

**Universidade Federal de Minas Gerais**

Instituto De Ciências Exatas

Departamento De Física

**Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Bicamadas de  
Grafeno Epitaxial e Nanoestruturas do Isolante  
Topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$**

**IGOR DE SOUZA LANA ANTONIAZZI**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MYRIANO HENRIQUES DE OLIVEIRA JUNIOR**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO MAGALHÃES PANIAGO**

Belo Horizonte - MG  
Dezembro/2020

IGOR DE SOUZA LANA ANTONIAZZI

Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Bicamadas de Grafeno  
Epitaxial e Nanoestruturas do Isolante Topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

ORIENTADOR: PROF. DR. MYRIANO HENRIQUES DE OLIVEIRA JUNIOR

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO MAGALHÃES PANIAGO

Trabalho Aprovado

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requerimento parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto De Ciências Exatas

Departamento De Física

Belo Horizonte - MG

Dezembro/2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A635p Antoniazzi, Igor de Souza Lana.  
Propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas de grafeno epitaxial e nanoestruturas do isolante topológico Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / Igor de Souza Lana Antoniazzi.  
– 2020.  
115f., enc.: il.

Orientador: Myriano Henriques De Oliveira Junior.  
Coorientador: Rogério Magalhães Paniago.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f.105-112.

1. Grafeno - teses. 2. Grafeno epitaxial. 3. Nanotecnologia.  
I. Título. II. Júnior de Oliveira, Myriano. III. Paniago, Rogério Magalhães.  
IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 547.12 (043)

Ficha catalográfica elaborada por Gislene Rodrigues da Silva – CRB6 3293  
Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira – Departamento de Física – UFMG.



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

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 376ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR IGOR DE SOUZA LANA ANTONIAZZI** orientado pelo professor Myriano Henriques de Oliveira Junior e coorientado pelo professor Rogério Magalhães Paniago, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração física**. Às 14:00 horas de dezoito de dezembro de dois mil e vinte reuniu-se, por videoconferência, a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Myriano Henriques de Oliveira Junior** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Rogério Magalhães Paniago** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG), **Ângelo Malachias de Souza** (Departamento de Física/UFMG), **Walber Hugo de Brito** (Departamento de Física/UFMG), **Abner de Siervo** (Instituto de Física/UNICAMP) e **Fernando Lázaro Freire Junior** (Departamento de Física/PUC-Rio) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **IGOR DE SOUZA LANA ANTONIAZZI** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Bicamadas de Grafeno Epitaxial e Nanoestruturas do Isolante Topológico Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 18 de Dezembro de 2020.

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Walber Hugo de Brito

Departamento de Física/UFMG

Prof. Rogério Magalhães Paniago

Coorientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Abner de Siervo

Instituto de Física/UNICAMP

Prof. Ângelo Malachias de Souza

Departamento de Física/UFMG

Prof. Fernando Lázaro Freire Junior

Departamento de Física/PUC-Rio

## Candidato



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Lázaro Freire Junior, Usuário Externo**, em 21/12/2020, às 10:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Igor de Souza Lana Antoniazzi, Usuário Externo**, em 21/12/2020, às 10:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Walber Hugo de Brito, Professor do Magistério Superior**, em 21/12/2020, às 10:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Abner de Siervo, Usuário Externo**, em 21/12/2020, às 12:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Myriano Henriques de Oliveira Junior, Coordenador(a)**, em 04/01/2021, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Angelo Malachias de Souza, Membro de comissão**, em 04/01/2021, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rogério Magalhaes Paniago, Professor do Magistério Superior**, em 03/02/2021, às 15:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0488740** e o código CRC **6228E6D3**.

*" Se fiz descobertas valiosas,  
foi mais por ter paciência do  
que qualquer outro talento."*

*Isaac Newton*

# AGRADECIMENTOS

À minha mãe Corina, pelo amor incondicional, apoio, e incentivo à descoberta e experimentação da ciência desde cedo.

A minha esposa Ania por todo amor, apoio e inspiração.

Ao meu Orientador Myriano Oliveira, pela oportunidade cedida em desenvolver o projeto de Doutorado. A toda atenção, amizade, ajuda e ensinamentos. Ao meu Co-orientador Rogério Paniago, pelos ensinamentos, conversas, disponibilidade e atenção. Agradeço muito a vocês pela incrível experiência proporcionada!

Aos colegas e amigos Thais Chagas, Matheus Matos, Lucas Marçal, Edmar Soares, Mário Mazzoni, Roberto Miwa, João Marcelo Lopes, Ângelo Malachias, Rogério Paniago e Myriano Oliveira pelo ótimo trabalho desenvolvido.

Ao apoio financeiro do CNPEM e infraestrutura do LNLS, principalmente às linhas de Luz PGM e XRD2, por todo apoio da equipe durante o tempo de luz, em especial ao Pedro S. N. Muniz.

Ao Prof. Bernardo Ruegger por ceder o laboratório para realização das medidas de AFM.

Aos Profs. Angelo Malachias, Gustavo Safar e a todo o pessoal do Laboratório de Nanoscopia-UHV.

A Dra. Carolina Parra pela ajuda na preparação das amostras de isolantes topológicos.

Ao pessoal do grupo de grafeno do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik* pelas amostras de grafeno epitaxial de alta-qualidade cedidas para a realização deste trabalho.

Ao Profs. Rodrigo Gribel, Leonardo Campos e a todos amigos do laboratório de Nanomaterias por proporcionar este amissível e agradável ambiente de trabalho.

Aos órgãos financiadores, CAPES, FAPEMIG, CNPq, INCT, CTNano e CNPEM-LNLS pelo apoio financeiro. Ao Departamento de Física da UFMG pelo espaço e infraestrutura cedidos para a realização do trabalho.

A todo o pessoal do Programa de Pós-Graduação em Física da UFMG.

