* **466**, 7304 (2010).
- [36] Charles Kane, Joel Moore; *Physics World* **24**, 32 (2011).
- [37] M. Z. Hasan, C. L. Kane; *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [38] J. J. Cha, Y. Cui; *Nature Nanotechnology* **7**, 85 (2012).
- [39] J. E. Moore; *Nature* **464**, 7286 (2010).
- [40] C. L. Kane and E. J. Mele; *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [41] C. L. Kane and E. J. Mele; *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- [42] B. A. Bernevig, S.-C. Zhang; *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006).
- [43] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang; *Science* **318**, 766 (2007).
- [44] D. Pseim, A. H. MacDonald; *Nature Materials* **11**(5), 409 (2012).
- [45] D. Kong, Y. Cui; *Nature Chemistry* **3**, 845 (2011).
- [46] S. Cho, N. P. Butch, J. Paglione, M. S. Fuhrer; *Nano Lett.* **11**, 1925 (2011).

- [47] J. A. S. Moura; *Filmes Nanométricos de FeN e AlN Crescidos por Sputtering e Aplicações do Efeito Peltier*; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - R.N. (2010).
- [48] C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, S. D. Sarma; *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083 (2008).
- [49] X.-L. Qi, S.-C. Zhang; *Phys. Today* **63**, 33 (2010).
- [50] J. Linder, Y. Tanaka, T. Yokoyama, A. Sudbo, N. Nagaosa; *Phys. Rev. Lett.* **104**, 067001 (2010).
- [51] X.-L. Qi, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang; *Phys. Rev. B* **78**, 195424 (2008).
- [52] X.-L. Qi, R. Li, J. Zang, S.-C. Zhang; *Science* **323**, 1184 (2009).
- [53] S.-Q Shen; *Topological Insulators: Dirac Equation in Condensed Matters. Springer Series in Solid-State Sciences (Book 174)*; Springer-Verlag, Berlin (2012).
- [54] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [55] K. von Klitzing; *Phil. Trans. R. Soc. A* **363**, 2203 (2005).
- [56] J. Weis, K. von Klitzing; *Phil. Trans. R. Soc. A* **369**, 3954 (2011).
- [57] D. Thouless, M. Kohmoto, M. Nightingale, M. den Nijs; *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982).
- [58] J. Bellissard, A. van Elst, H. Schultz-Baldes; *J. Math. Phys.* **35**, 5373 (1994).
- [59] J. Avron, R. Seiler, B. Simon; *Commun. Math. Phys.* **159**, 399 (1994).
- [60] J. E. Avron, D. Osadchy, R. Seiler; *Phys. Today* **56(8)**, 38 (2003).
- [61] X.-L. Qi, S.-C. Zhang; *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
- [62] J. J. Sakurai; *Modern Quantum Mechanics, Revised Edition.*; Addison Wesley Longman, USA (1994).
- [63] C. Wu, B. A. Bernevig, S.-C. Zhang; *Lett.* **96**, 106401 (2006).
- [64] C. Xu, J. E. Moore; *Phys. Rev. B* **73**, 045322 (2006).
- [65] H. B. Zhang, H. Li, J. M. Shao, S. W. Li, D. H. Bao, G. W. Yang; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5(22)**, 11503 (2013).

- [66] Liang Fu, C. L. Kane, E. J. Mele; *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
- [67] J. E. Moore, L. Balents; *Phys. Rev. B* **75**, 121306(R) (2007).
- [68] R. Roy; *Phys. Rev. B* **79**, 195322 (2009).
- [69] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang; *Nature Physics* **5**, 438 (2009).
- [70] L. Fu, C. L. Kane; *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [71] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan; *Nature* **452**, 970 (2008).
- [72] W. Zhang, R. Yu, H.-J. Zhang, X. Dai, Z. Fang; *New Journal of Physics* **12**, 065013 (2010).
- [73] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan; *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401 (2009).
- [74] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen; *Science* **325**, 178 (2009).
- [75] R. W. G. Wyckoff; *Crystal Structures vol. 2*, J. Wiley and Sons, New York (1964).
- [76] F. Hulliger; *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1976).
- [77] S. K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen; *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 461 (1997).
- [78] 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, M. Z. Hasan; *Nature* **460**, 1101 (2009).
- [79] Xia, Y., 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 Physics* **5**, 398 (2009).
- [80] Y.S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. Hasan, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79**, 195208 (2009).
- [81] S. R. Park, W. S. Jung, C. Kim, D. J. Song, C. Kim, S. Kimura, K. D. Lee, and N. Hur; *Phys. Rev. B* **81**, 041405(R) (2010).

