



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/02.03.15.34-TDI

**PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DO ISOLANTE  
TOPOLÓGICO TELURETO DE BISMUTO CRESCIDOS  
POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Celso Israel Fornari

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof, aprovada em 17 de fevereiro de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NAEMRH>>

INPE  
São José dos Campos  
2017

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

## **COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):**

### **Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

### **Membros:**

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/02.03.15.34-TDI

**PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DO ISOLANTE  
TOPOLÓGICO TELURETO DE BISMUTO CRESCIDOS  
POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Celso Israel Fornari

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof, aprovada em 17 de fevereiro de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NAEMRH>>

INPE  
São José dos Campos  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Fornari, Celso Israel.

F767p Propriedades de filmes finos do isolante topológico telureto de bismuto crescidos por epitaxia de feixe molecular / Celso Israel Fornari. – São José dos Campos : INPE, 2017.  
xxvi + 149 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/02.03.15.34-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientadores : Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof.

1. Telureto de bismuto. 2. isolante topológico. 3. Epitaxia por feixe molecular. 4. Propriedades estruturais. 5. Propriedades elétricas. I.Título.

CDU 539.23:549.23

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Celso Israel Fornari**

Título: "PROPRIEDADES DE FILMES FINOS DO ISOLANTE TOPOLOGICO TELURETO DE BISMUTO CRESCIDOS POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi



**Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP**

Dr. Eduardo Abramof



**Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP**

Dr. Enzo Granato



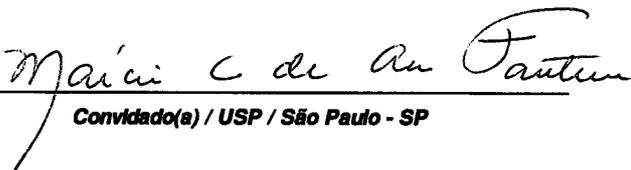
**Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP**

Dr. Jeronimo dos Santos Travelho



**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini



**Convidado(a) / USP / São Paulo - SP**

Dr. Valmir Antônio Chitta



**Convidado(a) / USP / São Paulo - SP**

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade

**São José dos Campos, 17 de fevereiro de 2017**



## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste trabalho só foi possível devido à colaboração de várias pessoas, às quais eu expresso meus sinceros agradecimentos.

Em particular aos meus orientadores Prof. Dr. Eduardo Abramof e Prof. Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, por terem acreditado na minha capacidade e pela dedicada orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jerônimo dos Santos Travelho e ao Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão, pelo apoio e ajuda na realização deste trabalho e por todo o conhecimento compartilhado. Também não poderia deixar de agradecer as inúmeras horas de conversas e discussões que tivemos ao longo destes anos.

Agradeço muito ao Dr. Francisco Carlos de Menezes Júnior, pela grandiosa oportunidade que me concedeu, possibilitando que grande parte deste trabalho fosse realizada.

Ao Prof. Dr. Friedrich Reinert, da Universidade de Würzburg, por ter me recebido e permitido a realização de experimentos de espectroscopia de fotoemissão em seu laboratório. Ao Dr. Thiago Ribeiro Fonseca Peixoto, por todo o auxílio e por todo o conhecimento compartilhado. Ao Dr. Hendrik Bentmann e ao Sebastian Fiedler pelas valiosas discussões.

A meu irmão, Gabriel Fornari, por todo o suporte dado durante a transcrição do modelo de crescimento epitaxial e pelo apoio nas medições e tratamento dos dados das medidas síncrotron.

Ao Prof. Dr. Valmir Chitta, do Instituto de Física da USP, ao Prof. Dr. Marcelos Lima Peres e ao Dr. Xavier Gratens por todo o suporte durante as tentativas de medições de magnetorresistência com altos campos magnéticos e baixas temperaturas.

Ao Dr. Júlio Criginski Cezar, coordenador da Linha PGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, e ao Dr. Wendell Simões e Silva, por todo o suporte durante as tentativas de realizar medições de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo.

Ao Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho, do Instituto de Física da UFMG, e ao Dr. Diogo Duarte dos Reis, pelo esforço despendido nas tentativas de realizar medições de superfície.

Aos membros da Banca, por terem aceitado o convite para participar desta defesa e por suas contribuições ao trabalho.

A Pétala e aos meus pais, por todo o apoio e paciência durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores do INPE, pelo conhecimento compartilhado.

A todos os colegas e amigos do LAS.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foram crescidos e investigados, do ponto de vista estrutural e elétrico, filmes finos de telureto de bismuto crescidos sobre substratos de  $\text{BaF}_2$  (111). A primeira etapa deste trabalho consistiu na otimização dos parâmetros de crescimento por epitaxia de feixe molecular. Para isto, investigou-se a influência da pressão equivalente do feixe proveniente da fonte de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , da temperatura do substrato e da oferta extra de telúrio. Os parâmetros estruturais das amostras foram medidos no difratômetro de alta resolução instalado no LAS/INPE, permitindo quantificar a estequiometria dos filmes, a qualidade cristalina, o grau de geminação, a rugosidade da superfície e a espessura da camada epitaxial. Medições na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron foram realizadas para aquisição de mapas do espaço recíproco em torno de picos de Bragg simétricos e assimétricos. Medições por microscopia de força atômica permitiram avaliar a influência dos parâmetros de crescimento na morfologia e rugosidade da superfície. Medições de resistividade elétrica em função da temperatura e de efeito Hall permitiram determinar o diagrama de comportamento elétrico dos filmes de telureto de bismuto. Paralelamente ao estudo experimental, um modelo de crescimento epitaxial usando Monte Carlo foi desenvolvido. O modelo forneceu uma visão atomística do crescimento, permitindo elucidar a influência dos parâmetros de crescimento nas propriedades dos filmes. Uma vez fixados os parâmetros ideais para obtenção de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com alta qualidade estrutural, uma série de filmes foi crescida com espessura variada. A dependência das propriedades estrutural e elétrica com a espessura destes filmes foi investigada. As propriedades topológicas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crescidos foram analisadas por medidas de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES), realizadas na Universidade de Würzburg. Uma nova técnica foi desenvolvida para proteger a superfície dos filmes contra contaminação durante o traslado entre o sistema de crescimento e o sistema de análise de superfície. Os espectros ARPES e os mapas de Fermi medidos confirmaram a presença dos estados topológicos de superfície e, nas condições otimizadas de crescimento, revelaram filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com comportamento isolante volumétrico intrínseco.

**Palavras-chave:** Telureto de bismuto, Isolante topológico, Epitaxia por feixe molecular, Propriedades estruturais, Propriedades elétricas.



# THIN FILM PROPERTIES OF THE TOPOLOGICAL INSULATOR BISMUTH TELLURIDE GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

## ABSTRACT

In this work, thin films of bismuth telluride were grown on (111) BaF<sub>2</sub> substrates and investigated in a structural and electrical point of view. The first step of this work consisted in the optimization of the molecular beam epitaxial growth parameters. For this purpose, it was investigated the influence of beam equivalent pressure of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> solid source, substrate temperature and extra tellurium offer on the film parameters. The structural parameters of the samples were measured in the high-resolution diffractometer installed in LAS/INPE, which allowed quantification of film stoichiometry, crystalline quality, twinning degree, surface roughness and thickness of the epitaxial layers. Measurements in the XRD2 line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory were performed to acquire reciprocal space maps around symmetric and asymmetric Bragg peaks. Atomic force microscopy images allowed evaluating the influence of growth parameters on surface morphology and roughness. Resistivity and Hall effect, measured as a function of temperature, allowed to determine the electrical behavior diagram of the bismuth telluride films. Parallel to the experimental study, an epitaxial growth model based on Monte Carlo method was developed. The model provided an atomistic view of the growth, which elucidated the influence of the growth parameters on the film properties. After determining the ideal parameters to obtain Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films with high structural quality, it was produced a series of films with varied thickness. Thus, the dependence of the structural and electrical properties on film thickness was determined. The topological properties of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films were analyzed by angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements performed at Würzburg University. A new technique was developed to protect the film surface against contamination during the transfer from the growth system to the surface analysis system. The acquired ARPES spectra and Fermi maps confirmed the presence of the topological surface states and, under optimized growth conditions, revealed Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films with intrinsic bulk insulating behavior.

**Keywords:** Bismuth telluride, Topological insulator, Molecular beam epitaxy, Structural properties, Electrical properties.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Estrutura de banda do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	3
Figura 2.1 – Representação da série homologa do telureto de bismuto. ....	8
Figura 2.2 – Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	10
Figura 2.3 – Arranjo cristalino do plano (0001) do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	11
Figura 2.4 – Comparação da rede direta com a rede recíproca. ....	13
Figura 2.5 – Azimutes de simetria do plano (0001). ....	14
Figura 2.6 – Detalhe dos dois azimutes de simetria.....	15
Figura 2.7 – Óxido na superfície do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . ....	17
Figura 2.8 – Pressão de vapor do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Te}_2$ e $\text{Bi}_2$ . ....	19
Figura 2.9 – Estrutura cristalina do $\text{BaF}_2$ .....	22
Figura 3.1 – Ilustração da câmara de crescimento MBE.....	25
Figura 3.2 – Modos de crescimento. ....	27
Figura 3.3 – Condição de difração RHEED.....	29
Figura 3.4 – Padrões RHEED projetados na tela de fósforo. ....	31
Figura 4.1 – Processos permitidos no modelo MC.....	35
Figura 4.2 – Ilustração do cálculo do número de ligações. ....	38
Figura 5.1 – Ilustração do monocromador de quatro cristais.....	43
Figura 5.2 – Configurações do difratômetro de raios X de alta resolução.....	44
Figura 5.3 – Aparato experimental da linha XRD2. ....	45
Figura 5.4 – Informações características de medição de refletividade de raios X. .....	48
Figura 5.5 – Ilustração esquemática de um sistema LEED.....	52
Figura 5.6 – Diagrama de energia para as técnicas de fotoemissão.....	53
Figura 5.7 – Exemplos de medições de fotoemissão. ....	55
Figura 5.8 – Esquema ilustrativo de funcionamento da técnica ARPES. ....	57
Figura 5.9 – Aparato experimental do sistema de análise de superfície. ....	58
Figura 5.10 – Vista do topo do sistema de análise de superfície. ....	60
Figura 6.1 – Procedimento de clivagem e carregamento do substrato. ....	62

Figura 6.2 – Características da taxa de crescimento. ....	65
Figura 6.3 – Taxa de crescimento em função de $T_{SUB}$ . ....	69
Figura 6.4 – Padrão RHEED adquiridos durante a epitaxia. ....	71
Figura 6.5 – Imagens de AFM adquiridas na Região A. ....	73
Figura 6.6 – Imagens de AFM adquiridas na Região B. ....	74
Figura 6.7 – Perfil de altura da superfície de um filme de $Bi_2Te_3$ . ....	75
Figura 6.8 – Imagens de AFM adquiridas na Região C. ....	75
Figura 6.9 – Curvas de difração de raios X em ampla faixa angular. ....	78
Figura 6.10 – Visão expandida das curvas de difração de raios X. ....	79
Figura 6.11 – Distância média entre planos atômicos dos filmes epitaxiais. ....	82
Figura 6.12 – Função probabilidade e distribuição de BLs entre QLs. ....	84
Figura 6.13 – Curvas de difração do em ampla faixa angular para diferentes $\delta$ . .....	85
Figura 6.14 – Estequiometria calculada pelo modelo MC. ....	87
Figura 6.15 – Qualidade cristalina em função de $T_{SUB}$ e $\Phi_R$ . ....	89
Figura 6.16 – Ilustração da simetria rotacional. ....	90
Figura 6.17 – Varredura azimutal em uma amostra de $Bi_2Te_3$ . ....	91
Figura 6.18 – Grau de geminação em função de parâmetros de crescimento. ....	92
Figura 6.19 – Mapas do espaço recíproco em torno de um ponto simétrico. ....	94
Figura 6.20 – Cálculo do tamanho da aresta de base. ....	95
Figura 6.21 – Cálculo da dispersão em Qz. ....	96
Figura 6.22 – Correlação da dispersão em Qz com o tamanho da aresta de base. ....	97
Figura 6.23 – Mapas do espaço recíproco em torno de um pico assimétrico. ....	98
Figura 6.24 – Resistividade elétrica de amostras crescidas em diferentes $T_{SUB}$ . .....	99
Figura 6.25 – Resistividade elétrica de amostras crescidas com diferentes $\Phi_R$ . .....	100
Figura 6.26 – Diagrama do comportamento elétrico. ....	102
Figura 6.27 – Densidade de portadores e vacâncias. ....	103
Figura 6.28 – Curvas de refletividade de raios X. ....	106

Figura 6.29 – Imagens de AFM de filmes epitaxiais com diferentes espessuras. .....	108
Figura 6.30 – Curva de difração de raios X em filme com 8 nm de espessura. .....	110
Figura 6.31 - Curva de difração de raios X em filme com 26 nm de espessura. .....	111
Figura 6.32 – Curva de difração de raios X de amostra espessa.....	112
Figura 6.33 – Distribuição de altura das imagens AFM.....	113
Figura 6.34 – Mapas do espaço recíproco simétricos para a série de espessura. .....	114
Figura 6.35 – Resistividade elétrica de amostras com diferentes espessuras. .....	116
Figura 6.36 – Imagem MEV da seção transversal de amostra com capa de Te. .....	120
Figura 6.37 – Ilustração do procedimento para remover a capa protetora. ....	120
Figura 6.38 – Curvas de refletividade de raios X antes e após remoção da capa. ....	121
Figura 6.39 – Comparação, por AFM, do filme após remoção da capa. ....	123
Figura 6.40 – Montagem experimental para remoção mecânica da capa de Te. .....	123
Figura 6.41 – Imagens LEED para filmes com diferentes espessuras. ....	124
Figura 6.42 – Espectro XPS adquirido para um filme de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	125
Figura 6.43 – Espectros ARPES de filmes com diferentes espessuras. ....	126
Figura 6.44 – Mapa de Fermi de um filme com 25 nm de espessura.....	128
Figura 6.45 – Espectro ARPES de um filme com 150 nm de espessura. ....	129
Figura 6.46 – Mapa de Fermi de filme com 150 nm de espessura.....	131



## LISTA DE TABELAS

**Pág.**

Tabela 2.1 - Diferentes fases do composto  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  representadas pela relação M:N entre M camadas duplas de Bi e N camadas quintuplas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na série homóloga  $(\text{Bi}_2)_M(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_N$  e pelo déficit em telúrio  $\delta$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$ ). Os parâmetros de rede no plano  $a$  e perpendicular ao plano  $c$  e  $a$  distância média entre os planos atômicos  $\langle \Delta z \rangle$  também são apresentados. .... 9

Tabela 2.2 - Coeficientes para o cálculo da pressão de vapor pela Equação 2.10: pressão de vapor parcial do BiTe e do  $\text{Te}_2$  durante a sublimação a partir da fase sólida do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , pressão de vapor total do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , pressão de vapor do  $\text{Te}_2$  e do  $\text{Bi}_2$  sublimados diretamente de fontes sólidas de telúrio e bismuto puros, respectivamente..... 18

Tabela 6.1 - Dados do crescimento e caracterização estrutural de amostras de telureto de bismuto crescidas sobre substratos de  $\text{BaF}_2$  sem oferta extra de Te ( $\Phi_R = 0$ ): pressão equivalente do feixe de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ ); tempo total de crescimento; espessura determinada por MEV ( $t_{\text{MEV}}$ ); espessura determinada por refletividade de raios X ( $t_{\text{RX}}$ ); largura a meia altura do pico de difração de raios X (0 0 0 18) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (FWHM) e rugosidade média quadrática da superfície obtida por microscopia de força atômica ( $\sigma_{\text{AFM}}$ )..... 64

Tabela 6.2 - Dados do crescimento e caracterização estrutural de amostras de telureto de bismuto crescidas durante duas horas sobre substratos de  $\text{BaF}_2$ : pressão equivalente do feixe de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ ); oferta extra de telúrio ( $\Phi_R$ ); espessura determinada por MEV ( $t_{\text{MEV}}$ ); espessura determinada por refletividade de raios X ( $t_{\text{RX}}$ ); largura a meia altura do pico de difração de raios X (0 0 0 18) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (FWHM) e rugosidade média quadrática obtida por microscopia de força atômica ( $\sigma_{\text{AFM}}$ ). .... 67

Tabela 6.3 - Dados do crescimento e caracterização de amostras de telureto de bismuto crescidas com $T_{SUB} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_R = 1$ sobre substratos de $\text{BaF}_2$ : tempo de deposição (h:min); pressão equivalente do feixe da fonte de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ( $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ ); espessura medida por MEV ( $t_{\text{MEV}}$ ); espessura medida por refletividade de raios X ( $t_{\text{RX}}$ ); rugosidade da superfície obtida por refletividade de raios X ( $\sigma_{\text{RX}}$ ) e por microscopia de força atômica ( $\sigma_{\text{AFM}}$ ). Algumas espessuras não foram mensurados por MEV, devido à resolução intrínseca do método. ....	107
Tabela A.1 - Valores de energia obtidos para uso no modelo Monte Carlo, através de ajuste às curvas de crescimento.....	144
Tabela A.2 - Parâmetros de entrada utilizados na simulação Monte Carlo para estudar os dois conjuntos de dados. ....	145

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscópio de Força Atômica
ARPES	Espectroscopia por FotoEmissão Resolvida em Ângulo
BCB	Banda de Condução do Volume
BEP	Pressão Equivalente do Feixe
BL	Camada Dupla de Bismuto
BVB	Banda de Valência do Volume
CMS	Ciência dos Materiais e Sensores
ETE	Engenharia e Tecnologia Espacial
FWHM	Largura a Meia Altura
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LEED	Difração de Elétrons de Baixa Energia
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MBE	Epitaxia de Feixe Molecular
MC	Monte Carlo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PES	Espectroscopia por Fotoemissão
PD	Ponto de Dirac
QL	Camada Quíntupla
RHEED	Difração de elétrons de alta energia em incidência rasante
STM	Microscopia por Tunelamento Eletrônico
TI	Isolante Topológico
TSS	Estados Topológicos de Superfície
UHV	Ultra-Alto Vácuo
UPS	Espectroscopia por Fotoemissão de Ultravioleta
vdW	van der Waals
XPS	Espectroscopia por Fotoemissão de Raios X
XRD2	Linha de difração de raio-X do LNLS



## LISTA DE SÍMBOLOS

$2\theta$	Ângulo de incidência
$\mathbf{a}_X^R, \mathbf{b}_X^R$	Vetores da rede recíproca do plano atômico X
$\langle \Delta z \rangle$	Espaçamento médio entre planos atômicos
$\langle Q_X \rangle$	Valor médio de dispersão em $Q_X$
A, B, C	Planos atômicos do telureto de bismuto
$a$	Parâmetro de rede no plano
$\mathbf{a}_X, \mathbf{b}_X$	Vetores da rede direta do plano atômico X
$\mathbf{a}_X^R, \mathbf{b}_X^R$	Vetores da rede recíproca do plano atômico X
$\beta$	Parte imaginária do índice de refração
$b_{aresta}$	Valor do tamanho médio da aresta
$\chi^2$	Diferença quadrática média
$\delta$	Déficit de Telúrio: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$
$\Delta$	Variação
$d$	Espaçamento entre planos atômicos
$d_{filme}$	Espessura do filme
D	Taxa de deposição do modelo
$D_0$	Energia de difusão fora do plano
$D_L$	Energia de difusão no plano
$e$	Carga do elétron
$E_0$	Energia de ligação vertical no modelo
$E_B$	Energia de ligação
$E_{D,E}$	Energia total de Difusão/Evaporação
$E_B$	Energia de ligação
$E_F$	Energia de Fermi
$E_k$	Energia cinética do elétron

$E_L$	Energia de ligação lateral no modelo
$\phi$	Ângulo azimutal
$\Phi$	Função trabalho do material
$f'$	Parte real do fator de espalhamento atômico
$f''$	Parte imaginária do fator de espalhamento atômico
$F$	Constante da equação
$\Phi_R$	Oferta de Te
$G$	Constante da equação
$\hbar$	Constante de Planck
$h, k, l$	Índices de Miller dos planos atômicos
$h_{(x,y)}$	Espessura do ponto (x,y) no modelo
$\bar{h}$	Espessura média no modelo
$I_0$	Intensidade total
$\kappa$	Parte real do índice de refração
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\mathbf{k} / \mathbf{k}_i$	Vetor de onda difratado / incidente
$\lambda$	Comprimento de onda
$L$	Dimensão da medida, substrato
$M$	Número de camadas duplas de bismuto na estrutura
$m_e$	Massa de repouso do elétron
$\nu$	Frequência do fóton
$n$	Número inteiro
$N$	Número de camadas quádruplas na estrutura
$N$	Índice de refração
$N_a$	Constante de Avogadro
$N_L$	Número de blocos utilizados no modelo de difração de raios X

$N_{PA}$	Número de planos atômicos de uma célula unitária
$N_X$	Número de átomos de ( $X = Bi_2Te_3$ , Te ou número total) depositados por unidade de tempo
$\Psi$	Rotação em torno do feixe
$P_{D,E}$	Probabilidade de Difusão ou Evaporação
$Q_X, Q_Z$	Coordenadas do espaço recíproco
$Q_{Z_{exp}}$	Posição experimental do pico $L$
$R_0$	Frequência de vibração atômica
$R_{D,E}$	Taxa esperada
$R_q$	Rugosidade quadrática média da superfície
$\zeta$	Desvio padrão em escala logarítmica
$\sigma_{AFM}$	Rugosidade estimada por AFM
$\sigma_{RX}$	Rugosidade estimada por refletividade de raios X
$S$	Área formada pelos vetores de base
$\tau$	Tempo característico
$T$	Temperatura do substrato no modelo
$TC_{exp}$	Taxa de crescimento experimental
$TC_{simul}$	Taxa de crescimento na simulação
$t_{MEV}$	Espessura medida por MEV
$t_{RX}$	Espessura medida por refletividade de raios X
$T_{SUB}$	Temperatura do Substrato no experimento
$V$	Potencial acelerador
$\omega$	Ângulo de incidência
$\omega_c$	Ângulo crítico



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 MATERIAIS .....</b>	<b>7</b>
2.1 Telureto de bismuto.....	7
2.1.1 Telureto de bismuto na fase $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	9
2.1.2 Rede direta da superfície (0001).....	11
2.1.3 Rede recíproca da superfície (0001).....	13
2.1.4 Azimutes de simetria da superfície (0001).....	14
2.1.5 Oxidação da superfície (0001).....	15
2.1.6 Pressão de vapor do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	17
2.1.7 Defeitos estruturais no $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	19
2.2 Fluoreto de Bário.....	21
<b>3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR .....</b>	<b>23</b>
3.1 Epitaxia por feixe molecular.....	23
3.2 O sistema de epitaxia por feixe molecular.....	24
3.3 Processos de cristalização.....	26
3.4 Difração de elétrons de alta energia refletidos.....	28
<b>4 MODELAGEM DO CRESCIMENTO POR MONTE CARLO .....</b>	<b>33</b>
4.1 Modelo computacional para simular o crescimento epitaxial do telureto de bismuto.....	34
<b>5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>41</b>
5.1 Difração de raios X.....	41
5.1.1 Difração de raios X de alta resolução convencional.....	42
5.1.2 Difração de raios X usando radiação síncrotron.....	45
5.2 Refletividade de raios X.....	46
5.3 Microscopia de Força Atômica.....	49
5.4 Medições de resistividade e efeito Hall.....	50
5.5 Técnicas de análise de superfície em ultra-alto vácuo.....	51
5.5.1 Difração de elétrons de baixa energia.....	51

5.5.2	Espectroscopia por fotoemissão .....	53
5.5.3	Espectroscopia de fotoemissão por raios X .....	55
5.5.4	Espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo .....	56
5.5.5	Sistema para análise de superfície .....	58
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
6.1	Crescimento por epitaxia de feixe molecular .....	61
6.2	Taxa de crescimento em função do $BEP_{Bi_2Te_3}$ e da $T_{SUB}$ .....	63
6.3	Taxa de crescimento em função de $T_{SUB}$ e $\Phi_R$ .....	66
6.4	Análise RHEED .....	70
6.5	Análise da superfície por microscopia de força atômica .....	72
6.6	Difração de raios X .....	76
6.6.1	Curvas de difração de raios X .....	77
6.6.2	Quantificação da fase .....	81
6.6.3	Estequiometria por simulação Monte Carlo .....	87
6.6.4	Qualidade cristalina .....	88
6.6.5	Geminação .....	90
6.6.6	Mapas do espaço recíproco .....	93
6.7	Caracterização elétrica .....	98
6.7.1	Resistividade elétrica .....	99
6.7.2	Diagrama do comportamento elétrico .....	101
6.7.3	Defeitos estruturais na simulação pelo método de Monte Carlo .	102
6.8	Dependência com a espessura das propriedades dos filmes de $Bi_2Te_3$ .....	104
6.8.1	Determinação da espessura .....	105
6.8.2	Morfologia da superfície em função da espessura .....	107
6.8.3	Difração de raios X em função da espessura .....	109
6.8.4	Mapas do espaço recíproco em função da espessura .....	114
6.8.5	Propriedades elétricas em função da espessura .....	115
6.9	Método de proteção de superfície .....	117
6.9.1	Revisão dos métodos desenvolvidos .....	117
6.9.2	Procedimento de remoção mecânica da capa protetora .....	119

6.9.3	Validação do método de proteção de superfície .....	121
6.10	Medições de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo ... .....	126
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>133</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>137</b>
	APÊNDICE A: Energias do modelo para o telureto de bismuto .....	143
	ANEXO A: Publicações e trabalhos apresentados no período da tese..	147



## 1 INTRODUÇÃO

O telureto de bismuto, na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , é conhecido há muito tempo por possuir ótimas propriedades termoelétricas e grandes esforços têm sido feitos para tornar estes dispositivos termoelétricos mais eficientes, para que possam concorrer com os sistemas de refrigeração convencionais [1–5]. Dentre outros materiais termoelétricos, a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possui o maior coeficiente de conversão (índice de mérito) de eletricidade em calor à temperatura ambiente [6, 7].

No entanto, entre 2006 e 2007 uma nova classificação eletrônica da matéria foi predita teoricamente, sendo chamada de isolante topológico (TI) [8, 9]. Seguido da previsão teórica, surgiram evidências experimentais que comprovam este novo estado eletrônico da matéria [10–12]. Os TIs se comportam como isolantes convencionais no volume, mas apresentam estados de condução em suas bordas ou superfície [13–15]. Estes estados originados na superfície são possíveis devido a dois fatores: o forte acoplamento spin-órbita, característico dos compostos isolantes topológicos, e à simetria de inversão temporal [16, 17]. Os estados de superfície possuem propriedades de transporte não usuais, que estão correlacionadas à figura de um cone de Dirac, com relação linear de dispersão do momento. Estes materiais possuem características únicas, tendo comportamento semelhante ao do efeito Hall quantizado, mas sem a necessidade de aplicação de um forte campo magnético externo nem baixas temperaturas [14, 18]. Uma das principais características dos TIs são a condução por spin e a robustez dos seus estados de superfície. Estas características tornam os TIs promissores candidatos para aplicações em spintrônica e computação quântica [16, 19, 20].

O telureto de bismuto é um material que possui uma estrutura cristalina complexa, sendo extremamente sensível às condições de crescimento, o que resulta em amostras intrinsecamente dopadas devido à ocorrência quase espontânea de defeitos cristalinos [21–23]. A presença de imperfeições cristalinas no telureto de bismuto torna alta a densidade de portadores no volume do material, que acabam mascarando a detecção

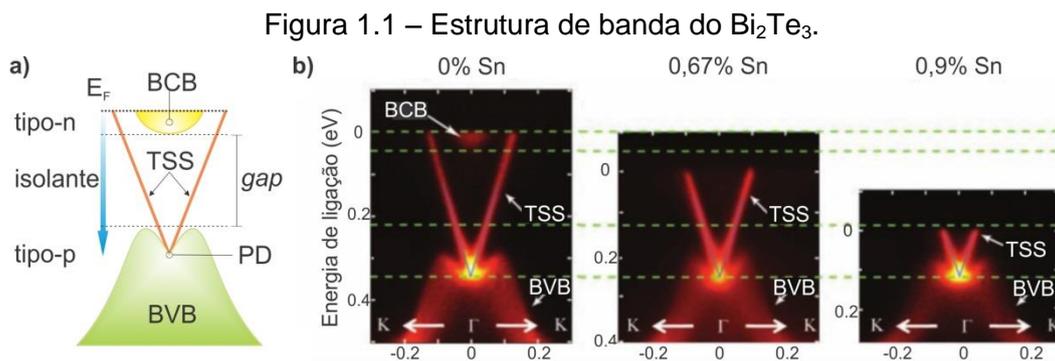
destes estados de superfície por medições elétricas, dada a dificuldade em distinguir entre a condução no volume e na superfície.

Contudo, como a observação dos estados de superfície é a principal assinatura experimental dos compostos isolantes topológicos, técnicas sensíveis à superfície têm sido aplicadas para o estudo destas propriedades [21, 24, 25]. A técnica de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) tem mostrado eficiência para a determinação dos estados de superfície nos isolantes topológicos.

Nesta técnica, fótons de baixa energia iluminam a superfície da amostra. Pelo efeito fotoelétrico, elétrons são emitidos da amostra e analisados por um detector, que registra a sua energia e o ângulo de ejeção. Esta informação permite de imediato, a reconstrução da estrutura de bandas do material. Por utilizar fótons de baixa energia, os elétrons dos estados mais rasos são ejetados, sendo possível certificar a existência dos estados topológicos de superfície (TSS). A distribuição de energia dos elétrons nestes estados em função do vetor de onda apresenta um perfil com figura geométrica de cone, denominado cone de Dirac. O seu vértice situa-se na banda de valência (BVB) dos calcogenetos de bismuto, no chamado ponto de Dirac (PD). Isto é, cobre a região ao longo do gap de energias proibidas aos estados volumétricos e, então, envolve a banda de condução (BCB) destes compostos, como ilustrado na Figura 1.1 (a).

Uma das grandes dificuldades experimentais reportadas até o momento é o crescimento de filmes ou cristais volumétricos de alta qualidade estrutural, onde não haja condução no volume. Por ora, um modo encontrado de obter cristais volumétricos que atendam tal especificação foi através da utilização de contradopagem, usando átomos de cálcio, Ca, para contradopar cristais volumétricos de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e átomos de estanho, Sn, para suprimir a contribuição dos defeitos em amostras volumétricas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [12, 25], como mostrado na Figura 1.1 (b). Quando o nível de Fermi intersecta a BCB do calcogeneto de bismuto, este composto apresenta condução volumétrica majoritária por elétrons (tipo- $n$ ). Com o aumento da concentração relativa de Sn, a localização do nível de Fermi

diminui em altura e, portanto, o material com 0,67 % de dopagem apresenta-se isolante no volume. Esta é a condição ideal para o estudo deste novo estado da matéria, visto que o nível de Fermi intersecta apenas os estados de superfície topológicos, indicando que a amostra possui condução apenas nesta situação, na premissa de ser isolante no volume. O incremento na dopagem de Sn, para 0,9 %, abaixa ainda mais o nível de Fermi, situando-o na BVB do material. Nesta condição, o volume apresenta condução majoritária por buracos (tipo-*p*), como ilustrado na Figura 1.1 (b). Entretanto, estes cristais contradopados, isolantes no volume, apresentam instabilidade após a clivagem, isto é, permanecem com comportamento isolante por um curto período, de apenas algumas horas, ainda que dentro da câmara de análise de superfície em ultra alto vácuo.



(a) Ilustração esquemática da estrutura de bandas da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mostrando a banda de condução (BCB), a banda de valência (BVB), o ponto de Dirac (PD), os estados de superfície (TSS) e o nível de Fermi ( $E_F$ ). (b) Estudo de dopagem em cristais volumétricos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  realizado com ARPES. O rótulo sobre as imagens corresponde a composição de Sn relativa à de bismuto.

Fonte: Adaptado de [25].

Ao contrário dos cristais volumétricos, filmes epitaxiais de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , obtidos através da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), apresentam alto controle de qualidade estrutural e possibilitam, por meio de mudanças nos parâmetros de crescimento, controlar suas propriedades intrínsecas. Em outras palavras, mediante modificação intencional na condição de crescimento epitaxial, é possível alterar a dopagem de tipo-*n* para *p*, ou vice-versa, passando pela fase isolante no

volume, com a energia de Fermi dentro do *gap* do material, como ilustrado na Figura 1.1 (a) [24, 26]. A possibilidade de controlar a energia de Fermi através das condições de crescimento, como temperatura do substrato e oferta extra do calcogênio (Se ou Te), permitem obter filmes com propriedades topológicas estáveis e de forma reprodutível. Estas possibilidades são essenciais para aplicações desta nova fase eletrônica em dispositivos e para melhor entender as propriedades de superfícies [27–29]. As propriedades termoelétricas da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e, principalmente, os recém descobertos isolantes topológicos, colocam este material em evidência tanto na pesquisa básica como na busca por aplicações tecnológicas.

Um grande desafio tem se apresentado aos pesquisadores ao tentar analisar as propriedades topológicas dos calcogenetos de bismuto. A superfície deste material é facilmente oxidada quando exposta à condições ambientes, o que tem como consequência a degradação dos estados de superfície, uma vez que a estrutura cristalina na superfície é destruída [30]. Este processo de oxidação é um dos responsáveis pela descoberta tardia deste novo estado da matéria. Estudos utilizando a técnica de espectroscopia de fotoemissão por raios X mostraram que este material sofre um processo de oxidação em duas etapas. Uma camada de aproximadamente 1 nm de óxido é formada em sua superfície após 24 h de exposição à atmosfera. Devido às ligações de van der Waals na estrutura cristalina do telureto de bismuto, a difusão de átomos de oxigênio para camadas atômicas mais internas é dificultada. Por isso, a espessura deste óxido aumenta para apenas 1,5 nm após 100 h de exposição [30]. Apesar do processo lento de oxidação do telureto de bismuto, apenas cinco minutos de exposição às condições ambientes são suficientes para alterar o potencial químico da superfície e inibir as medições dos estados de superfície [26]. Desta forma, a investigação dos filmes epitaxiais reportada na literatura tem sido realizada através de medidas *in situ*, ou seja, transferindo os filmes após o crescimento da câmara de MBE ao sistema de análise de superfície por linhas de ultra alto vácuo (UHV), evitando assim a exposição à atmosfera.

Como sistemas de análise de superfície *in situ* são na prática raros e são fora da realidade, por exemplo, em estações de medições de radiação síncrotron, é fundamental desenvolver métodos que protejam a superfície das amostras de TIs. A proteção deve ocorrer durante o traslado do sistema de crescimento para sistemas de medições instalados em outros laboratórios, onde a exposição da amostra ao ar é inevitável. Estes métodos devem preservar as propriedades estruturais e químicas da superfície das amostras, permitindo a investigação detalhada das propriedades topológicas.

Este trabalho tem como objetivo estudar sistematicamente o crescimento pela técnica MBE de filmes finos de telureto de bismuto em substratos de fluoreto de bário orientado na direção (111), visando a obtenção de filmes finos na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pura, e com alta qualidade cristalina, visto que esta é a única fase, do composto, predita de apresentar os estados topológicos de superfície. O estudo consiste na otimização dos parâmetros de crescimento através da variação da taxa de deposição, temperatura do substrato e oferta extra de telúrio com o objetivo de mapear as condições ideais de crescimento do composto. Prevê-se também o desenvolvimento de uma técnica de proteção da superfície dos filmes contra contaminação para possibilitar a transferência das amostras para sistemas de análises *ex situ*. Paralelamente ao estudo experimental desenvolveu-se um modelo computacional no método de Monte Carlo para fornecer uma visão atomística da dinâmica de crescimento destes compostos.

Depois de crescidos, os filmes epitaxiais são caracterizados por difração de raios X convencional e por radiação síncrotron. As propriedades estruturais dos filmes são obtidas pela análise de diferentes varreduras e mapas medidos em alta resolução em torno de pontos simétricos e assimétricos da rede recíproca. A técnica de refletividade de raios X em incidência rasante é aplicada para determinar com acurácia a espessura e a rugosidade dos filmes. A microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra permite também a determinação da espessura dos filmes. A morfologia da superfície dos filmes é avaliada por microscopia

de força atômica. As propriedades elétricas dos filmes de telureto de bismuto são investigadas através de medidas de resistividade e efeito Hall em função da temperatura. Em cooperação com o laboratório do grupo de física experimental VII da Universidade de Würzburg, na Alemanha, a superfície de filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , crescidos com capa de proteção removível, foi analisada pelas técnicas de difração de elétrons de baixa energia e espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios X, e os estados topológicos de superfície foram investigados pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo.

O Capítulo 2 deste trabalho apresenta uma revisão sobre as propriedades do telureto de bismuto e do fluoreto de bário. No Capítulo 3, a técnica de epitaxia por feixe molecular e o sistema utilizado são descritos e no Capítulo 4 o modelo Monte Carlo desenvolvido para estudar o crescimento epitaxial do telureto de bismuto é apresentado. As técnicas experimentais utilizadas para caracterizar os filmes são mostradas no Capítulo 5. Os resultados obtidos pela caracterização dos filmes finos, crescidos neste trabalho, são apresentados no Capítulo 6. O Capítulo 7 contém a conclusão do trabalho.

## 2 MATERIAIS

Este capítulo apresenta uma revisão das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais utilizados neste trabalho. A Seção 2.1 mostra as propriedades do telureto de bismuto e a Seção 2.2 descreve as propriedades do fluoreto de bário, utilizado como substrato.

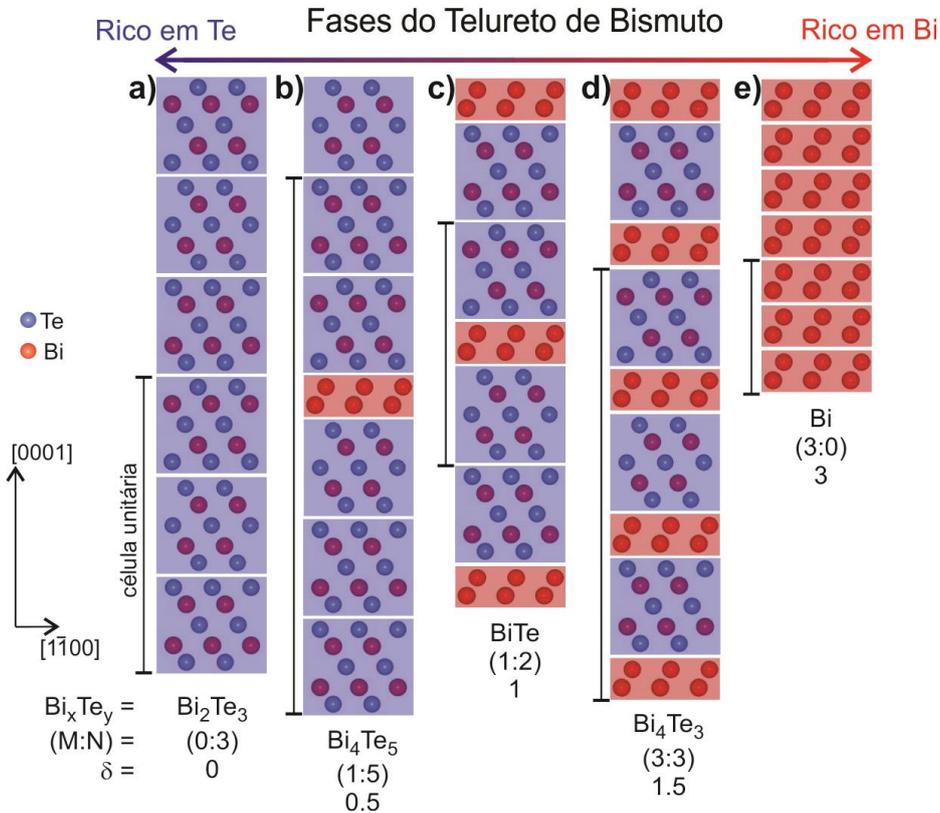
### 2.1 Telureto de bismuto

Diferentemente dos compostos semicondutores binários usuais com estrutura cristalina tipo blenda de zinco ou sal de rocha, que se cristalizam em uma única fase com estequiometria 1:1, o telureto de bismuto pode existir em diferentes fases  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  dependendo das condições de crescimento. O composto  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  constitui uma série homóloga de estruturas cristalinas derivada do empilhamento sequencial de dois blocos fundamentais constituídos de planos atômicos hexagonais [31], conforme ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** O primeiro bloco, marcado com fundo violeta na figura, é uma camada quádrupla (QL) composta pelos planos atômicos  $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$  e o segundo bloco, marcado com fundo vermelho, é uma camada dupla de bismuto (BL). A interação entre QLs adjacentes é fraca do tipo van der Waals e a interação entre uma QL e uma BL é menos fraca de natureza covalente [32]. O empilhamento desses blocos fundamentais forma a série adaptativa  $(\text{Bi}_2)_M(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_N$ , onde M representa o número de BLs e N o número de QLs no material. Esta série varre desde a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mais rica em Te (M:N = 0:3) até o bismuto puro (M:N = 3:0), passando por uma série de fases como  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  (M:N = 1:5),  $\text{Bi}_6\text{Te}_7$  (M:N = 2:7),  $\text{Bi}_8\text{Te}_9$  (M:N = 3:9),  $\text{Bi}_1\text{Te}_1$  (M:N = 1:2) e  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (M:N = 3:3). A série completa também pode ser escrita como  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$  em termos do déficit em telúrio  $\delta$ , onde  $\delta = 3M / (M+N)$ .

A estrutura cristalina de todas as fases do telureto de bismuto é hexagonal com parâmetro de rede  $a$  no plano hexagonal e  $c$  na direção perpendicular a este plano. A presença das camadas duplas de bismuto entre as camadas quádruplas gera uma tensão na rede cristalina, fazendo

com que haja uma tendência em diminuir o espaçamento médio entre os planos atômicos e aumentar o espaçamento médio entre os átomos do mesmo plano.

Figura 2.1 – Representação da série homologa do telureto de bismuto.



Representação esquemática da estrutura cristalina de algumas fases do composto  $Bi_xTe_y$  na série homologa ordenada  $(Bi_2)_M(Bi_2Te_3)_N$ : (a)  $Bi_2Te_3$ , (b)  $Bi_4Te_5$ , (c)  $Bi_1Te_1$ , (d)  $Bi_4Te_3$ , e (e) Bi. Os blocos fundamentais de camadas quintuplas de  $Bi_2Te_3$  e bicamadas de Bi são mostrados com fundo violeta e vermelho, respectivamente. A série inteira pode ser representada como  $Bi_2Te_{3-\delta}$ , onde  $\delta = 3M/(M+N)$  é o déficit em Te. A célula unitária de cada fase do composto é indicada ao lado.

Fonte: Adaptado de [33].

O espaçamento médio entre os planos atômicos,  $\langle \Delta z \rangle$ , pode ser calculado a partir do parâmetro de rede  $c$ , conforme Equação (2.1).

$$\langle \Delta z \rangle = \frac{c}{N_{PA}} \quad (2.1)$$

onde  $N_{PA}$  representa o número de planos atômicos que compõem a célula unitária do composto. A Tabela 2.1 apresenta as diferentes fases do composto  $Bi_xTe_y$  com as respectivas representações como série homóloga  $(Bi_2)_M(Bi_2Te_3)_N$  e déficit de Te,  $Bi_2Te_{3-\delta}$ , junto com os respectivos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , e o espaçamento médio entre os planos atômicos  $\langle \Delta z \rangle$ . A partir dos dados relacionados nesta tabela, pode-se observar que o parâmetro de rede no plano aumenta com a respectiva diminuição do espaçamento médio entre os planos atômicos conforme a composição do material tende para fases mais ricas em bismuto.

Tabela 2.1 - Diferentes fases do composto  $Bi_xTe_y$  representadas pela relação M:N entre M camadas duplas de Bi e N camadas quintuplas de  $Bi_2Te_3$  na série homóloga  $(Bi_2)_M(Bi_2Te_3)_N$  e pelo déficit em telúrio  $\delta$  ( $Bi_2Te_{3-\delta}$ ). Os parâmetros de rede no plano  $a$  e perpendicular ao plano  $c$  e a distância média entre os planos atômicos  $\langle \Delta z \rangle$  também são apresentados.

$Bi_xTe_y$	M:N	$\delta$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\langle \Delta z \rangle$ (Å)
$Bi_2Te_3$	0:3	0	4,382	30,474	2,032
$Bi_4Te_5$	1:5	0,5	4,415	54,742	2,010
$Bi_6Te_7$	2:7	0,667	4,424	79,011	2,006
$Bi_8Te_9$	1:3	0,75	4,425	103,279	2,003
$Bi_1Te_1$	1:2	1,0	4,433	24,269	2,000
$Bi_4Te_3$	1:1	1,5	4,444	42,332	1,996
$Bi_2Te_1$	2:1	2,0	4,465	18,064	1,991
$Bi_7Te_3$	15:6	2,143	4,472	120,241	1,990
Bi	1:0	3	4,545	11,859	1,976

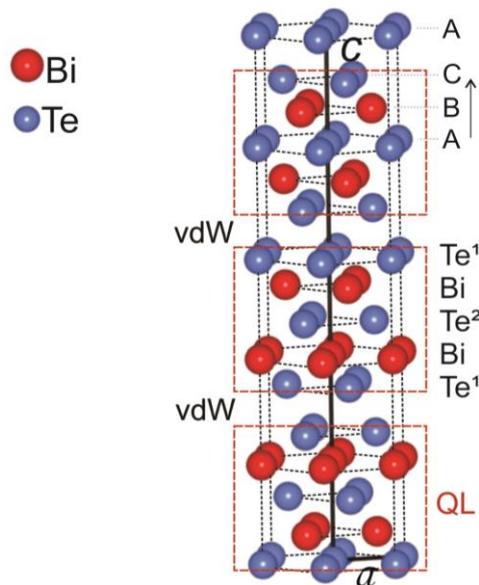
Fonte: Adaptada de [31].