# RESUMO

Materiais de baixa dimensionalidade, como o grafeno, são altamente suscetíveis ao substrato (interface) onde estão apoiados. Neste trabalho, realizamos o estudo de amostras de bicamadas de grafeno epitaxial sobre carbeto de silício (SiC) oxidado. As bicamadas de grafeno são obtidas intercalando O entre a monocamada de grafeno epitaxial e o SiC. A intercalação por O desacopla o grafeno epitaxial do substrato, através da conversão da *buffer layer* em uma camada de grafeno, e simultaneamente oxida a superfície do SiC. Após a intercalação, o *strain*, característico do grafeno epitaxial, não é mais observado e uma bicamada de grafeno Bernal (AB) de alta qualidade é formada. Entretanto, a interface oxidada degrada a mobilidade eletrônica da bicamada de grafeno. Neste trabalho várias técnicas foram empregadas para entender melhor como é a estrutura formada pela intercalação por O e a origem da baixa mobilidade observada neste tipo de amostra. Os resultados apontam que na interface existe uma camada rica em SiO<sub>2</sub> e entre ela e o SiC está presente uma camada de transição formada por oxicarbeto de silício (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>). Medidas de espectroscopia de varredura por tunelamento (STS) revelaram que através de toda a amostra existe uma intensa densidade de estados próximo ao nível de Fermi, que é responsável por suprimir a mobilidade dos portadores de carga. De acordo com cálculos teóricos, esses estados estão relacionados às formações SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, presentes na interface.

Em uma segunda etapa, propomos uma maneira relativamente simples e de baixo custo para a produção de heteroestruturas entre isolantes topológicos e amostras de grafeno. Nesta analisamos a eficiência do crescimento de nano-estruturas de isolantes topológicos de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sobre substratos de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>/Si) e grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG). Os resultados preliminares mostram a formação de nano-estruturas triangulares reproduzíveis em ambos substratos. O estudo das nano-estruturas através de STS revelou que essas apresentam uma baixa dopagem de portadores de carga, o que está relacionado ao baixo índice de vacâncias de Se, que indica uma alta qualidade das nano-estruturas.

**Palavras-chave:** grafeno epitaxial, 4H-SiC(0001), bicamada de grafeno, intercalação, SiC oxidado, DOS, STM, STS, TI, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

# ABSTRACT

Low dimensional materials, such as graphene, are highly susceptible to the substrate (interface) where they are supported. In this work, we investigate the properties of epitaxial graphene bilayers on oxidized silicon carbide (SiC). Graphene bilayers are obtained by O-intercalation between the epitaxial monolayer graphene and SiC. O-intercalation decouples the epitaxial graphene from the substrate by converting the buffer layer into a graphene layer and, simultaneously, oxidizes the SiC surface. After intercalation, the strain of epitaxial graphene is released and a high-quality AB-stacking bilayer graphene is formed. However, the oxidized interface degrades the electronic mobility of the bilayer graphene. In this work, several techniques were used to better understand the structure formed by O-intercalation and the origin of the low mobility observed in this type of material. The results show that at the interface there is a SiO<sub>2</sub> rich layer and between it and SiC there is a transition layer formed by silicon oxycarbides (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>). Tunneling scanning spectroscopy (STS) measurements revealed that over the entire sample there is an intense density of states just around the Fermi level, which is responsible for suppressing the mobility of the charge carriers. According to theoretical calculations, these states are related to the formations of SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, present in the interface.

Additionally, we propose a relatively simple and low-cost way for the production of heterostructures between topological insulators and graphene samples. We analyze the growth efficiency of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulators nanostructures on substrates of silicon oxide (SiO<sub>2</sub>/Si) and highly ordered pyrolytic graphite (HOPG). Preliminary results show the formation of reproducible triangular nanostructures on either substrate. The study of nanostructures through STS revealed that they present a low doping of charge carriers, which is related to the low density of Se vacancy, thus confirming the high quality of the structures.

**Keywords:** epitaxial graphene, 4H-SiC(0001), bilayer graphene, intercalation, oxidized SiC, DOS, STM, STS, TI, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 Materiais 2D .....	13
<b>CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>16</b>
2.1 Microscopia de varredura por tunelamento .....	16
2.1.1 Tunelamento Quântico .....	17
2.1.2 Aproximação de Bardeen .....	19
2.1.3 Espectro de tunelamento .....	23
2.1.4 Microscópio de varredura por tunelamento .....	25
2.2 Difração de raios-X .....	27
2.2.1 Refletividade de raios-X .....	27
2.2.2 Dispersão de raios-X por um cristal clivado .....	29
2.3 Outras técnicas de caracterização utilizadas .....	33
2.3.1 Microscopia de força atômica .....	33
2.3.2 Espectroscopia Raman .....	34
2.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons .....	35
<b>CAPÍTULO 3 - BICAMADAS DE GRAFENO .....</b>	<b>38</b>
3.1 Carbetto de silício .....	39
3.2 Grafeno .....	41
3.2.1 Estrutura eletrônica do grafeno .....	43
3.2.2 Densidade de estados da mono e bicamada de grafeno .....	45
3.3 Grafeno epitaxial sobre SiC(0001) .....	48
3.3.1 Buffer layer .....	49
3.3.2 Intercalação da MLG .....	50
3.4 Preparação de amostras .....	54
3.4.1 Crescimento de Grafeno em 4H-SiC(0001) .....	54
3.4.2 Intercalação de H e O .....	55
3.5 Resultados e discussão .....	57
3.5.1 Espectroscopia Raman do grafeno epitaxial .....	58
3.5.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X da BLO .....	63

3.5.3 Refletividade de raios-X das amostras de grafeno epitaxial.....	68
3.5.4 Difração de raios-X.....	72
3.5.5 STM e STS da BLO.....	74
3.5.6 Modelagem teórica da BLO.....	83
3.5.7 Conclusões sobre a BLO.....	88
<b>CAPÍTULO 4 - ISOLANTES TOPOLÓGICOS.....</b>	<b>90</b>
4.1 Apresentação.....	90
4.2 Crescimento das amostras.....	92
4.3 Resultados e Discussões.....	94
4.3.1 Nano-estruturas de Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> sobre SiO <sub>2</sub> /Si.....	94
4.3.2 Nano-estruturas de Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> sobre HOPG.....	97
4.4 Conclusões parciais.....	104
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERIAS.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>108</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>116</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Materiais 2D