- [82] M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, P. D. C. King, P. Hofmann; *Nat. Commun.* **1:128** DOI: [10.1038/ncomms1131](https://doi.org/10.1038/ncomms1131) (2010).
- [83] M. Bianchi, R. C. Hatch, J. Mi, B. B. Iversen, P. Hofmann; *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086802 (2011).
- [84] H. J. Goldsmith; *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum, New York (1964).
- [85] A. F. Ioffe; *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch, London (1957).
- [86] V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, R. Paniago, E. A. Soares, L. O. Ladeira, H. D. Pfannes; *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **104**, 99 (1999).
- [87] Nayara Gomes Teixeira; *Crescimento e Caracterização da face (0001) do Telureto de Bismuto*, Dissertação de Mestrado, Dpto. de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G. (1997).
- [88] J. Navrátil, J. Horák, T. Plechacek, S. Kamba, P. Lost'ák, J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher; *J. Solid State Chem.* **177**, 1704 (2004).
- [89] T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov; *JETP Letters* **94**, 106 (2011).
- [90] M. G. Vergniorya, T. V. Menshchikova, S. V. Eremeevb, E. V. Chulkov; *JETP Letters* **95**, 213 (2012).
- [91] 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, Q. Li; *Europhys. Lett.* **81**, 57006 (2008).
- [92] Z. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, Y. L. Chen, Z. X. Shen, A. Fang, A. Kapitulnik; *Phys. Rev. Lett.* **104** 016401 (2010).
- [93] L. Fu; *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
- [94] S. Urazhdin, D. Bilc, S. D. Mahanti, S. H. Tessmer; *Phys. Rev. B* **69**, 085313 (2004).
- [95] N. Fukui, T. Hirahara, T. Shirasawa, T. Takahashi, K. Kobayashi, S. Hasegawa; *Phys. Rev. B* **85**, 115426 (2012).
- [96] X. He, W. Zhou, Z. Y. Wang, Y. N. Zhang, J. Shi, R. Q. Wu, J. A. Yarmoff; *Phys. Rev. Lett.* **110**, 156101 (2013).
- [97] H. Dulli, E. W. Plumer, P. A. Dowben, J. Choi, S.-H. Liou; *Appl. Phys. Lett.* **77** (4), 570 (2000).

- [98] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura; *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [99] P. A. Dowben, A. Miller; *Surface Segregation Phenomena*; CRC, Boston (1990).
- [100] J. Heremans; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1149 (1993).
- [101] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, R. Ramesh; *J. Appl. Phys.* **76**, 6929 (1994).
- [102] K. Derbyshire, E. Korczynski; *Solid State Technol.* **38**, 57 (1995).
- [103] Z. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson, K.-C. Kim, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, D. Fork; *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1005 (1996).
- [104] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert; *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [105] M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Varela, J. Fontcuberta; *Appl. Phys. Lett.* **97**, 103909 (2005).
- [106] M. Cesaria, A. P. Caricato, G. Maruccio, M. Martino; *Journal of Physics: Conference Series* **292**, 012003 (2011).
- [107] H. K. Lau, C. W. Leung; *J. Appl. Phys.* **104**, 123705 (2008).
- [108] C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, C. Ocal; *Nano Lett.* **10**, 3828 (2010).
- [109] C. W. Chong, M. J. Huang, H. C. Han, Y. K. Lin, J. M. Chiu, Y. F. Huang, H. J. Lin, T. W. Pi, J. G. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, Y. F. Chen; *Appl. Phys. Lett.* **103**, 211606 (2013).
- [110] E. D. Wachsman, K. T. Lee; *Science* **334**, 935 (2011).
- [111] C. H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li; *Science* **327**, 1624 (2010).
- [112] Y. Tokura, H. Y. Hwang; *Nat. Mater.* **7**, 694 (2008).
- [113] J. Herber; *Nature* **459**, 28 (2009).
- [114] H. Jin, S. H. Rhim, J. Im, A. J. Freeman; *Scientific Reports* **3**, 1651 (2013).
- [115] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo; *Physics Reports* **344** 1 (2001).
- [116] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen; *Science* **264**, 413 (1994).