### 2.1.1 Telureto de bismuto na fase $Bi_2Te_3$

Como outros compostos V-VI, o telureto de bismuto na fase  $Bi_2Te_3$  se cristaliza em uma estrutura do tipo tetradimita, pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}m$ , conforme mostrado na Figura 2.2. Como citado, a célula unitária desta rede hexagonal é obtida pelo empilhamento de três camadas quintuplas  $Te^1-Bi-Te^2-Bi-Te^1$  ao longo da direção [0001]. Cada QL é formada por dois planos atômicos de Bi e três de Te empilhados

alternadamente, sendo sempre iniciada e terminada em planos atômicos de Te que recebem o índice 1. Dentro das QLs, os átomos vizinhos Bi-Te possuem uma ligação forte do tipo iônica. Já salientado, as camadas quintuplas são ligadas entre si, através dos planos de Te<sup>1</sup>, por uma força fraca do tipo van der Waals (vdW), representada na Figura 2.2. Este *gap* de van der Waals fornece à estrutura da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> um caráter similar ao de outros materiais em camadas, como o grafeno por exemplo, o que facilita a exfoliação do material. O parâmetro de rede do material volumétrico no plano é  $a = 4,3824 \text{ \AA}$  e perpendicular ao plano é  $c = 30,474 \text{ \AA}$  [31], o que resulta em uma altura média das camadas quintuplas (QLs) de aproximadamente 10,1  $\text{\AA}$ . Devido às ligações de natureza iônica entre os átomos que compõem as QLs, estes blocos são estáveis, podendo existir mesmo sem a formação de uma célula unitária completa.

Figura 2.2 – Estrutura cristalina do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.



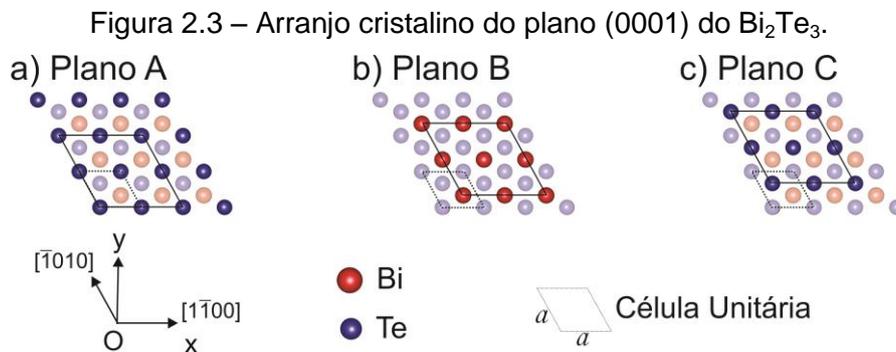
Estrutura cristalina hexagonal do telureto de bismuto na fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. A célula unitária é formada pelo empilhamento de três camadas quintuplas (QL), que se mantém coesas pela força fraca do tipo van der Waals (vdW).

Fonte: Adaptado de [33].

Novamente, é oportuno lembrar que os estados topológicos de superfície são previstos de acontecer somente na fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> do composto.

### 2.1.2 Rede direta da superfície (0001)

A estrutura cristalina hexagonal do telureto de bismuto na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pode ser representada por uma sequência de empilhamento de camadas atômicas, ABCABC..., alternando apenas o elemento químico (Te ou Bi) que preenche cada uma destas camadas, conforme ilustrado na Figura 2.2. O primeiro plano atômico da QL é composto de Te, com distância entre os átomos igual à do parâmetro de rede no plano,  $a$ , com o átomo centrado na origem da rede, como detalhado na Figura 2.3 (a). O segundo plano atômico é composto por Bi, tendo origem a uma distância de  $2/3 a$  na direção  $[1\bar{1}00]$  e  $1/3 a$  na direção  $[\bar{1}010]$ . Neste plano, apresentado na Figura 2.3 (b), o espaçamento entre os átomos também é  $a$ . Já a terceira camada atômica, detalhada na Figura 2.3 (c), volta a ser composta por átomos de Te, tendo origem a uma distância de  $1/3 a$  na direção  $[1\bar{1}00]$  e  $2/3 a$  na direção  $[\bar{1}010]$ . Esta orientação é oposta à da segunda camada atômica, pois equivale a um triângulo equilátero rodado por múltiplos inteiros de  $60^\circ$ .



Esquema ilustrativo definindo os três arranjos atômicos A, B e C que compõem a superfície (0001) do telureto de bismuto. Dois azimutes de simetria são mostrados no sistema cartesiano xy.

Fonte: Produção do autor.

Estas são as três camadas fundamentais e a sua sequência é repetida por toda a estrutura cristalina, variando apenas a composição, isto é, o tipo de elemento atômico em cada um dos planos. Isto pode ser visto dentro da própria QL, onde o quarto plano atômico é idêntico ao primeiro, com exceção de ser composto por bismuto ao invés de telúrio e o quinto

plano é idêntico ao segundo, com exceção de apresentar um preenchimento com telúrio ao invés de bismuto.

O empilhamento destes planos atômicos, seguindo a ordenação apresentada nas posições dos átomos e a sequência de formação das QLs leva a uma combinação que se repete em um período de 15 camadas, que são justamente as 3 QLs que compõem a célula unitária do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Seção 0). Com a origem do sistema cartesiano de coordenadas situada no primeiro plano atômico, A, conforme mostrado na Figura 2.3, dois vetores primitivos para descrever a rede direta deste arranjo são dados pela Equação (2.2,

$$\mathbf{a}_A = a\hat{x} \quad , \quad \mathbf{b}_A = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}). \quad (2.2)$$

O segundo plano atômico da sequência, B, é deslocado em relação ao eixo  $x$  e  $y$ , e é descrito pelos vetores da Equação (2.3,

$$\mathbf{a}_B = \frac{a}{2}(3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad , \quad \mathbf{b}_B = a\left(\hat{x} + \frac{2\sqrt{3}}{3}\hat{y}\right). \quad (2.3)$$

O plano atômico C possui um deslocamento somente no eixo  $y$  em relação à origem. O deslocamento corresponde justamente à altura do centro de um triângulo equilátero de lado  $a$ . Os vetores primitivos que descrevem a rede direta do plano C são mostrados na Equação (2.4,

$$\mathbf{a}_C = a\left(\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{3}\hat{y}\right) \quad , \quad \mathbf{b}_C = \frac{a}{2}\left(\hat{x} + \frac{5\sqrt{3}}{3}\hat{y}\right). \quad (2.4)$$

Com uma combinação linear dos vetores primitivos descritos pelas equações acima, é possível construir toda a superfície (0001) da rede direta do telureto de bismuto. Esta é a superfície que será exposta ao feixe de elétrons durante as medidas de difração de elétrons em alta (Seção 6.4) e baixa (Seção 6.9.3) energias. A rede recíproca da superfície (0001) é gerada a partir da rede direta do material, como descrito na próxima seção.

### 2.1.3 Rede recíproca da superfície (0001)

A construção da rede recíproca, a partir dos vetores primitivos da rede direta, é feita utilizando as Equações (2.5,

$$\mathbf{a}_{A,B,C}^R = \frac{2\pi(\mathbf{b}_{A,B,C} \times \hat{n})}{S}, \quad \mathbf{b}_{A,B,C}^R = \frac{2\pi(\hat{n} \times \mathbf{a}_{A,B,C})}{S}. \quad (2.5)$$

Nestas equações, o índice sobrescrito  $R$  indica o vetor da rede recíproca,  $\hat{n}$  é o versor normal à superfície e  $S$  a área da célula primitiva na rede direta.

A rede recíproca para os planos A, B e C do telureto de bismuto é descrita pelos vetores primitivos denotados com índice  $R$  e apresentados nas Equações (2.6, (2.7 e (2.8, respectivamente.

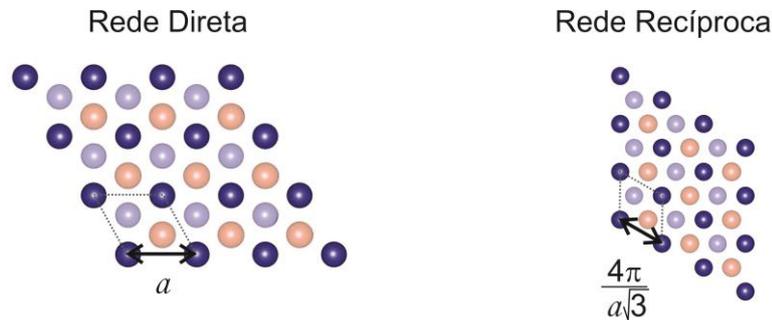
$$\mathbf{a}_A^R = \frac{2\pi}{a} \left( \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{3} \hat{y} \right), \quad \mathbf{b}_A^R = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \hat{y}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{a}_B^R = \frac{8\pi}{3a} \hat{x}, \quad \mathbf{b}_B^R = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \left( \frac{2\sqrt{3}}{3} \hat{x} + \hat{y} \right), \quad (2.7)$$

$$\mathbf{a}_C^R = \frac{4\pi}{3a} \hat{x}, \quad \mathbf{b}_C^R = \frac{4\pi}{3a} (\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}). \quad (2.8)$$

A combinação linear destes vetores primitivos da base permite gerar toda a rede recíproca da superfície.

Figura 2.4 – Comparação da rede direta com a rede recíproca.



Rede direta da superfície (0001) do telureto de bismuto com espaçamento  $a$  entre os átomos no mesmo plano e a respectiva rede recíproca que é a própria rede direta girada de  $30^\circ$  e com parâmetro de rede igual a  $4\pi/a\sqrt{3}$ .

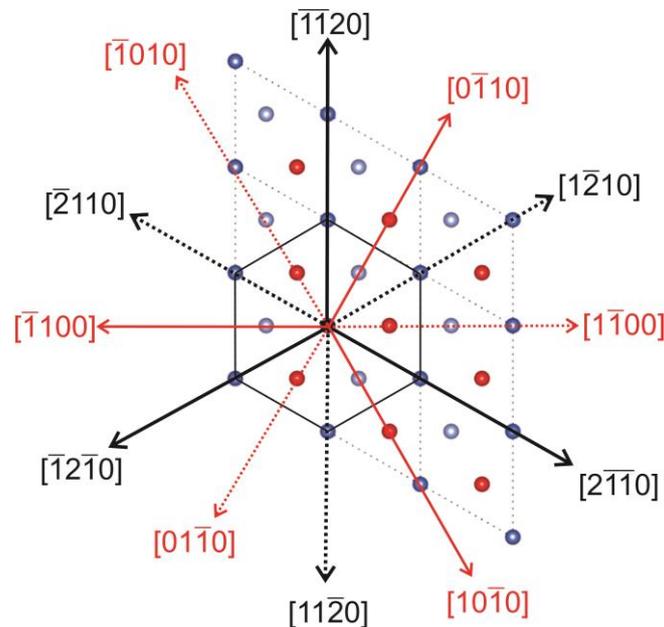
Fonte: Produção do autor.

A Figura 2.4 mostra a rede direta da superfície (0001) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  gerada a partir das Equações (2.2 a (2.4 com parâmetro de rede  $a = 4,38 \text{ \AA}$ , juntamente com a respectiva rede recíproca gerada pelas Equações (2.6 a (2.8. Pode-se observar que a rede recíproca da rede hexagonal é a própria rede direta girada de  $30^\circ$  e com parâmetro de rede igual a  $4\pi/a\sqrt{3}$ , que corresponde a  $1,66 \text{ \AA}^{-1}$  no caso do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

#### 2.1.4 Azimutes de simetria da superfície (0001)

Os azimutes de simetria desta superfície são representados na rede direta pela Figura 2.5. Devido à simetria de  $60^\circ$  da superfície hexagonal do telureto de bismuto, existem dois conjuntos de azimutes de simetria, que aparecem girados de  $30^\circ$  um em relação ao outro. O primeiro conjunto corresponde à família de azimutes  $\{10\bar{1}0\}$ , representado pelas setas em vermelho, enquanto o segundo conjunto aparece desenhado em preto e corresponde à família de azimutes de simetria  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ .

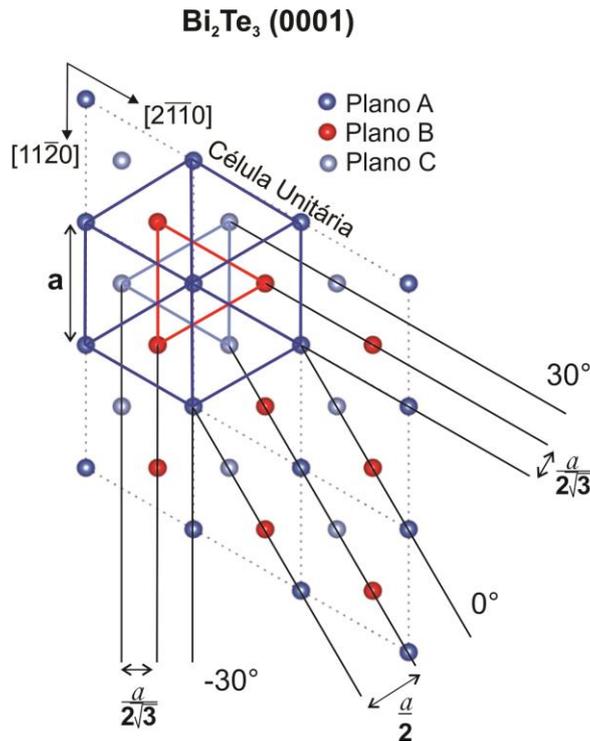
Figura 2.5 – Azimutes de simetria do plano (0001).



Azimutes de simetria no plano (0001) do telureto de bismuto. As direções em vermelho correspondem à família de azimutes equivalentes  $\{10\bar{1}0\}$ , enquanto que as indicações em preto são relativas à família  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ . Uma família é girada de  $30^\circ$  em relação à outra.

Fonte: Produção do autor.

Figura 2.6 – Detalhe dos dois azimutes de simetria.



Superfície (0001) do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com os três planos atômicos A, B e C, destacando o espaçamento do alinhamento dos átomos ao longo de três azimutes de simetria.

Fonte: Adaptado de [33].

A Figura 2.6 representa a superfície (0001) do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com os três planos atômicos A, B e C, evidenciando três azimutes de simetria. O azimute  $[10\bar{1}0]$  indicado como  $0^\circ$  e os dois outros azimutes equivalentes  $[11\bar{2}0]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , girados de  $-30^\circ$  e  $+30^\circ$  em relação ao anterior, respectivamente. Desta representação pode-se observar que a razão do espaçamento do alinhamento atômico entre os conjuntos de azimutes é de  $1/\sqrt{3}$ . Desta forma, para investigar e caracterizar a superfície deste composto, basta analisar imagens adquiridas ao longo de duas direções de simetria. Isto é, cada uma pertencente a um conjunto distinto de azimutes de simetria.

### 2.1.5 Oxidação da superfície (0001)

A oxidação da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> foi estudada de maneira sistemática por dois grupos diferentes de cientistas. O primeiro utilizou a técnica de espectroscopia de fotoemissão por raios X para analisar a evolução temporal do processo de oxidação. Na época em que este estudo foi

realizado, o estado isolante topológico não havia sido descoberto e o estudo foi motivado para explicar a dificuldade em realizar medições de microscopia por tunelamento de elétrons na superfície do telureto de bismuto [30]. O segundo grupo focalizou a atenção nas fases  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , após a descoberta experimental do estado topológico, e buscou informações sobre a influência do óxido nas propriedades topológicas destes materiais [34]. Ambos os estudos chegaram à conclusão de que a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  apresenta, como mencionado, duas etapas de oxidação.

Neste contexto, na primeira etapa, após exposição da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à atmosfera padrão, a superfície do material é gradativamente oxidada. Depois de um período de 24 h de exposição, uma camada de óxido com espessura de aproximadamente 1 nm é formada (Figura 2.7). Neste ponto, a segunda etapa de oxidação é iniciada, isto é, quando a espessura da camada oxidada atinge uma espessura de aproximadamente uma camada quántupla. Devido à dificuldade que átomos de oxigênio enfrentam para vencer a barreira de van der Waals, presente entre as QLs, a taxa de oxidação em função da profundidade é drasticamente reduzida. Depois de 250 dias de exposição à atmosfera, a profundidade média do óxido atinge valores próximos de 2 nm, evidenciando que a terceira camada quántupla ainda permanece intacta. O *gap* de van der Waals atua como uma barreira protetora à difusão dos átomos de oxigênio, fazendo com que a taxa de oxidação seja drasticamente reduzida.

Entretanto, apesar da robustez da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  contra a oxidação das camadas atômicas mais internas, exposições ao ar de curta duração, em torno de 5 minutos, são suficientes para alterar o potencial químico da superfície e impedir medições experimentais dos estados topológicos [26]. Isto ocorre devido à quebra da estrutura cristalina do telureto de bismuto, sendo que os átomos de Te e Bi passam a formar ligações químicas com os átomos de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 2.7

Figura 2.7 – Óxido na superfície do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

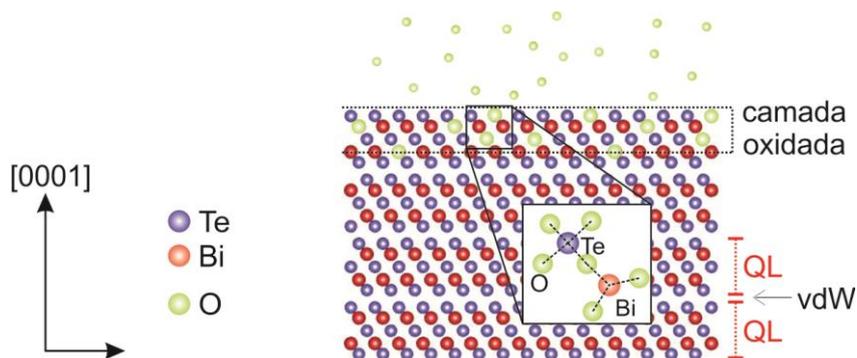


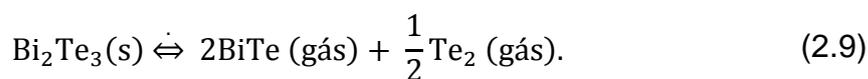
Ilustração da seção transversal da estrutura do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  após um período de 24 h de exposição à atmosfera. Os átomos de oxigênio da atmosfera difundem ao longo da camada quántupla mais externa, destruindo a estrutura cristalina do material ao formar ligações Te-O e Bi-O.

Fonte: Produção do autor.

Vale ressaltar que a remoção desta camada de óxido, expõe uma nova superfície, isenta de oxidação, com as propriedades topológicas intactas, uma vez que as camadas mais internas não têm sua estrutura cristalina danificada. Na verdade, este composto pode sofrer ciclos de exfoliação, sendo que a cada ciclo uma nova superfície é exposta, diminuindo conseqüentemente a espessura da amostra até que o filme atinja a espessura limite de existência dos estados topológicos, que é de cinco camadas quántuplas [24, 35].

### 2.1.6 Pressão de vapor do $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Devido às potencialidades termoelétricas do telureto de bismuto, vários estudos sobre as propriedades termodinâmicas deste composto foram realizados [36]. Os estudos sobre a vaporização do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foram feitos a partir da fase líquida [37] e a partir da fase sólida [38–40]. A sublimação do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a partir da fase sólida resulta na fase vapor formada por moléculas de  $\text{BiTe}$  e  $\text{Te}_2$ , conforme explicitado na Equação (2.9),



A Equação (2.10) apresenta a fórmula para calcular a pressão de vapor em função da temperatura do material. Nesta equação,  $A$  e  $B$  são constantes determinadas experimentalmente,  $T$  é o valor da temperatura em kelvin e  $P$  representa o valor da pressão de vapor, em Torr,

$$\log(P) = -\frac{A}{T} + B. \quad (2.10)$$

O valor dos coeficientes  $A$  e  $B$  para o cálculo da pressão de vapor usando a Equação (2.10) é apresentado na Tabela 2.2 para a pressão de vapor parcial do BiTe e do Te<sub>2</sub> durante a sublimação a partir da fase sólida do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [39], para a pressão de vapor total do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [39] e para a pressão de vapor do Te<sub>2</sub> e Bi<sub>2</sub> quando sublimados diretamente a partir de fontes sólidas de telúrio puro [41] e de bismuto puro [42], respectivamente.

Tabela 2.2 - Coeficientes para o cálculo da pressão de vapor pela Equação (2.10): pressão de vapor parcial do BiTe e do Te<sub>2</sub> durante a sublimação a partir da fase sólida do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, pressão de vapor total do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, pressão de vapor do Te<sub>2</sub> e do Bi<sub>2</sub> sublimados diretamente de fontes sólidas de telúrio e bismuto puros, respectivamente.

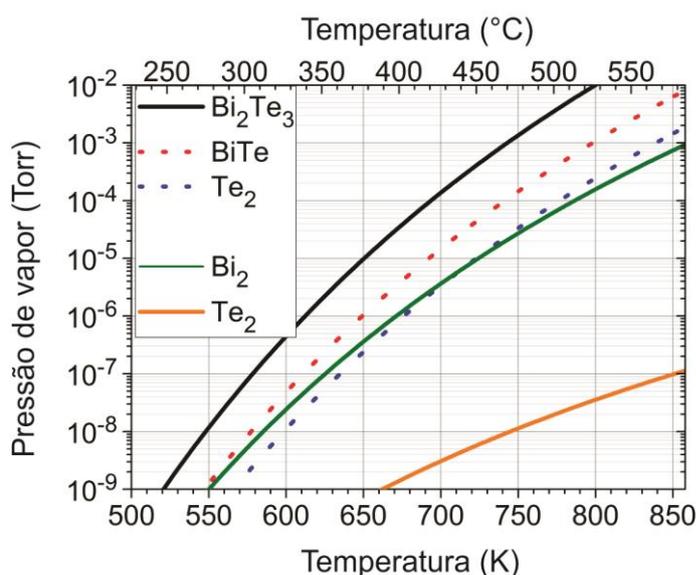
Coeficiente	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>			Te	Bi
	P <sub>total</sub>	P <sub>BiTe</sub>	P <sub>Te2</sub>	P <sub>Te2 – puro</sub>	P <sub>Bi2 – puro</sub>
$A$	10443	10443	10443	5960	9150,3
$B$	11,054	10,831	9,445	7,599	7,6327

Fonte: Adaptado de [39], [41] e [42].

A Figura 2.8 apresenta o gráfico da pressão de vapor parcial relativas às moléculas de BiTe e Te<sub>2</sub> (linhas pontilhadas) e a pressão de vapor total do composto Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> em função da temperatura, durante a sublimação a partir da fase sólida Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Além disto, o gráfico apresenta a pressão de vapor das moléculas de Te<sub>2</sub> e Bi<sub>2</sub> quando sublimados diretamente de fontes sólidas com telúrio e bismuto puros, respectivamente. Todas as curvas apresentadas no gráfico da Figura 2.8 foram calculadas a partir da Equação (2.10) utilizando os valores dos coeficientes apresentados na Tabela 2.2.

Figura 2.8 – Pressão de vapor do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Te}_2$  e  $\text{Bi}_2$ .



Pressão de vapor em função da temperatura calculada pela Equação (2.10) usando os coeficientes apresentados na Tabela 2.2. As linhas pontilhadas correspondem à pressão de vapor parcial das moléculas de  $\text{BiTe}$  e  $\text{Te}_2$  durante a sublimação a partir da fase sólida do composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e a linha contínua preta representa a pressão total do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . As linhas contínuas verde e laranja são relativas à pressão de vapor das moléculas de  $\text{Bi}_2$  e  $\text{Te}_2$  quando sublimadas diretamente de fontes sólidas de bismuto e telúrio puros, respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

O crescimento epitaxial dos filmes de telureto de bismuto deste trabalho ocorreu a partir de uma fonte sólida de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e duas fontes sólidas extras de telúrio. É importante mencionar que é comum encontrar, na literatura, trabalhos que utilizam fontes sólidas separadas de telúrio e bismuto para o crescimento epitaxial deste composto [43–50].

### 2.1.7 Defeitos estruturais no $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Os defeitos que podem ocorrer durante o crescimento de filmes de telureto de bismuto podem ser resumidos a dois tipos: defeitos substitucionais e vacâncias. A amostra será do tipo- $p$  ou  $n$ , isto é, a maioria dos portadores de carga no volume do material será composta de buracos ou elétrons, respectivamente, dependendo dos defeitos resultantes [51–53]. Uma revisão dos defeitos estruturais mais comuns

neste composto e o resultado esperado na dopagem são apresentados a seguir.

$\text{Bi}_{\text{Te}}$  – Neste defeito, um átomo de bismuto substitui um átomo de telúrio. Por possuir um elétron de valência a menos do que o telúrio, este defeito atua como um aceitador simples. Segundo cálculos teóricos, este defeito é mais propício de ocorrer nas posições atômicas do  $\text{Te}^1$ . A probabilidade de ocorrer substituição de  $\text{Te}^2$  por Bi é muito menor, isto porque os átomos de  $\text{Te}^2$  estão mais fortemente ligados do que os átomos de  $\text{Te}^1$ , que se encontram nas bordas da camada quártupla.

$\text{Te}_{\text{Bi}}$  – Neste defeito, um átomo de telúrio substitui um átomo de bismuto. Por possuir um elétron de valência a mais do que o bismuto, este defeito atua como um doador simples.

As vacâncias são a ausência de um átomo na estrutura cristalina. No  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , podem ocorrer tanto vacâncias de bismuto quanto vacâncias de telúrio.

$V_{\text{Bi}}$  – Os estados da banda de valência são preenchidos por um total de oito elétrons e, se cinco deles forem removidos (Bi possui 5 elétrons de valência) restam três buracos na banda de valência. Desta forma,  $V_{\text{Bi}}$  atua como um aceitador triplo.

$V_{\text{Te}}$  – O átomo de telúrio possui seis elétrons de valência, se ele for removido da estrutura, aparecerão dois elétrons na banda de condução, o que faz com que a  $V_{\text{Te}}$  seja um doador duplo.

A probabilidade de formação dos defeitos é baseada na energia necessária para a sua formação. Estas energias também podem apresentar dependência com o desvio de estequiometria da amostra [51]. A energia para formação de vacâncias de  $\text{Te}^2$  é maior, por exemplo, do que a energia para formação de vacâncias de  $\text{Te}^1$ . Este fato pode ser explicado como resultado da fraca força de interação (van der Waals) entre os átomos de  $\text{Te}^1$ . Desta maneira, como mencionado, as vacâncias de  $\text{Te}^2$  são menos prováveis do que as de  $\text{Te}^1$ .

## 2.2 Fluoreto de Bário

Filmes epitaxiais de telureto de bismuto têm sido crescidos sobre diferentes substratos, tais como safira,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001), arsenieto de gálio, GaAs (111), silício, Si (111), e fluoreto de bário,  $\text{BaF}_2$  (111) [15]. No caso de substratos com estrutura cristalina cúbica, o plano (111) é preferencialmente usado para o crescimento devido a sua simetria hexagonal. A estrutura em QLs dos calcogenetos de bismuto, que possuem ligações atômicas fracas, do tipo van der Waals, ao longo da direção de crescimento, permite que as diferenças entre os parâmetros de rede do filme e do substrato sejam acomodadas sem grandes consequências à estrutura cristalina. Estas ligações de van der Waals levam à chamada epitaxia de van der Waals [54], que relaxa as tensões de interface mesmo para grandes descasamentos no parâmetro de rede.

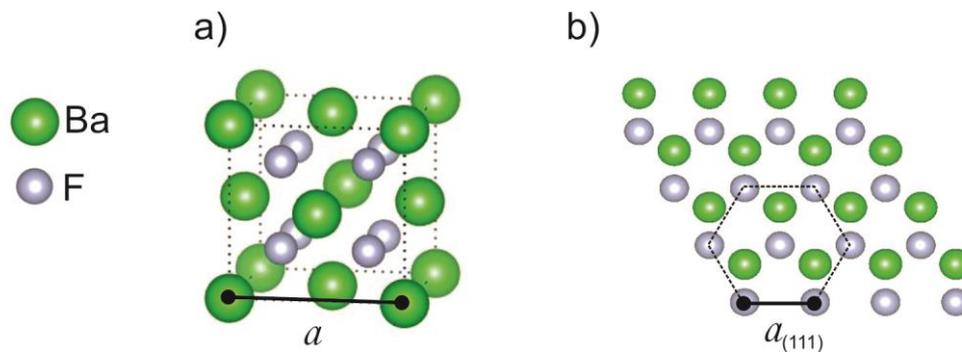
Habitualmente, o  $\text{BaF}_2$  é o material escolhido como substrato na epitaxia de filmes de compostos IV-VI, todavia pelos motivos expostos adiante, aplica-se também para o estudo do crescimento de filmes de telureto de bismuto. O  $\text{BaF}_2$  apresenta a estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita, pertencente ao espaço de grupo  $Fm\bar{3}m$ . A célula unitária do  $\text{BaF}_2$ , representada na Figura 2.9 (a), é composta por quatro átomos de bário e oito de flúor e possui o parâmetro de rede  $a = 6,200 \text{ \AA}$  [33, 55]. Este material possui ligações fracas, do tipo van der Waals, entre os átomos de flúor, facilitando a clivagem no plano (111) [15].

Ao ser clivado, o material exhibe uma face de simetria hexagonal, como mostrado na Figura 2.9 (b), onde a distância entre os átomos adjacentes no mesmo plano é  $a_{(111)} = a/\sqrt{2} = 4,3841 \text{ \AA}$ , que é um valor muito próximo ao do parâmetro de rede no plano do telureto de bismuto na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Seção 2.1.1), com diferença de apenas 0,04 %.

Além do plano (111) do  $\text{BaF}_2$  apresentar parâmetro de rede praticamente idêntico ao da superfície (0001) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (veja Figura 2.6), o fluoreto de bário é um isolante elétrico e apresenta transmissão ótica acima de 80 % desde o ultravioleta até o infravermelho distante, o que é favorável para

realização de medições de transporte elétrico e ópticas. Após a clivagem do BaF<sub>2</sub>, no plano (111), o substrato exibe uma superfície recém exposta ao ar momentos antes de iniciar o crescimento do filme. O BaF<sub>2</sub> também apresenta um coeficiente de expansão térmica com valor muito próximo ao do telureto de bismuto, se comparado aos outros substratos comumente utilizados para o crescimento de filmes destes compostos. O valor do coeficiente de expansão térmica do BaF<sub>2</sub> é  $18,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto o do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> é  $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 300 K. Por outro lado, o Si e o GaAs apresentam valores de  $2,6 \times 10^{-6}$  e  $5,73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 2.9 – Estrutura cristalina do BaF<sub>2</sub>.



(a) Estrutura cristalina cúbica do fluoreto de bário com parâmetro de rede  $a$ . (b) Vista da superfície (111) do BaF<sub>2</sub> com distância entre os átomos adjacentes no mesmo plano de  $a_{(111)} = a/\sqrt{2}$ , cujo valor é muito próximo ao parâmetro de rede no plano do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Fonte: Produção do autor.

A par da ínfima diferença entre os parâmetros de rede no plano do substrato e filme epitaxial, também os seus valores próximos nos coeficientes de expansão térmica e a vantagem no uso de substratos com superfície recém-clivadas, obtida momentos antes do início do processo de crescimento, fazem o fluoreto de bário um ótimo material a ser utilizado como substrato para o crescimento epitaxial do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

### **3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR**

Este capítulo descreve a técnica de epitaxia por feixe molecular utilizada para sintetizar os filmes finos de telureto de bismuto, investigados neste trabalho, e a ferramenta de difração de elétrons de alta energia refletidos, que permite análise da superfície dos filmes epitaxiais *in situ* e em tempo real durante o crescimento.

#### **3.1 Epitaxia por feixe molecular**

O MBE é uma técnica de crescimento epitaxial muito versátil e de alta reprodutibilidade, que permite o crescimento de filmes de materiais semicondutores, metálicos ou isolantes com alta qualidade cristalina. Esta técnica permite o controle acurado, em escala atômica, da espessura das camadas depositadas, da composição percentual dos compostos e concentração de dopagem [56]. Além disto, esta técnica é aplicável a diferentes compostos e, em geral, sem depender de reações químicas específicas como ocorre, por exemplo, nos métodos de deposição a partir de vapores químicos.

O processo de crescimento epitaxial ocorre quando um feixe de partículas, oriundo de fontes sólidas aquecidas em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV), atinge a superfície de um substrato aquecido. A energia transferida pelas partículas na colisão com o substrato está relacionada à temperatura da fonte. Esta energia é conservada no decorrer deste percurso, já que no ambiente UHV o livre caminho médio é muito maior do que a distância que separa a fonte do substrato. O crescimento epitaxial ocorre fora do equilíbrio termodinâmico, isto é, a temperatura do substrato é comparavelmente baixa em relação à temperatura da fonte que produz o feixe gasoso. Desta forma é possível compensar diferenças nos coeficientes de adesão dos elementos químicos e nos valores da pressão de vapor dos materiais que estão sendo depositados, possibilitando controlar a composição química, a espessura e o nível de dopagem do filme.

As temperaturas das células de efusão contendo as cargas sólidas e as do porta-substrato são estabilizadas individualmente por meio de controladores e fontes de potência. À frente de cada uma das células de efusão se encontram instalados obturadores mecânicos que, quando acionados, podem bloquear ou permitir a passagem dos feixes moleculares. Sem isto seria impossível obter interfaces abruptas.

Em geral, os procedimentos por MBE podem ter condições variadas de crescimento e, em alguns casos, parâmetros com ampla faixa de possibilidades devem ser otimizados para atender a requisitos de uma aplicação específica. Em particular, esta possibilidade aliada aos controles acurados no preparo das camadas epitaxiais e à utilização de técnicas de análise *in situ* torna o MBE uma ferramenta ideal para pesquisa científica, de início, voltada às necessidades da indústria eletrônica de dispositivos semicondutores, mas agora com possíveis aplicações em tecnologias emergentes.

### **3.2 O sistema de epitaxia por feixe molecular**

O sistema MBE utilizado neste trabalho, instalado no LAS/INPE, é de fabricação da Riber, modelo 32P, e dedica-se ao crescimento de compostos IV-VI e V-VI.

O equipamento é composto por três câmaras de vácuo fabricadas com aço-inoxidável: a de carregamento, a de preparação e de crescimento. As câmaras do sistema são separadas por válvulas de UHV, do tipo gaveta, interpostas entre as câmaras contíguas. Estas válvulas, quando fechadas, permitem o isolamento absoluto das câmaras adjacentes. A câmara de carregamento é mantida apenas em alto vácuo, com pressão em torno de  $10^{-7}$  Torr, e serve para introduzir substratos e retirar amostras do equipamento. Esta câmara é a interface do MBE com o usuário.

A câmara de preparação é destinada à degaseificação do substrato, podendo também ser utilizada para tratamento térmico de amostras. Esta câmara é mantida em UHV, com pressões menores que  $10^{-9}$  Torr.

A câmara de crescimento, mostrada em detalhe na Figura 3.1, é destinada à deposição dos filmes epitaxiais. Nesta câmara, está instalado um conjunto de fontes (células de efusão) que produzem os feixes atômicos ou moleculares. No equipamento Riber 32P é possível instalar até 8 fontes, sendo que todas as fontes estão equidistantes do porta-substrato. Cada fonte possui um obturador individual, podendo passar da posição aberta para a posição fechada em uma fração de segundos, garantindo um controle preciso e abrupto da composição dos feixes.

Figura 3.1 – Ilustração da câmara de crescimento MBE.

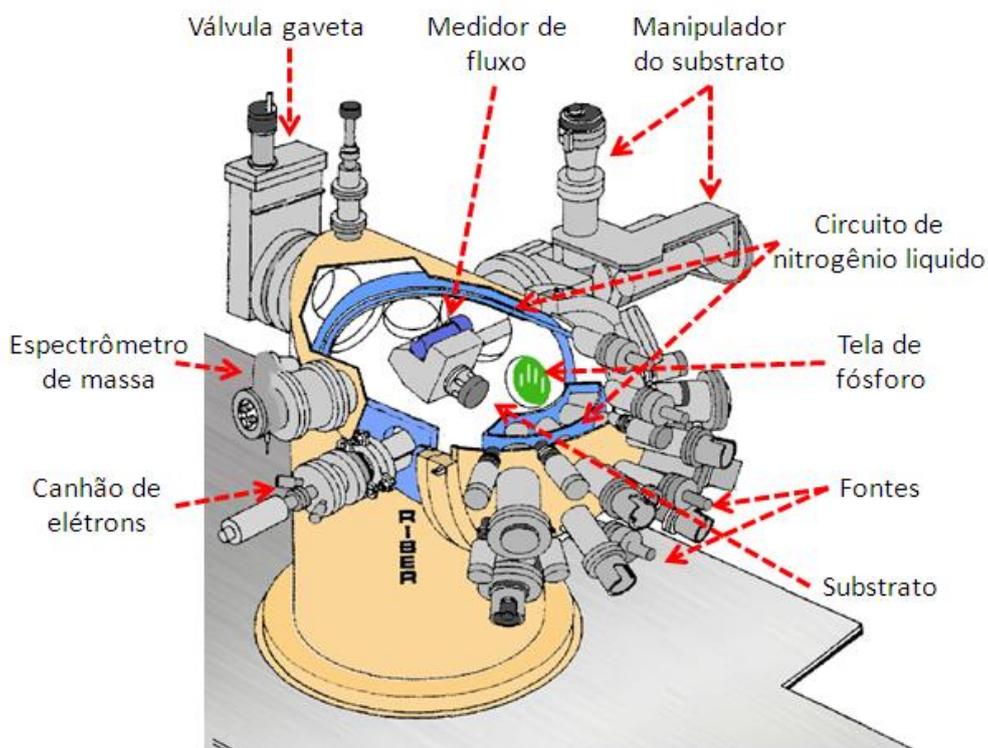


Ilustração detalhada da câmara de crescimento do sistema MBE Riber 32P.

Fonte: Adaptado de [57].

Internamente, a câmara de crescimento e as fontes estão envoltas por uma camisa onde circula nitrogênio líquido durante a operação, para que não haja influência térmica de uma fonte sobre as adjacentes. Além disto, o nitrogênio ajuda a manter uma baixa pressão de trabalho, pois cria uma armadilha criogênica para os vapores residuais. Juntamente com o método criogênico também bombas, iônica e de sublimação de titânio,

compõem o sistema de bombeamento nesta câmara durante o crescimento.

Os feixes atômicos ou moleculares provenientes das fontes são dirigidos ao substrato. A distância entre as fontes e o substrato é de aproximadamente 120 mm. Dentro do equipamento, o porta-substrato é deslocado linearmente entre as câmaras através de uma haste magnética. O substrato é mantido na temperatura de interesse através de um resistor de tântalo, recoberto por um disco de nitreto de boro pirolítico.

Para assegurar uma maior homogeneidade, o porta-substrato pode girar com velocidade angular constante durante o crescimento. O controle do fluxo dos feixes é realizado através de um medidor de pressão, do tipo iônico Bayard-Alpert sem invólucro. Este medidor está situado ao lado oposto do porta-substrato (Figura 3.1), de forma que, após a realização da medição da pressão equivalente do feixe (BEP), ele fique protegido, prolongando assim sua vida útil. A medida do BEP é calculada como a diferença entre a medida da pressão quando o obturador individual de uma fonte é aberto e a pressão de base do sistema.

Para o crescimento dos filmes de telureto de bismuto durante este trabalho foram utilizadas uma célula de efusão carregada com fonte sólida de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e duas células de efusão carregadas com fontes extras de Te com 99,9999 % de pureza, para compensar a perda deste material durante o crescimento. A carga sólida de telureto de bismuto foi preparada na estequiometria nominal  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a partir dos elementos Bi e Te, comercialmente disponíveis com 99,999 % e 99,9999 % de pureza, respectivamente.

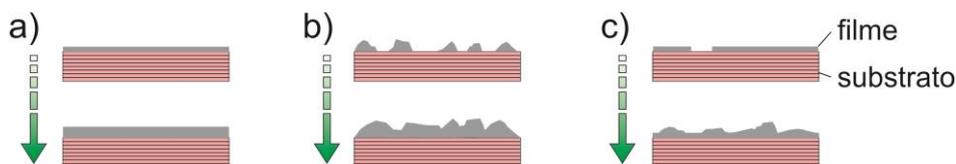
### **3.3 Processos de cristalização**

O processo de crescimento epitaxial pode apresentar, pelo menos, três modos diferentes de agregação da matéria na fase sólida, que dependem principalmente dos parâmetros de rede e da energia superficial dos materiais envolvidos no processo [56]. Estes modos de agregação, ou crescimento, são apresentados na Figura 3.2.

No caso do crescimento camada a camada, ou Frank-van der Merwe, em homenagem aos seus descobridores, os átomos que integram a camada epitaxial estão mais fortemente ligados à superfície do que entre si. Deste modo, os primeiros átomos que são incorporados ao substrato formam uma camada completa. Esta monocamada recém-formada é recoberta por outra monocamada, e assim sucessivamente.

No caso do crescimento em ilhas, ou Volmer-Weber, pequenos núcleos de material aglomerado são formados sobre o substrato. Estes núcleos crescem de forma independente formando ilhas, até coalescerem-se e formarem uma única camada epitaxial, que pode ter dezenas de monocamadas de espessura. Diferentemente do modo Frank-Van der Merwe, este tipo de crescimento ocorre quando os átomos ou moléculas possuem uma força de ligação mais forte entre si do que com o substrato.

Figura 3.2 – Modos de crescimento.



Modos de crescimento: (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov.

Fonte: Produção do autor.

No terceiro caso, o processo epitaxial envolve os dois modos descritos anteriormente, e é denominado Stranski-Krastanov. Neste caso, o crescimento inicia-se no modo camada a camada e persiste até que a energia elástica acumulada comece a relaxar através da formação de ilhas.

Desta maneira, se o filme for crescido por qualquer um dos dois últimos modos (Volmer-Weber ou Stranski-Krastanov), a sua superfície apresentará certa rugosidade e sua qualidade cristalina será inferior ao crescido pelo primeiro modo (Frank-van der Merwe), contudo também interessante à pesquisa.

### 3.4 Difração de elétrons de alta energia refletidos

A técnica de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED, *Reflection High Energy Electron Diffraction*), é uma ferramenta de extrema importância, pois permite avaliar *in situ* e em tempo real durante o crescimento a qualidade do substrato e das camadas epitaxiais; o modo de crescimento, a reconstrução de superfície e a taxa de crescimento. Isto faz com que a maioria dos equipamentos, que realize deposição de camadas epitaxiais, seja projetado para aceitar a instalação de um equipamento RHEED.

Esta técnica se baseia na natureza ondulatória dos elétrons e na sua interação com a matéria. O RHEED consiste na incidência rasante de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra. A reflexão deste feixe é projetada sobre uma tela fluorescente, que possibilita a visualização do padrão de interferência. Devido ao baixo ângulo de incidência,  $\theta < 5^\circ$ , apenas as camadas mais externas do filme são acessadas, tornando a técnica muito sensível a desordens superficiais e, portanto, ideal para análise em tempo real das camadas depositadas.

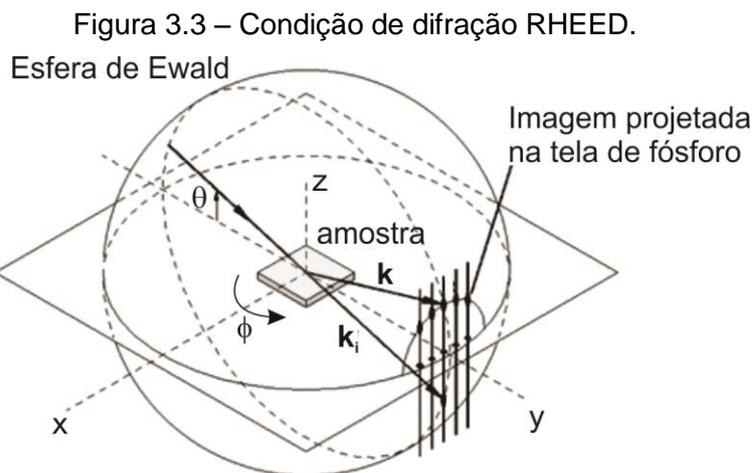
O feixe de elétrons é gerado por um catodo de filamento quente e é acelerado na direção da amostra através de uma diferença de potencial elétrico na faixa entre 5 e 50 keV, dependendo das características de cada sistema. Como a interação do feixe de elétrons ocorre nas camadas atômicas mais externas, a análise dos padrões de difração RHEED fornece informações sobre a superfície do material exposto juntamente com o arranjo da superfície da amostra.