Em 2004, Novoselov e Geim,<sup>1</sup> conseguiram reduzir um cristal de grafite a uma única camada de átomos de C, dando origem ao que, atualmente, chamamos de grafeno. A redução de uma das dimensões do cristal leva ao confinamento de seus elétrons e, assim, a novas propriedades, gerando sobre estes materiais grandes expectativas para aplicação em diversas áreas. Materiais que podem ser reduzidos a 2 dimensões (2D) possuem estrutura física formada por camadas empilhadas, as quais estão presas entre si por forças de van der Waals, que são interações fracas e permitem a esfoliação do material.<sup>2</sup>

As propriedades do grafeno são extraordinárias, tanto no quesito eletrônico quanto mecânico, este possui por exemplo a mais alta resistência mecânica já medida (módulo de Young de  $1 \text{ TPa}$ ),<sup>3</sup> é um excelente condutor térmico (condutividade térmica de  $5300 \text{ W/mK}$ )<sup>4</sup> e possui altíssima mobilidade de portadores (maiores que  $60000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )<sup>5</sup>. Devido à forma linear da sua estrutura eletrônica de bandas próxima aos pontos  $K(K')$ , os elétrons de condução no grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa, sendo descritos pela equação de Dirac. Por analogia são chamados de elétrons de Dirac e apresentam propriedades singulares quanto ao transporte de portadores de carga.

A princípio, o grafeno foi considerado uma alternativa para a atual tecnologia de microchips, que é baseada em Si. Contudo, trabalhos mostram aplicações mais promissoras para o grafeno relacionadas à spintrônica e fotônica. Na primeira, o grafeno em temperatura ambiente, supera outros materiais (como, cobre, alumínio, prata) em relação ao tempo de vida e comprimento de difusão.<sup>6</sup> Quanto a fotônica, o material mais utilizado é o óxido de índio

estanho, que possui alto custo é instável e frágil, já o grafeno é estável quimicamente, maleável, praticamente transparente e apresenta baixa resistência elétrica por camada (principalmente se estiver dopado).<sup>7</sup> Entretanto, por possuir uma camada (ou poucas), o grafeno é altamente sensível ao seu entorno e mudanças de substrato ou da interface grafeno/substrato podem alterar drasticamente suas propriedades.<sup>8-10</sup> Como exemplo, o grafeno sobre nitreto de boro (h-BN) exibe uma mobilidade eletrônica muito superior à observada quando este é apoiado sobre óxido de silício (SiO<sub>2</sub>/Si).<sup>11-13</sup> A influência da interface é tão forte sobre o grafeno que, a rotação em relação ao seu substrato pode modular suas propriedades, o que originou a área conhecida como *twistronics*.<sup>14-16</sup> Devido à forte influência do meio ambiente em que o grafeno está presente, dispositivos de grafeno vem sendo desenvolvidos também para a fabricação de sensores químicos e biológicos.<sup>17-21</sup> O conhecimento dos efeitos causados pelas interfaces sobre o grafeno e outros materiais 2D, podem levar a uma nova geração de dispositivos eletrônicos e ao entendimento dos fenômenos físicos presentes em sistemas mais complexos.

Neste contexto o grafeno epitaxial sobre SiC(0001) é de grande interesse, pois suas propriedades são altamente influenciadas pela interface nativa do crescimento do grafeno. Essa interface é conhecida como *buffer layer* e está acoplada ao SiC(0001).<sup>22,23</sup> Os efeitos causados por ela podem ser alterados através de um procedimento conhecido como intercalação, neste, elementos químicos são introduzidos entre o grafeno e o SiC, fazendo com que a *buffer layer* seja desacoplada do SiC e transformada em uma nova camada de grafeno. No presente trabalho apresentaremos estudos relacionados a intercalação de H e O. Ambos elementos são capazes de desacoplar a interface grafeno epitaxial/SiC e, assim, transformar a amostra em uma bicamada de grafeno epitaxial quase livre. As intercalações geram bicamadas de grafeno de alta qualidade estrutural, no entanto, as propriedades eletrônicas geradas por cada um dos elementos intercaladores são muito diferentes. É reportado na literatura que, a intercalação de H melhora a mobilidade eletrônica da amostra. Enquanto o grafeno epitaxial possui uma mobilidade de  $3000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,<sup>24</sup> a bicamada de grafeno, gerada a partir da intercalação de H, apresenta  $11000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .<sup>24</sup> Em contrapartida, a intercalação por O faz com que a bicamada apresente uma mobilidade eletrônica de  $700 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,<sup>25-27</sup> valor inferior ao do grafeno epitaxial. Esse fato leva a uma contradição, porque a intercalação de ambos elementos químicos aumenta a qualidade estrutural da amostra, assim sendo, é normal esperar um aumento na mobilidade eletrônica também em ambas.

Nesta tese, concentramos nossos esforços em entender os efeitos que levam a baixa mobilidade observada em bicamadas de grafeno obtidas a partir da intercalação de O. Para isso, foram conduzidos experimentos de AFM, Raman, XPS, refletividade e espalhamento de raios-

X, STM/STS e cálculos teóricos (DFT). Os resultados explicam a baixa mobilidade eletrônica observada nas amostras.