- [117] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono; *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [118] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer; *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [119] H. L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R. L. Greene, T. Venkatesan; *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2108 (1994).
- [120] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene, T. Venkatesan; *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1995).
- [121] M. Getzlaff; *Fundamentals of Magnetism*; Springer-Verlag; Berlin (2008).
- [122] Y. G. Zhao, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, A. Biswas, S. B. Ogale, D. J. Kang, W. Prellier, Z. Chen, R. L. Greene, T. Venkatesan; *J. Appl. Phys.* **86**, 6327 (1999).
- [123] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura; *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [124] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura; *Nature* **373**, 407 (1995).
- [125] V. E. Henrich, P. A. Cox; *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, (1996).
- [126] W. A. Harrison; *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*; Dover Publications, New York (1989).
- [127] Y. Tokura, N. Nagaosa; *Science* **288**, 462 (2000).
- [128] U. Mizutani; *Introduction to the Electron Theory of Metals*; Cambridge University Press (2003).
- [129] C. Zener; *Phys. Rev* **81**, 440 (1951).
- [130] C. Zener; *Phys. Rev* **82**, 403 (1951).
- [131] P. W. Anderson, H. Hasegawa; *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [132] P. de Gennes; *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [133] K. Kubo, N. Ohata; *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 21 (1972).
- [134] J. B. Goodenough; *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).

- [135] P. K. Siwach, H. K. Singh, O. N. Srivastava; *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 273201 (2008).
- [136] H. Jahn, E. Teller; *Phys. Rev.* **49**, 874 (1936).
- [137] E. Teller; *Physica A* **114**, 14 (1982).
- [138] M. C. M. O'Brien, C. C. Chancey; *Am. J. Phys.* **61**, 688 (1993).
- [139] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [140] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski; *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
- [141] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, E. Jedryka; *Phys. Rev. B* **66**, 134416 (2002).
- [142] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, K. Samwer; *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237203 (2002).
- [143] R. Desfeux, A. Da Costa, W. Prellier; *Surf. Sci.* **497**, 81 (2002).
- [144] Å. F. Monsen, F. Song, Z. S. Li, J. E. Boschker, T. Tybell, E. Wahlström, J. W. Wells; *Surf. Sci.* **606** 1360 (2012).
- [145] Z. Cai, M. Kubicek, Ju. Fleig, B. Yildiz; *Chem. Mater.* **24**, 1116 (2012).
- [146] W. Jung, H. L. Tuller; *Energy Environ. Sci.* **5**, 5370 (2012).
- [147] W. A. Harrison; *Phys. Rev. B* **83**, **155437** (2011).
- [148] R. Bertacco, J. P. Contour, A. Barthélemy, J. Olivier; *Surf. Sci.* **511**, 366 (2002).
- [149] Z. A. Samoilenko, V. D. Okunev, E. I. Pushenko, T. A. D'yachenko, A. Cherenkov, P. Gierlowski, S. J. Lewandowski, A. Abal'oshev, A. Klimov, A. Szewczyk; *Technical Physics: Surfaces, Electron and Ion Emission* **48**, 250 (2003).
- [150] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, F. Ott; *J. Appl. Phys.* **89**, 3868 (2001).
- [151] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, C. B. Eom; *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3017 (1999).
- [152] G. E. Shoemaker, J. A. Rayne, R. W. Ure; *Phys. Rev.* **185**, 1046 (1969).

- [153] P. M. Coelho, G. A. S. Ribeiro, A. Malachias, V. L. Pimentel, W. S. Silva, D. D. Reis, M. S. C. Mazzoni, R. Magalhães-Paniago; *Nano Lett.* **13**, 4517 (2013).
- [154] A. K. Geim, I. V. Grigorieva; *Nature* **499**, 419 (2013).
- [155] M. Hoesch, X. Cui, K. Shimada, C. Battaglia, S.-I. Fujimori, H. Berger; *Phys. Rev. B.* **80**, 075423 (2009).
- [156] Y. Zhang, K. He, C.-Z. Chang, C.-L. Song, L.-L. Wang, X. Chen, J.-F. Jia, Z. Fang, X. Dai, W.-Y. Shan, S.-Q. Shen, Q. Niu, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue; *Nat. Phys. Lett.* **6**, 584 (2010).
- [157] K. J. Koski, C. D. Wessells, B. W. Reed, J. J. Cha, D. Kong, Y. Cui; *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13773 (2012).
- [158] M. Bianchi, R. C. Hatch, Z. Li, P. Hofmann, F. Song, J. Mi, B. B. Iversen, Z. M. Abd El-Fattah, P. Löptien, L. Zhou, A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, R. Wiesendanger, J. W. Well; *ACS Nano* **6**, 7009 (2012).
- [159] 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, F. Baumberger; *Nat. Commun.* **3**, 1159 (2012).
- [160] P. D. C. King, R. C. Hatch, M. Bianchi, R. Ovsyannikov, C. Lupulescu, G. Landolt, B. Slomski, J. H. Dil, D. Guan, J. L. Mi, E. D. L. Rienks, J. Fink, A. Lindblad, S. Svensson, S. Bao, G. Balakrishnan, B. B. Iversen, J. Osterwalder, W. Eberhardt, F. Baumberger, and Ph. Hofmann; *Phys. Rev. Lett.* **107**, 096802 (2011).
- [161] T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S.-I. Kimura, S. Blügel, S. Hasegawa; *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166801 (2011).
- [162] L. Miao, Z. F. Wang, W. Ming, M.-Y. Yao, M. Wang, F. Yang, Y. R. Song, F. Zhu, A. V. Fedorov, Z. Sun, C. L. Gao, C. Liua, Q.-K. Xue, C.-X. Liuf, F. Liub, D. Qiana, J.-F. Jiaa; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 2758 (2013).
- [163] D. D. dos Reis, L. Barretos, M. Bianchi, G. A. S. Ribeiro, E. A. Soares, W. S. Silva, V. E. de Carvalho, J. Rawle, M. Hoesch, C. Nicklin, W. P. Fernandes, J. Mi, B. B. Iversen, P. Hofmann; *Phys. Rev. B* **88**, 041404(R) (2013).
- [164] Guilherme Almeida Silva Ribeiro; *Estudo por primeiros princípios das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos  $Bi_2Te_3$  e  $Bi_2Se_3$* , Dissertação de Mestrado, Dpto. de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G. (2013).