Como visto na Seção 2.1.2, a rede direta da superfície é descrita por apenas dois vetores de base. Contudo, para a construção da rede recíproca, o terceiro vetor unitário na construção de Ewald é definido  $c = c\hat{n}$ , onde  $\hat{n}$  é o versor normal à superfície na rede direta. Na condição de tornar a rede matematicamente bidimensional,  $c$  tende a infinito e, com isso, surge uma degenerescência dos pontos da rede recíproca na direção  $\hat{n}$ , visto que  $|c^R|$  torna-se nulo. Assim sendo, a rede de pontos

transforma-se em uma rede de colunas, paralelamente alinhadas na direção normal à superfície.

A esfera de Ewald é centrada na origem da rede recíproca, no ponto onde o feixe de elétrons incide sobre a amostra, como mostrado na Figura 3.3. A esfera de Ewald é definida como sendo uma esfera de raio  $k$ , onde  $k_i$  e  $k$  são os vetores de onda do feixe incidente e do feixe difratado, respectivamente. O valor do módulo destes vetores de onda é definido como  $2\pi/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de elétrons. O cálculo do comprimento de onda do feixe de elétrons, em função do potencial acelerador, é realizado a partir da Equação (3.1, onde  $V$  é dado em Volts e  $\lambda$  em Å,

$$\lambda \approx \frac{12,247}{\sqrt{V(1 + 10^{-6}V)}}. \quad (3.1)$$



Esquema ilustrativo da condição de difração para medições de RHEED.

Fonte: Adaptado de [57].

A condição de difração de Laue para a geometria RHEED prevê a formação de um feixe difratado sempre que a diferença entre os vetores de onda incidente,  $k_i$ , e o vetor de onda difratado,  $k$ , forem iguais a um vetor da rede recíproca. A condição de difração é representada matematicamente pela Equação (3.2).

$$k_i - k = a^R, b^R \quad (3.2)$$

A energia do feixe de elétrons usado durante as medições de RHEED neste trabalho foi de 16 keV. De acordo com a Equação (3.1), o comprimento de ondas para os elétrons incidentes é  $\lambda = 0,096 \text{ \AA}$ , que corresponde ao módulo do vetor de onda  $k_i = 65,4 \text{ \AA}^{-1}$ . Este valor é 40 vezes maior que o módulo dos vetores da rede recíproca  $|a^R|$  e  $|b^R|$  da superfície (0001) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , definidos na Seção 2.1.3, que têm valores próximos a  $1,66 \text{ \AA}^{-1}$ . Dessa forma, como o módulo do vetor de onda incidente é muito maior que o espaçamento da rede recíproca, a esfera de Ewald toca vários bastões da rede recíproca ao mesmo tempo, satisfazendo simultaneamente a condição de Laue. Assim, o padrão de RHEED aparece na tela de fósforo como pontos de máximos de difração dispostos em um semicírculo, conforme mostrado na Figura 3.3.

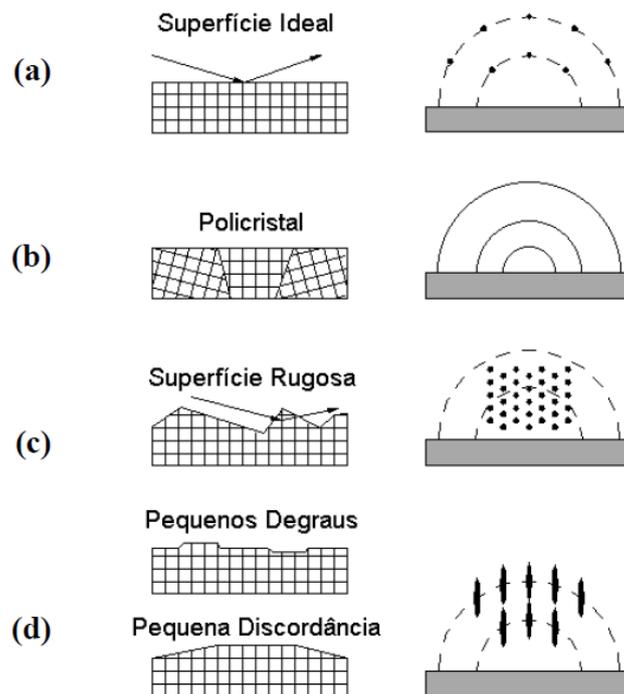
Os diferentes azimutes de simetria da superfície da amostra podem ser acessados variando o ângulo azimutal  $\phi$  da amostra. Como mencionado, no caso do telureto de bismuto, existem apenas duas famílias de azimutes de simetria, girados de  $30^\circ$  um do outro (Seção 2.1.4).

A construção de Ewald prevê, para as superfícies cristalinas, a formação de pontos de difração na tela de fósforo. Entretanto, em uma situação real, o padrão de difração se apresenta como listras perpendiculares à superfície da amostra, mesmo para amostras ou substratos de alta qualidade cristalina. Este alargamento ocorre devido às variações na intensidade e energia do feixe de elétrons, gerando pequena variação em  $k_i$  e, conseqüentemente, o espessamento da “casca” da esfera de Ewald. Além disto, a vibração térmica e pequenas imperfeições na estrutura cristalina da amostra também causam alargamento nos bastões da rede recíproca. Desta maneira, a intersecção da esfera de Ewald com a rede recíproca, em condições reais, apresentam padrões diferentes dos previstos teoricamente.

A Figura 3.4 apresenta alguns padrões de RHEED referente às morfologias superficiais mais recorrentes. Deste modo, é fácil constatar mudanças morfológicas durante o crescimento das amostras através da observação direta do padrão RHEED na tela fluorescente de fósforo.

Para uma superfície plana ou lisa, isto é, uma superfície isenta de rugosidade ou defeitos, o padrão apresentado pelo RHEED apresenta-se como pontos sobre as zonas de Laue, conforme apresentado na Figura 3.4 (a). Para uma superfície policristalina plana o padrão de pontos desaparece, formando linhas contínuas sob as zonas de Laue, conforme apresentado na Figura 3.4 (b).

Figura 3.4 – Padrões RHEED projetados na tela de fósforo.



Padrões de RHEED projetados na tela de fósforo referente às morfologias da superfície mais recorrentes.

Fonte: Adaptado de [56].

Para o caso de uma superfície muito rugosa, o feixe de elétrons difratará em arranjos tridimensionais, resultando em um padrão de difração por transmissão, que está representado na Figura 3.4 (c). Por fim, uma superfície plana com pequenas discordâncias apresenta listras distribuídas sobre as zonas de Laue, como mostrado na Figura 3.4 (d).

O sistema RHEED instalado no equipamento de MBE do LAS/INPE possui um canhão de elétrons de até 35 keV, um painel de controle que permite ajuste do foco e posição do feixe, uma tela de fósforo para análise direta do crescimento e um sistema de gravação, composto de uma

câmera CCD e um computador para realizar a aquisição e o processamento das imagens. O sistema RHEED instalado é de fabricação da Staib Instruments.

## 4 MODELAGEM DO CRESCIMENTO POR MONTE CARLO

A simulação computacional tem sido aplicada com sucesso para estudar o crescimento de amostras pela técnica de epitaxia por feixe molecular [58]. Os resultados obtidos através das simulações possuem um papel fundamental para o entendimento e elucidação de vários aspectos que ocorrem durante a formação da estrutura cristalina. Estas simulações permitem uma interpretação atomística da transição entre os modos de crescimento (Seção 3.3), além de prover informações da dinâmica do crescimento na formação de defeitos estruturais, como as vacâncias e os defeitos substitucionais [59–63].

Os modelos de nucleação mais comuns aplicados à simulação de crescimentos por MBE são ou completamente determinísticos ou completamente estocásticos. Modelos determinísticos são baseados na evolução temporal de equações diferenciais e estudam parâmetros microscópicos ou propriedades de estabilidade da superfície em crescimento. Estes não armazenam informação espacial explícita da simulação [64–66].

Uma alternativa aos modelos analíticos são os modelos que consideram a natureza estocástica dos processos microscópicos. Estes modelos são comumente executados através de simulações Monte Carlo (MC) [67–69]. Os modelos MC permitem a inclusão de vários processos microscópicos que ocorrem durante o crescimento. As probabilidades de ocorrência de cada um destes processos são determinadas através de cálculos de primeiros princípios ou através de dados experimentais. Além disto, estas simulações também proveem informação espacial do crescimento [70].

Este capítulo apresenta o modelo MC desenvolvido e utilizado neste trabalho para simular o crescimento epitaxial do telureto de bismuto. O modelo permite a ocorrência de defeitos estruturais e considera processos de reevaporação dos átomos da superfície.

#### 4.1 Modelo computacional para simular o crescimento epitaxial do telureto de bismuto

Durante a cristalização do telureto de bismuto, defeitos estruturais são formados, gerando portadores livres no volume que acabam mascarando a condução pelos estados de superfície (Seção 2.1.7). Portanto, para simular o crescimento do telureto de bismuto é importante que o modelo permita a formação de defeitos estruturais. Entender o mecanismo de formação destes defeitos é fundamental para suprimi-los e obter filmes com comportamento isolante intrínseco. Além disto, é fundamental que o modelo considere eventos de reevaporação dos átomos da superfície em crescimento, visto que na prática a faixa de temperatura do substrato na qual é possível crescer este material é estreita, limitada pela reevaporação dos átomos de Te e Bi.

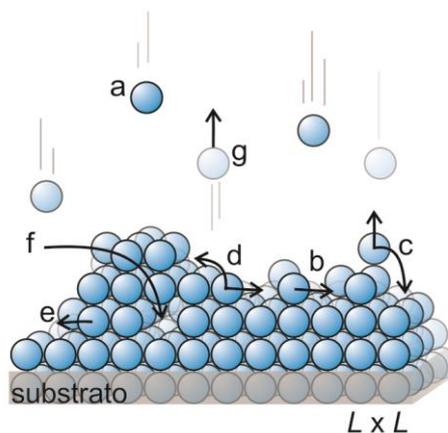
O modelo MC foi desenvolvido considerando as aproximações “*nearest-neighbor*” e “*lattice-gas*” [71]. A primeira aproximação considera que somente os átomos vizinhos mais próximos da posição atômica analisada influenciam na sua energia potencial. A segunda aproximação considera uma estrutura cristalina fixa do material que será crescido. A ideia desta abordagem é que há uma estrutura cristalina com todas as posições vazias e que o material na forma de vapor está sobreposto a esta estrutura. Assim que o crescimento começa, átomos no estado vapor, provenientes das fontes sólidas, preenchem as posições atômicas disponíveis. Esta aproximação desconsidera tensões e alterações na estrutura do filme, não sendo recomendado aplicar tal aproximação a materiais crescidos em substratos com grandes diferenças nos parâmetros de rede. Tal aproximação também não permite o estudo de reconstruções de superfícies.

Visto que a diferença entre os parâmetros de rede do BaF<sub>2</sub> e do telureto de bismuto é de apenas 0,04 % (Seção 2.2) e o crescimento deste material ocorre camada a camada desde os instantes iniciais da epitaxia, sem apresentar reconstrução de superfície [14], ambas as aproximações

empregadas no modelo devem ser satisfatórias em descrever os resultados experimentais.

Todos os processos físicos considerados neste modelo são apresentados na Figura 4.1. Após a deposição (a), os átomos na superfície do filme em crescimento podem migrar para outras posições (b-e) ou reevaporar (g) e defeitos estruturais podem ser formados (f). Neste modelo a superfície é definida como um ponto da estrutura cristalina, ocupado por um átomo, com ligações pendentes. Isto significa que se este ponto ocupado não possuir átomos vizinhos ao redor, ele é considerado de superfície e pode sofrer um dos processos citados acima. Esta afirmação inclui átomos no interior do filme que possuam uma vacância como vizinha, visto que este átomo terá ligações pendentes com esta vacância. Esta consideração faz com que seja permitida a difusão, de átomos vizinhos a uma vacância. De outro ponto de vista, o modelo permite a difusão de vacâncias na estrutura dos filmes.

Figura 4.1 – Processos permitidos no modelo MC.



Processos permitidos no modelo MC de crescimento por MBE: a) deposição de átomos na superfície em crescimento; b) difusão de átomo da superfície para uma posição mais estável; c) átomos em posição instável, sem ligações laterais que podem reevaporar ou difundir; d) difusão superficial ou migração para uma borda; e) difusão superficial formando um defeito estrutural; f) buraco formado na estrutura e g) reevaporação.

Fonte: Produção do autor.

O número de átomos ( $N_{tot}$ ) depositados por unidade de tempo é calculado pela soma dos átomos provenientes da fonte sólida de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  e dos átomos da fonte extra de Te. A variável  $N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  é calculada a partir de uma taxa de deposição ( $D$ ), como mostrado pela Equação (4.1):

$$N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = L^2 \cdot D, \quad (4.1)$$

onde  $L$  é o número de posições possíveis na rede do substrato em uma dimensão. No crescimento experimental por MBE, a pressão equivalente do feixe proveniente da fonte sólida de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  controla a taxa de deposição do composto (Seção 6.3). A taxa típica de deposição determinada para obtenção de filmes epitaxiais de alta qualidade cristalina foi de aproximadamente  $0,23 \text{ \AA/s}$  ( $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ). Esta taxa equivale, aproximadamente, à formação de uma monocamada (ML) atômica a cada 8,7 segundos. Desta forma, a taxa de deposição em ML/s utilizada neste modelo para reproduzir o crescimento epitaxial do telureto de bismuto é  $D = 1/8,7 \cong 0,115$ .

Dos  $N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  átomos que serão distribuídos na superfície na unidade de tempo,  $(2N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3})/5$  são de bismuto e  $(3N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3})/5$  são de telúrio, para concordar com a estequiometria da fonte sólida de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . A oferta extra de telúrio é adicionada à quantidade total de átomos depositados  $N_{tot}$  como um fator multiplicador, conforme Equação (4.2, sendo  $\Phi_R$  o valor da oferta extra de telúrio escolhida experimentalmente, como será apresentado na Seção 6.1.

$$N_{tot} = N_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} + N_{Te} \quad \text{onde} \quad N_{Te} = \Phi_R(L^2 \cdot D). \quad (4.2)$$

Para cada um dos  $N_{tot}$  átomos escolhidos aleatoriamente, um par de coordenadas aleatório  $(x, y)$  que esteja dentro da matriz da base ( $L \times L$ ) é sorteado. O átomo é então depositado sobre esta coordenada na estrutura e se acomoda na superfície da estrutura. Após a deposição de todos os  $N_{tot}$  átomos, a análise dos processos físicos da superfície é iniciada.

Na etapa de análise dos processos físicos, uma posição da superfície é aleatoriamente escolhida e as probabilidades de difusão e evaporação

são calculadas. A probabilidade de cada evento é calculada como o produto de uma taxa esperada com um tempo de observação característico. O cálculo da probabilidade está definido pela Equação (4.3,

$$P_{D,E} = \tau R_{D,E} , \quad (4.3)$$

onde  $\tau$  é o tempo de observação característico, definido como  $\tau = 0,01$  neste trabalho e  $R_{D,E}$  a taxa esperada. Os subíndices D e E são referentes aos processos de difusão e evaporação, respectivamente. A taxa esperada é baseada na equação de Arrhenius, conforme definido pela Equação (4.4,

$$R_{D,E} = R_0 \cdot e^{-\frac{E_{D,E}}{k_B \cdot T}} , \quad (4.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura do substrato e  $E_{D,E}$  são as energias de difusão ( $D$ ) e de evaporação ( $E$ ), definidas pela Equação (4.5. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius  $R_0$  é constante igual a  $10^{13}$  Hz, que é um valor típico da ordem da vibração atômica [59].

$$E_{D,E} = E_{D0,E0} + n \cdot E_{DL,EL} \quad (4.5)$$

O cálculo destas energias é baseado no número de ligações  $n$  que um átomo pode realizar, isto é basicamente o número de vizinhos que um átomo possui. Nesta equação  $E_{D0,E0}$  são as barreiras de energia de difusão ( $D0$ ) ou evaporação ( $E0$ ) devido ao átomo que se encontra abaixo do átomo sorteado, conforme ilustrado na Figura 4.2 (a). Esta é chamada energia de ligação fora do plano, pois ocorre ao longo do eixo  $z$ . O segundo termo da equação descreve o número de vizinhos que o átomo possui no plano. Neste caso  $n$  é o número de vizinhos (ligações) que o átomo tem no plano e varia entre 0 e 4.

A Figura 4.2 (b) mostra como são considerados os vizinhos no plano.  $E_{DL,EL}$  são as energias das ligações entre átomos do mesmo plano para difusão ( $DL$ ) ou evaporação ( $EL$ ). Um número aleatório é gerado, para determinar se alguma das probabilidades foi alcançada. Caso positivo, o átomo irá difundir para uma posição adjacente na estrutura, determinada

aleatoriamente, ou reevaporar. Toda esta etapa é repetida 100 vezes. Depois de finalizada, mais átomos são aleatoriamente depositados na superfície (primeira etapa) e assim segue-se sucessivamente, repetindo-se este processo inteiro pelo número de vezes definido como o tempo total do crescimento.

Figura 4.2 – Ilustração do cálculo do número de ligações.  
a) Vista lateral b) Vista de cima



Ilustração de um átomo, no modelo computacional, que possui: (a) uma ligação fora do plano e (b) duas ligações ( $n = 2$ ) no plano.

Fonte: Produção do autor.

Quando a soma das probabilidades calculadas é maior ou igual a uma unidade (isto ocorre para temperaturas de substrato muito altas), o evento é considerado como certo de ocorrer. Nesta condição, o átomo poderá difundir aleatoriamente para qualquer posição atômica da superfície, desde que esta forneça ligações suficientes para que o evento certo não torne a ocorrer. Se não houver posições disponíveis, que satisfaçam  $P_D + P_E < 1$ , o átomo evapora. Esta condição de evento certo busca descrever situações de crescimento na qual os átomos possuem muita mobilidade superficial, de forma que sofrem diversos processos de difusão até se acomodar em uma posição mais estável.

Uma condição de contorno periódica foi incluída no modelo para que átomos localizados nas bordas do substrato não fossem prejudicados em simulações de temperaturas elevadas. Desta forma, átomos que se encontram nas bordas da matriz  $(i, j)$ , com  $i, j = 1$  ou  $L$  podem preencher ligações laterais caso uma posição equivalente, do outro lado da matriz, esteja ocupada:  $x(1) \leftrightarrow x(L)$  e  $y(1) \leftrightarrow y(L)$ . O controle das posições

atômicas superficiais foi gerenciado através de uma estrutura de lista ligada, contendo todas as informações espaciais e de espécie atômica.

Na simulação do telureto de bismuto foram considerados somente substratos perfeitamente planos, sem a influência de degraus superficiais e irregularidades na rede do substrato. Para acordar com a natureza estocástica dos processos atômicos durante o crescimento, o gerador de números pseudo-aleatórios Mersenne-Twister foi utilizado. Este gerador de números pseudo-aleatórios é capaz de fornecer números uniformemente distribuídos em 623 dimensões com uma precisão de 32 bits [72]. A simulação foi escrita em linguagem de programação C e o programa computacional utilizado para compilar o código foi o Dev C++ na versão 5.9.2.

Os parâmetros de entrada da simulação neste modelo são: a temperatura do substrato, a taxa de crescimento, a oferta extra de telúrio, o tempo total de deposição e o tamanho da matriz de base  $L$ .

Este modelo computacional também permite estudar tratamento térmico de materiais ou superfícies, como a dessorção térmica da capa protetora ou tratamentos térmicos de recozimento (ver Seção 6.9.1), a influência de degraus ou irregularidades do substrato no crescimento de filmes, além de poder ser adaptado para o estudo de tratamentos de pulverização por íons de argônio.



## 5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo descreve resumidamente as técnicas de caracterização e os detalhes das respectivas instalações experimentais que foram utilizadas neste trabalho.

### 5.1 Difração de raios X

O comprimento de onda da radiação emitida pelos tubos de raios X convencionais está entre 0,2 e 1,9 Å. Este comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias entre planos adjacentes nos cristais e, por isto, ao incidir um feixe de raios X colimado sobre uma estrutura cristalina, ele sofre o fenômeno da difração. Quando a diferença de caminho óptico entre os feixes difratados nos diferentes planos cristalinos da amostra for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, haverá interferência construtiva entre os feixes e ocorrerão máximos de difração. A condição para ocorrer os máximos de difração de raios X é definida pela Lei de Bragg, apresentada na Equação (5.1),

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (5.1)$$

onde  $d$  é a distância entre os planos cristalinos,  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe de raios X,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe incidente e  $n$  um múltiplo inteiro.

Os valores de  $d$  são obtidos através de equações específicas para cada tipo de estrutura cristalina. As Equações (5.2 e (5.3 apresentam a equação para o cálculo de  $d$  em estruturas cúbicas e hexagonais, respectivamente,

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)^2}}, \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (5.3)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  representam os índices de Miller dos planos cristalinos,  $a$  e  $c$  os parâmetros de rede das estruturas cristalinas.

A diferenciação da Lei de Bragg permite avaliar o limite da variação relativa entre os planos cristalinos que será detectada em função da dispersão espectral e da divergência do feixe. A Lei de Bragg na forma diferencial é apresentada na Equação (5.4), onde o termo  $\Delta d/d$  representa a variação relativa da distância entre os planos atômicos,  $\Delta\lambda/\lambda$  a dispersão espectral do feixe de raios X e  $\Delta\theta$  a divergência do feixe,

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \frac{\Delta\theta}{\tan \theta}, \quad (5.4)$$

O processo de difusão, implantação iônica e epitaxia, em materiais cristalinos causa variações nas distâncias entre os planos na faixa de  $\Delta d/d \sim 10^{-5}$  a  $10^{-3}$ . Portanto, para se resolver variações no espaçamento entre os planos da ordem de  $10^{-5}$  é necessário utilizar equipamentos de difração que possuam a dispersão espectral e a divergência angular do feixe também dessa ordem de grandeza. O difratômetro de raios X de alta resolução, utilizado neste trabalho, é descrito na próxima seção.

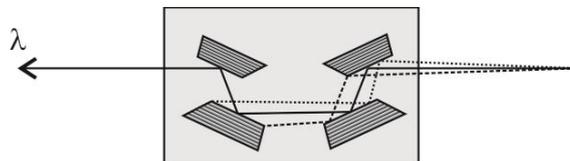
### 5.1.1 Difração de raios X de alta resolução convencional

A radiação emitida por um tubo de raios X convencional apresenta linhas características sobrepostas à radiação de fundo. No caso de um tubo com anodo de cobre, a separação entre as linhas  $\text{Cu } K\alpha_1$  e  $\text{Cu } K\alpha_2$  é de  $\Delta\lambda/\lambda = 2,5 \times 10^{-3}$  e a divergência angular do feixe emitido pelo tubo é de alguns graus. Mesmo utilizando fendas colimadoras, a divergência  $\Delta\theta$  chega a um mínimo de  $0,3^\circ$  (igual a  $5,0 \times 10^{-3}$  rad). Portanto, a radiação emanada de um tubo de raios X convencional está longe de possuir as resoluções espectral e angular de  $10^{-5}$  desejadas.

A principal evolução tecnológica em óptica de raios X para o difratômetro convencional é o monocromador de quatro cristais, ou de Bartels [73], esquematizado na Figura 5.1. Esse monocromador é constituído de quatro cristais de germânio ultrapuro orientados, cortados e polidos na direção [110], de forma que, ao posicionar o monocromador à frente do tubo de raios X, o feixe incidente é refletido pelos planos (220) do Ge cristalino. Após as quatro reflexões, o feixe na saída do monocromador possui

somente a linha  $\text{Cu } K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) com dispersão espectral  $\Delta\lambda/\lambda = 2,0 \times 10^{-4}$  e divergência angular  $\Delta\theta = 12'' = 5,8 \times 10^{-5} \text{ rad}$ .

Figura 5.1 – Ilustração do monocromador de quatro cristais.



Monocromador de quatro cristais (ou de Bartels). Após as quatro reflexões nos cristais de Ge (220) ultrapuro, o feixe de raios X apresenta dispersão espectral  $\Delta\lambda/\lambda = 2,0 \times 10^{-4}$  e divergência angular  $\Delta\theta = 12'' = 5,8 \times 10^{-5} \text{ rad}$ .

Fonte: Produção do autor.

O difratômetro de raios X de alta resolução multipropósito Philips X'Pert MRD, instalado no LAS/INPE, foi usado durante este trabalho para a caracterização estrutural das amostras produzidas. Além do monocromador de Bartels, o equipamento possui uma série de módulos ópticos pré-alinhados para o feixe incidente e difratado em aplicações de foco ponto e foco linha, que permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada.

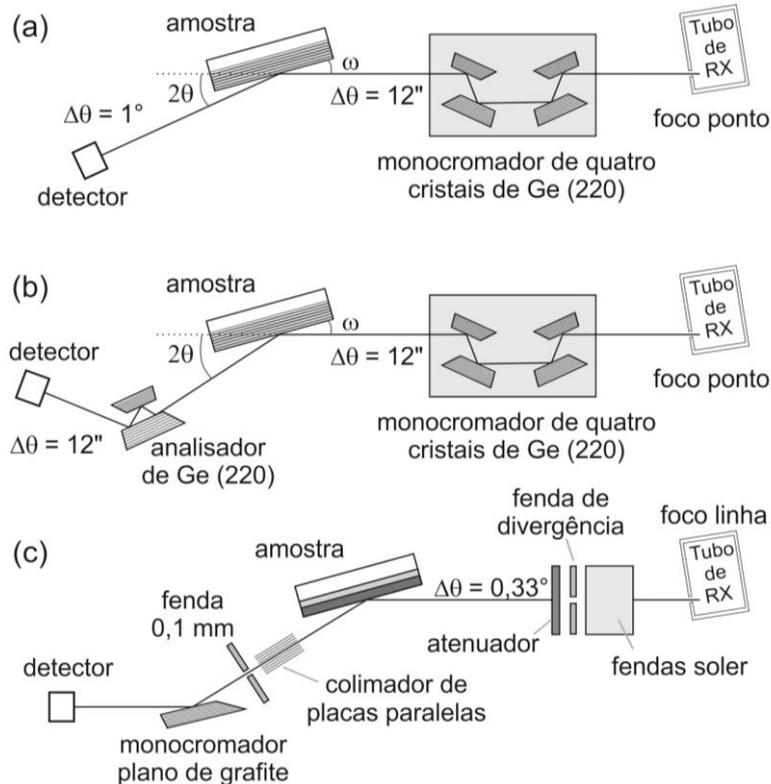
O goniômetro de alta resolução possui dois discos ópticos acoplados que possibilitam movimentos independentes de  $\omega$  e  $2\theta$  com resolução de  $10^{-4}$  grau. Além disto, o porta-amostra acoplado ao goniômetro permite os seguintes movimentos: (i) translação no plano da amostra (eixos x e y), (ii) movimento no eixo perpendicular ao plano da amostra (eixo z), (iii) rotação do azimute em  $360^\circ$  ( $\phi$ ), (iv) rotação em torno do feixe, com amplitude de  $\pm 90^\circ$  ( $\psi$ ).

As duas configurações em alta resolução do difratômetro X'Pert MRD, que utilizam o monocromador de Bartels, são apresentadas na Figura 5.2 (a) e (b). Para essas configurações, o tubo de raios X com anodo de cobre é posicionado no foco ponto.

Na configuração de detector aberto, comumente chamada de *rocking curve* e representada na Figura 5.2 (a), o feixe incidente sai do tubo de

raios X, passa pelo monocromador de quatro cristais e incide na amostra. O feixe difratado é direcionado para o detector que tem uma abertura angular de  $1^\circ$ . Nessa configuração, pode-se realizar as medições tipo *rocking curves* que são varreduras em  $\omega$  mantendo o detector em uma posição  $2\theta$  fixa.

Figura 5.2 – Configurações do difratômetro de raios X de alta resolução.



Configurações do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD usadas neste trabalho: a) detector aberto, b) triplo eixo e c) refletividade em incidência rasante.

Fonte: Produção do autor.

Se na óptica secundária for adicionado um analisador de corte, constituído de dois cristais de Ge (220), a aceitação angular do detector é reduzida para  $\Delta 2\theta = 12''$ , aumentando ainda mais a resolução do difratômetro. Essa configuração, apresentada na Figura 5.2 (b) e conhecida como triplo eixo, permite realizar varreduras  $\omega - 2\theta$  em alta resolução. Além disso, essa configuração torna possível medições de mapas do espaço recíproco, ao se realizar varreduras  $\omega - 2\theta$  com diferentes desvios em  $\omega$ .

### 5.1.2 Difração de raios X usando radiação síncrotron

Quando a intensidade do sinal difratado em um difratômetro convencional é baixa, torna-se necessária a utilização de uma fonte de radiação síncrotron. Devido à alta intensidade da radiação síncrotron (cerca de 8 ordens de magnitude maior do que a de um tubo de raios X convencional) é possível realizar medições tipo mapa do espaço recíproco para picos de difração simétricos e assimétricos em filmes finos, com poucos nanômetros de espessura.

Figura 5.3 – Aparato experimental da linha XRD2.



Fotografia do aparato experimental para difração de raios X instalado na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.3 mostra uma fotografia do aparato experimental instalado na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde foram realizadas as medições. Ao sair do anel do LNLS, o feixe de radiação passa por diversos elementos ópticos, dentro de um caminho de vácuo, não assinalado por legenda, que antecede a amostra. O primeiro elemento óptico da linha é um espelho curvo, que tem como objetivo

bloquear fótons de alta energia. Este espelho funciona na prática como um filtro passa baixa. O segundo elemento da linha é um monocromador de cristal duplo de Si (111), que permite sintonizar o comprimento de onda escolhido com resolução de até 5 eV.

O sistema óptico possui ainda alguns elementos responsáveis por monitorar, por exemplo, a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente, antes de atingir a amostra. A amostra é fixada em um goniômetro de seis eixos de fabricação da empresa HUBER, que fica instalado dentro de uma cabana blindada para não expor o operador do sistema à radiação.

Após difratar na amostra, o feixe percorre outro caminho de vácuo, indicado na Figura 5.3, de aproximadamente 1 metro de comprimento, até atingir o detector. O detector utilizado neste trabalho é o detector de área Pilatus 100k, composto de um arranjo de elementos sensores de silício de 487 x 195 pixels, sendo que cada pixel possui uma área de 172 x 172  $\mu\text{m}$ . A intensidade máxima que pode ser analisada por pixel é de  $2 \times 10^6$  contagens/s e o tempo de resposta de cada pixel é de 2,7 ms.

## 5.2 Refletividade de raios X

Quando um feixe de raios X,  $I_0$ , incide em uma superfície de separação de dois meios, por exemplo, a interface entre um filme fino e o ar, ele dá origem a um feixe refletido e a um feixe refratado. Este fenômeno ocorre devido à diferença nos índices de refração dos meios envolvidos. Até um determinado valor de ângulo incidente, a reflexão será total. Este ângulo é chamado de ângulo crítico. Para ângulos de incidência acima do ângulo crítico, parte do feixe penetrará na amostra, fazendo com que a intensidade refletida diminua sensivelmente.

O índice de refração dos raios X é ligeiramente menor do que 1 e pode ser calculado através da Equação (5.5,

$$n = 1 - \kappa - i\beta \quad (5.5)$$

onde

$$\kappa = \frac{e^2 N_a \lambda^2 Z \rho}{2\pi m_e M} f' \quad \text{e} \quad \beta = \frac{e^2 N_a \lambda^2 Z \rho}{2\pi m_e M} f'' \quad (5.6)$$

representam a parte real e a parte imaginária do índice de refração, respectivamente. A parte real do índice de refração ( $1 - \kappa$ ) depende de propriedades intrínsecas do material, como massa específica ( $\rho$ ), número atômico ( $Z$ ) e massa molecular ( $M$ ) e da parte real do coeficiente de espalhamento atômico  $f'$ . A parte imaginária ( $\beta$ ) está relacionada à absorção da radiação pelo material e depende das mesmas propriedades intrínsecas e da parte imaginária do coeficiente de espalhamento atômico  $f''$ . Os valores de  $\kappa$  para a maioria das substâncias encontram-se entre  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$ , enquanto os valores de  $\beta$  são aproximadamente 10 vezes menor. É importante salientar que o índice de refração do material não depende da estrutura cristalina da amostra.

Como a refletividade de raios X não é um fenômeno de difração, mas sim de reflexão nas diferentes interfaces da amostra, ela pode ser aplicada para a investigação de materiais monocristalinos, policristalinos ou mesmo amorfos. As amostras devem apresentar superfícies planas e homogêneas para que se consiga medir a curva de refletividade. A medição é extremamente sensível à rugosidade das camadas, de forma que ela pode ser usada para estimar a rugosidade das interfaces da amostra. Além da rugosidade, a técnica permite extrair a espessura de filmes finos, com acurácia, por meio das franjas de interferência. As franjas aparecem em curvas de refletividade de filmes finos de poucos nanômetros até camadas mais espessas, com cerca de 200 nm.

A Figura 5.4 apresenta, como exemplo, a curva de refletividade de raios X calculada para um filme fino de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , com espessura de 25 nm, crescido sobre substrato de fluoreto de bário, onde é indicada a posição do ângulo crítico  $\omega_c$  e o período  $\Delta\omega$  das franjas de interferência. O valor do ângulo crítico ( $\omega_c$ ) pode ser extraído diretamente da curva de refletividade, isto é, o ponto no qual a intensidade máxima de  $I_0$  caia à metade. Este valor é dado aproximadamente pela seguinte relação:

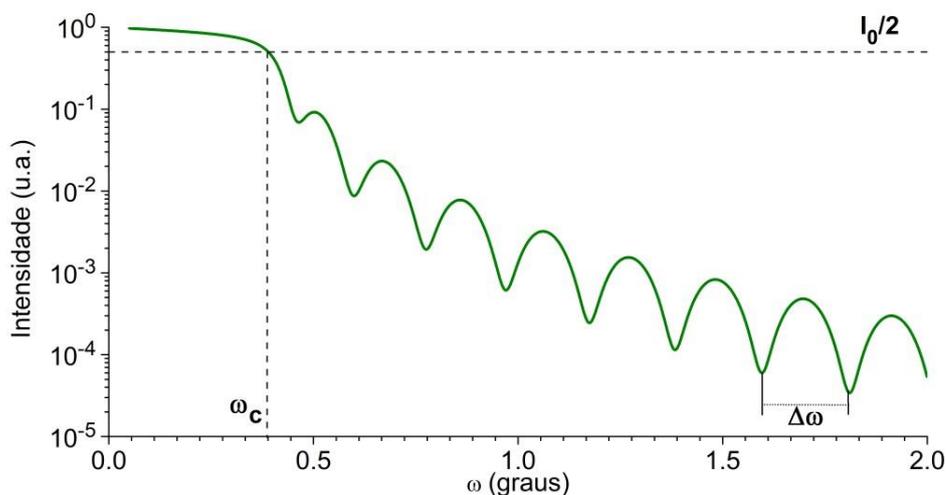
$$\omega_c \cong \sqrt{2\kappa} \quad (5.7)$$

A espessura dos filmes pode ser determinada diretamente da curva pela separação angular das franjas ( $\Delta\omega$ ) utilizando a seguinte equação:

$$d_{filme} = \frac{\lambda}{2\Delta\omega} \quad (5.8)$$

Nesta equação, a separação angular  $\Delta\omega$  deve estar em radianos e a espessura do filme será dada na unidade usada para o comprimento de onda  $\lambda$ . Para uma boa aproximação do valor da espessura, a leitura da separação angular deve ser feita para  $\omega > 4\omega_c$ . Esta é uma maneira rápida de determinar a espessura das camadas. Para que a espessura do filme seja extraída, com acurácia, da curva experimental é necessário ajustar a curva calculada aos dados mensurados.

Figura 5.4 – Informações características de medição de refletividade de raios X.



Informações características que são extraídas de medições de refletividade de raios X: o ângulo crítico  $\omega_c$  e a espessura, que é inversamente proporcional ao espaçamento entre as franjas  $\Delta\omega$ .

Fonte: Produção do autor.

O difratômetro Philips X'Pert MRD, Seção 5.1.1, foi utilizado para medir as curvas de refletividade de raios X das amostras crescidas neste trabalho. Para tanto, o difratômetro é configurado como na Figura 5.2 (c). Nessa configuração, para medições de refletividade de raios X em

incidência rasante, o tubo de raios X é colocado em foco linha. Na óptica primária é instalada uma fenda Soller, uma fenda de divergência e um atenuador, enquanto na óptica secundária é instalado um colimador de placas paralelas, uma fenda de recepção e um monocromador de grafite.

O pacote computacional utilizado neste trabalho para simular as curvas de refletividade foi o GenX [74]. Este pacote permite calcular curvas de refletividade de raios X em incidência rasante tanto para filmes simples quanto para sistemas compostos, do tipo multicamadas, e realizar o ajuste das curvas calculadas às medidas experimentais, possibilitando a extração dos valores dos parâmetros das amostras.

### **5.3 Microscopia de Força Atômica**

A técnica de microscopia de força atômica é utilizada para o estudo da morfologia de superfícies, pois possui resolução horizontal e vertical da ordem de alguns angstroms. Esta técnica consiste em utilizar uma ponta de prova, de dimensões quase atômicas, que fica localizada na extremidade de uma haste, do tipo cantiléver. A ponta de prova é colocada em contato com a superfície da amostra, que é movimentada por uma cerâmica piezoelétrica. As imagens da topologia da superfície são produzidas medindo-se os deslocamentos do cantiléver através de deflexões de um feixe de laser refletido na extremidade livre e direcionado para um detector óptico.

O equipamento utilizado neste trabalho é produzido pela Veeco, modelo Multimode V Scanning Probe Microscope, e foi configurado para funcionar no modo de força atômica. A ponta de prova é confeccionada em nitrato de silício e foi usada no modo de contato intermitente. O dispositivo de varredura na amostra pode analisar uma área de 10 x 10  $\mu\text{m}$  com variações na altura de até 2  $\mu\text{m}$ . A análise de todas as imagens foi realizada através do programa Gwyddion, desenvolvido pelo departamento de Nanometrologia do Instituto de Metrologia da República Tcheca. Neste programa, o cálculo da rugosidade quadrática média da superfície, sob análise, é feito de acordo com a Equação (5.9),

$$R_q(L^2) = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_{i=0}^L \sum_{j=0}^L (z_{(i,j)} - \bar{z})^2}, \quad (5.9)$$

onde  $L$  é a dimensão da medida,  $z_{(i,j)}$  é a altura no ponto  $(i,j)$  e  $\bar{z}$  é a altura média da morfologia superficial.

#### 5.4 Medições de resistividade e efeito Hall

As medições de transporte elétrico permitem caracterizar as propriedades elétricas dos filmes epitaxiais, através da determinação da concentração e do tipo dos portadores majoritários, da resistividade e da mobilidade.

O equipamento de medição de resistividade e efeito Hall utilizado, instalado no LAS/INPE, é formado por um sistema Keithley 80A totalmente conectado a um microcomputador por interfaces paralelas IEEE-488. Ele é constituído de uma fonte programável de corrente 228A, uma placa de efeito Hall 7065, inserida no sistema de chaveamento 7001, um multímetro digital DMM 199/1992 e um picoamperímetro 485. A carta de efeito Hall modelo 7065 contém amplificadores DC e todo o chaveamento necessário para se fazer medições de resistividade e efeito Hall em amostras de alta ou baixa resistividade. O campo magnético para as medidas Hall é fornecido pelo eletroímã Walker Scientific HV4W e sua fonte de potência HS525 de 25 A e 50 V DC, possibilitando a aplicação de um campo magnético de 0,72 Tesla com uma corrente de 20 A.

Para medições dependentes com a temperatura, a amostra é montada no criostato Displex Air Products, modelo CSA-202, de circuito fechado de He, equipado com controlador PID Lakeshore 303 com sintonia automática e interface IEEE-488, que permite realizar medições entre 10 e 450 K. O programa desenvolvido em linguagem objeto Visual Basic controla automaticamente todas as medições, além de fornecer as propriedades elétricas, ou seja, resistividade, concentração de portadores e mobilidade Hall em função da temperatura.

As amostras foram preparadas na geometria van der Pauw com contatos elétricos feitos com fio de ouro e solda de índio metálico. Medições de resistividade e efeito Hall foram realizadas em temperaturas entre 12 e 350 K.

## **5.5 Técnicas de análise de superfície em ultra-alto vácuo**

Os isolantes topológicos apresentam estados de condução na superfície, portanto, caracterizá-los é necessário para comprovação experimental e aprimoramento de conhecimento. Esta seção apresenta uma revisão das técnicas de difração de elétrons de baixa energia, espectroscopia por fotoemissão de raios X e espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo, seguida da descrição do sistema de análise de superfície instalado no laboratório do Grupo de Física Experimental VII da Universidade de Würzburg, que foi utilizado para investigar as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzidas neste trabalho.

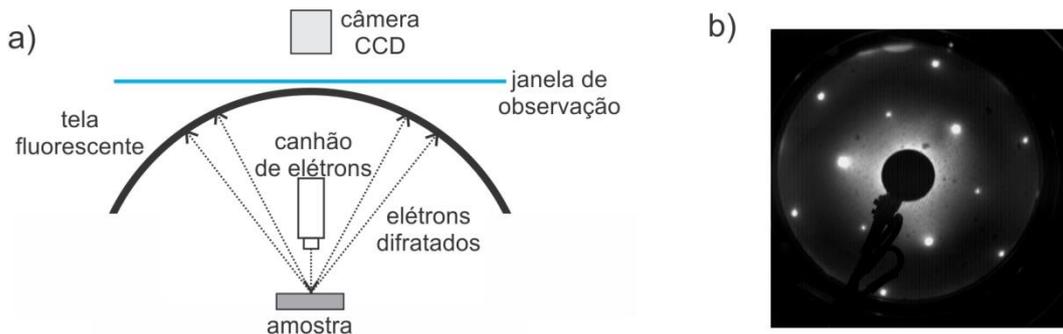
### **5.5.1 Difração de elétrons de baixa energia**

A análise de superfície via difração de elétrons de baixa energia (LEED – *Low Energy Electron Diffraction*) é uma técnica muito sensível ao ordenamento superficial, sendo possível estudar em detalhe a simetria, a reconstrução e a relaxação de superfícies. Devido à faixa de energia do feixe de elétrons utilizado, a profundidade média de análise em amostras sólidas varia entre 4 e 10 Å (~ 2 a 5 monocamadas atômicas).

Neste experimento, um feixe de elétrons monocromático com energia entre 0 e 200 eV é direcionado à superfície de uma amostra monocristalina. Nesta faixa de energia, o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons é tipicamente da ordem das distâncias atômicas. O feixe retroespalhado de elétrons, que é difratado na superfície da amostra, atinge uma tela de fósforo. O padrão formado na tela de fósforo, assim como as variações de intensidade em função da energia, fornece informações acerca das propriedades estruturais da superfície.

Na prática, a aquisição de imagens LEED é um experimento simples de ser realizado e não demora mais do que 5 minutos, desde que todas as condições experimentais necessárias sejam supridas. A amostra deve apresentar uma superfície exposta limpa, plana e orientada. O material analisado deve ser monocristalino e a medição deve ser realizada em um ambiente de ultra alto vácuo.

Figura 5.5 – Ilustração esquemática de um sistema LEED.



(a) Ilustração esquemática de um sistema LEED, mostrando desde a geração dos elétrons até a formação dos pontos de difração na tela fluorescente. (b) Imagem LEED da superfície de uma filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crescido neste trabalho.

Fonte: Produção do autor.

Os elétrons gerados em um filamento de tungstênio são acelerados em direção à amostra por uma diferença de potencial elétrico, que define a energia do feixe. O feixe eletrônico, no caminho, passa por um conjunto de lentes e aparatos ópticos, atingindo a superfície da amostra com um diâmetro médio típico de 1 mm. A tela de fósforo é mantida a uma diferença de potencial próximo de 5 kV, para que os elétrons retroespalhados sejam acelerados em sua direção, causando mais intensidade aos pontos de interferência construtiva. A Figura 5.5 (a) apresenta esquematicamente um sistema de medição LEED.

A coleta de dados é realizada através de uma câmera CCD acoplada à janela de observação da tela fluorescente, que adquire as imagens e transmite para um computador. No computador os dados são armazenados em formato de imagem. A Figura 5.5 (b) mostra uma imagem captada da superfície de uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , crescida durante este trabalho, no sistema LEED da Universidade de Würzburg.

### 5.5.2 Espectroscopia por fotoemissão

A espectroscopia por fotoemissão (PES – *Photoemission Spectroscopy*) é uma técnica conhecida desde 1950, que mede a estrutura eletrônica de sólidos através do efeito fotoelétrico. A PES pode ser dividida em dois grupos, dependendo do comprimento de onda utilizado para excitar os elétrons no sólido: a espectroscopia de fotoemissão por raios X (XPS) e a espectroscopia por ultravioleta (UPS). Ainda dentro da área da UPS, os sistemas de medição podem ser divididos em duas categorias: os sistemas que utilizam o modo integrado em ângulo e o modo resolvido em ângulo. O modo de espectroscopia integrado em ângulo fornece uma medida da densidade de estados, enquanto o modo resolvido em ângulo (ARPES) provê a dispersão das bandas de energia dos sólidos.

Figura 5.6 – Diagrama de energia para as técnicas de fotoemissão.