A combinação de materiais com propriedades eletrônicas singulares, como o grafeno e os isolantes topológicos (*topological insulator*, TI), formando heteroestruturas, têm grande apelo científico e tecnológico. Após finalizar a pesquisa das amostras de bicamadas de grafeno sobre SiC oxidado, nossa proposta era expandir a pesquisa combinando TI e grafeno epitaxial. Os TI são materiais que apresentam estados de superfícies condutores, volume isolante e, assim como no grafeno, os portadores de carga dos TI são férmions de Dirac.<sup>28-30</sup> Neste trabalho estamos particularmente interessados em TI formados por materiais calcogênios como Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, isto porque estes são formados através do empilhamento de uma estrutura básica, o que favorece o crescimento de nano-estruturas, fios e nanofitas. As nano-estruturas, por possuírem uma razão área/volume grande, reduzem consideravelmente a condutância do volume, o que as torna de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e spintrônicos. Entretanto, devido a uma alta densidade de portadores de carga, normalmente observada e atribuída a defeitos no cristal, o desenvolvimento de métodos de se controlar o nível de Fermi destes materiais é de grande importância e é neste ponto que a heteroestrutura formada junto ao grafeno oferece alternativas para controlar as propriedades das nano-estruturas de TI.

O grafeno epitaxial sobre o SiC é altamente promissor para o crescimento de heteroestruturas como isolantes topológicos, pois, além de ser um material que possui alta qualidade e homogeneidade, sua interface com o SiC pode ser controlada via intercalação, como discutido acima. Será apresentado um estudo dos parâmetros de crescimento de nano-estruturas de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> através da deposição física na fase vapor, onde foi realizado um estudo do crescimento sobre substratos de SiO<sub>2</sub>/Si e HOPG. Foi possível obter amostras reprodutíveis sobre ambos os substratos onde as nano-estruturas apresentaram prioritariamente formas triangulares e espessuras entre 5 e 20 nm. Além disso, através de STM foi possível verificar que as superfícies das amostras eram irregulares, possuindo terraços de várias alturas diferentes. Os resultados de STS indicaram que as nano-estruturas apresentavam baixíssima dopagem, o que indica uma baixa densidade de vacâncias de Se.<sup>31,32</sup>

# Capítulo 2

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

---

Dois materiais podem ser considerados os principais objetos de estudo desta Tese, as bicamadas de grafeno desacopladas do substrato de SiC pela intercalação de O, e as nanoestruturas de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. As diferentes técnicas experimentais utilizadas na caracterização desses materiais durante o desenvolvimento deste trabalho são apresentadas neste capítulo. Nos capítulos posteriores serão discutidos os resultados e as particularidades da aplicação de cada técnica em cada material.

### 2.1 Microscopia de varredura por tunelamento

A microscopia de varredura por tunelamento (*scanning tunneling microscope*, STM) foi desenvolvida por Binnig, Rohrer, Gerber e Weibel em 1982.<sup>33</sup> O experimento de STM, como o próprio nome sugere, usa do fenômeno quântico de tunelamento para o estudo de superfícies. De modo simplificado, pode-se pensar no experimento da seguinte maneira: Aproxima-se uma sonda metálica da superfície de uma amostra (metálica ou semi-condutora) até a distância em que os elétrons desses materiais sejam capazes de tunelar entre eles. Essa distância é de aproximadamente 0,5 nm e, como veremos, várias características da sonda e da amostra são importantes para que possamos extrair o máximo de informação dessa superfície.

A obtenção de imagens da topografia superficial de amostras é a principal técnica utilizada em microscópios de STM. Essas imagens podem reproduzir fielmente a posição atômica da estrutura estudada. Outras técnicas como manipulação atômica, também são possíveis através desse experimento. Neste trabalho vamos nos concentrar na técnica tradicional de formação de imagens topográficas, que citaremos como STM, e da espectroscopia de varredura por tunelamento (*scanning tunneling spectroscopy*, STS). Através dessas técnicas obteremos informações acerca da estrutura eletrônica da amostra, convertida em topografia, e da densidade local de estados (*local density of states*, LDOS).

### 2.1.1 Tunelamento Quântico

O fenômeno de tunelamento ocorre para partículas quânticas, como elétrons, que são capazes de atravessar regiões impossíveis de serem atravessadas no regime clássico. Estas regiões “impenetráveis”, são regiões que possuem energia potencial maior que a energia total da partícula e, de acordo com a mecânica clássica, atravessar esta região implica em uma energia cinética negativa para a partícula, o que não tem sentido físico. Contudo, no regime quântico esse efeito é possível. Para demonstra-lo, didaticamente, consideraremos o caso unidimensional. A dinâmica de uma partícula quântica, que vamos exemplificar por um elétron, é descrita pela equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z, t) + U(z, t) \Psi(z, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(z, t) \quad (2.1)$$

Aqui,  $m$ ,  $\hbar$ ,  $U(z, t)$  e  $\Psi(z, t)$  representam, a massa da partícula, a constante reduzida de Planck, o potencial ao qual partícula está sujeita e a sua função de onda, respectivamente. Para potenciais independentes do tempo,  $U(z)$ , e utilizando-se a técnica de separação de variáveis, podemos escrever as dependências temporal e espacial separadamente como,  $\Psi(z, t) = \psi(z)\varphi(t)$ . Sendo então a parte temporal:

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (2.2)$$

Onde,  $E$ , é a energia total da partícula.

Para a resolver a eq. 2.1 é necessário que se conheça o potencial  $U(z)$ . Uma boa aproximação para a situação experimental do STM é o elétron atravessando a barreira quadrada de potencial (fig. 2.1), onde, a barreira tem potencial igual a  $U_0$ , para a região  $0 < z < a$ , e 0 para as demais. Ponta e amostra são representadas pelas regiões de potencial igual a zero, já que nelas o elétron pode se propagar como um elétron livre. A barreira simboliza o espaço entre ponta-amostra, ou seja, a região onde não deve existir elétrons. No experimento, idealmente, esta região é de ultra alto vácuo ( $\sim 10^{-10}$  mbar) para minimizar interferências externas como umidade do ar ou pequenas partículas.

Consideraremos elétrons com energia total igual a  $E$ , menor que  $U_0$ , as soluções da parte espacial da equação de Schrödinger para as três regiões são:

$$\psi(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz}, \quad z < 0, \quad (2.3)$$

$$\psi(z) = Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z}, \quad 0 < z < a, \quad (2.4)$$

$$\psi(z) = F e^{ikz} + G e^{-ikz}, \quad z > a, \quad (2.5)$$

Onde,  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$  e  $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$ , são os números de onda.  $A, B, C, D, F$  e  $G$  são constantes determinadas pelas condições de contorno do sistema.