- [165] S. Nakajima; *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 479 (1963).
- [166] H. Mönig, J. Sun, Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E. V. Chulkov, K. Pohl, Ph. Hofmann; *Phys. Rev. B* **72**, 085410 (2005).
- [167] R. C. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, S. Bao, J. Mi, B. B. Iversen, L. Nilsson, L. Hornekaer, P. Hofmann; *Phys. Rev. B* **83**, 241303 (2011).
- [168] P. Hofmann, K. Pohl, R. Stumpf, E. W. Plummer; *Phys. Rev. B* **53**, 13715 (1996).
- [169] T. M. Tritt, M. A. Subramanian; *Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View*, MRS Bulletin, **31**, 188-198 doi:10.1557/mrs2006.44 (2006).
- [170] Y.-Y Li, G. Wang, X.-G. Zhu, M.-H. Liu, C. Yen, X. Chen, Y.-Y. Wang, K. He, L.-L. Wang, X.-C. Ma, H.-J. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X.-C. Xie, Y. Liu, X.-L. Qi, J.-F. Jia, S.-C. Zhang, Q.-K. Xue; *Adv. Mater.* **22**, 4002 (2010).
- [171] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann; *Thermochemical Properties of Inorganic Substances I*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer (1991).
- [172] A. Barbieri, M. A. Van Hove; *Phase Shift Package*, private communication (1995).
- [173] E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt; *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963).
- [174] G. A. S. Ribeiro, D. D. dos Reis; *Comunicação privada* (2014).
- [175] R. Kelly; *Nuclear Instruments and Methods* **149**, 553 (1978).
- [176] J. B. Malherbe, W. O. Barnard, I. Le R. Strydom, C. W. Louw; *Surface and Interface Analysis* **18 (7)**, 491 (1992).
- [177] G. H. Jonker, J. H. van Santen, *Physica (Amsterdam)* **16**, 337 (1950).
- [178] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [179] Zhaoliang Liao; *The Effects of Spatial Confinement and Oxygen Stoichiometry on Complex Metal Oxides*, Tese de Doutorado, The Department of Physics and Astronomy, Louisiana State University, Baton Rouge, USA (2012).
- [180] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, M. Scheffler; *Surf. Sci.* **602**, 1299 (2008).

- [181] V. B. Nascimento, J. W. Freeland, R. Saniz, R. G. Moore, D. Mazur, H. Liu, M. H. Pan, J. Rundgren, K. E. Gray, R. A. Rosenberg, H. Zheng, J. F. Mitchell, A. J. Freeman, K. Veltruska, E. W. Plummer; *Phys. Rev. Lett* **103**, 227201 (2009).
- [182] G. K. Hubler; *MRS Bulletin* **17**, 26 (1992).
- [183] D. P. Woodruff, T. A. Delchar; *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, NY (1986).
- [184] L. Pinsard, J. Rodríguez-Carvajal, A. Revcolevschi; *J. Alloy Compd.* **262-263**, 152 (1997).
- [185] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, J. D. Jorgensen, D. N. Argyriou; *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
- [186] M. Yoshimoto, H. Maruta, T. Ohnishi, K. Sasaki, H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **73**, 187 (1998).
- [187] H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, K. Ono, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma; *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3430 (2003).
- [188] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobarra, T. Kanagawa, T. Tanikawa, I. Matsuda, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, F. Grey, *Surf. Rev. Lett.* **10**, 963 (2003).