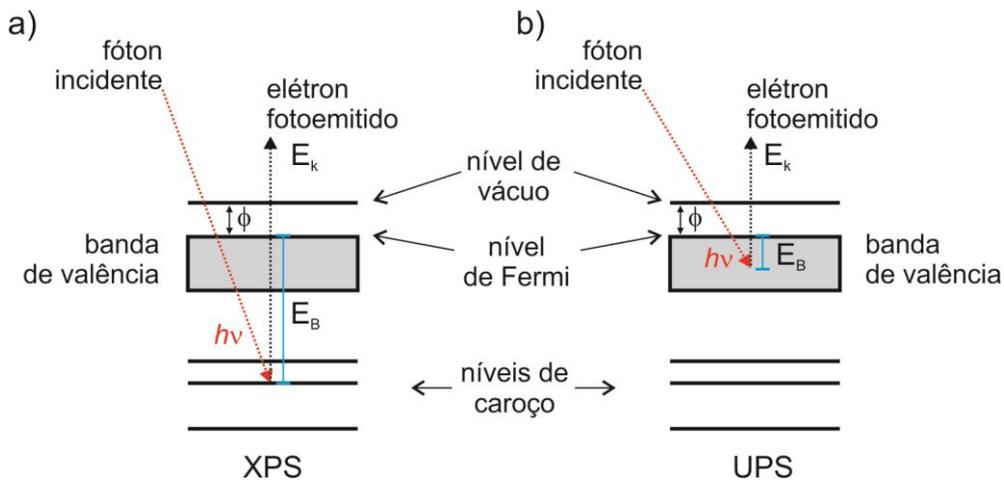


Diagrama de energia para as técnicas de fotoemissão: (a) fóton de raios X com alta energia, possibilitando alcançar os níveis de caroço (XPS) e (b) fóton no ultravioleta de baixa energia, permitindo análise da banda de valência do material (UPS).

Fonte: Produção do autor.

A base de funcionamento da espectroscopia por fotoemissão consiste na incidência de um fóton, com energia bem definida, e na análise da energia cinética dos elétrons ejetados pela superfície de uma amostra, devido à absorção destes fótons. A Figura 5.6 mostra o diagrama de energia para as técnicas de fotoemissão. No caso do XPS, Figura 5.6 (a), como a

energia do fóton incidente  $h\nu$  é na faixa dos raios X ( $\sim 1500$  eV), os elétrons fotoejetados são os das camadas eletrônicas em torno do núcleo atômico (níveis de caroço). Na espectroscopia UPS, os elétrons fotoejetados pertencem aos níveis de valência do material, devido à baixa energia da radiação incidente  $h\nu \sim 20$  eV, Figura 5.6 (b). A energia de ligação  $E_B$  do elétron fotoemitido pode ser obtida da relação de conservação de energia dada pela Equação (5.10),

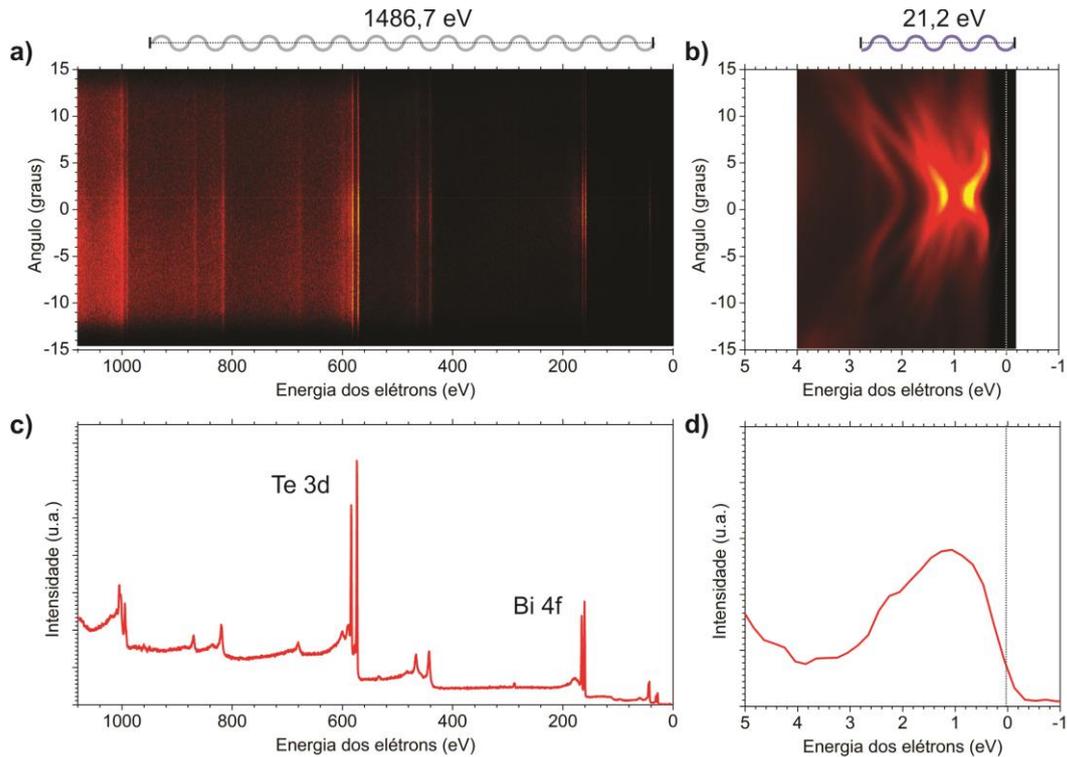
$$E_B = h\nu - E_k - \Phi, \quad (5.10)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente usado para remover o elétron do sólido,  $E_k$  corresponde à energia cinética do elétron fotoemitido e  $\Phi$  é a função trabalho do material, que é a energia necessária para levar o elétron do nível de Fermi até o vácuo. Uma vez conhecidas as grandezas  $h\nu$  e  $\Phi$ , a energia de ligação dos elétrons emitidos é determinada experimentalmente através da medida da energia cinética dos elétrons fotoemitidos. Esta técnica é inerentemente de análise de superfícies, já que o livre caminho médio dos elétrons fotoejetados é da ordem de 5 a 10 Å para fótons com energia variando entre 20 e 200 eV.

A Figura 5.7 (a) apresenta um exemplo de um espectro XPS adquirido para um filme fino de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , crescido durante este trabalho, em função do ângulo. Na imagem é possível observar listras de isoenergia, que correspondem às linhas características de emissão dos elétrons. A integração em ângulo desta intensidade resulta em um espectro típico de medição XPS, conforme ilustrado na Figura 5.7 (c).

Ao reduzir a energia dos fótons incidentes na amostra, apenas os estados mais rasos de energia são adquiridos. O espectro de UPS resolvido em ângulo, isto é, o espectro ARPES, fornece informação da estrutura de bandas do sólido. A Figura 5.7 (b) apresenta o espectro da banda de valência do mesmo filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  adquirido por um sistema ARPES de medição. A integração em ângulo deste espectro resulta em uma medição UPS, onde a informação angular é perdida, conforme apresentado na Figura 5.7 (d).

Figura 5.7 – Exemplos de medições de fotoemissão.



Exemplos de medidas de fotoemissão para um filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : (a) espectro XPS resolvido em ângulo; (b) espectro UPS resolvido em ângulo (ARPES). (c) e (d) Espectros tradicionais de XPS e UPS obtidos da integração em ângulo dos espectros dispostos em (a) e (b), respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

### 5.5.3 Espectroscopia de fotoemissão por raios X

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios X (XPS, *X Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma das principais técnicas de investigação de propriedades de superfícies [75]. As fontes de radiação comumente utilizadas para analisar a superfície das amostras possuem anodo de alumínio ou magnésio, gerando fótons de 1486,7 eV para o caso do  $\text{Al K}\alpha_1$ . Estes materiais são geralmente escolhidos por possuírem uma menor largura de linha e grande intensidade. Também pode-se usar radiação síncrotron, onde é possível sintonizar a energia do feixe incidente.

O processo de fotoemissão pode ser dividido em três etapas. A primeira etapa consiste na interação do fóton com o átomo, que fornece energia

suficiente para a ejeção de um elétron. A segunda etapa consiste no transporte deste fotoelétron através do material analisado até atingir o nível de Fermi. Nesta etapa, o elétron fotoemitido interage elasticamente e inelasticamente com os átomos do material, produzindo uma contribuição de fundo ao espectro de energias medido. A terceira etapa consiste na superação do elétron fotoejetado em alcançar o nível de vácuo, até atingir o detector do equipamento [76].

Embora muitos átomos sejam excitados pelos fótons de raios X, nem todos os elétrons fotoemitidos conseguem atingir o nível de vácuo, isto é, passar da segunda para a terceira etapa. Isto ocorre justamente devido aos espalhamentos elásticos na rede, espalhamento por fônons ou mesmo por *plasmons*. A profundidade média de análise desta técnica em sólidos cristalinos é em torno de alguns nanômetros para fontes de radiação típicas de raios X.

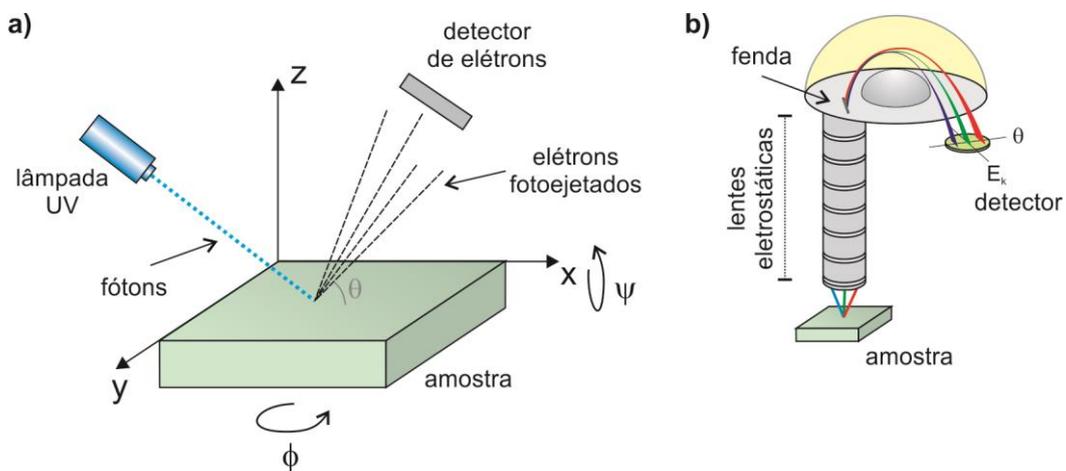
#### **5.5.4 Espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo**

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos resolvida em ângulo (ARPES, *Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy*) é uma técnica relativamente recente para a investigação de propriedades de superfície de sólidos. Esta técnica ganhou notoriedade com a descoberta dos isolantes topológicos, uma vez que ela é uma das únicas capazes de fornecer uma visão direta dos estados de superfície nestes materiais.

O diferencial desta técnica em relação ao XPS, é que o ARPES utiliza fótons de baixa energia e analisa o ângulo com o qual os elétrons escapam para o ambiente de UHV. As fontes de radiação comumente utilizadas são lâmpadas que emitem na faixa espectral do ultravioleta entre 6 e 40 eV. Em laboratórios, os sistemas comumente utilizados empregam lâmpadas de He, que utilizam a linha de emissão He I $\alpha$ , com energia correspondente a 21,2 eV. A utilização de radiação síncrotron também é possível, podendo ser estendidas a energias de até 100 eV, dependendo da necessidade de investigação.

A Figura 5.8 (a) mostra uma representação esquemática da técnica ARPES. Os fótons com energia  $h\nu$  atingem a amostra e, através do efeito fotoelétrico, alguns elétrons são ejetados do sólido. Ao atingir o nível de vácuo, estes fotoelétrons são analisados em função do ângulo  $\theta$  de ejeção e da sua energia. O ângulo  $\phi$  é o ângulo azimutal da medição. Variando-se este ângulo é possível acessar diferentes direções da zona de Brillouin. O ângulo  $\psi$  permite o ajuste do nivelamento da superfície da amostra, além de possibilitar o acesso a outras zonas de Brillouin. Mapas tridimensionais da estrutura de bandas do material podem ser obtidos através da aquisição de espectros ARPES para diferentes valores de  $\psi$  ou  $\phi$ . O detector, apresentado em detalhe na Figura 5.8 (b), possui um conjunto de lentes eletrostáticas, responsáveis por filtrar e colimar os elétrons fotoejetados, uma fenda e um detector de energia resolvido em ângulo. O detector mede a energia cinética  $E_k$  do elétron fotoejetado e sua energia de ligação é diretamente determinada pela Equação (5.10).

Figura 5.8 – Esquema ilustrativo de funcionamento da técnica ARPES.



(a) Esquema ilustrativo da técnica de medição ARPES. Os fótons, gerados por uma lâmpada UV, ejetam elétrons da superfície da amostra. Estes elétrons têm sua energia e ângulo de escape,  $\theta$ , analisados por um detector. Os ângulos  $\phi$  e  $\psi$  ajustam o azimute e o nivelamento da superfície da amostra, respectivamente. (b) Detalhe do detector de elétrons resolvido em energia e ângulo.

Fonte: Produção do autor.

A transformação para a coordenada do espaço recíproco  $k_{||}$  a partir do ângulo de saída do elétron  $\theta$  e da energia cinética  $E_k$  é obtida pela Equação (5.11,

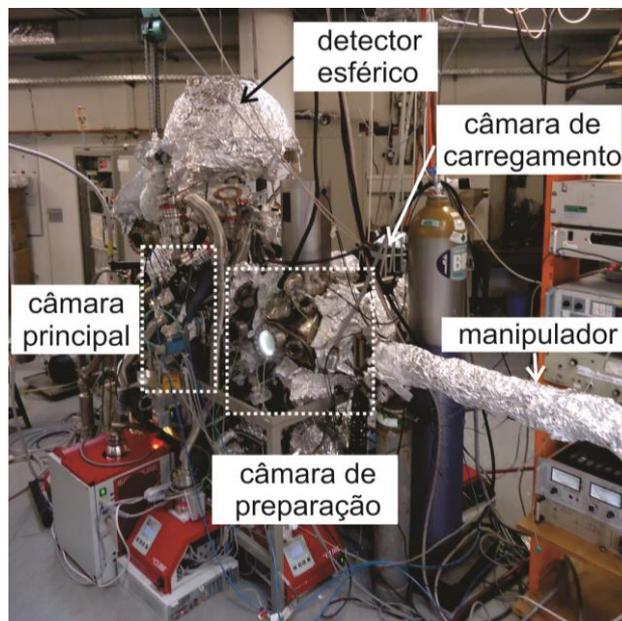
$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m_e E_k}}{\hbar} \sin \theta (\sin \phi + \cos \phi), \quad (5.11)$$

onde  $m_e$  indica a massa de repouso do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $\phi$ , como mencionado, o ângulo azimutal da medição. A próxima seção descreve o sistema de análise de superfícies usado neste trabalho.

### 5.5.5 Sistema para análise de superfície

O sistema integrado para análise de superfícies equipado com o detector de elétrons de fabricação da Scienta modelo R4000, mostrado na Figura 5.9, fica localizado no laboratório de espectroscopia do Grupo de Física Experimental VII da Universidade de Würzburg. Este sistema é composto pelas câmaras de carregamento, preparação e principal.

Figura 5.9 – Aparato experimental do sistema de análise de superfície.



Fotografia do sistema de análise de superfície, equipado com o detector de elétrons Scienta, modelo R4000, instalado no laboratório do grupo de Física Experimental VII da Universidade de Würzburg na Alemanha.

Fonte: Produção do autor.

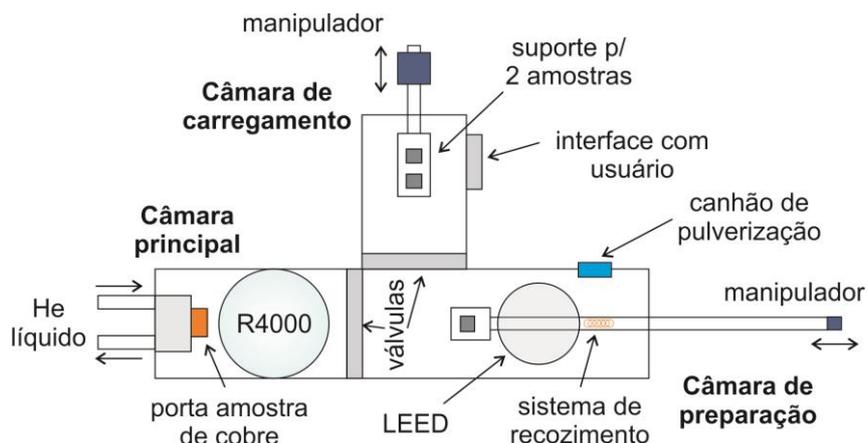
Na câmara de carregamento há a interface do sistema com o usuário, por onde as amostras são introduzidas e retiradas. Nesta câmara o porta-amostra pode acomodar até duas unidades e possui dois graus de liberdade. Isto é, ser girado em torno do próprio eixo ou deslocado para dentro da câmara de preparação. Após alcançar uma pressão de base de aproximadamente  $5 \times 10^{-8}$  Torr, a amostra pode ser transferida à câmara de preparação. Esta câmara está equipada com bombas do tipo membrana e turbo molecular.

A câmara de preparação, intermediária entre as outras duas câmaras, possui suporte para guardar uma amostra. Esta câmara está equipada com um sistema LEED, um sistema de pulverização com íons de argônio e um aquecedor, utilizado para recozer a superfície após os ciclos de pulverização ou para sublimar capas protetoras.

A pressão de base desta câmara fica em torno de  $10^{-10}$  Torr, podendo aumentar quando os sistemas de pulverização e/ou aquecimento são utilizados. A pressão é mantida somente com o funcionamento de bombas turbo moleculares. O manipulador desta câmara possui movimento nos eixos  $x, y$  e  $z$  além de girar em torno do próprio eixo. Estes movimentos são necessários para o alinhamento da superfície das amostras para medições de LEED e para realização dos procedimentos de pulverização e recozimento. A Figura 5.10 mostra um esquema da vista superior do sistema de análise de superfície utilizado.

A câmara principal possui um porta-amostra, confeccionado em cobre e com capacidade para uma amostra, que pode ser transladado através dos eixos  $x, y, z$  e girado do ângulo  $\psi$  em torno do eixo  $x$  (Figura 5.8). Estes movimentos são controlados remotamente pelo computador principal por um sistema de motores de passo. É importante mencionar uma limitação deste equipamento que não disponibiliza ao usuário a possibilidade de girar o ângulo azimutal  $\phi$  em torno do eixo  $z$ , o que restringe a realização de medições apenas ao longo de uma direção da zona de Brillouin.

Figura 5.10 – Vista do topo do sistema de análise de superfície.



Vista de cima do sistema de análise de superfície composto das câmaras de carregamento, preparação e principal.

Fonte: Produção do autor.

O porta-amostra também possui um sistema de refrigeração, através da circulação de hélio (He) líquido, podendo atingir temperaturas de 4,2 K. A temperatura pode ser ajustada, através de uma resistência, por um controlador Lake Shore. A pressão de base nesta câmara é mantida em torno de  $10^{-11}$  Torr. O sistema ARPES é utilizado com lâmpada de He, com energia típica de 21,2 eV. O sistema XPS possui um tubo de raios X com ânodo de Al, com energia de 1486,7 eV. O detector de elétrons semiesférico Scienta, é utilizado para as medições ARPES e XPS.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados sobre o crescimento e a caracterização das amostras sintetizadas neste trabalho.

### 6.1 Crescimento por epitaxia de feixe molecular

No crescimento por MBE é possível controlar a pressão equivalente do feixe (BEP) das fontes, por meio do controle da temperatura das células de efusão, e a temperatura do substrato para conduzir os processos de superfície. Conforme mencionado na Seção 3.2, neste trabalho utilizaram-se três células de efusão: uma carregada com a liga  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , na estequiometria nominal, e duas outras células com telúrio, de grau eletrônico, para compensar a perda de telúrio durante o crescimento.

O estudo sistemático de otimização do crescimento epitaxial do composto telureto de bismuto levou em consideração a pesquisa de três parâmetros de crescimento por MBE: a pressão equivalente do feixe de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ ), a pressão equivalente do feixe de Te ( $\text{BEP}_{\text{Te}}$ ) obtido pela soma dos BEPs individuais das duas fonte extras de Te, e a temperatura do substrato ( $T_{\text{SUB}}$ ). Visando sistematizar esta investigação, o estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, a taxa de crescimento e as características estruturais dos filmes de telureto de bismuto foram investigadas em função do  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  e da  $T_{\text{SUB}}$ . A segunda etapa do estudo consistiu em manter o  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  fixo no valor considerado ótimo (Seção 6.3) e, em diferentes temperaturas de substrato, ofertar fluxo adicional de Te,  $\Phi_R$ , definido pela razão entre o  $\text{BEP}_{\text{Te}}$  e o  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ ,

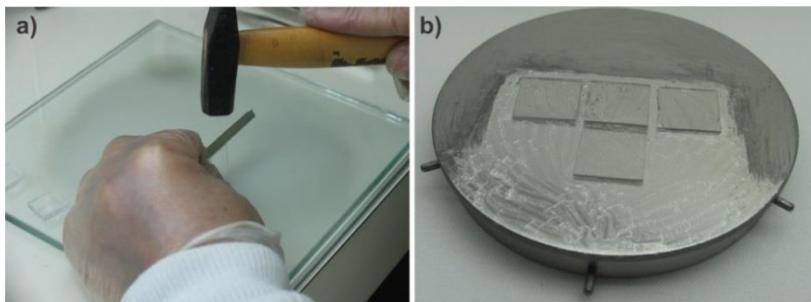
$$\Phi_R = \frac{\text{BEP}_{\text{Te}}}{\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}}. \quad (6.1)$$

A primeira etapa do estudo é apresentada na Seção 6.2, enquanto a segunda é reportada a partir da Seção 6.3. Os três parâmetros de crescimento MBE descritos acima foram variados neste trabalho nas seguintes faixas:  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  entre  $2 \times 10^{-7}$  e  $3 \times 10^{-6}$  Torr,  $T_{\text{SUB}}$  de 180 até 330 °C, e  $\Phi_R$  entre 0 e 3.

Lâminas de  $\text{BaF}_2$ , usadas como substrato, são obtidas a partir de um cristal volumétrico, conformado pelo fabricante na forma de um paralelepípedo retângulo, com sua base no plano (111). Ao posicionar uma lâmina para estilete paralela ao plano de base, conforme ilustrado em detalhe na Figura 6.1 (a), fatias de  $\text{BaF}_2$  são clivadas na espessura desejada. A clivagem ocorre devido às ligações fracas do tipo van der Waals entre os átomos de flúor (Seção 2.2), exibindo superfícies recém-expostas, momentos antes de iniciar o procedimento para o crescimento das amostras.

Estas fatias, ou lâminas, de  $\text{BaF}_2$  são fixadas ao porta-substrato de molibdênio pela tensão superficial de uma solução líquida à temperatura ambiente de índio e gálio, In-Ga, espalhada sobre o porta-substrato. A Figura 6.1 (b) mostra em detalhe quatro lâminas de fluoreto de bário fixadas no porta-substrato de molibdênio. As amostras são levadas para dentro do sistema de MBE através da câmara de carregamento.

Figura 6.1 – Procedimento de clivagem e carregamento do substrato.



(a) Procedimento de clivagem das lâminas de fluoreto de bário que são utilizados como substrato neste trabalho. (b) Quatro lâminas de  $\text{BaF}_2$  presas ao porta-substrato de molibdênio pela tensão superficial da solução de In-Ga, parcialmente espalhada sobre a peça de molibdênio.

Fonte: Produção do autor.

Após o carregamento das lâminas de fluoreto de bário no sistema de MBE, os substratos passam por um procedimento de degaseificação, dentro da câmara de preparação, onde são aquecidos a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para isentá-los de impurezas gasosas e vapores, como moléculas de água, eventualmente adsorvidas no procedimento anterior.

Após a desgaseificação, o porta-amostra é movido para a câmara de crescimento e os procedimentos que antecedem a deposição do filme são iniciados. Isto é, realiza-se a admissão de nitrogênio líquido no sistema de MBE e, em seguida, o aquecimento das fontes e do substrato é iniciado. O monitoramento do BEP é realizado através do medidor iônico do tipo Bayard-Alpert (Seção 3.2). Uma vez ajustados os parâmetros de deposição, o porta-amostra é colocado na posição de crescimento e inicia-se a limpeza térmica. Neste procedimento a temperatura do substrato é elevada para 300°C durante 10 minutos. Após esta etapa, os obturadores das fontes são abertos dando-se início ao crescimento epitaxial propriamente dito.

## 6.2 Taxa de crescimento em função do $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ e da $T_{\text{SUB}}$

Para a primeira etapa da otimização do crescimento de filmes de telureto de bismuto sobre fluoreto de bário, um conjunto de amostras foi crescido com quatro valores distintos para pressão equivalente do feixe de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 2 \times 10^{-7}$ ;  $5 \times 10^{-7}$ ;  $1 \times 10^{-6}$  e  $3 \times 10^{-6}$  Torr. Para cada um destes valores do  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ , a temperatura do substrato foi modificada em cada experimento para, por comparação de resultados, fixar o melhor  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ . Inicialmente, para essa série de amostras, nenhuma fonte extra de telúrio foi utilizada, isto é,  $\Phi_R = 0$ . A Tabela 6.1 apresenta os parâmetros de crescimento e os dados da caracterização estrutural para o conjunto de amostras desta etapa.

A determinação da espessura das amostras utilizando a técnica de refletividade de raios X é apresentada em detalhes na Seção 6.8.1. A análise da rugosidade superficial dos filmes e da largura a meia altura dos picos de difração de raios X são apresentados nas Seções 6.5 e 6.6.4, respectivamente.

A Figura 6.2 (a) mostra o gráfico da taxa de crescimento dos filmes epitaxiais, para os quatro valores diferentes de BEP da fonte de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  investigados, em função da temperatura do substrato. Os dados experimentais utilizados para gerar o gráfico foram extraídos da Tabela

6.1. As cruzes representam os valores das taxas de crescimento experimentais, determinadas por MEV e refletividade de raios X.

Tabela 6.1 - Dados do crescimento e caracterização estrutural de amostras de telureto de bismuto crescidas sobre substratos de BaF<sub>2</sub> sem oferta extra de Te ( $\Phi_R = 0$ ): pressão equivalente do feixe de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $BEP_{Bi_2Te_3}$ ); tempo total de crescimento; espessura determinada por MEV ( $t_{MEV}$ ); espessura determinada por refletividade de raios X ( $t_{RX}$ ); largura a meia altura do pico de difração de raios X (0 0 0 18) do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (FWHM) e rugosidade média quadrática da superfície obtida por microscopia de força atômica ( $\sigma_{AFM}$ ).

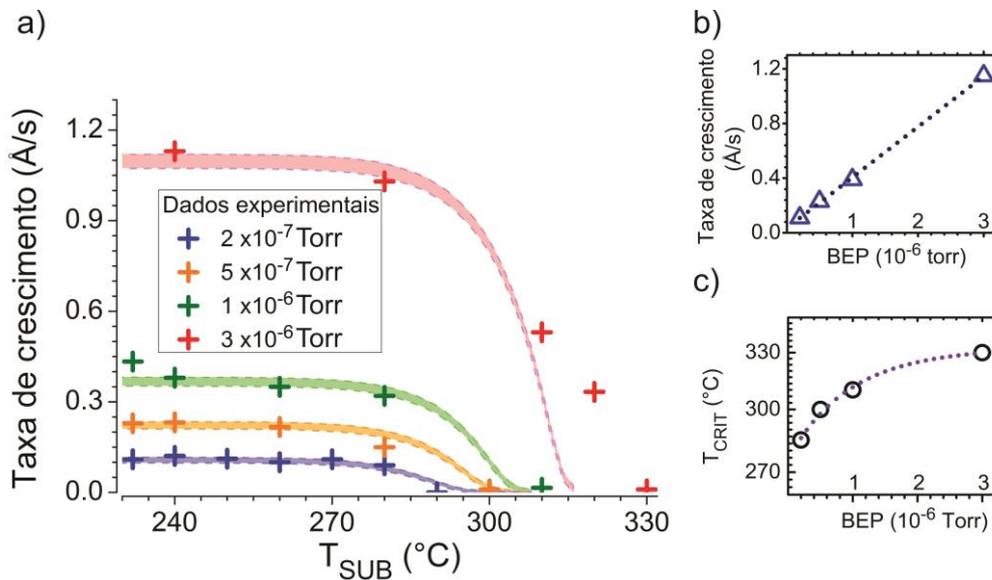
ID	T <sub>SUB</sub> (°C)	BEP <sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></sub> (Torr)	Tempo (h:min)	t <sub>MEV</sub> (nm)	t <sub>RX</sub> (nm)	FWHM (arc sec)	$\sigma_{AFM}$ (nm)
15047	230	2,1 x10 <sup>-7</sup>	3:53	150	-	378	1,42
15048	240	2,0 x10 <sup>-7</sup>	3:53	150	-	303	1,40
15049	250	2,0 x10 <sup>-7</sup>	3:53	150	-	463	1,45
15050	260	2,0 x10 <sup>-7</sup>	3:53	160	-	548	1,61
15051	270	2,0 x10 <sup>-7</sup>	3:53	130	-	612	2,05
15052	280	2,1 x10 <sup>-7</sup>	3:53	50	-	937	1,97
15053	285	2,0 x10 <sup>-7</sup>	3:53	~10	-	>1000	1,84
15022	240	5,1 x10 <sup>-7</sup>	2:00	150	168	367	0,81
15023	230	5,1 x10 <sup>-7</sup>	2:00	150	165	155	0,60
15025	260	5,1 x10 <sup>-7</sup>	2:00	150	156	447	1,18
15026	280	5,1 x10 <sup>-7</sup>	2:00	105	100	568	1,20
15027	300	5,2 x10 <sup>-7</sup>	2:00	~10	-	> 1000	0,95
15032	280	1,0 x10 <sup>-6</sup>	0:55	105	-	671	1,25
15033	240	1,1 x10 <sup>-6</sup>	0:55	115	125	286	0,80
15034	310	1,1 x10 <sup>-6</sup>	0:55	~10	-	> 1000	1,12
15041	230	1,0 x10 <sup>-6</sup>	0:55	150	143	291	1,46
15042	260	1,0 x10 <sup>-6</sup>	0:55	100	-	423	0,91
15035	310	3,0 x10 <sup>-6</sup>	0:55	175	-	796	1,78
15036	320	3,1 x10 <sup>-6</sup>	0:55	110	-	663	1,03
15039	330	3,0 x10 <sup>-6</sup>	0:55	~10	-	> 1000	1,13
15040	280	3,0 x10 <sup>-6</sup>	0:55	340	-	402	1,62
15066	240	3,0 x10 <sup>-6</sup>	0:24	180	-	325	4,53

Fonte: Produção do autor.

Na mesma figura, pode-se observar, pelo perfil de cada gráfico, que o comportamento da taxa de crescimento em função da temperatura é semelhante para todos os valores do  $BEP_{Bi_2Te_3}$  utilizados. A taxa de crescimento, crescente com o valor do  $BEP_{Bi_2Te_3}$ , se mantém praticamente constante para T<sub>SUB</sub> entre 230 e 280 °C e, a partir desta temperatura, ela começa a reduzir até que se anula para uma temperatura crítica (T<sub>CRIT</sub>). A diminuição na taxa de crescimento a partir

de 280 °C está diretamente relacionada à redução do coeficiente de adesão dos átomos de bismuto na superfície do filme até a temperatura crítica na qual todos os átomos presentes na superfície são dessorvidos.

Figura 6.2 – Características da taxa de crescimento.



(a) Taxa de crescimento dos filmes de telureto de bismuto em função da temperatura do substrato para diferentes  $BEP_{Bi_2Te_3}$ . As cruzes representam os pontos experimentais e a cor sólida entre as linhas pontilhadas mostram a faixa de valores obtidos pela simulação de crescimento pelo método de Monte Carlo. (b) Taxa de crescimento em função do  $BEP_{Bi_2Te_3}$  para  $T_{SUB} = 240$  °C. A linha pontilhada representa o melhor ajuste linear. (c) Temperatura crítica ( $T_{CRIT}$ ) acima da qual não ocorre mais deposição em função do  $BEP_{Bi_2Te_3}$ . A linha pontilhada mostra o melhor ajuste com uma função exponencial.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.2 (b) mostra o gráfico da taxa de crescimento dos filmes de telureto de bismuto, obtidas para  $T_{SUB} = 240$  °C, em função do  $BEP_{Bi_2Te_3}$ . A linha pontilhada indica o melhor ajuste linear dos pontos experimentais, que apresentou um coeficiente de correlação  $R^2 = 0,999$ . Este resultado confirma a relação direta de proporcionalidade entre o  $BEP_{Bi_2Te_3}$  e a taxa de crescimento dos filmes em uma região de temperatura do substrato que provê um crescimento estável. A Equação (6.2) é a reta que melhor se ajustou aos dados,

$$\text{Taxa} (BEP_{Bi_2Te_3}) = 3,71 \times 10^5 \cdot BEP_{Bi_2Te_3} + 0,03. \quad (6.2)$$

Nesta equação, o  $BEP_{Bi_2Te_3}$  é dado em Torr e a Taxa é calculada em Å/s. Os pontos limites de crescimento, isto é, o valor crítico de temperatura do substrato acima do qual não há mais crescimento foram extraídos da Figura 6.2 (a) e estão representados no gráfico da Figura 6.2 (c) em função dos BEPs investigados. Este gráfico mostra que  $T_{CRIT}$  possui uma dependência exponencial negativa com o valor do  $BEP_{Bi_2Te_3}$ . A linha pontilhada no gráfico indica a função exponencial que melhor se ajustou aos dados experimentais, com o coeficiente de correlação  $R^2 = 0,976$ . A função utilizada para ajustar os pontos é definida pela Equação (6.3),

$$T_{CRIT}(BEP_{Bi_2Te_3}) = 332,74 - 56,96 \cdot e^{-\frac{BEP_{Bi_2Te_3}}{1,02 \times 10^{-6}}}. \quad (6.3)$$

Nesta equação, o valor do  $BEP_{Bi_2Te_3}$  é expresso em Torr e  $T_{CRIT}$  é dado em °C. Esta relação pode ser utilizada, por exemplo, para estimar a temperatura acima da qual não ocorre mais deposição para um dado fluxo de  $Bi_2Te_3$ .

Com objetivo de investigar “em maior profundidade” o comportamento da taxa de deposição em função da temperatura do substrato foram realizadas simulações do crescimento epitaxial utilizando um modelo de crescimento baseado no método de Monte Carlo. Utilizou-se este método para simular o crescimento epitaxial do telureto de bismuto em um substrato “perfeitamente casado”, *homoeptaxy*, como apresentado em detalhes no Capítulo 4. A obtenção dos valores de energia para utilização no modelo está descrita no Apêndice. As linhas contínuas, espessas e coloridas, entre as tracejadas, estão associadas aos pontos experimentais; representam os limites inferior e superior dos resultados fornecidos pela simulação.

### 6.3 Taxa de crescimento em função de $T_{SUB}$ e $\Phi_R$

Como mencionado, a segunda etapa do estudo de otimização do crescimento de filmes de telureto de bismuto sobre  $BaF_2$  consistiu em manter o  $BEP_{Bi_2Te_3}$  em um valor fixo e alterar, por experimento, a temperatura do substrato, mas agora com oferta extra de telúrio. Para

tanto, foi necessário escolher o melhor valor de  $BEP_{Bi_2Te_3}$  para essa investigação. Isto é, como pode ser observado nos dados dispostos na Tabela 6.1 os filmes crescidos com o valor de  $BEP_{Bi_2Te_3} = 5 \times 10^{-7}$  Torr apresentam os menores valores de largura a meia altura em torno do pico de Bragg  $L = 18$  do  $Bi_2Te_3$  e baixa rugosidade superficial. Além disto, este valor de  $BEP_{Bi_2Te_3}$  fornece uma taxa de crescimento razoável ( $\sim 0,22 \text{ \AA/s} = 1,31 \text{ nm/min}$ ), de forma que filmes de aproximadamente 150 nm de espessura podem ser obtidos em duas horas de crescimento.

Em suma, o estudo sistemático detalhado de otimização dos parâmetros de crescimento  $T_{SUB}$  e  $\Phi_R$ , apresentado nesta seção, foi realizado mantendo-se o valor do  $BEP_{Bi_2Te_3}$  fixo em  $5 \times 10^{-7}$  Torr e variando a temperatura do substrato entre 180 e 310 °C com passos de 10 °C. Para cada uma destas temperaturas a oferta extra de telúrio,  $\Phi_R$ , mudou em cada experimento até 2, em intervalos de 0,5. A Tabela 6.2 apresenta os dados de crescimento e caracterização estrutural das amostras de telureto de bismuto crescidas sob tais condições.

Tabela 6.2 - Dados do crescimento e caracterização estrutural de amostras de telureto de bismuto crescidas durante duas horas sobre substratos de  $BaF_2$ : pressão equivalente do feixe de  $Bi_2Te_3$  ( $BEP_{Bi_2Te_3}$ ); oferta extra de telúrio ( $\Phi_R$ ); espessura determinada por MEV ( $t_{MEV}$ ); espessura determinada por refletividade de raios X ( $t_{RX}$ ); largura a meia altura do pico de difração de raios X (0 0 0 18) do  $Bi_2Te_3$  (FWHM) e rugosidade média quadrática obtida por microscopia de força atômica ( $\sigma_{AFM}$ ).

ID	$T_{SUB}$ (°C)	$BEP_{Bi_2Te_3}$ (torr)	$\Phi_R$	$t_{MEV}$ (nm)	$t_{RX}$ (nm)	FWHM (arc sec)	$\sigma_{AFM}$ (nm)
15000	180	$5,0 \times 10^{-7}$	1	650	-	> 1000	43,30
15001	190	$5,0 \times 10^{-7}$	1	650	-	> 1000	27,20
15002	200	$5,0 \times 10^{-7}$	1	400	-	648	36,20
15003	210	$5,0 \times 10^{-7}$	1	260	-	153	28,10
15004	220	$5,0 \times 10^{-7}$	1	220	-	141	0,33
15005	230	$5,1 \times 10^{-7}$	1	210	-	137	0,23
15006	240	$5,1 \times 10^{-7}$	1	160	165	148	0,67
15007	250	$5,0 \times 10^{-7}$	1	150	165	241	0,64
15008	260	$5,1 \times 10^{-7}$	1	160	155	317	0,68
15009	270	$5,1 \times 10^{-7}$	1	150	154	339	0,63
15010	280	$5,1 \times 10^{-7}$	1	150	165	422	1,03
15011	290	$5,1 \times 10^{-7}$	1	100	120	432	1,18
15012	300	$5,1 \times 10^{-7}$	1	75	86	648	0,59
15013	310	$5,2 \times 10^{-7}$	1	$\sim 10$	-	1080	0,84

15014	240	$5,2 \times 10^{-7}$	1,5	150	168	195	0,65
15015	260	$5,2 \times 10^{-7}$	1,5	150	157	166	0,84
15016	280	$5,2 \times 10^{-7}$	1,5	140	153	382	0,74
15017	250	$5,2 \times 10^{-7}$	1,5	160	164	146	0,65
15018	240	$5,2 \times 10^{-7}$	0,5	150	170	205	0,53
15019	230	$5,2 \times 10^{-7}$	0,5	150	-	238	0,52
15020	250	$5,2 \times 10^{-7}$	0,5	150	-	251	0,72
15021	280	$5,1 \times 10^{-7}$	0,5	120	140	610	1,26
15022	240	$5,1 \times 10^{-7}$	0	150	168	367	0,81
15023	230	$5,1 \times 10^{-7}$	0	150	165	155	0,60
15024	220	$5,1 \times 10^{-7}$	0	80	165	224	0,61
15025	260	$5,1 \times 10^{-7}$	0	150	156	447	1,18
15026	280	$5,1 \times 10^{-7}$	0	105	100	568	1,20
15027	300	$5,2 \times 10^{-7}$	0	~ 10	-	> 1000	0,95
15028	240	$5,2 \times 10^{-7}$	2	170	-	181	1,19
15029	280	$5,2 \times 10^{-7}$	2	150	-	280	1,02
15030	250	$5,2 \times 10^{-7}$	2	170	-	199	0,98

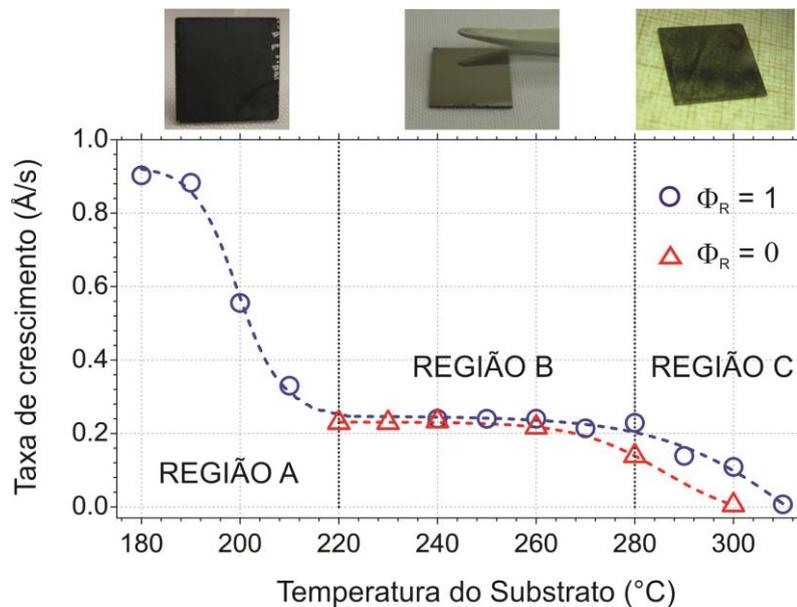
Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.3 apresenta o gráfico da taxa de crescimento dos filmes de telureto de bismuto em função de  $\Phi_R$  e  $T_{SUB}$ . Como pode ser observado na figura, o comportamento da curva da taxa de crescimento das amostras pode ser dividido em três regimes ou regiões.

A região que compreende filmes crescidos com baixa temperatura do substrato ( $T_{SUB} < 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) é nominada de Região A no gráfico. Em baixas temperaturas perto de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde a taxa de dessorção de telúrio é muito baixa, praticamente todos os átomos extras de Te são incorporados no filme, levando a altas taxas de crescimento de  $\sim 0,9 \text{ \AA/s}$ . Nesta condição, os átomos que atingem a superfície do filme não possuem energia suficiente para sofrer difusão, pois a temperatura relativamente baixa do substrato limita a dinâmica dos processos de superfície, resultando em filmes com alta rugosidade superficial e baixa qualidade cristalina. Os filmes crescidos nessa região apresentam aglomerados de Te na estrutura com estequiometria, medida através da técnica de EDS no equipamento MEV, de  $\text{Bi}_1\text{Te}_9$ . Ao elevar a temperatura do substrato para valores próximos de  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  dentro da Região A, a taxa de dessorção de Te aumenta e, por esta razão, o excesso de calcogênio adsorvido é removido.

Nesta região, o perfil da taxa de crescimento em função da temperatura se assemelha muito à curva do coeficiente de adesão do telúrio em função da temperatura do substrato [77]. Em torno de 220 °C, independentemente da oferta extra de Te, a estequiometria do filme atinge a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (veja Seção 6.6.2), indicando que neste ponto os átomos de telúrio em excesso possuem energia suficiente para desorverem.

Figura 6.3 – Taxa de crescimento em função de  $T_{\text{SUB}}$ .



Taxa de crescimento dos filmes de telureto de bismuto em função da temperatura do substrato para valores distintos de oferta extra de Te ( $\Phi_R$ ) para a série com  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 5 \times 10^{-7}$  Torr. As linhas pontilhadas são guias para auxiliar a visualização dos resultados. Na parte superior da figura, apresentam-se imagens ilustrativas da morfologia superficial dos filmes crescidos em cada uma das regiões.

Fonte: Produção do autor.

Nesta região intermediária de temperatura do substrato, que varia entre 220 e 280 °C, os átomos de Bi e Te apresentam energia suficiente para se rearranjar e se acomodar nos sítios corretos, resultando em uma dinâmica de crescimento camada por camada. Nesta região, denominada de Região B, os filmes apresentam aparência espelhada e superfície com baixa rugosidade, além de espessura homogênea. A taxa de deposição

nesta região é praticamente constante em torno de 0,2 Å/s e é predominantemente determinada pelo fluxo da célula de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Os filmes crescidos na Região C são caracterizados pela diminuição na taxa de crescimento, como pode ser observado na Figura 6.3. Nesta região, os átomos de bismuto também desorvem na superfície, assim sendo, o processo de desorção compete com o de deposição, resultando na diminuição da taxa de crescimento dos filmes até sua extinção, quando a temperatura do substrato excede  $T_{CRIT}$ . A curva de crescimento dos filmes nesta região se assemelha à curva do coeficiente de adesão dos átomos de Bi em função da temperatura do substrato [78]. A temperatura limite do crescimento destes filmes aumenta ligeiramente com o aumento da oferta extra de telúrio.

#### 6.4 Análise RHEED

Com objetivo de investigar a dinâmica de crescimento desde os primeiros estágios da epitaxia do telureto de bismuto sobre o fluoreto de bário, imagens RHEED foram adquiridas durante o crescimento MBE.