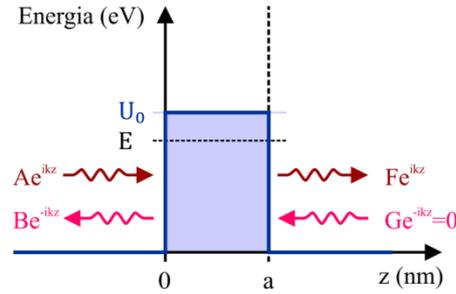


Figura 2.1 – Ilustração do potencial da barreira quadrada.  $U_0$  e  $E$  são a energia da barreira de potencial e do elétron, respectivamente. As regiões,  $z < 0$  e  $z > a$ , representam a ponta metálica e a amostra (metálica ou semi-metálica). As soluções da equação de Schrödinger para as regiões estão indicadas.

Considerando que o elétron se move da esquerda para a direita (inicialmente na região  $z < 0$ ) ao se “chocar” com a barreira, em  $z = 0$ , ele poderá ser refletido ou, através do tunelamento, transmitido para a região  $0 < z < a$ . No caso da transmissão, ao chegar em  $z = a$  o elétron pode novamente ser refletido ou transmitido para a região  $z > a$ . Sendo assim, nesta última região, não haverá propagação para a esquerda, pode se então, considerar  $G = 0$ .

Através das condições de contorno,  $\psi(z)$  e  $\partial_z \psi(z)$  devem ser contínuas em  $z = 0$  e  $z = a$ . Assim, é possível determinar todos os coeficientes em função de  $F$ , a amplitude da função de onda transmitida, ou seja, a amplitude da função de onda do elétron que tunelou através da barreira de potencial. As condições de contorno levam aos seguintes sistemas:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik & -ik \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \kappa & -\kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

$$\begin{bmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ \kappa e^{\kappa a} & -\kappa e^{-\kappa a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ i\kappa e^{ika} & i\kappa e^{-ika} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F \\ G = 0 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Os coeficientes de reflexão e transmissão são fluxos de probabilidade e são definidos respectivamente como,<sup>34</sup>  $R = B^*B/A^*A$  e  $T = v_3 F^*F/v_1 A^*A$ , onde,  $v$  é a velocidade de grupo da onda. Nas regiões externas à barreira, o potencial é 0, logo  $v_3$  é igual a  $v_1$ , e  $v = \hbar k/m$ .

A soma das eqs. 2.6 e 2.7 tem de ser igual a um ( $R + T = 1$ ), ou seja, a intensidade da onda refletida mais a da onda transmitida tem que ser a intensidade total incidente. Logo  $R$  e  $T$

podem ser interpretados como a probabilidade do elétron ser refletido ou transmitido. E no caso de uma barreira larga,  $\kappa a \gg 1$ , o coeficiente de transmissão é reduzido à:<sup>34</sup>

$$T = 16 \frac{E}{V_0^2} (V_0 - E) e^{-2\kappa a} \quad (2.8)$$

Aqui identificamos que o decaimento do coeficiente de transmissão é exponencial em relação à largura da barreira. Sendo assim, para que se observe o fenômeno de tunelamento, é necessário que a separação entre a ponta e a amostra seja próxima às dimensões atômicas.

### 2.1.2 Aproximação de Bardeen

Outra maneira de se calcular a probabilidade de tunelamento é através da aproximação de Bardeen. Essa aproximação é desenvolvida a partir de uma teoria de perturbação dependente do tempo, que permite o cálculo da probabilidade de tunelamento mesmo que as funções de onda e a Hamiltoniana do sistema completo não sejam conhecidas.

Para a aplicação da aproximação, considera-se a divisão do sistema ponta-amostra em dois. O primeiro contendo, por exemplo, apenas a ponta e o segundo apenas a amostra, o que é equivalente a pensar que ponta-amostra estão consideravelmente separadas. Na situação imaginada o potencial experimentado pelos elétrons da ponta,  $U_t(z)$ , é ilustrado na fig. 2.2.a e similarmente para a amostra,  $U_s(z)$ , na fig. 2.2.b. A solução da equação de Schrödinger para os potenciais apresentados será, respectivamente:<sup>35</sup>

$$\Psi^t(z, t) = \psi_v^t(z) e^{-\frac{iE_v t}{\hbar}} \quad (2.9)$$

$$\Psi^s(z, t) = \psi_\mu^s(z) e^{-\frac{iE_\mu t}{\hbar}} \quad (2.10)$$

Onde,  $\psi_v^t$  e  $\psi_\mu^s$  são a parte espacial da separação de variáveis que satisfazem a equação de Schrödinger para as respectivas energias,  $E_v$  e  $E_\mu$ , acompanhadas dos termos temporais (exponenciais).

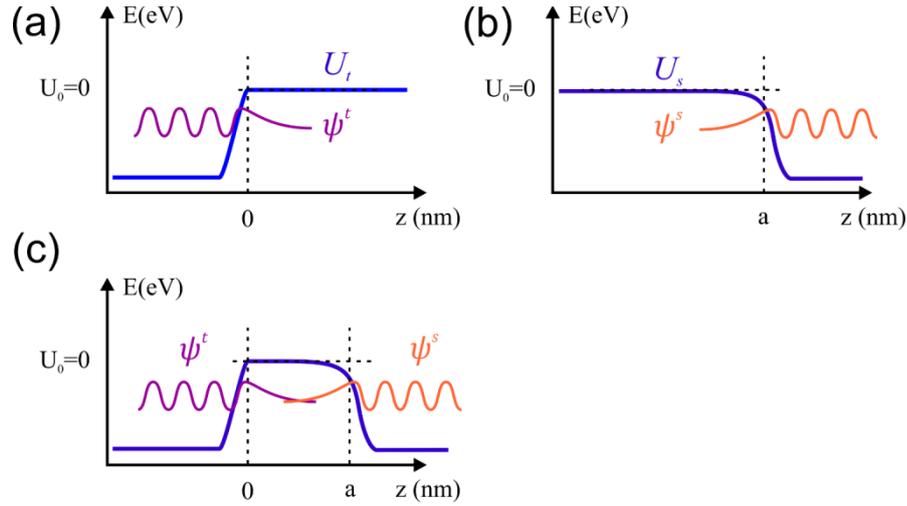


Figura 2.2 – (a) Barreira de potencial para ponta, afastada da amostra. (b) Barreira de potencial para amostra, afastada da ponta. (c) Barreira de potencial para o sistema ponta-amostra sendo aproximado lentamente (adiabaticamente). Adaptado das referências.<sup>33,35</sup>