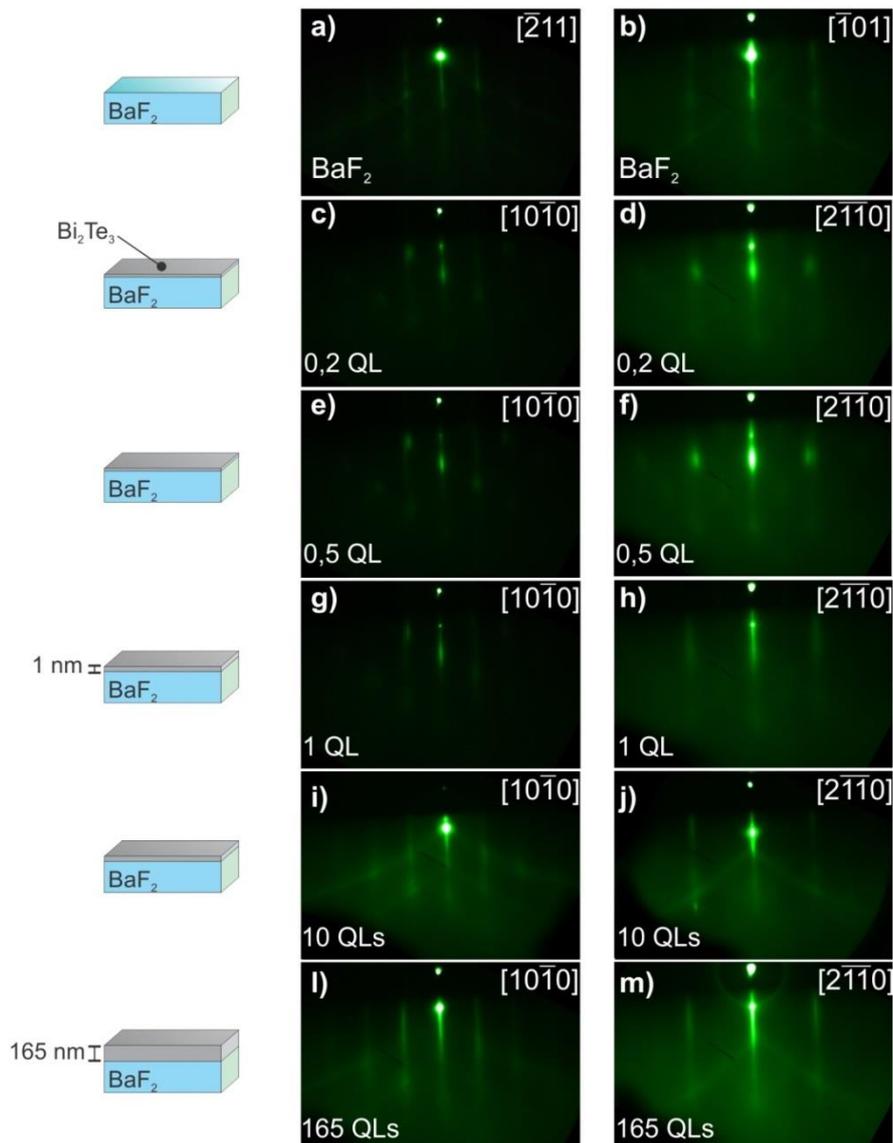
Após a limpeza térmica do substrato de BaF<sub>2</sub> e momentos antes de iniciar o crescimento epitaxial, padrões RHEED da superfície (111) do substrato são adquiridos para verificar a qualidade da superfície. Os painéis (a) e (b) da Figura 6.4 mostram os padrões RHEED da superfície (111) do BaF<sub>2</sub> adquiridos ao longo dos azimutes de simetria  $[\bar{2}11]$  e  $[\bar{1}01]$ , respectivamente, evidenciando uma superfície plana e limpa.

Para a investigação da dinâmica de crescimento dos filmes de telureto de bismuto, os padrões RHEED foram adquiridos sistematicamente ao longo dos dois azimutes de simetria  $[10\bar{1}0]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  (Seção 2.1.4), após a abertura dos obturadores das células de efusão.

Os painéis (c) e (d) da Figura 6.4 apresentam os padrões RHEED medidos ao longo dos azimutes  $[10\bar{1}0]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , respectivamente, após a deposição de uma única camada atômica. Nestas imagens, o mesmo padrão de difração é mantido com valores de espaçamento entre as

linhas muito próximos aos do substrato, indicando que o crescimento do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sobre o  $\text{BaF}_2$  se inicia no modo camada a camada, devido à semelhança nos parâmetros de rede do  $\text{BaF}_2$  no plano (111) com o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  no plano (0001). Pequenas mudanças visuais no padrão de RHEED são observadas ao longo do espessamento do filme de 0,2 a 0,5 QL, como reportado nos painéis (e) e (f).

Figura 6.4 – Padrão RHEED adquiridos durante a epitaxia.



Padrões RHEED do  $\text{BaF}_2$  (111) medidos ao longo dos azimutes: (a)  $[\bar{2}11]$  e (b)  $[\bar{1}01]$ . Padrões RHEED adquiridos durante a epitaxia do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sobre  $\text{BaF}_2$  (111) para dois azimutes de simetria  $[10\bar{1}0]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  após as coberturas de: (c,d) 0,2 QL; (e,f) 0,5 QL; (g,h) 1 QL; (i,j) 10 QLs e (l,m) 165 QLs.

Fonte: Produção do autor.

Estes padrões de RHEED são mantidos até atingir uma espessura de aproximadamente 1 QL, painéis (g) e (h) da Figura 6.4, momento no qual as linhas de Kikuchi começam a se tornar visíveis, indicando uma superfície plana e ordenada. Já com uma espessura de 10 QLs, painéis (i) e (j), os padrões de RHEED com listras e linhas de Kikuchi bem definidas já estão completamente formados. Estes padrões se mantêm até o final do crescimento epitaxial, como pode ser visto nos padrões de RHEED mostrados nos painéis (l) e (m) da Figura 6.4 para um filme de 165 QLs.

Estas imagens de padrões de RHEED comprovam o modo de crescimento camada a camada do telureto de bismuto sobre fluoreto de bário (111) desde os primeiros estágios de epitaxia. Faz-se oportuno salientar que o crescimento evolui sem apresentar reconstrução de superfície. Além disto, indica que a epitaxia ocorre com o plano hexagonal (0001) do telureto de bismuto paralelo ao plano (111) do substrato de  $\text{BaF}_2$ . Os padrões de RHEED apresentados na Figura 6.4 ocorrem para todos os filmes crescidos nas Regiões B e C, independente da temperatura do substrato e da oferta extra de telúrio.

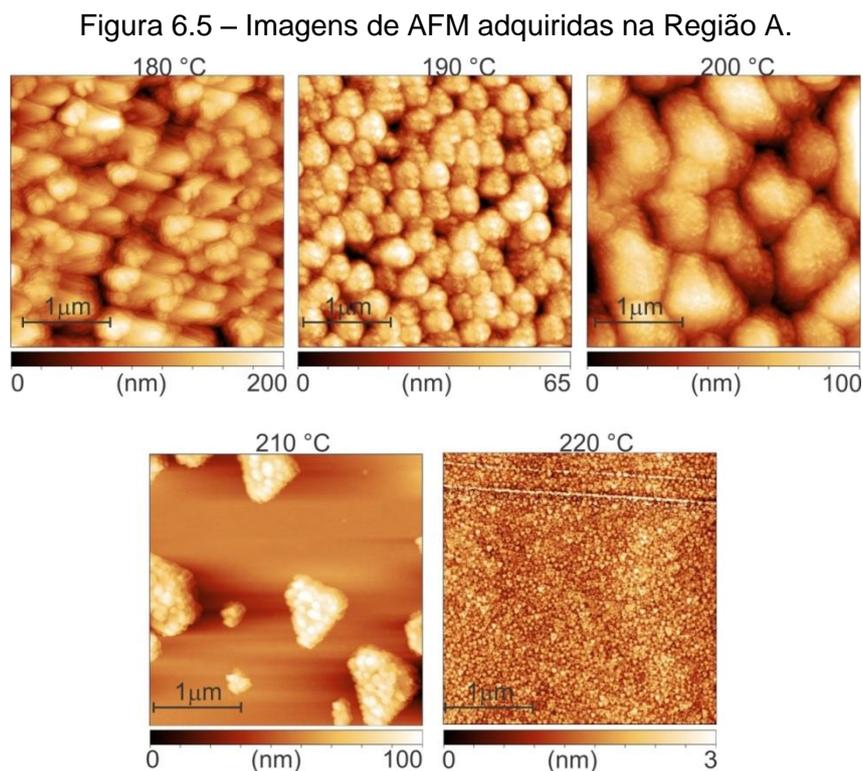
### **6.5 Análise da superfície por microscopia de força atômica**

Com objetivo de caracterizar a morfologia superficial dos filmes de telureto de bismuto utilizou-se a técnica de microscopia por força atômica (AFM). As medições foram realizadas no modo de contato intermitente, conforme descrito na Seção 5.3. Todas as imagens AFM apresentadas nesta seção são representativas da superfície inteira da amostra.

A Figura 6.5 apresenta imagens AFM da superfície de amostras crescidas em diferentes valores de temperatura do substrato dentro da Região A, com oferta extra de Te fixa em  $\Phi_R = 1$ . Para os valores baixos de temperatura de substrato, em torno de 180 °C, os filmes crescidos apresentam superfícies extremamente rugosas, com desníveis de aproximadamente 200 nm. O aumento gradativo da temperatura do substrato leva a um melhor ordenamento da superfície, como pode ser

observado pelo aumento do tamanho médio dos aglomerados na superfície, mostrados nas imagens de AFM adquiridas com  $T_{\text{SUB}} = 190, 200$  e  $210$  °C.

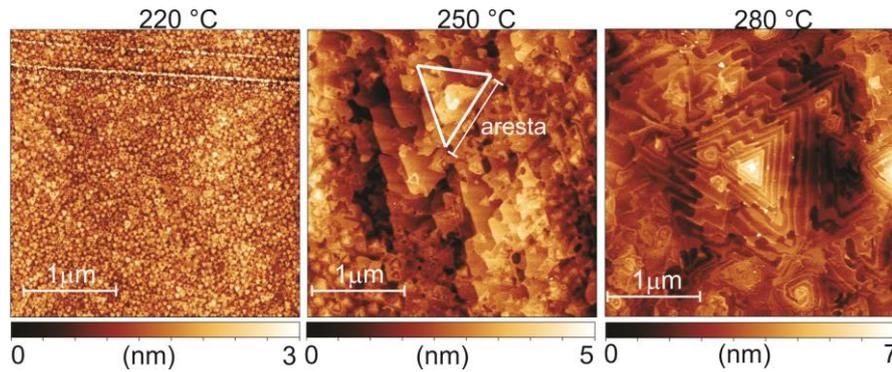
Esse aumento leva à diminuição na flutuação dos desníveis de altura, resultando em uma melhora na rugosidade superficial. Nestas condições, os filmes ainda apresentam múltiplas fases com aglomerados de Te. O aumento para  $T_{\text{SUB}} = 220$  °C resulta em uma dessorção completa dos átomos de Te em excesso, conforme pode ser observado no comportamento da taxa de crescimento dos filmes em função da temperatura do substrato (Seção 6.3). Assim, os átomos que não formam ligações iônicas dentro das camadas quádruplas sofrem dessorção, resultando em uma superfície plana. A partir deste ponto, o regime de crescimento se enquadra na Região B.



Imagens de microscopia por força atômica da superfície de filmes de telureto de bismuto crescidos para diferentes valores de temperatura do substrato dentro da Região A, com oferta extra de Te fixa em  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.6 – Imagens de AFM adquiridas na Região B.



Imagens da superfície de filmes de telureto de bismuto obtidas por microscopia de força atômica em amostras crescidas para diferentes valores de temperatura do substrato dentro da Região B, com  $\Phi_R = 1$ .

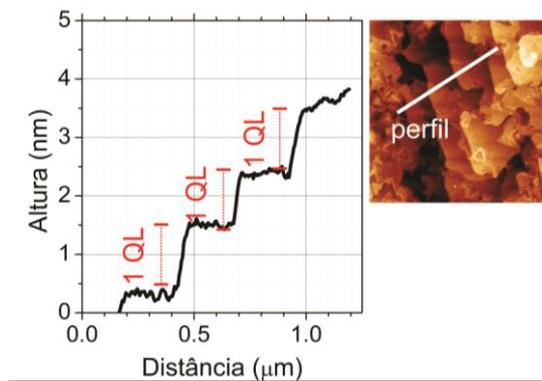
Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.6 apresenta a superfície dos filmes de telureto de bismuto crescidos dentro da Região B com  $\Phi_R = 1$ . A morfologia da superfície de filmes crescidos nesse regime apresenta pirâmides triangulares em forma de espiral com terraços de altura aproximada de uma camada quádrupla. Essa morfologia de pirâmides triangulares é típica da superfície da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [55].

O aumento da temperatura do substrato resulta em crescimento gradativo das dimensões médias destes terraços. Com  $T_{SUB} = 220$  °C, a morfologia da base destas pirâmides triangulares aparece com arestas médias muito pequenas, da ordem de dezenas de nanômetros. Filmes crescidos com  $T_{SUB} = 280$  °C apresentam bases com arestas da ordem de alguns micrômetros. Portanto, apesar da diferença entre o tamanho médio das arestas de base, todos os filmes crescidos dentro da Região B apresentam superfícies planas com baixo valor de rugosidade média.

A diferença de altura entre os degraus presentes na superfície dos filmes é de aproximadamente 1 nm, como apresentado na Figura 6.7, o que evidencia a ocorrência de QLs completas. Estes resultados corroboram perfeitamente com os obtidos por RHEED, que indicam uma superfície plana altamente ordenada dentro da Região B de crescimento.

Figura 6.7 – Perfil de altura da superfície de um filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



Perfil de altura ao longo da linha branca da imagem AFM da superfície de uma amostra crescida dentro da Região B, mostrando a ocorrência de degraus com altura de uma camada quádrupla.

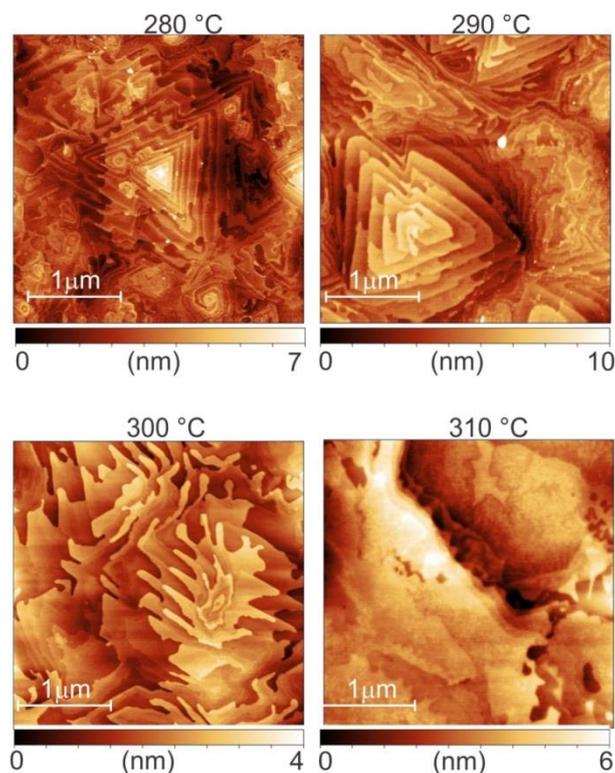
Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.8 apresenta imagens da superfície dos filmes de telureto de bismuto crescidos dentro da Região C, com oferta extra de Te igual a 1. Nesta condição, a temperatura do substrato é muito elevada, resultando na diminuição da espessura dos filmes. Para  $T_{\text{SUB}} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ , deformações nos vértices dos triângulos se tornam nítidas com as bordas da pirâmide triangular apresentando um arredondamento.

A morfologia piramidal triangular é completamente destruída para filmes crescidos com  $T_{\text{SUB}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta condição a saliência nos degraus ocorre de tal forma que resulta em pequenas ramificações ao redor do topo da estrutura. Com  $T_{\text{SUB}} = 310 \text{ }^\circ\text{C}$  o filme é completamente translúcido, e a imagem de AFM mostra uma superfície sem forma definida, porém cristalina (Seção 6.6).

O déficit de Te em amostras de telureto de bismuto é caracterizado pela formação de camadas duplas de bismuto entre as camadas quádruplas  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , conforme descrito pela série homóloga apresentada na Seção 2.1. A presença das camadas de bismuto altera localmente a sequência de empilhamento, resultando em um aumento da densidade de defeitos de empilhamento, que alteram a morfologia superficial [55].

Figura 6.8 – Imagens de AFM adquiridas na Região C.



Imagens de microscopia por força atômica da superfície de filmes de telureto de bismuto de amostras crescidas com diferentes valores de  $T_{\text{SUB}}$  dentro da Região C, com  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Produção do autor.

Os resultados de microscopia de força atômica corroboram perfeitamente com a definição prévia dos regimes de crescimento do telureto de bismuto em função da temperatura do substrato, apresentada na Seção 6.3. Este resultado mostra que, na prática, a janela de condições experimentais para obtenção de filmes epitaxiais na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com alta qualidade estrutural é estreita.

## 6.6 Difração de raios X

Com objetivo de investigar a estrutura cristalina das amostras crescidas, o difratômetro instalado no LAS/INPE foi utilizado para realizar medições de difração de raios X. Estas medições permitiram a análise da qualidade cristalina, da estequiometria e do grau de geminação dos filmes epitaxiais. Utilizando a estação XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), medidas de mapa do espaço recíproco foram adquiridas,

permitindo análise de tensões na camada epitaxial e da mosaicidade dos filmes.

### 6.6.1 Curvas de difração de raios X

As curvas de difração de raios X das amostras crescidas foram obtidas por meio de varreduras  $\omega - 2\theta$  em uma ampla faixa angular, de 5 a 110° em  $2\theta$ , utilizando o difratômetro de raios X de alta resolução descrito na Seção 5.1.1.

As amostras crescidas na Região A apresentam picos de difração de múltiplas fases do telureto de bismuto, acompanhado de picos relacionados aos aglomerados de telúrio, corroborando com os resultados obtidos por microscopia de força atômica. Devido a este fato, os resultados de raios X dessas amostras foram descartados da análise desta Seção.

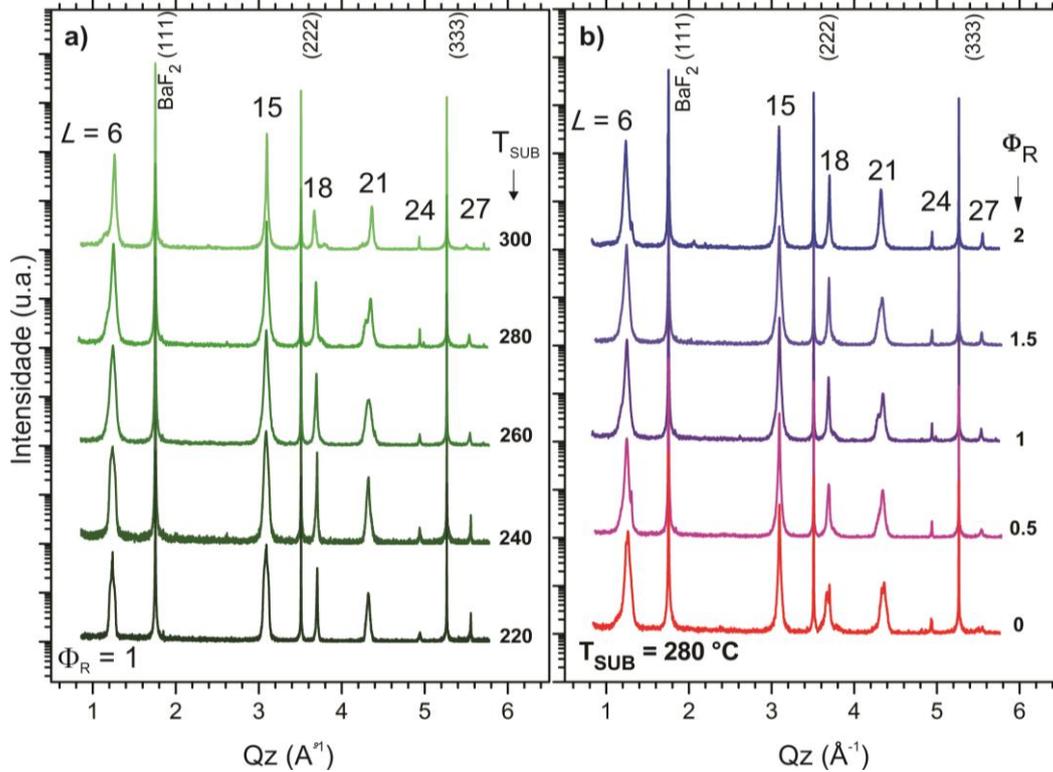
A Figura 6.9 (a) apresenta as curvas de difração de raios X para amostras crescidas em temperaturas entre 220 a 300 °C, com  $\Phi_R = 1$ , enquanto a Figura 6.9 (b) mostra as curvas de raios X para amostras crescidas em  $T_{SUB} = 280$  °C e  $\Phi_R$  entre 0 e 2. O eixo das abscissas é apresentado em função da coordenada do espaço recíproco  $Q_z$  paralelo à direção [0001]. A coordenada recíproca é obtida a partir da relação  $Q_z = 2\pi/d$ , sendo  $d$  o espaçamento entre a família de planos atômicos (hkl).

Além dos picos (111), (222) e (333) correspondentes ao substrato  $BaF_2$ , todas as curvas de difração das amostras de telureto de bismuto apresentam apenas os picos (000L), com  $L = 3n$ , sendo  $n$  um inteiro. Esta regra de seleção ocorre devido ao fato da célula unitária do  $Bi_2Te_3$  não ser primitiva e ser formada pelo empilhamento de três camadas quintuplas [14].

Os picos  $L = 9$  e 12 não aparecem devido ao pequeno fator de estrutura [55]. Outras fases do telureto de bismuto, que não o  $Bi_2Te_3$ , não apresentam tal regra de seleção. Este resultado indica que a epitaxia

deste composto ocorre com o plano (0001) do telureto de bismuto paralelo ao plano (111) do BaF<sub>2</sub>.

Figura 6.9 – Curvas de difração de raios X em ampla faixa angular.



Curvas de difração de raios X obtidas com varreduras  $\omega - 2\theta$  em uma ampla faixa angular para amostras de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crescidas epitaxialmente sobre substratos de BaF<sub>2</sub> (111) em: (a) diferentes temperaturas de substratos entre 220 e 300 °C com oferta extra de Te igual 1 e (b) temperatura do substrato fixa em 280 °C e oferta extra de Te entre 0 e 2.

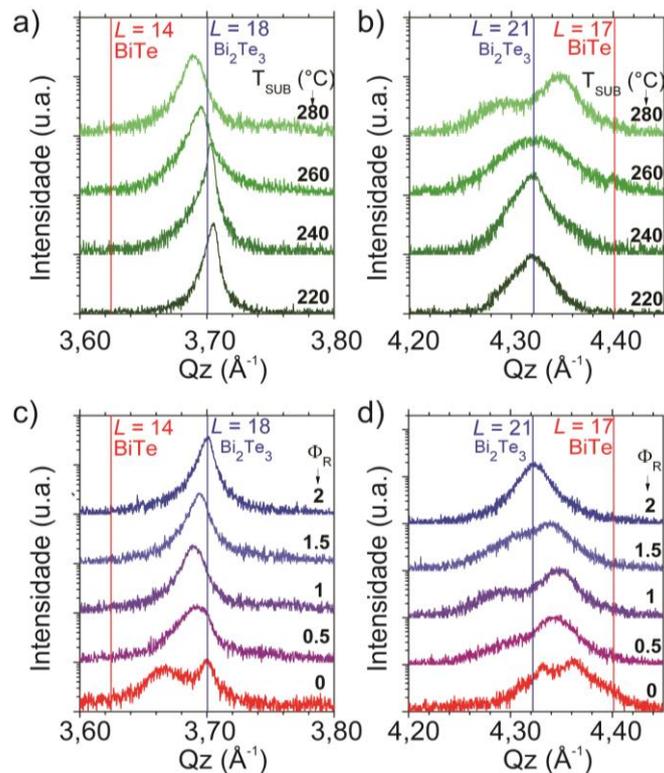
Fonte: Adaptado de [33].

O aumento da temperatura do substrato, ou a diminuição da oferta extra de Te, causam um pequeno deslocamento nos picos de difração, que é mais evidente para os picos  $L = 15, 18$  e  $21$ . O pico  $L = 15$  apresenta um deslocamento para valores maiores de  $Q_z$ , indicando que o espaçamento médio entre os planos atômicos diminui. Os picos  $L = 18$  e  $21$  apresentam deslocamento pronunciado em direções opostas.

A visão expandida em torno do pico de difração  $L = 18$  é apresentada na Figura 6.10 (a) e em torno do pico  $L = 21$  na Figura 6.10 (b) para amostras

crescidas em diferentes valores de  $T_{\text{SUB}}$ . A visão expandida dos picos de Bragg de amostras crescidas com  $T_{\text{SUB}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$  e oferta extra de Te, em diferentes quantidades, é apresentada na Figura 6.10 (c) e Figura 6.10 (d) para os picos  $L = 18$  e  $L = 21$ , respectivamente. Para melhor visualização do desvio dos picos de difração, linhas de referência da fase mais rica em telúrio,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e de uma fase rica em bismuto,  $\text{BiTe}$ , foram inseridas em azul e vermelho, respectivamente.

Figura 6.10 – Visão expandida das curvas de difração de raios X.



Visão expandida em torno do pico de difração  $L = 18$  da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com a linha de referência do pico  $L = 14$  da fase  $\text{BiTe}$  para (a) oferta extra de Te igual a 1 e  $T_{\text{SUB}}$  entre 220 e 280  $^\circ\text{C}$  (c) e  $T_{\text{SUB}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_R$  entre 0 e 2. Medição na vizinhança do pico de Bragg  $L = 21$  da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com linha de referência  $L = 17$  da fase  $\text{BiTe}$  para (b)  $\Phi_R = 1$  e  $T_{\text{SUB}}$  entre 220 e 280  $^\circ\text{C}$  e (d)  $T_{\text{SUB}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_R$  entre 0 e 2.

Fonte: Adaptado de [33].

A Figura 6.10 (a) apresenta nitidamente um desvio para valores de  $Qz$  menores, assim que a temperatura do substrato aumenta. Entre 220  $^\circ\text{C}$  e 240  $^\circ\text{C}$ , os picos de difração relacionados ao índice  $L = 18$  permanecem

em torno da posição teórica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . O aumento da temperatura do substrato resulta em um deslocamento gradativo em direção à fase  $\text{BiTe}$ , que é uma fase mais rica em bismuto, devido à maior dessorção de átomos de telúrio durante a epitaxia.

A Figura 6.10 (b) mostra o comportamento do pico de difração  $L = 21$  da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em função da temperatura do substrato. O aumento da temperatura do substrato para valores próximos de  $280\text{ }^\circ\text{C}$  resulta em uma divisão do pico de difração relativo à fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , que apresenta uma tendência de deslocamento para valores maiores de  $Q_Z$ , onde se encontra o pico  $L = 17$  da fase  $\text{BiTe}$ .

O pico de difração  $L = 18$  da amostra crescida com  $T_{\text{SUB}} = 280\text{ }^\circ\text{C}$  e sem oferta extra de telúrio ( $\Phi_R = 0$ ), mostrado na Figura 6.10 (c), apresenta nitidamente uma divisão, sendo um dos picos centrado na posição da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e o outro pico numa região intermediária, entre as fases  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{BiTe}$ . Com o aumento da oferta extra de telúrio, o déficit de telúrio na estrutura é atenuado, e o gráfico mostra um deslocamento gradativo dos picos de difração para a posição nominal do pico  $L = 18$  da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , alcançando-a assim que  $\Phi_R$  atinge um valor igual a 2. O mesmo comportamento é observado para o pico de difração  $L = 21$ , apresentado em detalhe na Figura 6.10 (d). Com a temperatura do substrato fixa em  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , ao diminuir gradativamente a oferta extra de Te, o pico se separa e se desloca, tendendo para estequiometrias ricas em bismuto.

Todas as curvas de difração analisadas em detalhe na Figura 6.10 apresentam comportamento similar. Ao aumentar a temperatura do substrato, os picos de difração se deslocam para fases mais ricas em bismuto, indicando um aumento do déficit de Te nas camadas epitaxiais. Entretanto, mesmo com altos valores de temperatura do substrato, é possível recuperar a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com o aumento da oferta extra de Te.

### 6.6.2 Quantificação da fase

Desvios na estequiometria do composto telureto de bismuto para fases mais ricas em bismuto apresentam camadas duplas de bismuto (BL) inseridas entre as camadas quintuplas (QL) do composto, conforme descrito na Seção 2.1. A presença destas BLs entre as QLs gera uma tensão na estrutura cristalina, provocando uma diminuição no valor médio do espaçamento entre os planos atômicos ( $\langle \Delta z \rangle$ ) e, conseqüentemente, um aumento do parâmetro de rede no plano (0001). Entre as fases  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{BiTe}$ , compostas pelo empilhamento de 3 QLs e pelo empilhamento de 2 QLs e 1 BL, respectivamente, o valor do espaçamento médio varia linearmente com a estequiometria do composto, que pode ser escrita em termos do déficit de Te na estrutura,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$ . Em suma,  $\langle \Delta z \rangle$  diminui com o aumento do déficit de Te ( $\delta$ ).

Os picos  $L = 15$  e  $L = 30$  são picos de difração presentes em todas as fases do telureto de bismuto. Estes picos, ao contrário dos outros picos de difração, não sofrem divisão e apresentam apenas uma mudança na sua posição, que é diretamente proporcional à estequiometria da estrutura. Este deslocamento na posição dos picos é ocasionado pela mudança do espaçamento médio  $\langle \Delta z \rangle$  entre os planos atômicos [55]. A posição dos picos fornece informação direta do espaçamento médio  $\langle \Delta z \rangle$ , que é calculado através da Equação (6.4,

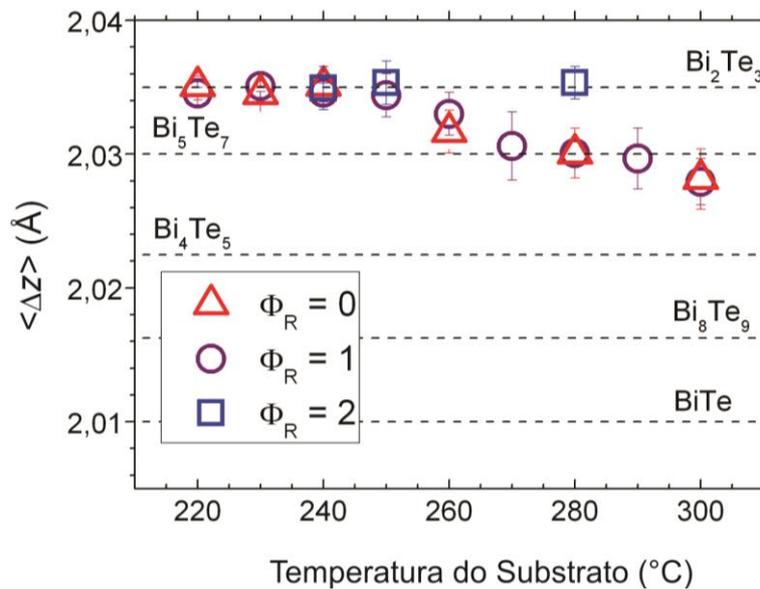
$$\langle \Delta z \rangle = \frac{2\pi}{(2M + 5N)Qz_{exp}} L, \quad (6.4)$$

onde M e N representam o número de camadas duplas de bismuto (BL) e o número de camadas quintuplas (QL) presentes na fase do material, respectivamente, L representa o índice do plano de difração e  $Qz_{exp}$  é a posição do pico de difração mensurada experimentalmente. Uma vez calculado o espaçamento médio entre os planos atômicos, a fase do telureto de bismuto é obtida pela Equação (6.5,

$$\langle \Delta z \rangle = 2,035 - 0,025 \delta. \quad (6.5)$$

Utilizando estas duas equações, a estequiometria de todos os filmes crescidos neste trabalho é determinada a partir das posições dos picos de Bragg  $L = 15$  e  $L = 30$  medidas para cada amostra. A Figura 6.11 apresenta o gráfico do valor médio de espaçamento entre os planos atômicos dos filmes epitaxiais de telureto de bismuto em função da temperatura do substrato e da oferta extra de telúrio. As linhas pontilhadas indicam o valor de  $\langle \Delta z \rangle$  calculado a partir da Equação (6.5) para diferentes fases do composto  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ .

Figura 6.11 – Distância média entre planos atômicos dos filmes epitaxiais.



Distância média entre planos atômicos,  $\langle \Delta z \rangle$ , em função da temperatura do substrato para três valores diferentes de  $\Phi_R$ .

Fonte: Adaptado de [33].

Filmes de telureto de bismuto crescidos com  $T_{\text{SUB}}$  entre 220 e 250 °C, independentemente da oferta extra de Te, apresentam estequiometria muito próxima à fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . A partir de 260 °C, os filmes crescidos com baixa oferta de Te ( $\Phi_R$  entre 0 e 1) apresentam uma mudança na estequiometria tendendo à fase  $\text{Bi}_5\text{Te}_7$  ( $\delta = 0,2$ ) mais rica em bismuto e alcançam esta fase ( $\text{Bi}_5\text{Te}_7$ ) para  $T_{\text{SUB}} = 280$  °C.

O aumento gradativo da temperatura do substrato para valores entre 290 e 300 °C, região na qual a taxa de crescimento é fortemente afetada pela

dessorção dos átomos da superfície, resulta no maior déficit de Te alcançado, com  $\delta = 0,32$ . Vale ressaltar que, mesmo com temperaturas do substrato consideradas altas com  $T_{\text{SUB}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pode ser recomposta com o aumento da oferta extra de Te, compensando desta forma a perda de Te por dessorção.

Os resultados obtidos nesta investigação mostram que os filmes epitaxiais de telureto de bismuto crescidos no equipamento MBE do LAS/INPE apresentam estequiometrias entre as fases  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\delta = 0$ ) e  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,68}$  ( $\delta = 0,32$ ). Mesmo para filmes crescidos em condições instáveis (Região C), próximos da temperatura limite de crescimento e sem oferta extra de Te ( $\Phi_R = 0$ ), a estequiometria da fase  $\text{BiTe}$  nunca foi alcançada. Estes resultados são divergentes dos publicados pelo grupo de pesquisa da Universidade de Linz, na Áustria [14, 55]. Utilizando o mesmo material como substrato e fontes sólidas, distintas, de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e Te, eles obtiveram filmes de fases variadas, entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{BiTe}$ , controlando apenas a oferta extra de Te. Acredita-se que a divergência entre os resultados obtidos pode ser explicada por uma diferença na estequiometria das cargas utilizadas nos dois sistemas de MBE.

Para simular as curvas de difração dos filmes epitaxiais de telureto de bismuto utilizou-se um modelo computacional desenvolvido pelo Professor Dr. Sérgio Luiz Morelhão do Instituto de Física da USP. Este modelo é baseado em uma série de equações recursivas de consideram absorção, refração e reespalhamento nas redes cristalinas da camada e do substrato.

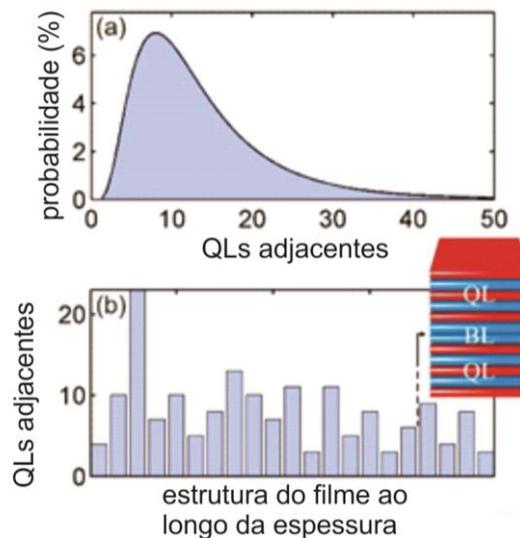
O modelo é de implementação e processamento rápidos, e pode ser aplicado para materiais com grande espaçamento entre os planos atômicos e que possuam uma estrutura em camadas que se alternam em composição e orientação. A série recursiva, descrita em detalhe em seu livro [79], foi adaptada para o estudo da difração de raios X em camadas epitaxiais de telureto de bismuto [80].

Neste estudo, o modelo da estrutura da amostra considera BLs inseridas entre as QLs de maneira aleatória. Para filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$ , a ocorrência de BLs segue uma distribuição log-normal de probabilidade, isto é, o número inteiro  $n$  de QLs a cada duas BLs consecutivas é dado por uma função de densidade de probabilidade:

$$P(n) = \frac{1}{n \zeta \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln n - \ln b)^2}{2\zeta^2}\right] \quad (6.6)$$

onde  $b = n_0 \exp(\zeta^2)$ ,  $n_0$  é o número mais provável de QLs adjacentes e  $\zeta$  é valor do desvio padrão em escala logarítmica.

Figura 6.12 – Função probabilidade e distribuição de BLs entre QLs.



a) Função probabilidade para o número de QLs adjacentes sem uma camada dupla (BL) de bismuto. b) Modelo da estrutura do filme de acordo com a função probabilidade, contendo um total de 168 QLs (soma das alturas das barras) e 20 BLs (espaço entre as barras). Cada barra significa o número de QLs adjacentes sem uma BL, resultando em um valor de  $\delta = 0,319$ .

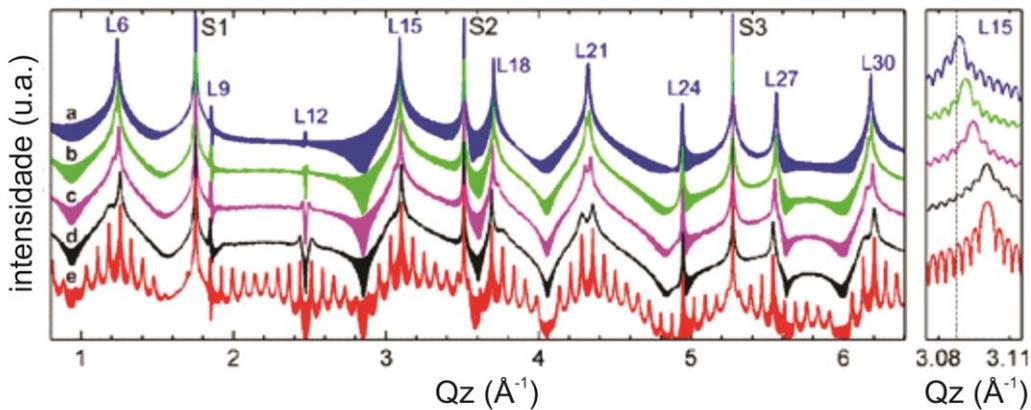
Fonte: Adaptado de [80].

A Figura 6.12 (a) mostra, como exemplo, a distribuição de probabilidade calculada pela Equação (6.6 com  $n_0 = 8$  e  $\zeta = 0,6$ , e a Figura 6.12 (b) apresenta o modelo da estrutura do filme seguindo essa função de probabilidade, contendo um total de 20 BLs (espaço entre as barras) inseridas entre 168 QLs (altura das barras). Cada barra significa o número

de QLs adjacentes sem uma BL, o que resulta em um filme com  $\delta = 0,319$ .

O efeito do aumento do déficit em Te (inserção de BLs entre QLs) na estrutura do filme é ilustrado na Figura 6.13, onde as curvas de difração de raios X calculadas com este modelo computacional para filmes  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$  sobre  $\text{BaF}_2$  (111) são apresentadas. Cada curva é uma média de 200 curvas computadas com as BLs seguindo a distribuição log-normal ao longo da espessura do filme.

Figura 6.13 – Curvas de difração do em ampla faixa angular para diferentes  $\delta$ .



Curvas de difração de raios X calculadas para filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$  sobre  $\text{BaF}_2$  (111). Todos os filmes possuem M BLs distribuídas entre  $N = 168$  QLs de acordo com a função log-normal: (a)  $M = 1$ ,  $\delta = 0,018$ ,  $n_0 = 84$  e  $\zeta = 0,6$ , (b)  $M = 5$ ,  $\delta = 0,087$ ,  $n_0 = 28$  e  $\zeta = 0,6$  (c)  $M = 10$ ,  $\delta = 0,168$ ,  $n_0 = 15$  e  $\zeta = 0,6$  e (d)  $M = 20$ ,  $\delta = 0,319$ ,  $n_0 = 8$  e  $\zeta = 0,6$ . (e) Estrutura altamente ordenada para  $\delta = 0,319$ , calculada com  $n_0 = 8$  e  $\zeta = 0,05$ . Os rótulos L referem-se aos picos da fase pura  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e S aos do substrato. O painel da direita apresenta uma visão expandida em torno do pico  $L = 15$  e a linha tracejada corresponde à posição do pico da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Fonte: Adaptado de [80].

A curva (a) da Figura 6.13 foi calculada para um filme  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$  com estequiometria próxima a zero ( $\delta = 0,018$ ), onde observa-se claramente os picos  $L = 3n$  do filme  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  junto com os picos do substrato  $\text{BaF}_2$  (111), (222) e (333), denotado por S1, S2 e S3, respectivamente. O baixo

fator de estrutura para os picos  $L = 9$  e  $12$  é evidente nestas curvas calculadas, conforme observado nas curvas obtidas experimentalmente, Figura 6.9.

O deslocamento do pico  $L = 15$  em função do aumento do déficit de Te, observado experimentalmente e utilizado para quantificar a fase dos filmes epitaxiais, é claramente observado na visão expandida das curvas de difração calculadas, apresentada no painel à direita da Figura 6.13.

A separação do pico  $L = 21$  se torna evidente a partir de  $\delta = 0,087$ , aumentando gradualmente com o aumento do déficit de telúrio na estrutura, curvas (b – d) na Figura 6.13. A simulação mostrou que a separação é diretamente proporcional ao valor de  $\delta$  para filmes com fases entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  ( $0 \leq \delta \leq 0,5$ ). A especificação de  $\delta$  pode ser também utilizada para estimar a estequiometria das fases distintas dos filmes de telureto de bismuto, de acordo com a relação:

$$\delta \approx \frac{\Delta Q_{z_{L21}}}{0.23}, \quad (6.7)$$

onde  $\Delta Q_{z_{L21}}$  é o comprimento, em  $\text{\AA}^{-1}$ , entre os máximos do pico  $L = 21$ .

Aplicando a Equação (6.7) para estimar a estequiometria do filme crescido com  $\Phi_R = 0$ , apresentado na Figura 6.10 (d), tem-se como resultado  $\delta \approx 0,24$ . Este valor é muito próximo ao  $\delta = 0,20$  encontrado pelo método do cálculo do distanciamento médio entre os planos atômicos. Uma vantagem deste método é que a não utilização do pico de difração do substrato, usado como referência no cálculo de  $\delta$ . Tendo-se em vista que a determinação do déficit de Te depende exclusivamente da distância entre os dois máximos (Equação (6.7)), este método pode ser aplicado diretamente em cristais volumétricos.

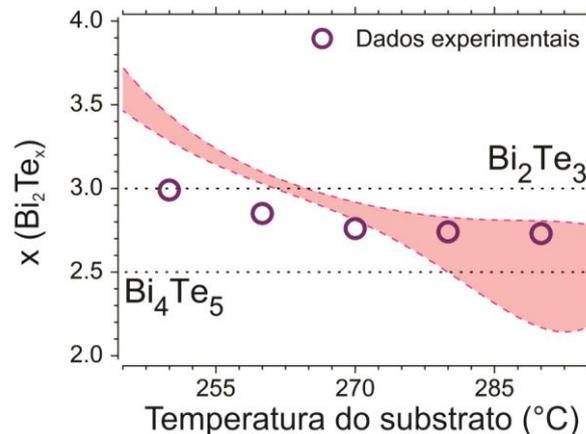
A curva (e) da Figura 6.13 é calculada para uma estrutura altamente ordenada com  $\delta = 0.319$  (1 BL a cada ~8 QLs,  $n_0 = 8$  QL e  $\zeta = 0,05$ ). Nesta condição, todos os picos de difração com  $L = n$  são visíveis. O fato desta curva não ser observada experimentalmente neste trabalho

comprova que as camadas duplas de bismuto são formadas aleatoriamente durante o processo de epitaxia dos filmes de telureto de bismuto, conforme já reportado na literatura [55].

### 6.6.3 Estequiometria por simulação Monte Carlo

O modelo no método de Monte Carlo, mencionado no Capítulo 4, foi usado para simular a variação da estequiometria dos filmes em função da temperatura do substrato. A Figura 6.14 mostra o resultado das fases estequiométricas obtidas na simulação junto com os valores experimentais, apresentados na seção anterior, para os filmes crescidos com temperaturas de substrato na faixa entre 240 e 300 °C e com oferta extra de Te  $\Phi_R = 1$ . As linhas pontilhadas indicam os valores máximos e mínimos de estequiometria extraídos para cada valor de temperatura do substrato na qual o crescimento foi simulado.

Figura 6.14 – Estequiometria calculada pelo modelo MC.



Resultado da simulação do modelo baseado no método de Monte Carlo apresentando a estequiometria dos filmes crescidos com  $\Phi_R = 1$  em função da temperatura do substrato. Os círculos abertos representam os dados experimentais de amostras crescidas nas mesmas condições.

Fonte: Produção do autor.