Sendo a ponta aproximada adiabaticamente da amostra (fig. 2.2.c), ao se atingir distâncias de tunelamento, os elétrons têm probabilidade de tunelar entre elas e a Hamiltoniana do sistema será  $H = T + U_s + U_t$ , onde,  $T$  está relacionado à energia cinética e  $U_s$  e  $U_t$  aos potenciais da amostra e ponta, respectivamente. Considerando essa Hamiltoniana, a solução da equação de Schrödinger para o sistema, pode ser aproximada por:<sup>33,36</sup>

$$\Psi(z, t) = \psi_{\mu}^s(z) e^{-\frac{iE_{\mu}t}{\hbar}} + \sum_{v=1}^{\infty} c_v(t) \psi_v^t(z) e^{-\frac{iE_v t}{\hbar}} \quad (2.11)$$

Onde  $c_v(t)$  são coeficientes que iram determinar a probabilidade do tunelamento do elétron, com energia  $E_{\mu}$  (amostra), para um estado com energia  $E_v$  (ponta). A probabilidade é dada pelo módulo quadrado do coeficiente,  $|c_v(t)|^2$ . Então, para o sistema afastado,  $c_v(t = -\infty) = 0$ , ou seja, anulando a probabilidade de tunelamento. A aproximação proposta é adiabática, então, quando esta acontece pode ser considerada uma perturbação no potencial. Digamos que o potencial da amostra será perturbado pelo potencial da ponta, que será da forma,  $U_t(t) = e^{\eta t/\hbar} U_t$ , para  $\eta$  muito pequeno ( $\eta \ll 1$ ).<sup>36</sup>

Então, substituindo a eq. 2.11 na equação de Schrödinger, com potencial combinado igual à  $V(x) = e^{\eta t/\hbar} U_t + U_s$ .<sup>33,36</sup>

$$\begin{aligned}
i\hbar \sum_{v=1}^{\infty} \frac{dc_v(t)}{dt} \psi_v^t(z) e^{-\frac{iE_v t}{\hbar}} \\
= U_t(z) \psi_{\mu}^s(z) e^{-\frac{i(E_{\mu} + i\eta)t}{\hbar}} + U_s(z) \sum_{v=1}^{\infty} c_v(t) \psi_v^t(z) e^{-\frac{iE_v t}{\hbar}}
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Para uma aproximação de primeira ordem, que é o bastante para nosso objetivo, apenas o primeiro termo do lado direito será considerado. Uma das considerações proposta por Bardeen é que os estados da ponta e amostra sejam aproximadamente ortogonais. Sendo assim, a projeção sobre um estado da ponta,  $\psi_{\lambda}^t(z)$ , resulta em:

$$i\hbar \sum_{v=1}^{\infty} \left\langle \psi_{\lambda}^t(z) \left| \frac{dc_v(t)}{dt} \right| \psi_v^t(z) \right\rangle e^{-\frac{iE_v t}{\hbar}} = \langle \psi_{\lambda}^t(z) | U_t(z) | \psi_{\mu}^s(z) \rangle e^{-\frac{i(E_{\mu} + i\eta)t}{\hbar}} \tag{2.13}$$

$$i\hbar \frac{dc_{\lambda}(t)}{dt} = \langle \psi_{\lambda}^t(z) | U_t(z) | \psi_{\mu}^s(z) \rangle e^{-\frac{i(E_{\mu} - E_{\lambda} + i\eta)t}{\hbar}} \tag{2.14}$$

Deve-se notar que  $U_t$  só é diferente de zero na região da ponta (ver fig. 2.2.c) e que a parte da integral pode ser definida como uma matriz de tunelamento,  $\langle \psi_{\lambda}^t | U_t | \psi_{\mu}^s \rangle = M_{\lambda\mu}$ . Integrando sobre o tempo a eq. 2.14 obtém-se uma forma explícita para o coeficiente  $c_{\lambda}(t)$ , a amplitude do estado  $\lambda$  na ponta. O modulo quadrado desta amplitude é equivalente a probabilidade de tunelamento de um estado  $\mu$  da amostra para um estado  $\lambda$  da ponta, e é igual à:

$$|c_{\lambda}(t)|^2 = |M_{\lambda\mu}|^2 \frac{e^{\frac{2\eta t}{\hbar}}}{(E_{\mu} - E_{\lambda})^2 + \eta^2} \tag{2.15}$$

Finalmente, o coeficiente de transmissão, ou a taxa de variação temporal de  $|c_{\lambda}(t)|^2$ , pode ser calculada tomando a derivada temporal da eq. 2.15. Será também aplicada a simplificação,  $1/\pi \lim_{\eta \rightarrow 0} \eta/(a^2 + \eta^2) = \delta$ , no qual  $\delta$  é a distribuição Delta de Dirac. O que produz:

$$P_{\lambda\mu}(t) = \frac{d}{dt} |c_{\lambda}(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |M_{\lambda\mu}|^2 \cdot \delta(E_{\lambda} - E_{\mu}) \tag{2.16}$$

Esta é a regra de ouro de Fermi, normalmente obtida para aproximações de primeira ordem. A corrente de tunelamento será a carga do elétron multiplicada pelo coeficiente de transmissão, ou seja,  $eP_{\lambda\mu}(t)$ . A eq. 2.16 também deixa claro que o tunelamento mais favorável é aquele em que os estados inicial e final possuem a mesma energia, ou experimentalmente, energias próximas.