O excesso de telúrio ofertado ( $\Phi_R = 1$ ) em baixas temperaturas de substrato resulta em filmes simulados com estequiometria  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3.5}$ . Contudo, os resultados experimentais só apresentam tal estequiometria com temperatura do substrato menor do que 220 °C. Esta divergência de

resultados pode ser um indicativo de que as energias utilizadas na construção do modelo, pelo método de Monte Carlo, não sejam completamente adequadas ao caso em estudo.

O aumento da temperatura do substrato resulta em um déficit maior de telúrio na estrutura simulada, devido ao aumento de dessorção de Te. Este comportamento corrobora perfeitamente com os dados experimentais.

O déficit de Te determinado experimentalmente é máximo para os filmes epitaxiais crescidos com maior temperatura de substrato possível. O mesmo comportamento é reproduzido na simulação. Para valores de temperatura do substrato  $T_{SUB} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ , a simulação apresenta a maior flutuação no valor da estequiometria, variando entre a fase rica em bismuto, BiTe, até valores próximos da fase  $\text{Bi}_5\text{Te}_7$ . Esta flutuação ocorre devido à instabilidade de crescimento, gerada pela alta taxa de dessorção tanto de átomos de bismuto quanto de átomos de telúrio, sendo a taxa de crescimento severamente afetada (Seções 6.2 e 6.3). Desta forma, pequenas variações no número total de átomos de cada espécie atômica resultam em grandes variações na estequiometria.

Em resumo, a simulação de crescimento de filmes de telureto de bismuto reproduz o comportamento dos dados experimentais de estequiometria e taxa de crescimento, obtidos neste estudo. Os resultados da simulação indicam que há um conjunto de parâmetros experimentais que devem ser cuidadosamente escolhidos para a obtenção da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  estequiométrica. A dinâmica de crescimento é determinada pela temperatura do substrato e pelo BEP de Te, que deve harmonizar-se com ela para que não sejam formados aglomerados de Te e tampouco a formação de camadas duplas de bismuto em razão do déficit de telúrio.

#### **6.6.4 Qualidade cristalina**

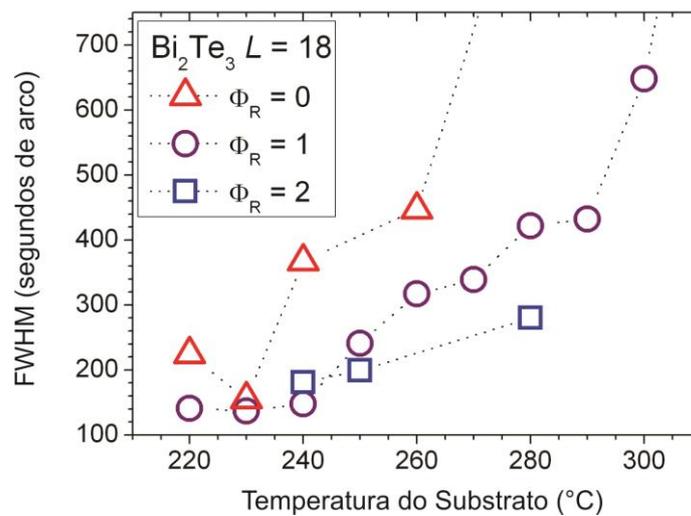
A qualidade cristalina dos filmes epitaxiais foi determinada a partir da largura a meia altura extraída de varreduras  $\omega$  (*rocking curve*) em torno do

pico de difração  $L = 18$  do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mensuradas com o difratômetro de raios X de alta resolução descrito na Seção 5.1.1.

Pequenas imperfeições na estrutura cristalina têm como consequência o alargamento dos picos de difração de raios X, por isso o valor da largura a meia altura do pico de difração é utilizado como referência da qualidade cristalina dos filmes epitaxiais. O pico de Bragg  $L = 18$  foi escolhido por ser o pico de difração mais estreito do telureto de bismuto [45].

A Figura 6.15 apresenta os valores de largura a meia altura (FWHM), expressos em segundo de arco, para o pico de Bragg  $L = 18$  da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de amostras crescidas para diferentes temperaturas de substrato e ofertas extra de telúrio. As linhas pontilhadas são guias para auxiliar a visualização do comportamento da FWHM.

Figura 6.15 – Qualidade cristalina em função de  $T_{\text{SUB}}$  e  $\Phi_R$ .



Largura a meia altura extraída de varreduras  $\omega$  (*rocking curve*) em torno do pico de difração  $L = 18$  de filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em função da temperatura do substrato e oferta extra de telúrio,  $\Phi_R$ .

Fonte: Adaptado de [33].

O gráfico mostra que os menores valores de largura a meia altura são encontrados para filmes crescidos com temperatura de substrato entre 230 e 250 °C. Para temperaturas de substrato maiores que 250 °C os valores de largura a meia altura aumentam significativamente. O aumento

da oferta extra de Te resulta em uma diminuição da FWHM, indicando melhora da qualidade cristalina das amostras.

### 6.6.5 Geminção

A geminação é um defeito estrutural proveniente de erros na sequência de empilhamento durante o crescimento do telureto de bismuto. Por possuir simetria hexagonal, com os eixos principais de simetria de  $120^\circ$  um do outro, a estrutura geminada aparece girada de  $60^\circ$  dos eixos principais.

A Figura 6.16 mostra três planos atômicos, com o primeiro plano atômico de Te em evidência. Para rotações de  $120^\circ$  ( $0^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $240^\circ$ ) a estrutura é a mesma, indicando que a estrutura apresenta simetria de rotação a cada  $120^\circ$ . Rotações de  $60^\circ$  do eixo principal ( $60^\circ$ ,  $180^\circ$  e  $300^\circ$ ) resultam em uma mudança de empilhamento. Este defeito gera imperfeições nas bordas dos domínios, sempre que um domínio principal encontra um domínio geminado.

Figura 6.16 – Ilustração da simetria rotacional.

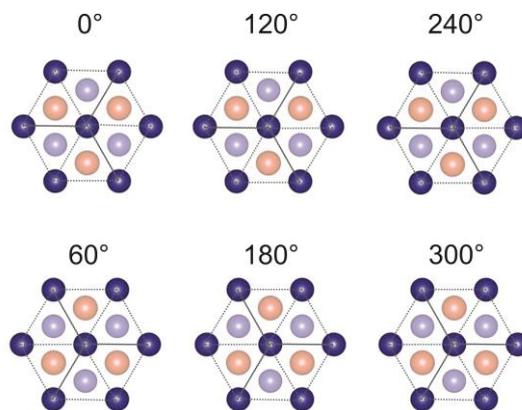


Ilustração da simetria de rotação da estrutura do telureto de bismuto. Os azimutes principais se apresentam a cada  $120^\circ$  e os azimutes geminados ocorrem girados de  $60^\circ$  do eixo principal.

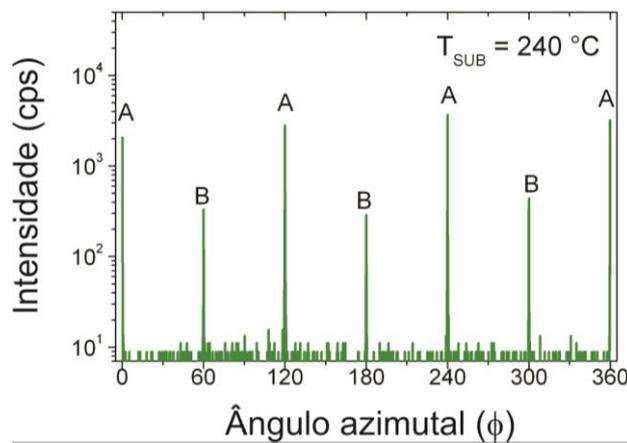
Fonte: Produção do autor.

É possível quantificar a porção geminada de uma amostra através de varreduras azimutais nas medições de difração de raios X. Utilizando a configuração de detector aberto do difratômetro de raios X de alta

resolução, ilustrada na Figura 5.2 (a), e mantendo os ângulos de incidência ( $\omega$ ) e do detector ( $2\theta$ ), fixos em um pico de Bragg assimétrico, o experimento é realizado varrendo o ângulo azimutal ( $\phi$ ) na faixa de 0 a 360°. O pico de difração escolhido para este experimento foi o (01 $\bar{1}$ 5) da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

A Figura 6.17 mostra um exemplo de varredura azimutal com  $\omega$  e  $2\theta$  fixos na posição do pico de difração assimétrico (01 $\bar{1}$ 5) da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> para uma amostra de telureto de bismuto crescida com temperatura do substrato de 240 °C e oferta extra de telúrio igual a 1.

Figura 6.17 – Varredura azimutal em uma amostra de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.



Varredura azimutal com  $\omega$  e  $2\theta$  fixos na posição do pico de Bragg assimétrico (01 $\bar{1}$ 5) da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> para um filme crescido a 240 °C com  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Adaptado de [33].

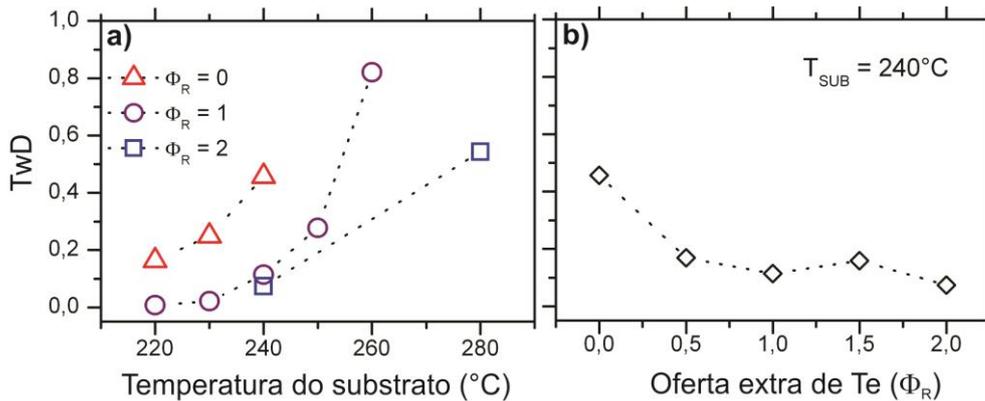
No gráfico, os picos rotulados por “A”, indicam os picos de difração principais, que ocorrem para 0°, 120° e 240°. Os picos rotulados por “B” indicam os domínios geminados do filme, e ocorrem deslocados de 60° em relação aos picos principais. A fração da porção geminada pode ser calculada através da razão entre a média das intensidades dos picos geminados e a dos picos principais, conforme Equação (6.8).

$$T_{wD} = \frac{\langle I_B \rangle}{\langle I_A \rangle} \quad (6.8)$$

nesta equação, TwD indica o grau de geminação do filme, podendo variar de 0 a 1, onde 0 indica um filme sem geminação e 1 indica um filme completamente geminado. Os termos  $\langle I_X \rangle$  indicam a intensidade média dos picos principais ( $X = A$ ) e dos picos geminados ( $X = B$ ).

Utilizando a Equação (6.8, a geminação em filmes de telureto de bismuto foi investigada em função da temperatura do substrato e oferta extra de Te. Para esta análise foram selecionados somente os filmes que apresentam estequiometria próxima do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , com critério de seleção determinado pelo espaçamento médio entre planos atômicos  $\langle \Delta z \rangle = 2,035 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . A Figura 6.18 (a) apresenta os resultados do grau de geminação dos filmes investigados em função da oferta extra de telúrio,  $\Phi_R = 0, 1$  e 2, e da temperatura do substrato.

Figura 6.18 – Grau de geminação em função de parâmetros de crescimento.



Grau de geminação (TwD) de filmes de telureto de bismuto: (a) em função da temperatura do substrato para diferentes ofertas adicionais de Te e (b) em função da oferta extra de Te com  $T_{\text{SUB}} = 240 \text{ °C}$ .

Fonte: Adaptado de [33].

O coeficiente de geminação, para uma mesma temperatura de substrato, possui relação inversa com a oferta extra de telúrio, isto é, o grau de geminação é menor para filmes crescidos com maior oferta de Te. O aumento da temperatura do substrato também leva a um aumento da geminação nos filmes de telureto de bismuto, sendo que filmes crescidos com temperatura do substrato entre 220 e 240 °C apresentam menor geminação. Este resultado concorda com os resultados de qualidade

cristalina, sendo filmes com menor FWHM obtidos para temperaturas de substrato em torno de 240 °C.

A Figura 6.18 (b) apresenta a investigação da dependência do grau de geminação dos filmes em função da oferta extra de telúrio para uma temperatura do substrato fixa em 240 °C. O gráfico apresenta nitidamente uma tendência de diminuição da porção geminada nos filmes com o aumento da oferta extra de telúrio.

### **6.6.6 Mapas do espaço recíproco**

Com o intuito de completar a caracterização estrutural das amostras, mapas do espaço recíproco em torno de pontos da rede recíproca simétricos e assimétricos foram mensurados. Para isso fez-se uso das facilidades da linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), descritas na Seção 5.1.2. Por utilizar um detector de raios X de área, a varredura do mapa recíproco se torna rápida, sendo possível percorrer diversos pontos da rede recíproca de uma mesma amostra em curto intervalo de tempo.

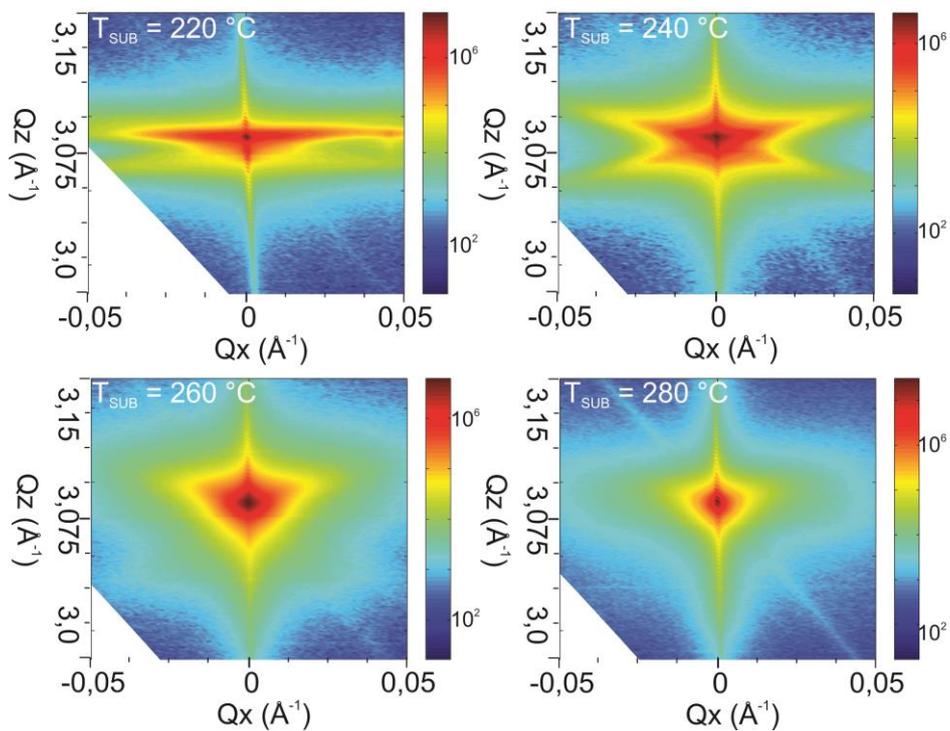
Na rede recíproca, o ponto simétrico escolhido para análise foi o (0 0 0 15), por ser o pico de difração mais intenso e existir independentemente da estequiometria das camadas. Já para o ponto assimétrico na rede recíproca, escolheu-se o pico de Bragg ( $1 \bar{1} 0 20$ ), por estar situado na vizinhança do pico (313) do BaF<sub>2</sub>, o que permite medir os picos do substrato e da camada simultaneamente, facilitando a determinação de eventuais tensões no plano da camada.

A Figura 6.19 apresenta os mapas do espaço recíproco mensurados ao redor do pico de difração simétrico  $L = 15$ , para filmes crescidos em diferentes temperaturas de substrato,  $T_{\text{SUB}} = 220, 240, 260$  e  $280$  °C, e oferta extra de telúrio fixa em 1. Os mapas são representados em unidades do espaço recíproco,  $Q_x$  no plano da amostra e  $Q_z$  perpendicular ao plano da amostra na direção de crescimento. Nestes mapas, devido à alta intensidade da radiação síncrotron, os espalhamentos ao longo do bastão de truncamento do cristal (paralelo a

Qz) e sobre a esfera de Ewald (traços oblíquos perpendiculares ao vetor de onda difratado) são nitidamente visíveis.

O mapa do espaço recíproco correspondente à amostra crescida com a menor temperatura de substrato ( $T_{\text{SUB}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) apresenta a maior dispersão em torno do eixo recíproco Qx. O aumento da temperatura do substrato para  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  resulta em uma ligeira diminuição da dispersão em Qx, mas torna nítido o formato de estrela de seis pontas do nó recíproco.

Figura 6.19 – Mapas do espaço recíproco em torno de um ponto simétrico.



Mapas do espaço recíproco mensurados ao redor do pico de difração simétrico  $L = 15$  para filmes epitaxiais de telureto de bismuto crescidos sobre  $\text{BaF}_2$  (111) em diferentes temperaturas de substrato,  $T_{\text{SUB}} = 220, 240, 260$  e  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , com  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Produção do autor.

Com  $T_{\text{SUB}} = 260 \text{ }^\circ\text{C}$ , o formato estrelado é atenuado. As pontas da estrela são quase que totalmente suprimidas para a região de valores inferiores de Qz. Ao aumentar a temperatura do substrato para valores ainda maiores,  $T_{\text{SUB}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ , as pontas da região inferior são completamente

suprimidas, enquanto as pontas da região superior perdem a característica pontiaguda, passando a um formato com maior suavização.

A presença do formato de estrela de seis pontas nos mapas do espaço recíproco, apresentados acima, poderia reforçar a ideia de que a sobreposição dos domínios principais e geminados resultaria na formação do padrão de uma estrela de seis pontas (dois triângulos equiláteros sobrepostos, sendo um girado de  $60^\circ$  do outro). Entretanto, o aumento da temperatura do substrato leva à extinção deste formato estrelado nos mapas recíprocos, enquanto o aumento da temperatura do substrato resulta em um aumento substancial do grau de geminação dos filmes epitaxiais de telureto de bismuto, conforme apresentado na Seção 6.6.5. Desta forma, o padrão visível nos mapas do espaço recíproco não pode ser explicado pela geminação dos filmes epitaxiais.

Figura 6.20 – Cálculo do tamanho da aresta de base.

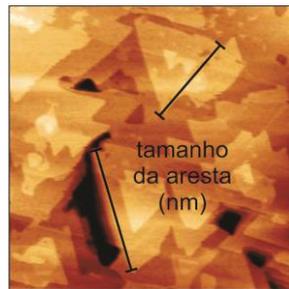


Imagem de microscopia por força atômica mostrando duas regiões selecionadas para o cálculo do tamanho médio da aresta da base dos domínios de pirâmides triangulares dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

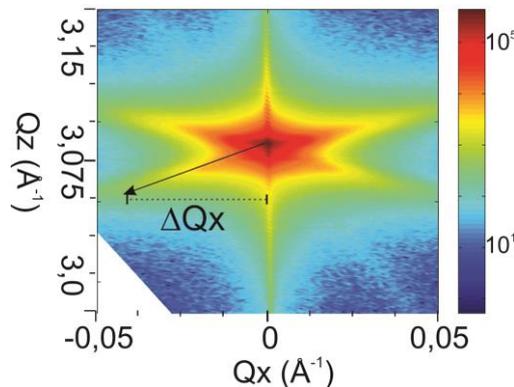
Fonte: Produção do autor.

Outra hipótese levantada para explicar este fenômeno é que o padrão estrelado ocorre devido aos domínios de pirâmides triangulares observados na superfície do filme, conforme relatado na Seção 6.5. Com o objetivo de testar esta hipótese, foram correlacionadas imagens de microscopia de força atômica com valores de dispersão em Qx dos mapas da rede recíproca. O parâmetro escolhido para análise das imagens de AFM foi o tamanho médio das arestas da base piramidal triangular. A média aritmética simples foi calculada sobre cinco valores

extraídos de uma mesma imagem. A Figura 6.20 apresenta uma imagem AFM da superfície de uma amostra de telureto de bismuto mostrando duas regiões selecionadas.

A dispersão em torno do pico de difração  $L = 15$  nos mapas da rede recíproca foi calculada como a projeção em  $Q_x$  de um vetor dispersão, conforme ilustrado na Figura 6.21. Este vetor dispersão tem origem no ponto central do mapa do espaço recíproco e termina na região de transição das linhas de isointensidade entre  $10^3$  e  $10^2$  contagem/s.

Figura 6.21 – Cálculo da dispersão em  $Q_z$ .



Vetor dispersão de um mapa do espaço recíproco em torno do pico de difração  $L = 15$  usado para determinar a componente do espalhamento em  $Q_x$ .

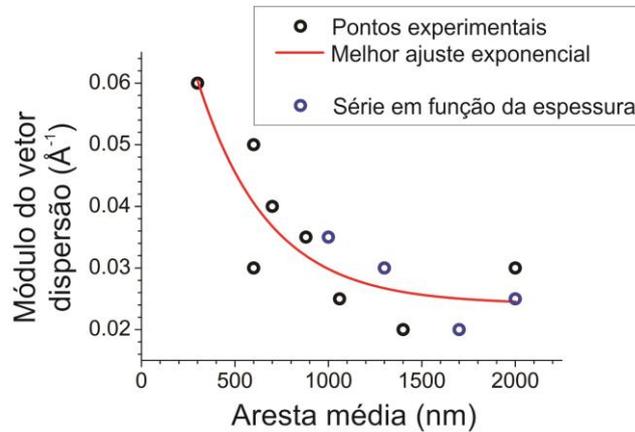
Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.22 apresenta o gráfico da dispersão média de  $Q_x$  em função do tamanho médio da aresta das pirâmides triangulares obtido por AFM. A curva vermelha no gráfico representa o melhor ajuste exponencial aos pontos experimentais.

Este resultado indica que há uma relação inversa entre esses dois parâmetros. Quanto menor forem as bases das pirâmides triangulares dos filmes de telureto de bismuto maior será a dispersão em  $Q_x$  da intensidade dos mapas da rede recíproca. Isto sugere que o padrão estrelado observado nos mapas do espaço recíproco pode estar relacionado à estrutura de domínios piramidais triangulares apresentada pelos filmes epitaxiais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Porém, por se tratar de um estudo

preliminar, mais investigações ainda são necessárias para explicar com clareza a origem deste fenômeno.

Figura 6.22 – Correlação da dispersão em Qz com o tamanho da aresta de base.



Correlação entre a dispersão em Qx determinada nos mapas da rede recíproca em torno do pico de difração  $L = 15$  e o tamanho médio da aresta dos domínios de pirâmides triangulares obtido das imagens de microscopia de força atômica para filmes com espessuras maiores que 150 nm (círculos pretos) e com diferentes espessuras (círculos azuis), obtidos dos mapas apresentados na Seção 6.8.4. O ajuste exponencial (linha vermelha) foi realizado considerando-se somente os círculos pretos.

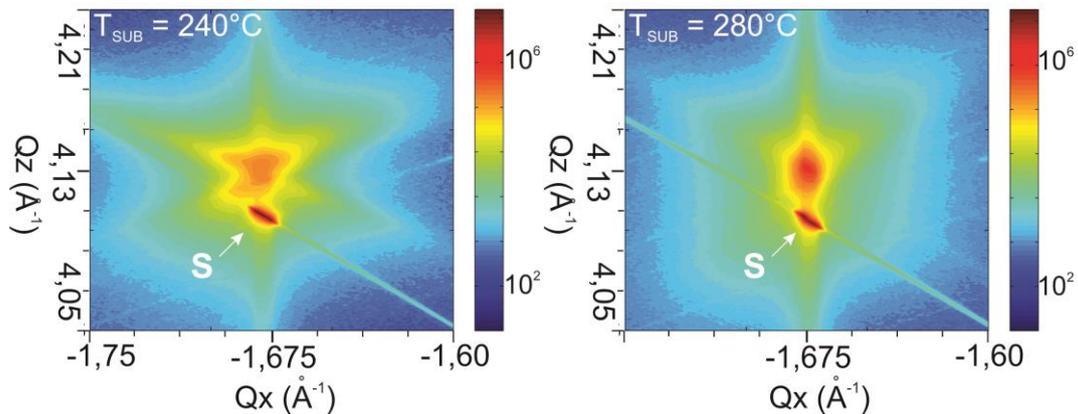
Fonte: Produção do autor.

A Figura 6.23 apresenta os mapas do espaço recíproco adquiridos ao redor dos picos de difração assimétricos  $(1 \bar{1} 0 20)$  do filme na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $(313)$  do substrato de  $\text{BaF}_2$ , para amostras crescidas em dois valores diferentes de temperatura do substrato.

Em ambos os mapas pode-se observar que os máximos dos picos de difração do substrato e da camada encontram-se na mesma posição em Qx, isto é, os pontos da rede recíproca  $(1 \bar{1} 0 20)$  do filme  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $(313)$  do substrato de  $\text{BaF}_2$  estão alinhados ao longo dos bastões de truncamento dos cristais. Este resultado demonstra que a rede hexagonal do filme está perfeitamente casada com a rede cúbica do substrato, isto é, a epitaxia ocorre com o plano hexagonal  $(0001)$  do filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  paralelo ao plano  $(111)$  do substrato de  $\text{BaF}_2$ , comprovando os resultados obtidos da análise RHEED (Seção 5.4) e das curvas de difração de raios

X obtidas no difratômetro convencional (Seção 5.6.1). Além disto, este resultado também mostra que o azimute de simetria  $[10\bar{1}0]$  do filme encontra-se paralelo ao  $[\bar{2}11]$  do substrato, como sugerido pela análise RHEED. Resultados similares aos apresentados nesta seção foram verificados para todas as amostras crescidas na Região B, isto é, com  $T_{\text{SUB}}$  entre 220 e 280 °C e oferta extra de Te igual ou maior do que 1.

Figura 6.23 – Mapas do espaço recíproco em torno de um pico assimétrico.



Mapas do espaço recíproco ao redor do pico de difração  $(1\bar{1}020)$  assimétrico do filme na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para amostras crescidas em duas temperaturas de substrato. A letra S indica o pico de difração  $(313)$  referente ao substrato de  $\text{BaF}_2$ .

Fonte: Produção do autor.

Em resumo, os resultados apresentados aqui mostram que os filmes epitaxiais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crescidos sobre substratos de  $\text{BaF}_2$  (111) não apresentam variações significativas no parâmetro de rede no plano,  $a$ , em toda a faixa de temperatura do substrato dentro da Região B, indicando que a estrutura cristalina dos filmes epitaxiais não está tensionada. Este resultado reforça a escolha do fluoreto de bário como substrato para o crescimento epitaxial de filmes de telureto de bismuto.

## 6.7 Caracterização elétrica

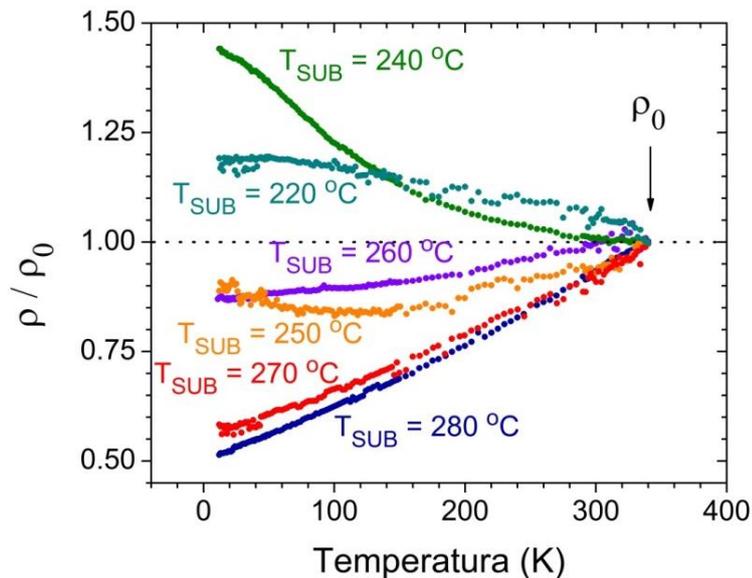
Para determinar as propriedades elétricas dos filmes epitaxiais, medições de resistividade e efeito Hall foram realizadas no sistema descrito na Seção 5.4, com as amostras preparadas na geometria van der Pauw. As

medições de efeito Hall foram realizadas a 12 K para suprimir o efeito termomagnético Nernst-Ettinghausen, comum em compostos de bismuto [14]. A resistividade elétrica foi investigada em toda a faixa de temperatura, desde 12 até 340 K.

### 6.7.1 Resistividade elétrica

A Figura 6.24 apresenta os resultados de resistividade elétrica dos filmes de telureto de bismuto crescidos em diferentes temperaturas de substrato com oferta extra de Te fixa igual a 1. Neste gráfico, a resistividade foi normalizada em relação ao seu valor a 340 K.

Figura 6.24 – Resistividade elétrica de amostras crescidas em diferentes  $T_{\text{SUB}}$ .



Curvas da resistividade elétrica em função da temperatura, normalizadas em relação ao valor a 340 K, dos filmes de telureto de bismuto crescidos em  $\text{BaF}_2$  a diferentes temperaturas do substrato ( $T_{\text{SUB}}$ ) com  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Produção do autor.

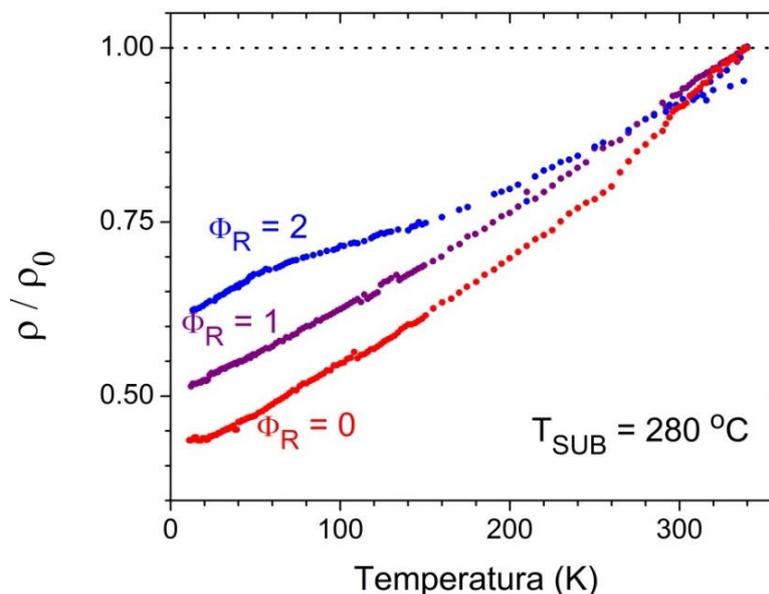
Por este gráfico pode-se observar que amostras crescidas em  $T_{\text{SUB}} = 220$  e  $240\text{ °C}$  apresentam comportamento de isolante elétrico, isto é, com a diminuição da temperatura a resistividade elétrica aumenta. Com um incremento de  $10\text{ °C}$  na temperatura do substrato,  $T_{\text{SUB}} = 250\text{ °C}$ , o comportamento da resistividade elétrica se altera completamente, passando a apresentar uma diminuição da resistividade elétrica com a

diminuição da temperatura, até atingir um mínimo em torno de 120 K. Nesta faixa de temperatura, o comportamento da amostra é do tipo metálico. Ao continuar resfriando até 12 K, a resistividade elétrica da amostra torna a aumentar gradativamente com a diminuição da temperatura, indicando comportamento isolante. A amostra crescida a 250 °C parece estar em uma região de transição, apresentando ambos os comportamentos elétricos (comportamento misto).

Entretanto, as amostras crescidas com  $T_{\text{SUB}} = 260, 270$  e  $280$  °C apresentam um comportamento elétrico do tipo metálico em toda a extensão de temperatura analisada, atingindo em 12 K uma diminuição de aproximadamente 15, 45 e 50 % do valor de resistividade inicial, medido a 340 K, respectivamente.

A Figura 6.25 mostra o gráfico de resistividade elétrica em função da temperatura de amostras crescidas em temperatura de substrato  $T_{\text{SUB}} = 280$  °C e oferta extra de telúrio entre 0 e 2.

Figura 6.25 – Resistividade elétrica de amostras crescidas com diferentes  $\Phi_R$ .



Curvas de resistividade dos filmes de telureto de bismuto crescidos em  $\text{BaF}_2$  em temperatura do substrato fixa em 280 °C e diferentes valores de oferta extra de telúrio,  $\Phi_R = 0, 1$  e  $2$ .

Fonte: Produção do autor.

O aumento da oferta extra de telúrio, sistematizado em cada experimento, de  $\Phi_R = 0$  para  $\Phi_R = 2$  resulta em uma diminuição da taxa de variação da resistividade, mas sempre apresentando comportamento elétrico metálico. Filmes de telureto de bismuto crescidos com um valor de temperatura do substrato  $T_{SUB} = 280$  °C e sem oferta extra de telúrio,  $\Phi_R = 0$ , apresentam estequiometria rica em bismuto, próxima da fase  $Bi_5Te_7$ . Nesta fase, camadas duplas de bismuto são previstas de ocorrerem em toda a extensão da amostra, intercaladas entre as camadas quádruplas do  $Bi_2Te_3$ .

A presença do bismuto na estrutura dos filmes epitaxiais pode dominar os canais de transporte, resultando no comportamento metálico observado. O aumento da oferta extra de telúrio tende a suprimir a formação de tais camadas de bismuto, resultando em uma diminuição da variação da resistividade elétrica em função da temperatura.

### **6.7.2 Diagrama do comportamento elétrico**

Com objetivo de visualizar as propriedades elétricas do telureto de bismuto em função de  $T_{SUB}$  e  $\Phi_R$ , o comportamento da resistividade elétrica e o tipo majoritário de portadores foram inseridos em um diagrama, mostrado na Figura 6.26, montado com os resultados da caracterização elétrica de 30 amostras. As linhas pontilhadas indicam as zonas de transição do comportamento da resistividade elétrica das amostras. Entre as linhas pontilhadas, as amostras apresentam ambos os comportamentos elétricos. As cores, juntamente com sua intensidade, indicam o tipo e densidade dos portadores majoritários a 12 K.

Este diagrama mostra que amostras crescidas em baixas temperaturas ( $T_{SUB} < 250$  °C) são do tipo-*p* e seu comportamento elétrico muda de misto para isolante puro assim que a oferta adicional de telúrio aumenta. No entanto, para filmes epitaxiais crescidos em temperaturas maiores que 270 °C, o comportamento elétrico é metálico, sendo possível controlar o tipo majoritário de portadores diretamente com a oferta adicional de telúrio. Na região de transição ( $250$  °C  $\leq T_{SUB} \leq 270$  °C), as amostras

podem apresentar comportamentos elétricos metálico, misto ou isolante e portadores de carga do tipo-n ou tipo-p, dependendo da oferta extra de telúrio.

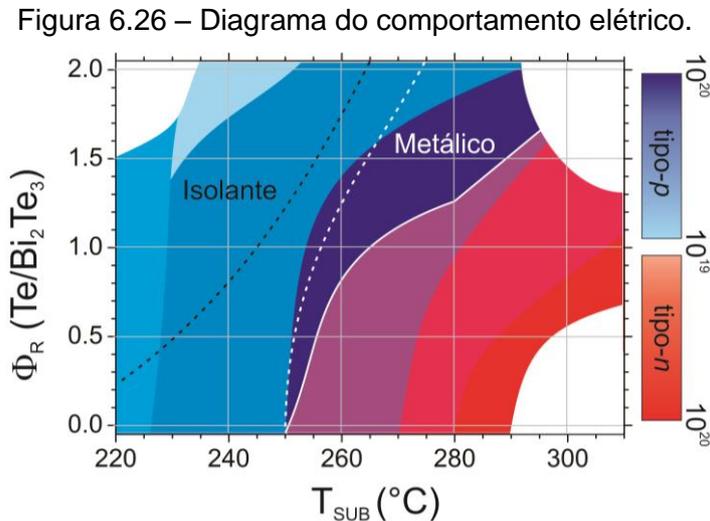


Diagrama do comportamento elétrico dos filmes de telureto de bismuto em função da temperatura do substrato e da oferta adicional de telúrio.

Fonte: Produção do autor.

Vale ressaltar que, na região de transição, é possível obter variações abruptas no tipo de portador majoritário dos filmes de telureto de bismuto, dependente apenas da oferta extra de Te. Desta forma, uma junção *p-n* vertical de telureto de bismuto pode ser formada, por exemplo, apenas através do fechamento ou abertura do obturador individual das fontes extras de telúrio. A região de depleção da junção *p-n* do material isolante topológico pode ser usada para capturar os portadores livres do volume e facilitar a observação da condução pelos estados de superfície [81, 82].

### 6.7.3 Defeitos estruturais na simulação pelo método de Monte Carlo

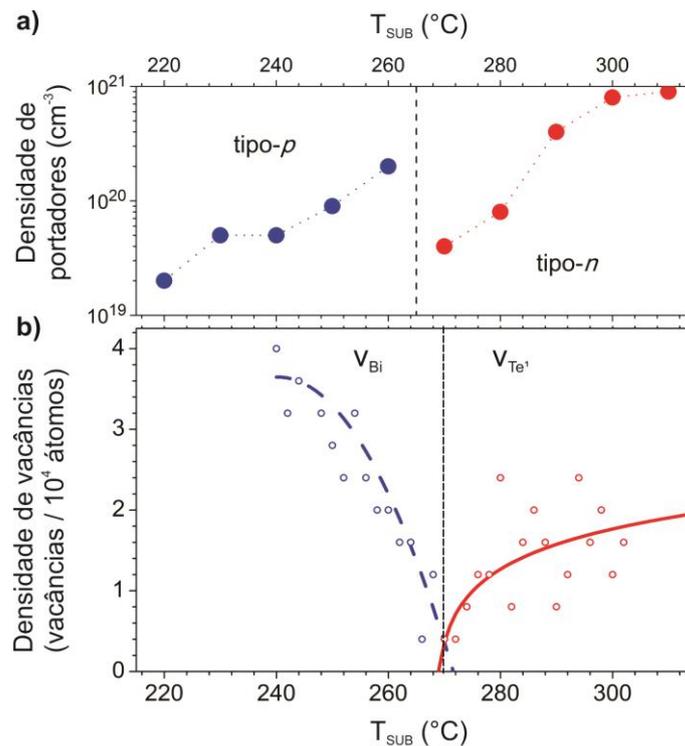
Defeitos estruturais que ocorrem no volume da amostra resultam em cargas livres positivas (buracos) ou negativas (elétrons). Os filmes apresentam portadores majoritários do tipo-*p* ou do tipo-*n*, dependendo dos defeitos estruturais resultantes, conforme relatado na Seção 2.1.7. Em crescimentos realizados por MBE, a presença de vacâncias é mais

provável de ocorrer na estrutura cristalina do que a formação de defeitos de substituição ou intersticiais [83].

Para entender o comportamento elétrico apresentado no diagrama da Seção 6.7.2, o modelo computacional de Monte Carlo foi utilizado (Capítulo 4). Na simulação foram considerados os três tipos possíveis de vacâncias: de bismuto ( $V_{Bi}$ ), de  $Te^1$  ( $V_{Te1}$ ) e de  $Te^2$  ( $V_{Te2}$ ). Como mencionado na Seção 2.1.7, as vacâncias de  $Te^2$  são menos prováveis do que as de  $Te^1$ . Na simulação feita aqui, a densidade de vacâncias de  $Te^2$  ficou abaixo de 5% dos valores das demais vacâncias, sendo, assim, então desconsideradas na análise.

Na Figura 6.27, o gráfico inferior apresenta a densidade média de vacâncias na estrutura simulada em função da temperatura do substrato.

Figura 6.27 – Densidade de portadores e vacâncias.



(a) Densidade de portadores de filmes epitaxiais de telureto de bismuto em função de  $T_{SUB}$  para uma oferta extra de Te  $\Phi_R = 1$ , medidos por efeito Hall a 12 K. (b) Densidade de vacâncias no telureto de bismuto obtida por simulação em função da temperatura do substrato.

Fonte: Produção do autor.

A densidade média de vacâncias é dada em unidade de vacâncias a cada  $10^4$  átomos. As linhas tracejada e sólida indicam o número médio de vacâncias de Bi e Te<sup>1</sup>, respectivamente. Os círculos abertos indicam os valores médios obtidos através da simulação, sendo a cor azul destinada às vacâncias de Bi e a cor vermelha destinada às vacâncias de Te<sup>1</sup>. O gráfico superior da Figura 6.27 mostra a densidade de portadores obtida experimentalmente por efeito Hall a 12 K. A linha pontilhada neste gráfico determina a temperatura de substrato para a transição do tipo de portador em amostras crescidas com oferta extra de Te igual a 1.

Pela simulação, o número médio de vacâncias de bismuto ( $V_{\text{Bi}}$ ) na estrutura diminui gradativamente com o aumento de  $T_{\text{SUB}}$ , até atingir valor mínimo para  $T_{\text{SUB}}$  próximo de 270 °C. A partir deste ponto, o número médio de vacâncias de Te<sup>1</sup> aumenta seguindo função logarítmica em função da temperatura do substrato.

Este resultado concorda qualitativamente com os dados experimentais, pois vacância de bismuto contribui com três buracos na banda de valência e leva a um material do tipo-*p* enquanto vacância de telúrio atua como um doador duplo gerando um material do tipo-*n*, conforme descrito na Seção 2.1.7. Entretanto, a dependência com temperatura da densidade de  $V_{\text{Bi}}$  é contrária ao comportamento experimental da densidade de buracos em função da temperatura. Este fato indica que outros defeitos podem estar contribuindo para a formação de portadores livres do tipo-*p*.

## **6.8 Dependência com a espessura das propriedades dos filmes de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Visando investigar as propriedades dos filmes epitaxiais de telureto de bismuto, uma série de amostras foi produzida nas condições ótimas de crescimento dentro da Região B da Figura 6.3. Para esta série o  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  foi fixado em  $5 \times 10^{-7}$  Torr,  $T_{\text{SUB}}$  em 240 °C e  $\Phi_{\text{R}} = 1$ . Nestas condições, os filmes apresentam a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pura, espessura homogênea, baixo valor de rugosidade da superfície, baixo grau de geminação, além do menor valor de largura a meia altura no pico de difração  $L = 18$ . Baseado na taxa

de crescimento dada pela Equação (6.2, o tempo de crescimento foi ajustado para obtenção de amostras com 10, 25, 50 e 100 nm.

### 6.8.1 Determinação da espessura

Para determinar a espessura e a rugosidade da superfície destes filmes epitaxiais, as curvas de refletividade de raios X em incidência rasante foram medidas por meio de varreduras  $\omega - 2\theta$  com  $\omega$  entre  $0,01^\circ$  a  $2^\circ$ , usando o difratômetro de raios X de alta na configuração da Figura 5.2 (c).

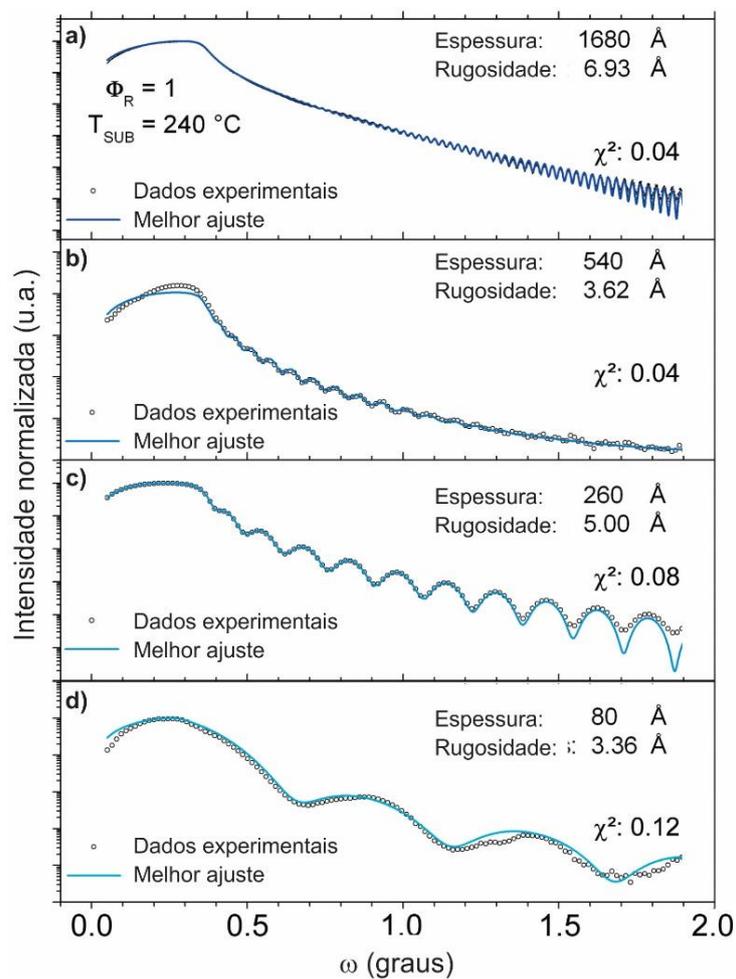
A Figura 6.28 apresenta as curvas de refletividade para as amostras da série com diferentes espessuras. Os círculos abertos representam os pontos experimentais e as linhas azuis a curva calculada que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os valores de espessura e rugosidade extraídos do melhor ajuste são apresentados no gráfico, assim como o desvio quadrático médio ( $\chi^2$ ) entre as intensidades logarítmicas calculadas e mensuradas, que determina a qualidade do ajuste. No pacote computacional GenX, a rugosidade é considerada como uma distribuição gaussiana e é incluída como fatores de correção às amplitudes do campo elétrico nas interfaces de acordo com o modelo de Nevot-Croce.

Todas as curvas de refletividade de raios X exibem franjas de interferência muito bem definidas, indicando uma camada homogênea em toda a extensão do substrato com interfaces bem definidas. A presença das franjas de interferência permite a determinação com alta acurácia dos valores de espessura. Os principais parâmetros de entrada para simular as curvas de refletividade são a espessura da camada e as rugosidades nas interfaces.

A parte real ( $\kappa$ ) e a imaginária ( $\beta$ ) do índice de refração definidas pelas Equações (5.5 e (5.6 também são parâmetros utilizados na simulação. Estes dados são obtidos para o telureto de bismuto e para o fluoreto de bário a partir do banco de dados utilizado pelo software GenX. Para o  $\text{BaF}_2$  os valores utilizados ( $\kappa = 1,306 \times 10^{-5}$  e  $\beta = 0,153 \times 10^{-5}$ ) foram mantidos fixos durante a simulação. Para a camada epitaxial estes

valores não se mantiveram constantes, visto que a mudança de fase estequiométrica leva a uma alteração no índice de refração do material. Após atingir o melhor ajuste, a variação máxima dos valores de  $\kappa$  e  $\beta$  não foi maior do que +4,7 % para todos os filmes desta série em relação aos valores tabelados da fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\kappa = 1,972 \times 10^{-5}$  e  $\beta = 0,232 \times 10^{-5}$ ). Do mesmo modo, não se atribuiu um único valor à rugosidade do substrato e o valor final encontrado não foi maior do que 3 Å nas quatro amostras analisadas.

Figura 6.28 – Curvas de refletividade de raios X.



Curvas de refletividade de raios X em incidência rasante para filmes de telureto de bismuto com diferentes espessuras crescidos sobre substratos de fluoreto de bário com  $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 5 \times 10^{-7}$  Torr,  $T_{\text{SUB}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Adaptado de [33].

A excelente concordância entre as curvas mensuradas e calculadas, evidenciada pelo pequeno valor de  $\chi^2$ , demonstra que camadas epitaxiais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , obtidas nas condições ótimas de crescimento, são homogêneas e planas, até mesmo para filmes tão finos quanto 8 QLs.

A Tabela 6.3 apresenta os dados do crescimento e caracterização de amostras de telureto de bismuto em função da espessura.

Tabela 6.3 - Dados do crescimento e caracterização de amostras de telureto de bismuto crescidas com  $T_{\text{SUB}} = 240\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_{\text{R}} = 1$  sobre substratos de  $\text{BaF}_2$ : tempo de deposição (h:min); pressão equivalente do feixe da fonte de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ ); espessura medida por MEV ( $t_{\text{MEV}}$ ); espessura medida por refletividade de raios X ( $t_{\text{RX}}$ ); rugosidade da superfície obtida por refletividade de raios X ( $\sigma_{\text{RX}}$ ) e por microscopia de força atômica ( $\sigma_{\text{AFM}}$ ). Algumas espessuras não foram mensuradas por MEV, devido à resolução intrínseca do método.

ID	Tempo (h:min)	$\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ (Torr)	$t_{\text{MEV}}$ (nm)	$t_{\text{RX}}$ (nm)	$\sigma_{\text{RX}}$ (nm)	$\sigma_{\text{AFM}}$ (nm)
15006	2:00	$5,1 \times 10^{-7}$	160	168	0,69	0,67
15055	1:11	$5,0 \times 10^{-7}$	100	104	1,06	2,79
15056	0:36	$5,1 \times 10^{-7}$	50	54	0,36	4,68
15057	0:18	$5,0 \times 10^{-7}$	-	26	0,50	1,01
15058	0:07	$5,1 \times 10^{-7}$	-	8	0,34	0,41

Fonte: Produção do autor.

Pelos dados dispostos nesta Tabela, pode-se observar que a taxa de crescimento é a mesma para toda a faixa de espessura investigada. Este resultado corrobora com a análise RHEED apresentada na Seção 6.4, que mostrou que o modo de crescimento ocorre camada a camada desde os estágios iniciais do crescimento. Além disto, este resultado demonstra que o crescimento ocorre de maneira bem ordenada, com propriedades estruturais bem controladas, para toda a faixa de espessura.

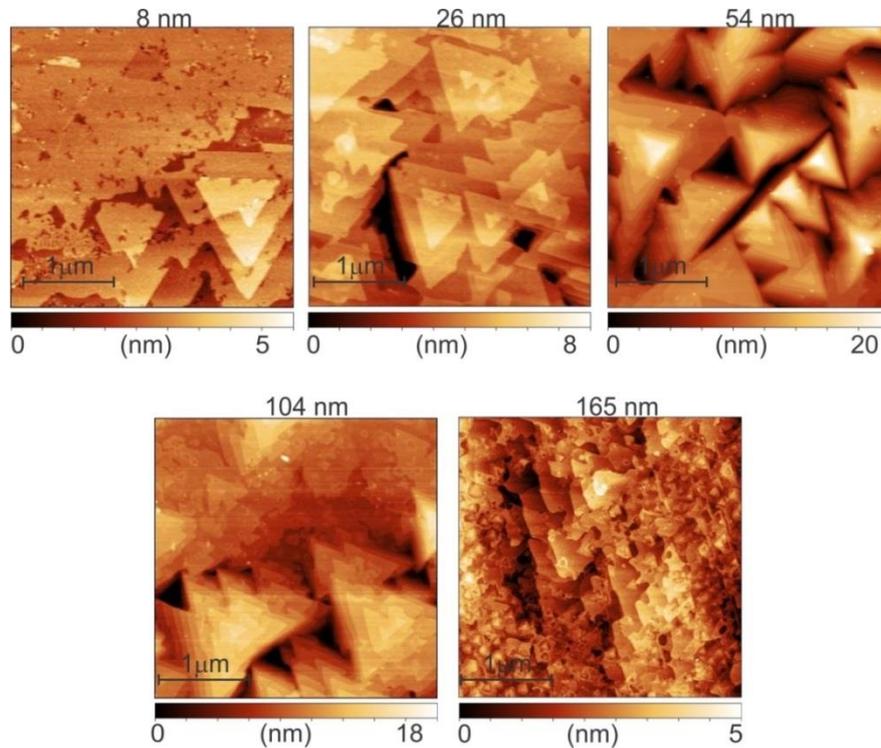
### 6.8.2 Morfologia da superfície em função da espessura

A Figura 6.29 apresenta as imagens de microscopia por força atômica da superfície dos filmes epitaxiais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para diferentes espessuras.

A superfície do filme com espessura de 8 nm apresenta em grande extensão um único patamar exposto, o que resulta em uma rugosidade de

apenas 0,41 nm. Na imagem é possível também observar o estágio inicial de formação dos domínios piramidais triangulares, típicos dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Figura 6.29 – Imagens de AFM de filmes epitaxiais com diferentes espessuras.



Imagens de AFM da superfície de filmes de telureto de bismuto com espessura variando entre 8 e 165 nm.

Fonte: Produção do autor.

O aumento do tempo de deposição resulta em mudança na morfologia superficial, onde os domínios piramidais triangulares passam a ocorrer em toda a extensão da superfície, resultando em um aumento da rugosidade quadrática média para 1,01 nm no filme de 26 nm de espessura. Com o aumento da espessura do filme para 54 nm, os domínios triangulares aumentam em altura, mantendo o tamanho da base. Isto resulta no aumento da rugosidade para o valor máximo de 4,68 nm. A rugosidade da superfície volta a diminuir, apresentando um valor de 2,79 nm para o filme com 104 nm de espessura. Por fim, filmes mais espessos, com 168 nm de espessura, apresentam grande diminuição na flutuação de altura

superficial (rugosidade de 0,67 nm), com a superfície coberta por pequenos domínios triangulares de apenas uma ou duas QLs de altura.

### 6.8.3 Difração de raios X em função da espessura

As curvas de difração de raios X, obtidas na linha XRD2 do LNLS, são mostradas em azul para os filmes de telureto de bismuto com espessura de 8 nm (Figura 6.30) e 26 nm (Figura 6.31). Nestes gráficos observam-se os picos do substrato e os picos  $L = 3n$  do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , juntamente com as franjas de interferência devido à espessura finita da camada, muito bem definidos.

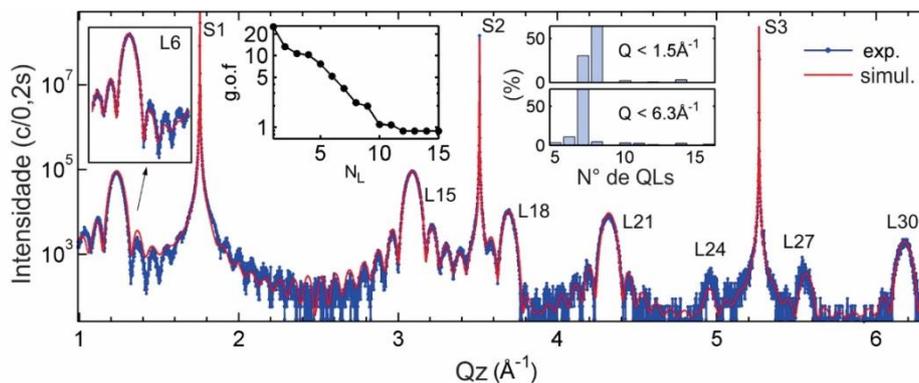
Para obter informações quantitativas da estrutura dos filmes, as curvas de difração de raios X foram calculadas com o modelo de equações recursivas desenvolvido pelo pesquisador Sérgio Luiz Morelhão (Seção 6.6.2) e um algoritmo de evolução diferencial (genético), utilizado para obter o melhor ajuste das curvas calculadas aos dados experimentais [80]. A evolução do ajuste da curva foi guiada pela minimização da função  $\chi^2$  dada pelo desvio quadrático médio entre as intensidades logarítmicas calculadas e mensurada. Para permitir a percepção gráfica da melhoria do ajuste, um parâmetro de qualidade do ajuste (g.o.f.) dado por  $100\sqrt{(\chi^2 - \chi_{ref}^2)}$  foi definido, onde  $\chi_{ref}^2$  é um valor escolhido arbitrariamente. As varreduras Qz simuladas foram normalizadas pela intensidade do pico  $L = 15$  da curva de difração de raios X.

Para o filme de 8 nm de espessura, Figura 6.30, um modelo da estrutura com uma única camada de espessura uniforme resulta em franjas muito mais pronunciadas do que as observadas no experimento. Uma melhora significativa na qualidade do ajuste, como mostrado no inserto central na figura, é obtida somando-se as intensidades simuladas de um número  $N_L$  de camadas com espessuras diferentes dadas em números inteiros de QLs.

A otimização do ajuste vai até modelos de estrutura com  $N_L = 12$  e com espessuras destas camadas variando entre 5 e 16 QLs. O algoritmo

genético é utilizado para otimizar o peso da contribuição de cada camada à intensidade difratada. Interpretando o valor dos pesos como uma fração da cobertura da área da camada correspondente, chega-se ao resultado que a maior parte da área da amostra é coberta com 7 QLs (72 %), 6 QLs (11 %), 8 QLs (4 %) e 5 QLs (3 %). Os 10 % restantes da área têm contribuições minoritárias de camadas com diferentes espessuras (veja histograma da Figura 6.30 para  $Q_z < 6,3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Entretanto, um diferente conjunto de pesos é obtido ao melhorar a qualidade do ajuste só para região de incidência rasante,  $Q_z < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  (veja histograma da Figura 6.30). O melhor ajuste para esta região está mostrado em detalhe para o pico  $L = 6$ . Neste caso, o modelo da estrutura também possui  $N_L = 12$  camadas mas com diferentes pesos: 7 QLs (30 %), 8 QLs (64 %), 10 QLs (2 %), 12 QLs (1%) e 14 QLs (3 %).

Figura 6.30 – Curva de difração de raios X em filme com 8 nm de espessura.



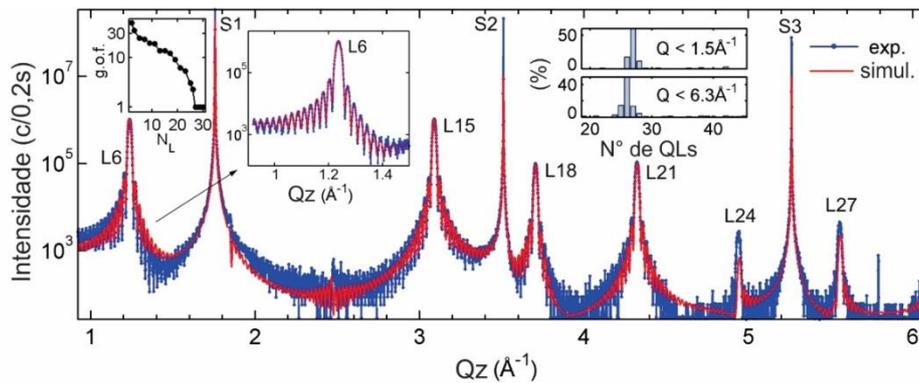
Curva de difração de raios X mensurada (linha azul) ao longo de  $Q_z$  para o filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 8 nm de espessura, sobreposta com a curva calculada que melhor se ajusta aos pontos experimentais (linha vermelha). Insertos (da esquerda para direita): ajuste para a região  $Q_z < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ; qualidade do ajuste (g.o.f.) em função de  $N_L$  para toda a curva ( $Q_z < 6,3 \text{ \AA}^{-1}$ ); e o histograma da distribuição de espessura do filme para as duas regiões de  $Q_z$ .

Fonte: Adaptado de [80].

Uma variação similar no modelo da estrutura também ocorre para a amostra mais espessa de 26 nm, como mostrado na Figura 6.31. A melhoria na qualidade do ajuste vai até  $N_L = 27$  com espessuras variando de 19 a 45 QLs. Na região com  $Q_z < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ , o modelo prevê uma grande

contribuição de 27 QLs (60,3 %) e nenhuma contribuição para camadas mais finas do que 26 QLs (17 %). Por outro lado, quando analisando a varredura total ( $Qz < 6,3 \text{ \AA}^{-1}$ ), as contribuições são de 24 QLs (2,8 %), 25 QLs (14,4 %), 26 QLs (50,4 %), 27 QLs (13,2%) e 28 QLs (4,3 %). Em ambas as simulações não foi necessário incluir BL entre as QLs, demonstrando que para estas espessuras os filmes cristalizaram-se na fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pura.

Figura 6.31 - Curva de difração de raios X em filme com 26 nm de espessura.



Curva de difração de raios X mensurada (linha azul) ao longo de  $Qz$  para o filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 26 nm de espessura junto com a curva calculada que melhor se ajustou aos pontos experimentais (linha vermelha). Insertos (da esquerda para direita): ajuste para a região  $Qz < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ; qualidade do ajuste (g.o.f.) em função de  $N_L$  para toda a curva ( $Qz < 6,3 \text{ \AA}^{-1}$ ); e o histograma da distribuição de espessura do filme para as duas regiões de  $Qz$ .

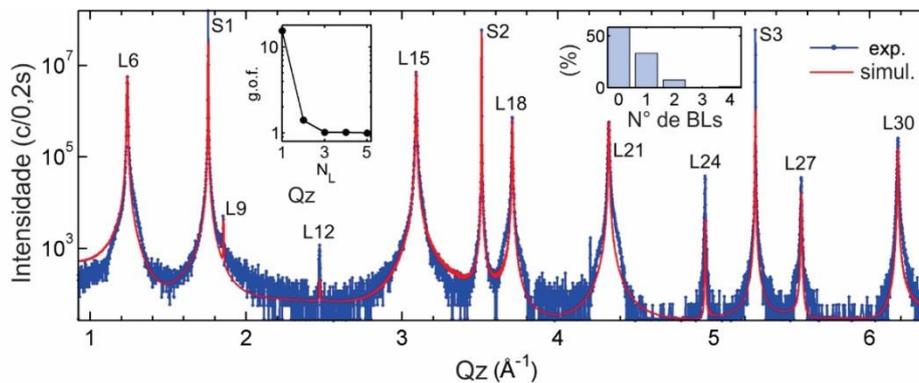
Fonte: Adaptado de [80].

A Figura 6.32 apresenta a curva de difração de raios X mensurada (linha azul) para o filme de 168 nm de espessura. Nesta espessura, as franjas de interferência não são mais visíveis. Modelo da estrutura com muitas camadas de diferentes espessuras, como os utilizados para descrever os filmes mais finos, mostrou-se inviável para simular a curva medida.

Filmes mais espessos apresentam maior probabilidade de ter BLs inseridas ao longo da estrutura. Para simular este filme espesso o modelo da estrutura considerou  $M$  camadas duplas de bismuto (BLs) inseridas aleatoriamente entre 168 QLs, de acordo com a distribuição log-normal de

probabilidade definida pela Equação (6.6). A qualidade do ajuste é melhorada somando-se um número de camadas  $N_L$  com valores diferentes de  $M$ . O melhor ajuste é rapidamente alcançado para  $N_L = 3$  com composições  $M = 0$  (57,5 %),  $M = 1$  (33,8 %) e  $M = 2$  (8,7 %), como mostrado nos gráficos inseridos na Figura 6.32. A composição média resultante para este filme é  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,991}$ .

Figura 6.32 – Curva de difração de raios X de amostra espessa.



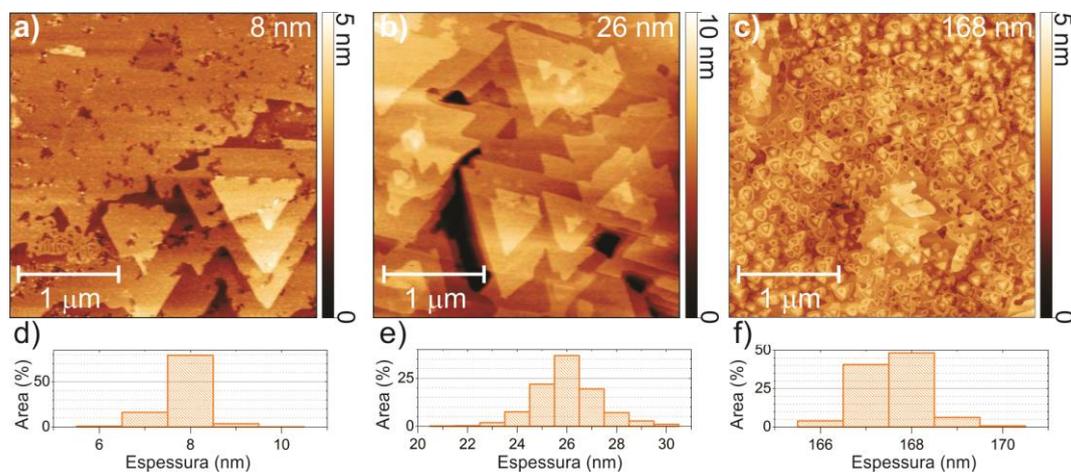
Curva de difração de raios X mensurada (linha azul) ao longo de  $Qz$  para o filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 168 nm de espessura sobreposta com a curva calculada que melhor se ajustou aos pontos experimentais (linha vermelha). Insetos (da esquerda para direita): qualidade do ajuste (g.o.f.) em função de  $N_L$ , e o histograma da distribuição de BLs.

Fonte: Adaptado de [80].

Para comparar diretamente a distribuição das espessuras obtidas pelo modelo de difração de raios X, um histograma da flutuação da altura das medidas de AFM foi gerado para os mesmos filmes estudados. Um valor constante foi somado à distribuição das alturas, de forma que o valor de altura mais frequente na distribuição correspondesse à espessura medida pela técnica de refletividade de raios X (Seção 6.8.1). A espessura medida pela técnica de refletividade de raios X fornece um valor médio da espessura das camadas, sendo uma ótima aproximação para corresponder ao valor mais frequente de altura medido por AFM. O histograma foi quantizado em passos de 1 nm, que correspondem aproximadamente à altura das camadas quintuplas.

A Figura 6.33 apresenta imagens da superfície de filmes de telureto de bismuto adquiridas por AFM (a-c) junto com os histogramas da distribuição de espessura das respectivas imagens (e-f). O histograma da imagem de AFM para o filme de 8 nm, Figura 6.33 (d), mostra que 95 % da área do filme é preenchida por blocos com espessuras de 7 a 8 nm, enquanto que o resultado da simulação da difração de raios X indica que 90 % da área do filme são preenchidos por regiões com espessura entre 6 e 8 nm, mostrando uma excelente concordância entre ambos os métodos.

Figura 6.33 – Distribuição de altura das imagens AFM.



(a-c) Imagens adquiridas por AFM da superfície dos filmes de telureto de bismuto para diferentes espessuras. (e-f) Histogramas mostrando a distribuição de altura das respectivas imagens.

Fonte: Adaptado de [80].

O mesmo resultado é observado para o filme de 26 nm de espessura, no qual a análise de AFM mostra que 79 % da área é composta de blocos de espessuras entre 25 e 27 nm, enquanto o modelo computacional de difração de raios X fornece como resultado que 78 % da área do filme é composta por regiões da mesma espessura. Por outro lado, a simulação do filme espesso (168 nm), foi realizada utilizando uma única espessura. Este resultado também corrobora muito bem com o histograma de flutuações da espessura mostrado na Figura 6.33 (f), que apresenta 90 % da área preenchida por espessuras entre 167 e 168 nm. A variação de

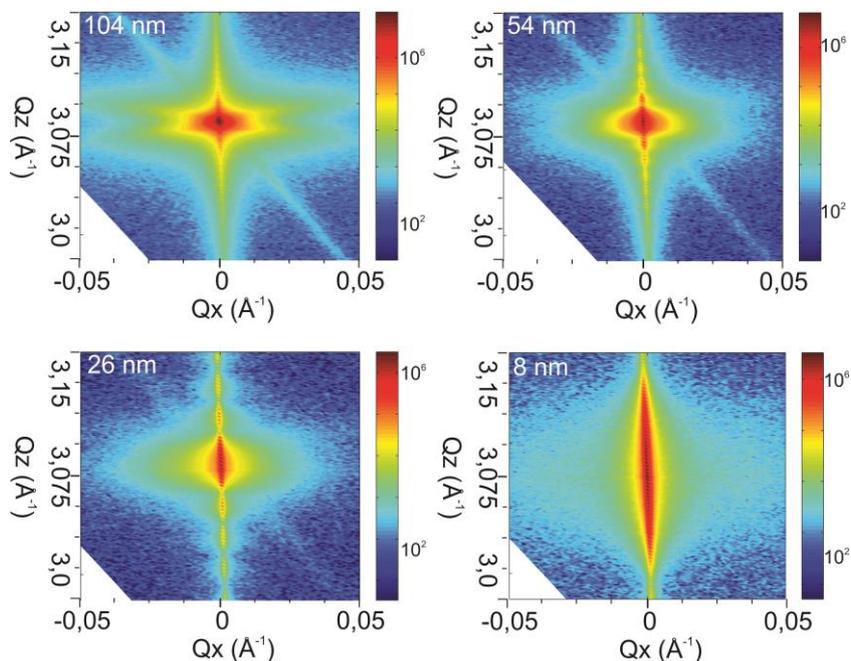
1 nm na espessura corresponde à uma flutuação de apenas 0,6 % na espessura total do filme. Desta forma, a flutuação na espessura do filme espesso pode ser desprezada, como previsto no modelo de difração de raios X.

Em resumo, as análises de AFM corroboram perfeitamente com os resultados obtidos pelo modelo de difração de raios X aplicado ao telureto de bismuto. Estes resultados mostram que o modelo de difração é uma ferramenta extremamente poderosa para simular curvas experimentais, fornecendo detalhes da composição e flutuações nas espessuras dos filmes.

#### 6.8.4 Mapas do espaço recíproco em função da espessura

A Figura 6.34 apresenta os mapas do espaço recíproco adquiridos na vizinhança do pico de Bragg simétrico  $L = 15$  para amostras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com espessura de 8, 26, 54 e 104 nm.

Figura 6.34 – Mapas do espaço recíproco simétricos para a série de espessura.



Mapas do espaço recíproco na vizinhança do pico de difração  $L = 15$  do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para filmes de diferentes espessuras.

Fonte: Produção do autor.

Os picos satélites ao longo de Qz devido à espessura finita das camadas epitaxiais são claramente visíveis até a espessura de 54 nm. O período destes picos em Qz é inversamente proporcional à espessura do filme, podendo ser diretamente calculado pela equação  $t = 2\pi/\Delta Q_z$ , lembrando que  $\Delta Q_z$  é a separação entre os picos. Por estes mapas, observa-se que para a amostra de 8 nm o pico central apresenta um formato de elipse alongada em Qz devido à pequena espessura. Este alongamento diminui com o aumento da espessura dos filmes.

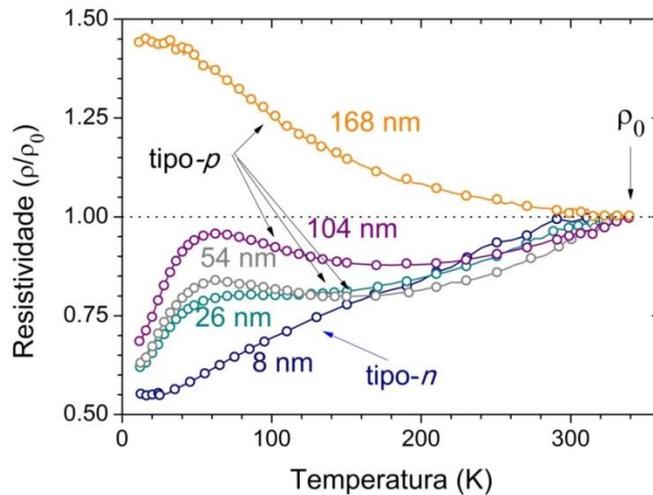
A dispersão lateral em Qx aumenta gradativamente com o aumento da espessura das camadas epitaxiais, sendo que com espessura de 104 nm o formato de estrela, observado em filmes espessos (Seção 6.6.6) começa a ser formado. Os valores da componente em Qx do vetor dispersão destes mapas em função do tamanho médio da aresta de base medida por AFM foram incluídos no gráfico da Figura 6.22 (círculos azuis). A dispersão em Qx para os filmes da série em função da espessura segue o mesmo comportamento observado para filmes espessos, ou seja, quanto menor forem os domínios triangulares da superfície maior será a dispersão em Qx.

As posições dos picos do substrato de BaF<sub>2</sub> e da camada epitaxial de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> extraída dos mapas medidos na vizinhança dos pontos da rede recíproca assimétricos encontram-se no mesmo valor em Qx, mostrando que a epitaxia do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sobre BaF<sub>2</sub> (111) ocorre coerentemente, independente da espessura da camada. Este resultado indica que até mesmo os filmes epitaxiais finos, por exemplo, de 8 nm não apresentam tensão na rede cristalina.

#### **6.8.5 Propriedades elétricas em função da espessura**

A Figura 6.35 apresenta os resultados de resistividade elétrica em função da temperatura e o tipo de portadores majoritários a 12 K para a série de filmes de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com espessura distinta. A resistividade foi normalizada para o valor determinado a 340 K ( $\rho_0$ ).

Figura 6.35 – Resistividade elétrica de amostras com diferentes espessuras.



Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura e tipo majoritário de portadores dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com diferentes espessuras, crescidos com  $T_{\text{SUB}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_R = 1$ .

Fonte: Produção do autor.

A amostra de 168 nm de espessura apresenta comportamento elétrico isolante e portadores majoritários do tipo-p. A diminuição da espessura para 104 nm resulta em uma modificação do comportamento da resistividade elétrica do filme. Com esta espessura os filmes apresentam um comportamento misto, com pontos de inflexões em 200 e 60 K. Abaixo de 60 K a amostra apresenta um canal de condução metálico, com diminuição abrupta da resistência. Este comportamento se repete para filmes com espessuras de 54 e 26 nm. Contudo, o filme com 8 nm de espessura, apresenta um comportamento da resistividade elétrica estritamente metálico e a condução passa a ser majoritariamente por elétrons (tipo-n).

Este resultado mostra que o controle da espessura é determinante nas propriedades elétricas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Vale ressaltar que nestas caracterizações elétricas não é possível separar as contribuições do volume e dos estados de superfície para a condutividade elétrica.

## 6.9 Método de proteção de superfície

Esta seção apresenta o procedimento desenvolvido neste trabalho para proteção da superfície dos filmes isolantes topológicos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Como o equipamento de MBE utilizado para o crescimento dos filmes epitaxiais desta pesquisa não está acoplado por linhas de ultra alto vácuo a um sistema de análise de superfícies, foi necessário desenvolver um processo apropriado para proteger a superfície dos filmes em contato com o ar.

A primeira subseção apresenta um breve resumo dos métodos propostos na literatura e as suas limitações. A segunda e a terceira subseções apresentam o método desenvolvido e a sua validação, com base na integridade dos quesitos: morfologia da superfície, espessura e propriedades topológicas.

### 6.9.1 Revisão dos métodos desenvolvidos

Como mencionado no Capítulo 1, sistemas de análise superficiais *in situ* são incomuns e ainda mais raro encontrar câmaras epitaxiais vinculadas, por exemplo, às estações de medições que utilizam radiação síncrotron. Por isso, é fundamental desenvolver métodos que permitam o manuseio da amostra, fora do equipamento de crescimento, sem expor sua superfície ao ar para não degradar os estados de superfície dos isolantes topológicos. Assim, para que seja possível investigar as propriedades topológicas destes compostos em diferentes laboratórios, onde a exposição ao ar durante o traslado é inevitável, faz-se necessário desenvolver métodos de proteção das superfícies ou elaborar meios para remover as camadas oxidadas, e deste modo, expor à análise uma superfície recém-clivada, sem degradação.

Um dos primeiros métodos para remover a camada de óxido dos filmes que foi reportado na literatura consiste em utilizar um sistema de pulverização com íons de argônio dentro de uma câmara de ultra alto vácuo para remover a camada oxidada [20, 35]. Este procedimento é seguido de uma reconstrução da superfície obtida com o recozimento da

amostra. Entretanto, apesar deste método ter sido aplicado com sucesso para comprovar a existência dos estados topológicos de superfície do material, tanto o processo de pulverização quanto o processo de recozimento alteram a estequiometria e a morfologia da superfície. A dessorção de átomos de telúrio e bismuto pode ocorrer durante o aquecimento, resultando em uma superfície com potencial químico alterado. Estes fatores resultam em condições de análises com parâmetros não controlados e divergentes das condições iniciais, logo após o crescimento. Além do mais, este método não é suficiente para remover superfícies fortemente oxidadas [84].

Um segundo método apresentado, consiste em manusear a amostra dentro de uma câmara de ultra-alto vácuo. Isto é, clivar o filme paralelamente à superfície do substrato, obtendo-se assim uma superfície recém-clivada em atmosfera inerte. Este procedimento é possível devido à presença das ligações fracas, do tipo van der Waals, que ocorrem ao longo da direção [0001] (Seção 2.1.1). Mesmo em superfícies fortemente oxidadas, este procedimento permite a análise das propriedades topológicas de filmes com espessuras superiores a 50 nm. Apesar de não requerer nenhuma ferramenta especial instalada dentro da câmara, este método só pode ser aplicada em materiais que tenham estruturas em camadas desfolhantes. Além disto, este procedimento altera, de maneira incontrolada a espessura do filme e a morfologia da superfície, de forma que as análises são realizadas em condições diferentes das obtidas no crescimento.

Um terceiro método consiste na deposição de uma camada amorfa de 100 a 200 nm de Te ou Se, logo após a síntese epitaxial do filme. Em sequência, a amostra é retirada do equipamento de crescimento e levada para caracterização. Dentro da câmara de análise esta camada protetora é removida por aquecimento. O procedimento de aquecimento prossegue até que a camada protetora esteja completamente removida e a superfície do filme exposta [14, 85]. Apesar da eficácia protetora do método, o processo de remoção térmica da capa altera as características físicas do sistema. Por exemplo, a alteração da estequiometria da superfície, que

geralmente ocorre devido à difusão dos átomos da capa protetora para o filme e/ou à dessorção dos átomos da superfície do filme [86]. A título de informação, há que se ressaltar a preferência por capas protetoras de Se ao invés de Te, devido a sua menor temperatura de sublimação.

No entanto, refinamentos desse método foram propostos. O primeiro consiste em depositar uma capa de Se em filmes de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e, antes da sua remoção térmica, aplicam-se alguns ciclos de pulverização com íons de argônio na capa protetora [87]. A ideia é remover a porção da camada de capa contaminada antes de realizar o procedimento de dessorção térmica. Este procedimento evita que a porção oxidada reaja com a superfície do filme, alterando assim o seu potencial químico. No segundo refinamento proposto, apenas 20 monocamadas de Te são depositadas sobre filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e, após a exposição às condições ambientes, a capa é removida através de aquecimento controlado e monitorado [88]. Entretanto, este método só não altera o potencial químico da superfície para exposições ao ar menores que 5 minutos.

### **6.9.2 Procedimento de remoção mecânica da capa protetora**

Com vistas ao mencionado, uma nova técnica de proteção é proposta neste trabalho para os filmes de telureto de bismuto. De fato, trata-se de uma combinação das técnicas previamente citadas, isto é, consiste na deposição de uma camada amorfa de Te, logo após o crescimento do filme. Semelhante aos demais métodos, a remoção dessa capa protetora ocorre dentro de um sistema de ultra-alto vácuo, contudo, neste caso, por ação mecânica.

Para um melhor entendimento do método, faz-se eficiente seguir a descrição das etapas de procedimento. Assim, imediatamente após o fim do crescimento do filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ainda dentro da câmara principal do MBE, a temperatura do substrato é diminuída para  $30^\circ\text{C}$ . Nesta condição, os obturadores das fontes de Te são abertos e inicia-se a formação da capa protetora. Conservando a temperatura das fontes de Te na marca do crescimento, o procedimento perdura por 20 min, resultando em uma

capa protetora com espessura de aproximadamente 100 nm. A Figura 6.36 mostra a seção transversal de uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 25 nm protegida com capa de Te de 100 nm.

Figura 6.36 – Imagem MEV da seção transversal de amostra com capa de Te.

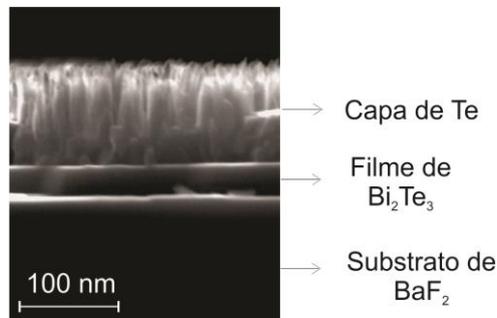


Imagem adquirida por MEV da seção transversal de um filme epitaxial de telureto de bismuto com 25 nm e capa protetora de 100 nm, crescido sobre  $\text{BaF}_2$  (111).

Fonte: Adaptado de [89].

A ação mecânica, usada na remoção da capa protetora, consiste em colar uma fita adesiva na superfície da amostra, sobre a capa de Te, e puxá-la ou, de outro modo, colar a ponta livre da fita adesiva em algum ponto fixo e mover o filme, como comentado e ilustrado na subseção seguinte. A Figura 6.37 apresenta um desenho esquemático de como a remoção da camada protetora é realizada, dentro da câmara de introdução, sob vácuo.

Figura 6.37 – Ilustração do procedimento para remover a capa protetora.

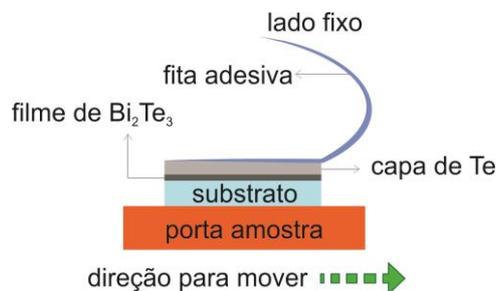


Ilustração do método desenvolvido para remoção da capa protetora de Te, depositada sobre filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . O procedimento ocorre, dentro do equipamento de medição, por ação mecânica, utilizando-se uma fita adesiva.

Fonte: Adaptado de [89].

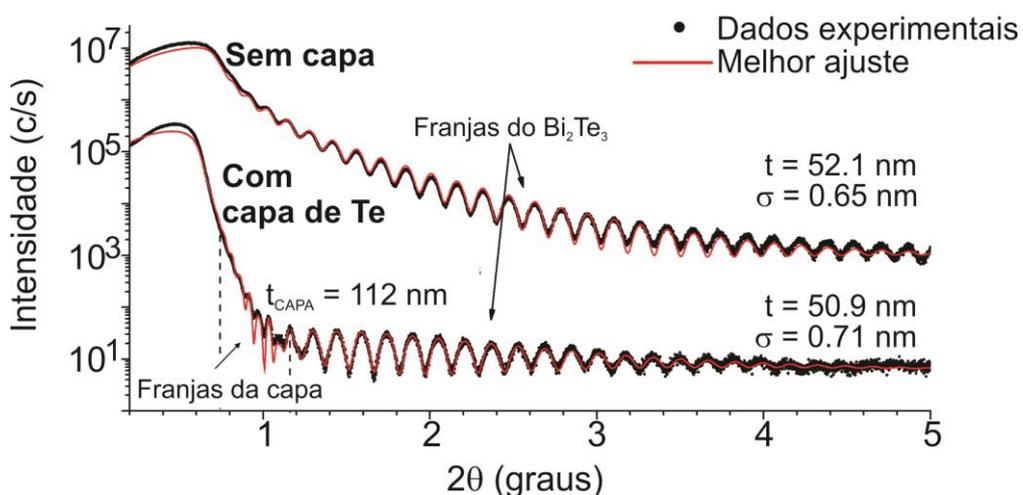
Este método é comumente aplicado aos cristais volumétricos, com objetivo de cliva-los para expor uma nova superfície para análise. Este procedimento foi aplicado, pela primeira vez, na esfoliação de grafite para obtenção do grafeno.

Com objetivo de investigar as propriedades de superfície dos filmes de telureto de bismuto e validar o método de remoção da capa protetora, a mesma série de amostras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  apresentada na Seção 6.8 foi crescida novamente, porém, desta vez, com a deposição de uma capa protetora de Te com 100 nm, sobre cada filme epitaxial.

### 6.9.3 Validação do método de proteção de superfície

A Figura 6.38 apresenta as curvas de refletividade de raios X para um filme de 50 nm de espessura, analisadas antes e após a remoção da capa protetora. A linha sólida vermelha corresponde à curva calculada que melhor se ajustou aos pontos experimentais. A curva referente ao filme com capa protetora apresenta tanto as franjas de interferência devido à espessura finita do filme como as da capa de Te.

Figura 6.38 – Curvas de refletividade de raios X antes e após remoção da capa.



Curvas de refletividade de raios X para um filme de telureto de bismuto de 50 nm coberto com uma capa protetora de telúrio com 100 nm. A medição foi realizada antes e depois da remoção da capa.

Fonte: Adaptado de [89].

O valor da espessura da capa protetora, extraída pela simulação da curva de refletividade de raios X é de  $t_{\text{CAPA}} = 112$  nm. Este valor é próximo ao determinado pela técnica MEV. Os resultados de espessura obtidos pela simulação das curvas experimentais, mostram que a camada do filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  não diminuiu com a remoção mecânica da capa protetora. A par disto, conclui-se que o descolamento da capa ocorre na interface com o filme, de forma que apenas a capa é removida sem causar traumas no filme.

Igual resultado foi observado para todos os filmes, independente da espessura, indicando que a espessura do filme permanece inalterada com este método de remoção. Além disto, a rugosidade da superfície dos filmes obtida pela simulação da refletividade de raios X não apresentou alteração significativa, indicando que a morfologia da superfície permanece inalterada.

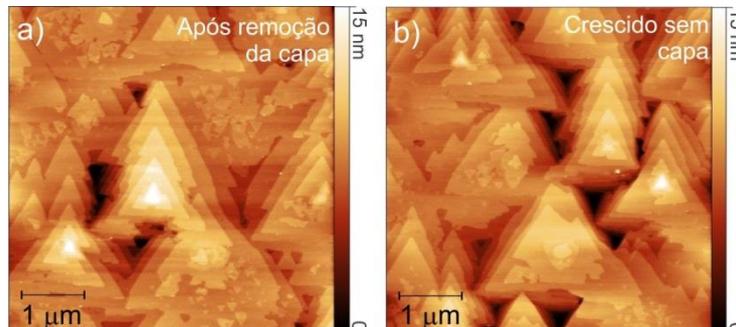
A Figura 6.39 mostra a superfície de um filme de 25 nm de espessura após a remoção mecânica da capa protetora e a superfície de um filme crescido nas mesmas condições, sem a capa protetora. Ambas as imagens AFM apresentam a morfologia típica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , com pirâmides triangulares bem definidas e degraus de altura quantizada em 1 nm, correspondendo à altura de uma única camada quántupla. Não há diferenças observáveis entre a superfície dos filmes crescidos sem capa e após sua remoção mecânica.

Estes resultados indicam que o método de remoção mecânica da camada protetora de telúrio, além de preservar a espessura do filme, remove totalmente o Te amorfo, expondo uma superfície preservada como a recém crescida.

Aproximadamente três meses depois de crescidas, as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com capa de telúrio foram caracterizadas nos laboratórios do Grupo de Física Experimental VII da Universidade de Würzburg. Para avaliar a qualidade da superfície dessas amostras, medições de LEED e XPS foram realizadas após a remoção da capa protetora de Te dentro da

câmara de ultra-alto vácuo do sistema de análise de superfície (Seção 5.5.5).

Figura 6.39 – Comparação, por AFM, do filme após remoção da capa.



Imagens AFM da superfície dos filmes de telureto de bismuto: (a) logo após a remoção da capa protetora de Te; (b) crescido nas mesmas condições, sem capa de telúrio.

Fonte: Adaptado de [89].

Figura 6.40 – Montagem experimental para remoção mecânica da capa de Te.



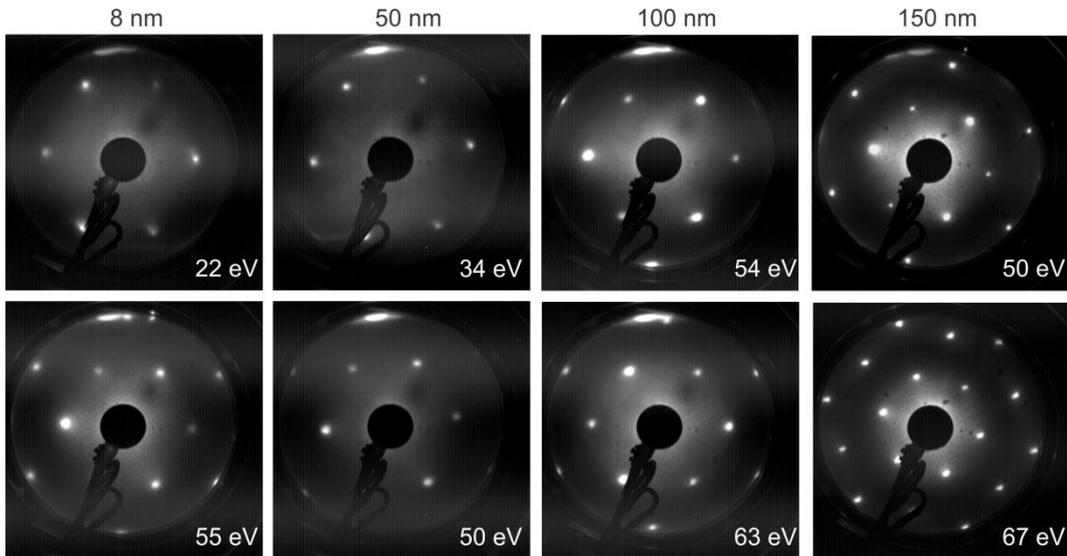
Montagem experimental de uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com capa protetora de Te dentro da câmara de preparação do sistema de análise de superfície imediatamente antes da remoção da capa.

Fonte: Produção do autor.

Como mencionado, a remoção mecânica das camadas protetoras foi realizada dentro da câmara de carregamento do sistema de medição. Para isto, uma fita adesiva foi colada na superfície da amostra e a outra ponta foi fixada à parede da câmara. Ao mover a amostra para dentro da câmara de preparação, a camada protetora de Te é removida. A Figura 6.40 mostra a foto da montagem experimental de uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

dentro da câmara de carregamento, instantes antes de ser conduzida para a câmara de preparação. Na imagem é possível ver a uma ponta da fita adesiva colada sobre a superfície da amostra e a outra ponta fixada à parede da câmara de carregamento do sistema de medição.

Figura 6.41 – Imagens LEED para filmes com diferentes espessuras.



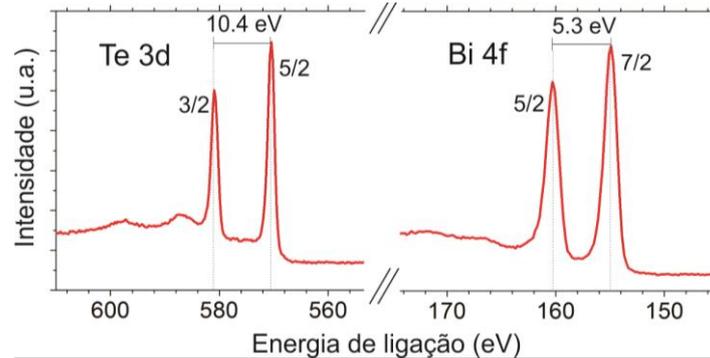
Imagens LEED adquiridas em diferentes energias para filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com espessuras entre 8 e 150 nm, logo após a remoção mecânica da capa protetora dentro da câmara de ultra-alto vácuo.