Os cálculos realizados até aqui só levaram em consideração um estado eletrônico, o  $\mu$ , mas para temperaturas diferentes de zero Kelvin existem inúmeros estados ocupados. Então, para realizar o cálculo da corrente de tunelamento  $I$ , será utilizada a distribuição de Fermi-Dirac, para contar o número desses estados. Esta é dada pela expressão:

$$f(E_\mu - E_F) = \left(1 + \exp\left[\frac{E_\mu - E_F}{k_B T}\right]\right)^{-1} \quad (2.17)$$

Onde  $k_B$  e  $E_F$  são, a constante de Boltzmann e a energia de Fermi, respectivamente. Já os estados desocupados são expressos por,  $1 - f(E_\mu - E_F)$ .

Para o cálculo da corrente deve-se observar que o tunelamento ocorre nos dois sentidos, ponta-amostra e vice-versa. A corrente em cada sentido será calculada, mas será considerado que existe um potencial  $V$  entre a ponta-amostra que direcionará a corrente. Também já será considerada a degenerescência de *spin*, o que faz aparecer um fator 2 nas expressões. Então:

$$I_{s \rightarrow t} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\lambda} f(E_\mu^s - E_F^s) [1 - f(E_\lambda^t - E_F^t)] |M_{\mu\lambda}|^2 \delta(E_\mu^t - E_\lambda^s - eV) \quad (2.18)$$

$$I_{t \rightarrow s} = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\lambda} f(E_\mu^t - E_F^t) [1 - f(E_\lambda^s - E_F^s)] |M_{\mu\lambda}|^2 \delta(E_\mu^s - E_\lambda^t - eV) \quad (2.19)$$

A corrente total será dada pela diferença entre as eqs. 2.18 e 2.19, resultando em:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\lambda} [f(E_\mu^s - E_F^s) - f(E_\lambda^t - E_F^t)] |M_{\mu\lambda}|^2 \delta(E_\mu^t - E_\lambda^s - eV) \quad (2.20)$$

Nas situações experimentais existem incontáveis estados ocupados (desocupados), então é conveniente expressar essa soma em forma de integral. Isso é feito através da densidade de estados  $n(E)$  e uma troca de variáveis, resultando:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F^t - eV + \epsilon) - f(E_F^s + \epsilon)] \cdot n^t(E_F^t - eV + \epsilon)n^s(E_F^s + \epsilon)|M|^2 d\epsilon \quad (2.21)$$

onde  $n^t$  e  $n^s$  são as densidades de estados da ponta e amostra, respectivamente.

Observa-se que a corrente de tunelamento está diretamente ligada à densidade eletrônica de estados da amostra e da ponta. Para temperaturas próximas de zero Kelvin, a distribuição de Fermi-Dirac tende à forma de uma função degrau. A integral nessa situação é simplificada.<sup>33,36</sup>

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} n^t(E_F^t - eV + \epsilon)n^s(E_F^s + \epsilon)|M|^2 d\epsilon \quad (2.22)$$

Como será mostrado nas seções seguintes, essa expressão é fundamental não só por expressar a corrente de tunelamento, mas porque a partir dela, podemos inferir a LDOS da amostra que está sendo estudada.

### 2.1.3 Espectro de tunelamento

Vamos agora analisar a expressão para a corrente de tunelamento  $I$ , que para baixas temperaturas é dada pela Eq. 2.22. Na integral está presente a densidade de estados da ponta,  $n^t$ , da amostra,  $n^s$ , e a matriz de tunelamento. Algumas simplificações podem ser feitas nessa expressão para que mais informação dela seja obtida. Por exemplo, em temperaturas próximas a algumas dezenas de Kelvin, a matriz de tunelamento não variara de maneira significativa, podendo ser interpretada como uma constante. Dessa forma, a corrente  $I$  é descrita pela convolução das densidades de estados da ponta e amostra.

$$I \propto \int_0^{eV} n^t(E_F^t - eV + \epsilon)n^s(E_F^s + \epsilon) d\epsilon \quad (2.23)$$

A terminação da sonda tem dimensões atômicas, o que implica que sua interação também ocorre apenas com poucos átomos da amostra. Então, ao invés do conceito de densidade de estados (DOS), que representa uma característica da amostra como um todo, será usado o conceito de LDOS. Sendo, então,  $LDOS^t(\epsilon)$  e  $LDOS^s(\epsilon)$ , para ponta e amostra, respectivamente. A técnica de STS procura espectros da LDOS das amostras.

A derivada da eq. 2.23, em relação à tensão de tunelamento, conhecida como derivada da condutância, é proporcional à LDOS da amostra e da ponta. Estando a ponta em um potencial menor que a amostra, o tunelamento de elétrons no sentido ponta-amostra será privilegiado (fig. 2.3.a). No caso contrário, a ponta possuindo um potencial superior ao da amostra, o sentido do tunelamento também será contrário, sendo, amostra-ponta (fig. 2.3.b). As derivadas da condutância para as situações citadas estão representadas nas eqs. 2.24 e 25, respectivamente:

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS^t(E_F^t)LDOS^s(E_F^s + eV) \quad (2.24)$$

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS^t(E_F^t + eV)LDOS^s(E_F^s) \quad (2.25)$$

Em relação aos estados da ponta, deve-se atentar que esta é metálica, normalmente constituída de W. Sendo assim, o número de estados eletrônicos dela é muito maior do que os da amostra, que normalmente tem caráter semicondutor. Para intervalos de energia pequenos, a densidade de estados da ponta não irá variar muito se comparado aos da amostra. Dessa forma, a derivada da condutância apresenta majoritariamente a variação de estados apenas da amostra. Isso, como será apresentado logo adiante, torna possível a obtenção de informações acerca da LDOS das amostras por uma técnica relativamente simples.<sup>33,36</sup>