Fonte: Adaptado de [89].

Após atingir uma pressão de  $5 \times 10^{-8}$  Torr, um carrinho, portando as amostras, é movido para dentro da câmara de preparação (localizada à esquerda na imagem da Figura 6.40). A Figura 6.41 apresenta os padrões de difração LEED de filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com espessuras entre 8 e 150 nm, adquiridos com energias de feixe entre 22 e 67 eV. A medição foi realizada logo após a remoção mecânica da capa protetora. Pontos brilhantes formando um padrão hexagonal característico da simetria de três eixos da superfície (0001) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Seção 2.1.4) são visíveis em todas as imagens. Este resultado demonstra que uma superfície de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  intacta é exposta com a remoção da capa. Estes padrões de LEED foram observados para todas as amostras investigadas.

A investigação dos elementos atômicos presentes na superfície foi realizada através de medições de XPS. Nesta câmara, a pressão de base é da ordem de  $5 \times 10^{-11}$  Torr. A Figura 6.42 mostra o espectro XPS em torno das regiões Te 3d e Bi 4f da superfície exposta do filme de 150 nm de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Figura 6.42 – Espectro XPS adquirido para um filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



Espectro XPS adquirido para um filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 150 nm de espessura, mostrando os picos do Te 3d e Bi 4f.

Fonte: Adaptado de [89].

Nestes espectros apenas os picos correspondentes aos níveis de caroço dos elementos Te e Bi estão presentes, além dos seus satélites plasmônicos. Estes picos XPS são simétricos e estreitos, evidenciando nenhum excesso de Te ou Bi. Em particular, mesmo para espectros analisados em altos ângulos de emissão, nenhum sinal da capa de Te que aparece com energias de ligação características de 585 e 575 eV para Te  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$ , respectivamente, foi observado. Estes resultados comprovam a ausência de remanescentes de Te ou oxidação na superfície do filme após a remoção da capa protetora.

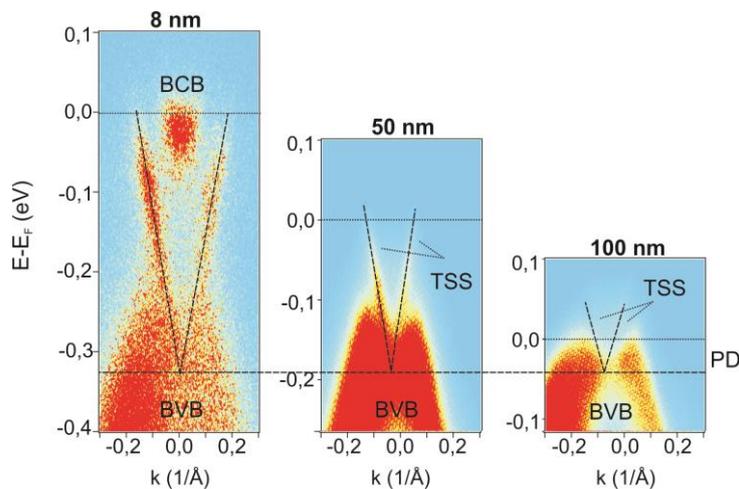
Os resultados apresentados nesta Seção validam a técnica de proteção da superfície proposta e sugerem que este método pode ser expandido a outros compostos isolantes topológicos usando diferentes materiais como capas protetoras [89].

## 6.10 Medições de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (ARPES), descrita na Seção 5.5.4 foi empregada para comprovar a existência dos estados topológicos de superfície dos filmes de telureto de bismuto, utilizando o sistema instalado no laboratório da Universidade de Würzburg (Seção 5.5.5). As medições de ARPES foram realizadas utilizando lâmpada de He com emissão característica do He I $_{\alpha}$  (21,2 eV) e os elétrons fotojetados foram analisados com o detector Scienta R4000.

A Figura 6.43 apresenta os espectros de ARPES adquiridos na vizinhança do ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin. As medições foram realizadas logo após a remoção mecânica da capa protetora de telúrio para filmes epitaxiais de Bi $_2$ Te $_3$  com diferentes espessuras.

Figura 6.43 – Espectros ARPES de filmes com diferentes espessuras.



Espectros de ARPES adquiridos na vizinhança do ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin, de filmes epitaxiais de Bi $_2$ Te $_3$ , com espessuras de 8, 50 e 100 nm. As medições foram realizadas logo após a remoção da capa protetora de Te.

Fonte: Produção do autor.

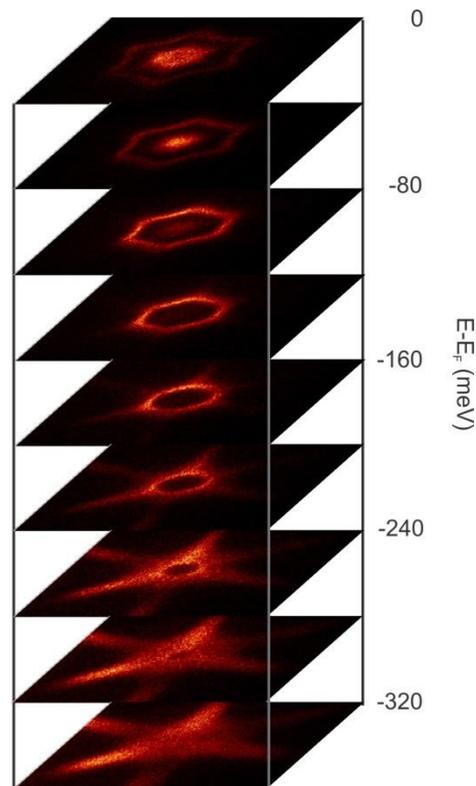
O espectro do filme de 8 nm apresenta o nível de Fermi ( $E - E_F = 0$  eV, onde  $E_F$  é a energia do nível de Fermi) intersectando, além dos estados de superfície (TSS), também a banda de condução (BCB) do material. Esta particularidade, indica a existência de condução volumétrica por

elétrons. O ponto de Dirac (PD) do material, que é o ponto onde os estados de superfície se cruzam, está localizado, neste caso, próximo de 320 meV abaixo do nível de Fermi, no vértice do perfil cônico de distribuição de energia, dentro da banda de valência (BVB) do material em formato de letra “M”. Com o aumento da espessura do filme, para 50 nm, o nível de Fermi passa a intersectar apenas os TSS do material, indicando um comportamento volumétrico isolante, pois o nível de Fermi se encontra no *gap* do material. O aumento da espessura do filme para 100 nm resulta numa diminuição ainda maior do nível de Fermi, sendo que este passa a intersectar também a banda de valência (BVB) do material, indicando condução majoritária por buracos (tipo-*p*). Nesta condição, os TSS são pouco visíveis, pois o nível de Fermi se encontra muito próximo ao PD. A relação da espessura dos filmes epitaxiais de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com o transporte de cargas elétricas, observada neste trabalho, é similar à obtida no estudo de contradopagem de amostras volumétricas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, apresentado na Figura 1.1 [25]. Este resultado concorda qualitativamente com a investigação sobre as propriedades elétricas em função da espessura apresentada na Seção 6.7 e mostra que as propriedades de superfície dependem, além das condições de crescimento, também da espessura da amostra.

Devido a problemas experimentais, não foi possível realizar a aquisição do espectro ARPES do filme com 25 nm de espessura logo após a remoção da capa protetora de telúrio. Desta forma, este filme ficou exposto em ultra-alto vácuo por mais de 24 horas. Com base em observações, este período de exposição pode levar a uma alteração na posição do nível de Fermi do material, não sendo possível utilizar estas medidas para o estudo sistemático realizado em função da espessura do filme. Porém, este filme se mostrou apropriado para a medida do mapa de Fermi. A Figura 6.44 apresenta o mapa de Fermi em curvas de isoenergia, com passo de 40 meV, medido na vizinhança do ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin da amostra com 25 nm de espessura. Neste mapa de Fermi, é possível observar claramente a distorção hexagonal do cone de Dirac na região próxima ao nível de Fermi, circunscrevendo a banda de condução

do material. Em 120 meV abaixo do nível de Fermi, apenas o cone de Dirac é visível, sem contribuição das bandas de condução ou valência. Na região próxima a -240 meV a banda de valência já apresenta grande contribuição, até atingir o ponto de Dirac localizado aproximadamente 280 meV abaixo do nível de Fermi.

Figura 6.44 – Mapa de Fermi de um filme com 25 nm de espessura.



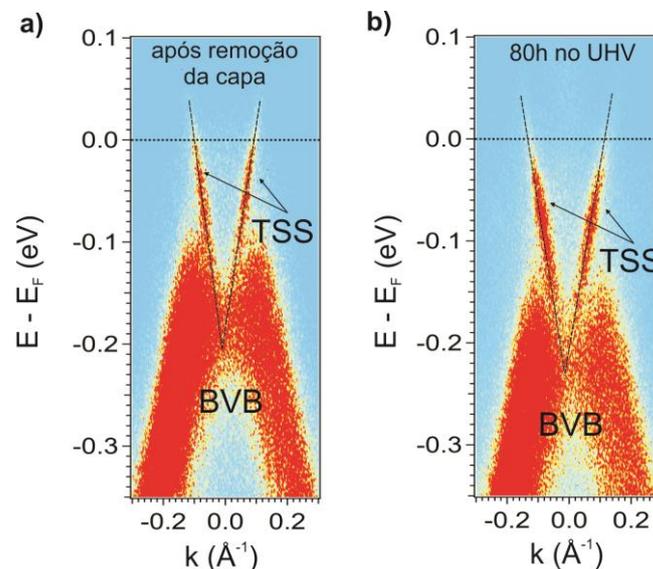
Mapa de Fermi com curvas de isoenergia em passos de 40 meV adquirido em torno do ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin da amostra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com 25 nm de espessura.

Fonte: Produção do autor.

Os filmes espessos, crescidos na condição ótima determinada experimentalmente ( $T_{\text{SUB}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_{\text{R}} = 1$ ), apresentam espectros de ARPES similares ao do filme de 100 nm, mostrado na Figura 6.43. Na expectativa de obter filmes espessos intrinsecamente isolantes no volume, isto é, com o nível de Fermi intersectando apenas os estados topológicos de superfície, amostras foram crescidas com temperatura de substrato elevada e maior oferta extra de Te para obter a fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

A Figura 6.45 (a) mostra o espectro ARPES de um filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crescido com  $T_{\text{SUB}} = 270 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Phi_R = 3$ , medido logo após a remoção mecânica da capa protetora de Te. Além da BVB, a dispersão linear dos estados topológicos de superfície é claramente visível, evidenciando a existência de estados de energia, onde os elétrons possivelmente se comportem como férmions de Dirac sem massa. O nível de Fermi desta amostra se encontra dentro *gap* do material intersectando apenas os TSS, distante de 80 meV do topo da banda de valência do material. Este resultado demonstra que o filme analisado apresenta comportamento isolante intrínseco no volume.

Figura 6.45 – Espectro ARPES de um filme com 150 nm de espessura.



Espectros de ARPES adquiridos em um filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de 150 nm de espessura: (a) logo após e remoção da capa protetora e (b) após 80 h de exposição da superfície em ambiente de ultra-alto vácuo.

Fonte: Adaptado de [89].

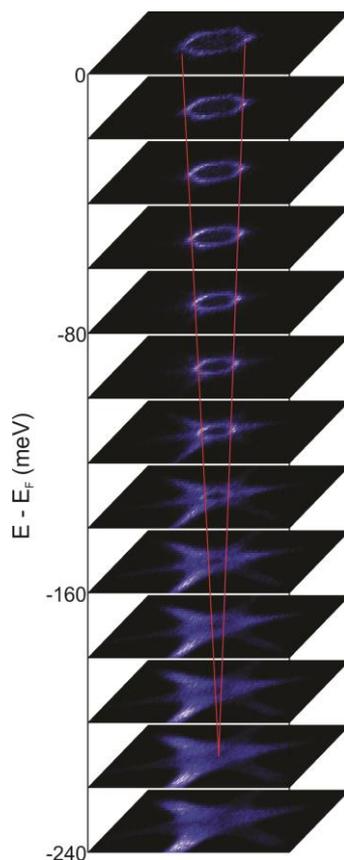
Para esta amostra, o ponto de Dirac se encontra situado 205 meV abaixo do nível de Fermi e a velocidade de Fermi calculada para os estados de superfície é de  $2.2 \text{ eV}\cdot\text{Å}$  ( $3,3 \times 10^5 \text{ m/s}$ ), que é muito próxima ao de valores publicados para o composto isolante topológico intrínseco  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crescido também sobre  $\text{BaF}_2$  e analisado *in situ* [26].

A Figura 6.45 (b) apresenta o espectro ARPES adquirido após 80 h de exposição em ultra-alto vácuo, dentro do sistema. Se comparada ao espectro (a), observa-se um pequeno deslocamento do ponto de Dirac, passando de 205 meV para um valor próximo de 230 meV abaixo do nível de Fermi. Após 80 h, o nível de Fermi se encontra um pouco mais próximo da banda de condução do material, indicando que o efeito de envelhecimento da amostra em ultra-alto vácuo resulta em dopagem superficial, levando à ocupação de níveis maiores de energia. Este efeito é causado pela adsorção de gases residuais na superfície da amostra. Apesar do efeito de envelhecimento da superfície após 80 h, o filme epitaxial mantém o seu caráter de isolante volumétrico. Este resultado é melhor do que os apresentados por cristais volumétricos dopados, onde após 16 h de exposição, o nível de Fermi intersecta a banda de condução das amostras [25].

A Figura 6.46 apresenta o mapa de curvas de isoenergia, com passos de 20 meV, para energias desde o nível de Fermi até a BVB, de filme epitaxial de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  caracterizado 24 h após a decapagem.

Na superfície de Fermi ( $E-E_F = 0$ ) é possível ver claramente os estados topológicos de superfície, com indícios da deformação hexagonal típica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , que fica mais pronunciada quanto mais próximo estiver da banda de condução [90, 91]. Na superfície de Fermi observa-se somente o cone de Dirac com deformação hexagonal sem indícios de contribuição das bandas de valência ou condução do material, reforçando o comportamento isolante intrínseco do filme.

Figura 6.46 – Mapa de Fermi de filme com 150 nm de espessura.



Mapas com contornos de isoenergia adquiridos com passos de 20 meV de um filme de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> de 150 nm de espessura após 24 h em ambiente de ultra-alto vácuo.

Fonte: Adaptado de [89].

Estes resultados demonstram a alta qualidade cristalina dos filmes de telureto de bismuto sintetizados neste trabalho, que se assemelham aos de filmes com comportamento isolante intrínseco crescidos e analisados em sistemas *in situ* [26]. Além disto, a técnica de remoção da camada protetora proposta aqui se mostrou eficaz na proteção da superfície destes compostos contra oxidação.



## 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, uma investigação sistemática do crescimento por epitaxia de feixe molecular do telureto de bismuto sobre substrato de  $\text{BaF}_2$  (111) é apresentada em função do fluxo de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , da temperatura do substrato e da oferta extra de telúrio. Um modelo computacional baseado em Monte Carlo também foi desenvolvido para simular o crescimento epitaxial deste composto.

Os resultados experimentais mostraram que a taxa de crescimento do telureto de bismuto é determinada diretamente pelo fluxo de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e se mantém praticamente constante para temperaturas de substrato entre 230 e 280 °C. A partir desta temperatura, ela começa a reduzir exponencialmente até que se anula para certa temperatura crítica. A temperatura máxima do substrato, para que haja crescimento, é função direta do fluxo de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . A simulação da taxa de crescimento usando o modelo Monte Carlo corrobora com os dados experimentais.

A partir da escolha de um valor ótimo para o fluxo de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , uma investigação sistemática do crescimento em função da temperatura do substrato e da oferta extra de telúrio foi realizada. Nesta condição, o comportamento da taxa de crescimento dos filmes epitaxiais em função da temperatura do substrato pode ser dividido em três regiões: (i) uma região de baixa temperatura, onde a curva da taxa de crescimento diminui se assemelhando à taxa de adesão dos átomos de Te; (ii) uma região intermediária, onde a taxa de crescimento permanece constante, independentemente da oferta extra de Te e; (iii) uma terceira região de valores de temperatura mais altos, onde a taxa de crescimento dos filmes decresce, seguindo a curva de adesão dos átomos de Bi. A segunda região foi determinada como sendo a mais apropriada para o crescimento do composto, apresentando filmes com aparência espelhada, superfície com baixa rugosidade, além de espessura homogênea.

Para filmes crescidos na região intermediária de temperatura do substrato, análises RHEED mostraram um crescimento camada a camada

desde os estágios iniciais da epitaxia, sem apresentar reconstrução de superfície. Curvas de difração de raios X medidas em um difratômetro de alta resolução convencional confirmaram que a epitaxia ocorre com o plano hexagonal (0001) do telureto de bismuto paralelo ao plano (111) do BaF<sub>2</sub>. As curvas de difração analisadas mostraram que ao aumentar a temperatura do substrato, os picos de difração se deslocam para fases mais ricas em bismuto, indicando um aumento do déficit de Te nas camadas epitaxiais. Entretanto, mesmo com altos valores de temperatura do substrato, é possível recuperar a fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com aumento da oferta extra de telúrio. Filmes com melhor qualidade cristalina, avaliada pela largura à meia altura do pico de Bragg (0 0 0 18), são obtidos para temperatura de substrato entre 230 e 250 °C e maiores ofertas adicionais de telúrio.

O cálculo da fase das amostras mostrou que filmes epitaxiais de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-δ</sub> com composição variando entre as fases Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (δ = 0) e Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.68</sub> (δ = 0,32) foram obtidos no equipamento MBE utilizado. Diferentemente de resultados da literatura, filmes na estequiometria BiTe nunca foram obtidos, mesmo para filmes crescidos em temperaturas próximas ao limite de crescimento e sem a oferta extra de Te.

Varreduras azimutais em torno do pico assimétrico ( $1\bar{1}05$ ) da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> indicaram a presença de domínios geminados nos filmes epitaxiais. Estes domínios são girados de 60° do domínio principal e aumentam com o aumento da temperatura do substrato, podendo ser atenuados com o incremento da oferta extra de telúrio.

A morfologia da superfície obtida das imagens AFM de filmes crescidos na região ótima de crescimento apresenta pirâmides triangulares em forma de espiral com terraços de altura de uma camada quádrupla, característica da superfície da fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Mapas do espaço recíproco medidos da linha XRD2 do LNLS em torno de pontos assimétricos da rede recíproca da camada de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e do substrato de BaF<sub>2</sub> (111) mostraram que a camada epitaxial cresce casada

ao parâmetro de rede no plano do substrato, comprovando os resultados obtidos por RHEED e difração de raios X convencional.

Medidas de efeito Hall a 12 K e resistividade elétrica entre 12 e 340 K permitiram determinar o diagrama do comportamento elétrico dos filmes de telureto de bismuto. Filmes epitaxiais crescidos em regiões de baixa temperatura do substrato apresentam comportamento isolante elétrico, apresentando, em geral, portadores majoritários do tipo-*p*. O aumento da temperatura do substrato resulta em uma transição gradual para comportamento metálico, apresentando portadores majoritários do tipo-*n*. O modelo Monte Carlo de crescimento epitaxial mostra uma tendência na formação de vacâncias de Bi para filmes crescidos com baixa temperatura de substrato e o favorecimento da formação de vacâncias de Te para filmes crescidos com maior temperatura de substrato, explicando qualitativamente os resultados experimentais.

Fixando os parâmetros de crescimento para obtenção da fase pura  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , uma série com tempo de deposição variado foi sintetizada. As curvas de refletividade de raios X para esta série de amostras com espessuras variando entre 168 e 8 nm apresentaram franjas de interferência muito bem definidas, indicando a obtenção de camadas planas e homogêneas com interfaces abruptas. Valores precisos de espessura e rugosidade das interfaces foram obtidos através da curva calculada que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Um método de proteção para evitar a contaminação da superfície da amostra durante a exposição à atmosfera foi desenvolvido neste trabalho. Ele consiste na deposição de uma camada amorfa de telúrio logo após o crescimento do filme de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  seguida da remoção mecânica desta camada protetora dentro da câmara de vácuo do sistema de medidas. Medidas de refletividade de raios X e imagens AFM demonstraram que a remoção mecânica da capa protetora ocorre exatamente na interface filme/capa, preservando completamente a espessura e a morfologia da superfície dos filmes epitaxiais. Padrões LEED e espectros XPS mostraram que uma superfície de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  intacta e livre de contaminantes

é exposta logo após a remoção da capa protetora em ultra alto vácuo. Os resultados sugerem que este método pode ser expandido a outros compostos isolantes topológicos usando diferentes materiais como capas protetoras.

A análise dos espectros ARPES e dos mapas de Fermi confirmou a presença dos estados topológicos de superfície e, para filmes crescidos em condições específicas, o comportamento isolante intrínseco do volume foi observado. Esta foi a primeira observação experimental *ex situ* de amostras  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com comportamento isolante intrínseco.

Como trabalhos futuros, propõe-se investigar a possibilidade de usar camadas protetoras não removíveis. Estas camadas devem proteger a superfície dos filmes de materiais isolantes topológicos da oxidação e preservar os estados topológicos de superfície, de forma que seja possível investigar as propriedades topológicas facilmente e potencializar as aplicações em condições ambientes.

## REFERÊNCIAS

1. HEREMANS, J. P. et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states. **Science**, v. 321, n. 5888, p. 554–557, 2008.
2. PERANIO, N.; EIBL, O.; NURNUS, J. Structural and thermoelectric properties of epitaxially grown  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films and superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 11, p. 114306, 2006.
3. HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. **Physical Review B**, v. 47, n. 19, p. 12727–12731, 1993.
4. MISHRA, S. K.; SATPATHY, S.; JEPSEN, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, n. 2, p. 461–470, 1997.
5. HEREMANS, J. P. Low-Dimensional thermoelectricity. **Acta Physica Polonica A**, Jaszowiec, v. 108, n. 4, p. 609–634, 2005.
6. TRITT, T. M. Thermoelectric materials: holey and unholey semiconductors. **Science**, v. 283, n. 5403, p. 804–805, 1999.
7. SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. **Nature Materials**, v. 7, n. 2, p. 105–114, 2008.
8. BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in  $\text{HgTe}$  quantum wells. **Science**, v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, 2006.
9. BERNEVIG, B. A.; ZHANG, S.-C. Quantum spin Hall effect. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 10, p. 106802, 2006.
10. XIA, Y. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 398–402, 2009.
11. HSIEH, D. et al. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. **Nature**, v. 460, n. 7259, p. 1101–1105, 2009.
12. HSIEH, D. et al. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . **Physical Review Letters**, v. 103, n. 14, p. 146401, 2009.
13. MOORE, J. E. The birth of topological insulators. **Nature**, v. 464, n. 7286, p. 194–198, 2010.
14. CAHA, O. et al. Growth, structure, and electronic properties of epitaxial bismuth telluride topological insulator films on  $\text{BaF}_2$  (111) substrates. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 8, p. 3365–3373, 2013.
15. HE, L.; KOU, X.; WANG, K. L. Review of 3D topological insulator thin-film growth by molecular beam epitaxy and potential applications. **Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters**, v. 7, n. 1–2, p. 50–63, 2013.
16. FAN, Y. et al. Magnetization switching through giant spin–orbit torque in a magnetically doped topological insulator heterostructure. **Nature Materials**, v. 13, n. 7, p. 699–704, 2014.
17. HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 4, p. 3045–3067, 2010.

18. KLITZING, K. v. .; DORDA, G. .; PEPPER, M. . New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 6, p. 494–497, 1980.
19. TANG, J. et al. electrical detection of spin-polarized surface states conduction in  $(\text{Bi}_{0.53}\text{Sb}_{0.47})_2\text{Te}_3$  topological Insulator. **Nano Letters**, v. 14, n. 9, p. 5423–5429, 2014.
20. KRUMRAIN, J. et al. MBE growth optimization of topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films. **Journal of Crystal Growth**, v. 324, n. 1, p. 115–118, 2011.
21. ANDO, Y. Topological insulator materials. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 82, n. 10, p. 102001, 2013.
22. CAO, H. et al. Topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films synthesized by metal organic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 16, p. 162104, 2012.
23. WANG, G. et al. Topological insulator thin films of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with controlled electronic structure. **Advanced Materials**, v. 23, n. 26, p. 2929–2932, 2011.
24. LI, Y.-Y. et al. Intrinsic topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films on Si and their thickness limit. **Advanced Materials**, v. 22, n. 36, p. 4002–4007, 2010.
25. CHEN, Y. L. et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . **Science**, v. 325, n. 5937, p. 178–181, 2009.
26. HOEFER, K. et al. Intrinsic conduction through topological surface states of insulating  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  epitaxial thin films. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 42, p. 14979–14984, 2014.
27. MAJORANA, E.; MAIANI, L. A symmetric theory of electrons and positrons. **Ettore Majorana Scientific Papers**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1934. p. 201–233.
28. FRUCHART, M.; CARPENTIER, D. An introduction to topological insulators. **Comptes Rendus Physique**, v. 14, n. 9–10, p. 779–815, 2013.
29. ROUSHAN, P. et al. Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. **Nature**, v. 460, n. 7259, p. 1106–1109, 2009.
30. BANDO, H. et al. The time-dependent process of oxidation of the surface of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  studied by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 26, p. 5607–5616, 2000.
31. BOS, J. W. G. et al. Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . **Physical Review B**, v. 75, n. 19, p. 195203, 2007.
32. LIND, H.; LIDIN, S.; HÄUSSERMANN, U. Structure and bonding properties of  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_m(\text{Bi}_2)_n$  stacks by first-principles density functional theory. **Physical Review B**, v. 72, n. 18, p. 184101, 2005.
33. FORNARI, C. I. et al. Structural properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  topological insulator thin films grown by molecular beam epitaxy on (111)  $\text{BaF}_2$  substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 16, p. 165303, 2016.
34. YASHINA, L. V et al. Negligible surface reactivity of topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  towards oxygen and water. **ACS Nano**, v. 7, n. 6, p. 5181–5191, 2013.
35. PLUCINSKI, L. et al. Robust surface electronic properties of topological

- insulators: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 22, p. 222503, 2011.
36. WESTBROOK, J. H.; FLEISCHER, R. L. Intermetallic compounds. **Wiley**, 2000. 302 p. (Intermetallic Compounds).
  37. BREBRICK, R. F.; SMITH, F. T. J. Partial and total vapor pressures over molten Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 118, n. 6, p. 991, 1971.
  38. PORTER, R. F.; SPENCER, C. W. Stabilities of the gaseous molecules, BiSe, BiTe, and SbTe. **The Journal of Chemical Physics**, v. 32, n. 3, p. 943–944, 1960.
  39. ROWE, D. M. **Thermoelectrics handbook: macro to nano**. Boca Raton, USA: 2006. 954 p.
  40. KASHKOOL, I. Y.; MUNIR, Z. a. The equilibrium and free surface sublimation pressures of oriented single crystals of bismuth telluride. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 117, n. 2, p. 248, 1970.
  41. BROOKS, L. S. The Vapor pressures of tellurium and selenium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 1, p. 227–229, 1952.
  42. FISCHER, A. K. Vapor pressure of bismuth. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 1, p. 375–377, 1966.
  43. HARRISON, S. E. et al. Study of Dy-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: thin film growth and magnetic properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 24, p. 245602, 2015.
  44. HARRISON, S. E. et al. Study of Ho-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator thin films. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 18, p. 182406, 2015.
  45. PARK, J. et al. Crystal structure and epitaxy of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films grown on Si. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 22, p. 221910, 2012.
  46. ZHU, X.-G. et al. Doping nature of Cu in epitaxial topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. **Surface Science**, v. 617, p. 156–161, 2013.
  47. PERANIO, N. et al. Room-temperature MBE deposition, thermoelectric properties, and advanced structural characterization of binary Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, p. 163–173, 2012.
  48. ESCHBACH, M. et al. Realization of a vertical topological p–n junction in epitaxial Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructures. **Nature Communications**, v. 6, n. May, p. 8816, 2015.
  49. LIU, W. et al. Tuning the Dirac cone of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by substitutional nonmagnetic atoms. **Physica B: Condensed Matter**, v. 456, p. 355–358, 2015.
  50. HARRISON, S. E. et al. Massive Dirac fermion observed in lanthanide-doped topological insulator thin films. **Scientific Reports**, v. 5, p. 15767, 2015.
  51. HASHIBON, A.; ELSÄSSER, C. First-principles density functional theory study of native point defects in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 84, n. 14, p. 144117, 2011.
  52. PECHEUR, P.; TOUSSAINT, G. Tight-binding studies of crystal stability and defects in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, n. 4, p. 327–338, 1994.

53. OH, M. W. et al. Antisite defects in n-type  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ : Experimental and theoretical studies. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 13, p. 133706, 2014.
54. KOMA, A. New epitaxial growth method for modulated structures using Van der Waals interactions. **Surface Science**, v. 267, n. 1–3, p. 29–33, 1992.
55. STEINER, H. et al. Structure and composition of bismuth telluride topological insulators grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 6, p. 1889–1900, 2014.
56. BAUER, G.; SPRINGHOLZ, G. Molecular beam epitaxy—aspects and applications. **Vacuum**, v. 43, n. 5–7, p. 357–365, 1992.
57. BOSCHETTI, C. **Heteroestruturas de semicondutores IV-VI sobre Si obtidas por MBE para aplicação em detectores de infravermelho**. 2000. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.
58. MADHUKAR, A.; GHASIAS, S. V. The nature of molecular beam epitaxial growth examined via computer simulations. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 14, n. 1, p. 1–130, 1988.
59. KERSULIS, S.; MITIN, V. Molecular beam epitaxial growth of Si(001): a Monte Carlo study. **Semiconductor Science and Technology**, v. 10, n. 5, p. 653–659, 1995.
60. LEVI, A. C.; KOTRLA, M. Theory and simulation of crystal growth. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, n. 2, p. 299–344, 1997.
61. PLOTZ, W. M.; HINGERL, K.; SITTER, H. Monte Carlo simulation of epitaxial growth. **Physical Review B**, v. 45, n. 20, p. 12122–12125, 1992.
62. LANDAU, D. P.; PAL, S.; SHIM, Y. Monte Carlo simulations of film growth. **Computer Physics Communications**, v. 121–122, p. 341–346, 1999.
63. LANDAU, D. P.; PAL, S. Monte Carlo simulation of simple models for thin film growth by MBE. **Thin Solid Films**, v. 272, n. 2, p. 184–194, 1996.
64. RATSCH, C.; VENABLES, J. a. Nucleation theory and the early stages of thin film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S96–S109, 2003.
65. KARIOTIS, R.; LAGALLY, M. . Rate equation modelling of epitaxial growth. **Surface Science**, v. 216, n. 3, p. 557–578, 1989.
66. AUMANN, C. E.; KARIOTIS, R.; LAGALLY, M. G. Rate equation modeling of interface width. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 7, n. 3, p. 2180–2185, 1989.
67. LIANG, Y. Y.; YOON, S. F.; FITZGERALD, E. a. Kinetic Monte Carlo simulation of quantum dot growth on stepped substrates. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 49, p. 495102, 2013.
68. GÜNTHER, V. et al. Kinetic Monte Carlo simulation of the epitaxial growth of Si(100). **physica status solidi (c)**, v. 9, n. 10–11, p. 1955–1962, 2012.
69. GÜNTHER, V.; MAUS, F. Si(100)2×1 Epitaxy: A kinetic Monte Carlo simulation of the surface growth. **Physics Procedia**, v. 40, n. 100, p. 56–64, 2013.
70. STUMPF, R.; SCHEFFLER, M. Ab initio calculations of energies and self-diffusion on flat and stepped surfaces of Al and their implications on crystal

- growth. **Physical Review B**, v. 53, n. 8, p. 4958–4973, 1996.
71. MARMORKOS, I. K.; DAS SARMA, S. Atomistic numerical study of molecular-beam-epitaxial growth kinetics. **Physical Review B**, v. 45, n. 19, p. 11262–11272, 1992.
  72. MATSUMOTO, M.; NISHIMURA, T. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. **ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation**, v. 8, n. 1, p. 3–30, 1998.
  73. BARTELS, W. J. Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 1, n. 2, p. 338, 1983.
  74. BJÖRCK, M.; ANDERSSON, G. GenX : an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. **Journal of Applied Crystallography**, v. 40, n. 6, p. 1174–1178, 2007.
  75. M. PRUTTON. **Introduction to Surface Physics**. New York: Oxford University Press Inc., 1994. 210 p.
  76. WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. **Modern Techniques of Surface Science**. Second Edi.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
  77. MZERD, A. et al. Crystal growth and sticking coefficient of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films on Si(111) substrate. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 3, p. 194–197, 1995.
  78. MZERD, a. et al. Optimal crystal growth conditions of thin films of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> semiconductors. **Journal of Crystal Growth**, v. 140, n. 3–4, p. 365–369, 1994.
  79. MORELHÃO, S. L. **Computer Simulation Tools for X-ray Analysis**. Cham: Springer International Publishing, 2016. 180 p.
  80. FORNARI, C.I.; RAPPL, P.H.O.; ABRAMOF, E.; MORELHÃO, S. L. Nanoscale characterization of bismuth telluride epitaxial layers by advanced X-ray analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. SUBMITTED, 2016.
  81. BATHON, T. et al. Experimental realization of a topological p-n junction by intrinsic defect grading. **Advanced Materials**, v. 28, n. 11, p. 2183–2188, 2016.
  82. LANIUS, M. et al. P–N junctions in ultrathin topological insulator Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructures grown by molecular beam epitaxy. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 4, p. 2057–2061, 2016.
  83. AKBARI-SHARBAF, A. et al. Disorder and defect formation mechanisms in molecular-beam-epitaxy grown silicon epilayers. **Thin Solid Films**, v. 527, p. 38–44, 2013.
  84. HARRISON, S. E. et al. Preparation of layered thin film samples for angle-resolved photoemission spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 12, p. 121608, 2014.
  85. PARK, J. et al. Crystallinity of tellurium capping and epitaxy of ferromagnetic topological insulator films on SrTiO<sub>3</sub>. **Scientific Reports**, v. 5, n. February, p. 11595, 2015.
  86. MAAS, H. et al. Electronic structure and morphology of epitaxial Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se

- topological insulator films. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 19, p. 193708, 2014.
87. VIRWANI, K. et al. Controlled removal of amorphous Se capping layer from a topological insulator. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 24, p. 241605, 2014.
  88. HOEFER, K. et al. Protective capping of topological surface states of intrinsically insulating  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . **AIP Advances**, v. 5, n. 9, p. 97139, 2015.
  89. FORNARI, C. I. et al. Preservation of pristine  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film topological insulator surface after ex situ mechanical removal of Te capping layer. **APL Materials**, v. 4, n. 10, p. 106107, 2016.
  90. JUNCK, A.; REFAEL, G.; VON OPPEN, F. Photocurrent response of topological insulator surface states. **Physical Review B**, v. 88, n. 7, p. 75144, 2013.
  91. ALPICH SHEV, Z. et al. STM Imaging of electronic waves on the surface of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : Topologically protected surface states and hexagonal warping effects. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 1, p. 16401, 2010.

## APÊNDICE A - Energias do modelo para o telureto de bismuto

Os valores de energia do modelo foram ajustados em função dos dados experimentais obtidos neste trabalho. Os valores de energia de evaporação do modelo foram ajustados à curva da taxa de crescimento em função dos diferentes valores de pressão equivalente do feixe da fonte de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Seção 6.2), de maneira a reproduzir a curva de crescimento experimental.

O refinamento dos valores de energia do modelo foi realizado através do método de minimização de  $\chi^2$  para amostras que foram crescidas utilizando somente a fonte de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , isto é, com  $\Phi_R = 0$ . Todos os pontos experimentais de taxa de deposição em função da  $T_{\text{SUB}}$ , de cada série de amostras, foram ajustados a uma função de decaimento exponencial. As simulações foram então executadas diversas vezes, variando os valores de energia de ligação, na faixa de temperatura indo de 200 até 350 °C, com passo de 5°C e taxa de deposição equivalente à taxa de crescimento experimental registrada para  $T_{\text{SUB}} = 240^\circ\text{C}$  (Seção 6.2). A taxa de crescimento obtida pela simulação, para cada um dos conjuntos de energias no modelo, foi comparada diretamente com as funções exponenciais. Utilizando a Equação (A.1), o melhor conjunto de energias foi escolhido pelo menor valor de  $\chi^2$ . Este procedimento foi repetido diversas vezes, até o refinamento da segunda casa decimal no valor de energia do modelo.

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \frac{(TC_{\text{simul}} - TC_{\text{exp}})^2}{TC_{\text{exp}}} \quad (\text{A.1})$$

Na Equação (A.1),  $TC_{\text{simul}}$  representa o valor da taxa de crescimento simulada e  $TC_{\text{exp}}$  o valor da taxa de crescimento obtida experimentalmente.

Os melhores valores de energia encontrados para simular a deposição epitaxial do telureto de bismuto em substratos perfeitamente casados estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Valores de energia obtidos para uso no modelo Monte Carlo, através de ajuste às curvas de crescimento.

<b>Ligação</b>	<b>Posição</b>	<b>Energia (eV)</b>
Vertical	Bi no Bi	1.43
Lateral	Bi no Bi	0.03
Vertical	Bi no Te	1.48
Lateral	Bi no Te	0.01
Vertical	Te no Te	1.25
Lateral	Te no Te	0.05
Vertical	Te no Bi	1.48
Lateral	Te no Bi	0.01

Fonte: Produção do autor.

Os valores de energia para que um átomo na superfície em crescimento da simulação pudesse sofrer um processo de difusão foi escolhido como sendo 50 % do valor da energia de evaporação para a ligação vertical para átomos de diferentes espécies e 25 % do valor da energia de evaporação para a ligação vertical entre átomos da mesma espécie atômica.

As energias de ligação lateral foram escolhidas como 0,3 eV para átomos da mesma espécie e como 0,2 eV para átomos de diferentes espécies. Estes valores foram escolhidos para satisfazer a condição de crescimento camada por camada, dentro da faixa de temperatura do substrato investigada, com objetivo de reproduzir os resultados observados experimentalmente [33]. A condição de formação das QLs foi satisfeita através da diminuição em 25 % da energia de ligação de átomos de Bi com átomos de Te<sup>1</sup> que não estejam ligados a outro átomo de Te<sup>1</sup> verticalmente.

Após a determinação dos valores de energia das posições atômicas no modelo computacional, foram realizados dois conjuntos de simulação. O primeiro serviu para comparação da taxa de crescimento experimental com a taxa de crescimento da simulação em função de 4 taxas de deposição e da temperatura do substrato. O segundo serviu para comparar os resultados de estequiometria e explicar o comportamento elétrico observado nos filmes crescidos experimentalmente, ambos crescidos com  $\Phi_R = 1$  em função de  $T_{SUB}$ .

Tabela A.2 - Parâmetros de entrada utilizados na simulação Monte Carlo para estudar os dois conjuntos de dados.

<b>Parâmetros</b>	<b>Conjunto 1</b>	<b>Conjunto 2</b>
Tempo	500 ciclos	300 ciclos
$L$	30	50
$T_{SUB}$	180 até 350 °C	200 até 320 °C
Passo de $T_{SUB}$	2 °C	5 °C
$\Phi_R$	0	1
$D$	0,0575, 0,115, 0,23 e 0,46	0,115
Nº de repetições	30	20

Fonte: Produção do autor.

Com objetivo de melhorar a estatística dos resultados, a simulação foi executada diversas vezes para cada condição experimental, com passo de temperatura do substrato e tamanho das matrizes variados. A semente para geração dos números aleatórios foi mudada a cada execução. A Tabela A.2 apresenta os parâmetros utilizados na simulação.



## **ANEXO A - Publicações e trabalhos apresentados no período da tese**

### **A) Publicações em periódicos**

1. M. A. Tavares, M.J. da Silva, M.L. Peres, S. de Castro, D.A.W. Soares, C.I. Fornari, A.K. Okazaki, P.H.O. Rappl and E. Abramof, “*Investigation of negative photocunductiviy in p-type Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te film*” **Aceito** em 10/01/2017 para: *Applied Physics Letters*
2. S.L. Morelhão, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl and E. Abramof, “*Nanoscale characterization of bismuth telluride epitaxial layers*” **Aceito** em 12/01/2017 para: *Journal of Applied Crystallography*
3. C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, S.L. Morelhão, and E. Abramof, *J. Appl. Phys.* 119, 165303 (**2016**) DOI: 10.1063/1.4947266
4. C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, S.L. Morelhão, T.R.F. Peixoto, H. Bentmann, F. Reinert, and E. Abramof, *APL Mater.* 4, 106107 (**2016**) DOI: 10.1063/1.4964610
5. S. de Castro, M.L. Peres, V.A. Chitta, X. Gratens, D.A.W. Soares, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, E. Abramof and N.F. Oliveira, *Mat. Res. Expr.* 3, 075905 (**2016**) DOI: 10.1088/2053-1591/3/7/075905
6. M.F.L. Araújo, C.I. Fornari, M. Ueda, R.M. Oliveira and M.F.N. Silva, *Rev. Bra. de Apl. Vácuo*, 34, 80 (**2015**) DOI: 10.17563/rbav.v34i2.982
7. P.B. Augusto-Silva, I.B. Ogashawara, C.C. Barbosa, L.S.A. de Carvalho, D. Jorge, C.I. Fornari and J.L. Stech, *Rem. Sens.* 6, 11689 (**2014**) DOI: 10.3390/rs61211689

## **B) Trabalhos apresentados em eventos**

1. G.S. Kienbaum, A.A. Neto, C.A.M.B. dos Santos, A.N. Durán, R. Fernandez and C.I. Fornari.

“Towards unified conceptual modeling and integrated analysis in joint applications of project management, business process management and simulation”

Fifth International Conference on Advances in System Simulation

Veneza, Novembro de **2013**

2. C.I. Fornari, G. Fornari and J.S. Travelho.

“Modelo Monte Carlo para o estudo do crescimento epitaxial”

Mini-curso de Modelagem em Fenômenos de Transporte da Escola de verão do Laboratório Associado de Computação (ELAC)

São José dos Campos, Fevereiro de **2014**

3. C.I. Fornari, W.A. Vilela, A.F. Beloto, L.A. Berni and D.G. Pasin.

“Influência da variação espectral na resposta de radiômetros fotovoltaicos”

V Congresso Brasileiro de Energia Solar

Recife, Abril de **2014**

4. M.F.L. Araújo, C.I. Fornari, M. Ueda, R.M. Oliveira and M.N.F. da Silva

“Implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio no interior de tubo”

XXXV Congresso Brasileiro de Aplicações na Indústria e Ciência

Natal, Outubro de **2014**

5. C.I. Fornari, G. Fornari and J.S. Travelho.

“Crescimento de Filmes Isolantes Topológicos Por Epitaxia De Feixe Molecular – Modelo Monte Carlo”

Mini-curso de Modelagem em Fenômenos de Transporte da Escola de verão do Laboratório Associado de Computação (ELAC)

São José dos Campos, Fevereiro de **2015**

6. C.I. Fornari, G. Fornari, P.H.O. Rappl, E. Abramof and J.S. Travelho

“Monte Carlo simulation of simple model for thin films grown by molecular beam epitaxy”

XXXVI Congresso Brasileiro de Aplicações na Indústria e Ciência

Vitória, Setembro de **2015**

7. C.I. Fornari

“Growth and structural properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  epitaxial films”

Seminário na Universidade de Würzburg

Würzburg, Maio de **2016**

8. M.P. Pirralho, M. Peres, S. de Castro, D.A.W. Soares, F.S. Pena, C.I. Fornari, A.K. Okazaki, P.H.O. Rappl and E. Abramof

“Transition from negative to positive photoconductivity in p-type  $\text{PbEuTe}$  films”

XV Brazilian Materials Research Society meeting

Campinas, Setembro de **2016**

9. M. Peres, M.P. Pirralho, S. de Castro, D.A.W. Soares, C.I. Fornari, A.K. Okazaki, P.H.O. Rappl and E. Abramof

“Anomalous photoconductivity in topological crystalline insulator  $\text{PbSnTe}$ ”

XV Brazilian Materials Research Society meeting

Campinas, Setembro de **2016**

10. F.S. Pena, M. Peres, S. de Castro, D.A.W. Soares, C.I. Fornari, M.P. Pirralho A.K. Okazaki, P.H.O. Rappl and E. Abramof

“Experimental investigation of photoconductivity in n-type  $\text{PbTe}$  quantum wells”

XV Brazilian Materials Research Society meeting

Campinas, Setembro de **2016**

11. E. Abramof, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl, S.L. Morelhão, M.L. Peres, S. de Castro, V.A. Chitta

“Growth, structural and electrical properties of bismuth telluride topological insulator thin films”

European Advanced Materials Congress (EAMC)

Estocolmo, Agosto de **2016**

12. S.L. Morelhão, C.I. Fornari, P.H.O. Rappl and E. Abramof

“X-ray dynamical diffraction in non-periodic layered materials with large d-spacing: application to  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$  films grown on  $\text{BaF}_2$  (111)

High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP)

Brno, Setembro de **2016**