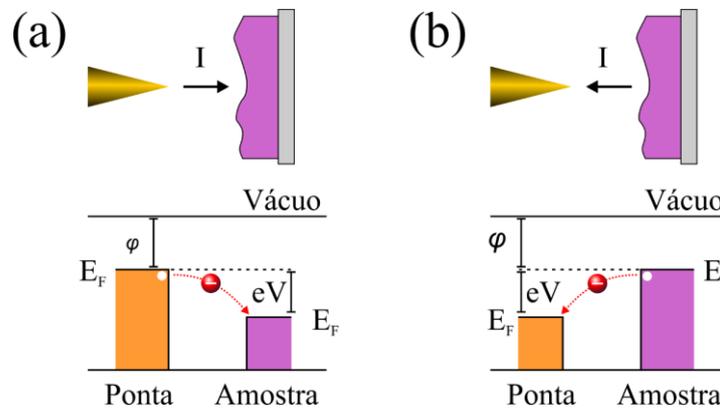


Figura 2.3 – Considerando o aterramento da ponta. (a) Para tensões positivas os elétrons tunelam dos estados ocupados da ponta para os estados desocupados da amostra. (b) Em tensões negativas os elétrons tunelam dos estados ocupados da amostra para os estados desocupados da ponta. Adaptado da referência.<sup>33</sup>

Tersoff *et al.*<sup>37</sup> propuseram uma modelagem para explicar o tunelamento entre ponta-amostra, onde a ponta era considerado como um poço potencial esférico. O modelo indicou que a corrente de tunelamento é proporcional a densidade de estados no nível de Fermi e que, a resolução lateral do STM, está relacionada ao raio da ponta e a distância ponta-amostra. Além disso, levando em conta uma ponta de raio de 9 Å, o modelo foi capaz de reproduzir com precisão os resultados experimentais observados para superfícies de Au(110).

### 2.1.4 Microscópio de varredura por tunelamento

Nesta seção apresentaremos algumas características experimentais do microscópio de STM. Primeiramente, deve-se atentar para que a técnica utilizada na microscopia de STM não realiza medidas de topografia e sim de corrente de tunelamento ( $I$ ). É a intensidade da tensão aplicada sobre o piezoelétrico que é traduzida por um computador em imagens de topografia.

O tunelamento acontece entre a ponta metálica, que idealmente deve possuir poucos átomos em sua terminação (fig. 2.4.a), e a superfície da amostra. As pontas mais comuns são feitas de W ou de uma liga entre Pt e Ir. Estas são cortadas com uma ferramenta afiada ou através de uma solução básica corrosiva (conhecido como, *etching* químico). Independente da forma que se corte a ponta, o desejo é sempre que essa possua a terminação mais cuspide possível, possuindo poucos átomos. Essa é talvez a mais importante característica para definir a resolução atômica da varredura, porque, quanto mais fina a ponta, menor será a área efetiva de tunelamento, aumentando a resolução lateral das imagens (fig. 2.4.b).<sup>33,36</sup>

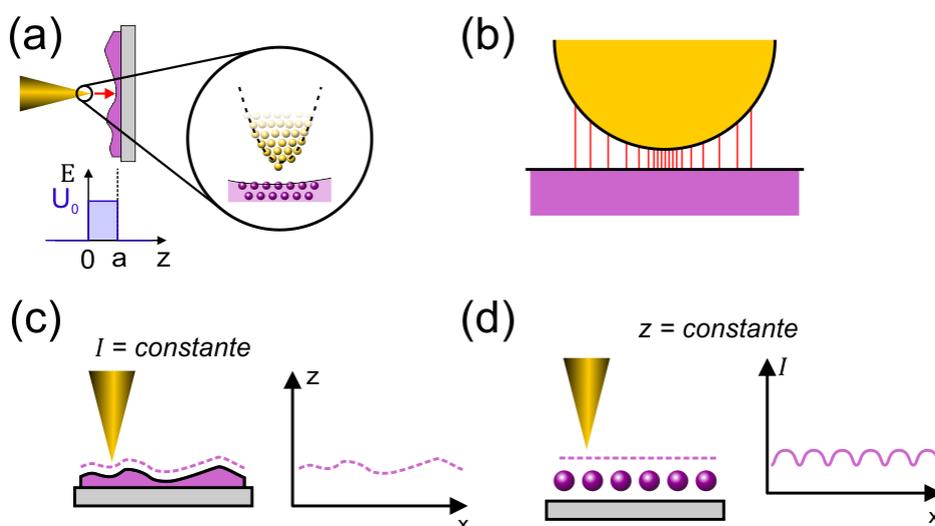


Figura 2.4 – (a) Ponta próxima à amostra. Em foco tem-se a terminação da ponta com poucos átomos. Na parte inferior é exibido o potencial experimentado pelos elétrons quando ponta-amostra estão em regime de tunelamento. (b) O tunelamento decai exponencialmente com a distância entre os átomos da ponta e superfície da amostra. A densidade da corrente de tunelamento é simbolizada pela densidade de linhas. (c) É exibido o modo de corrente constante e em (d) o de altura constante. Adaptado das referências.<sup>33,36</sup>

O esquema básico do STM pode ser dado considerando a ponta, presa em piezos elétricos, que são capazes de varrer as três direções ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ). O tunelamento, como já dito, ocorre nos dois sentidos, e para a existência de uma corrente líquida, uma tensão de bias  $V$  é aplicada entre ponta-amostra. A corrente  $I$  é convertida em voltagem por um amplificador para

ser comparada com a tensão de referência e assim, o sistema é realimentado através de um sinal de *feedback*. Um computador irá controlar os piezos para realizar a varredura de acordo com os parâmetros selecionados pelo operador e interpretará os sinais de *feedback* para formar a imagem topográfica.

Os modos de operações mais tradicionais são, corrente constante (fig. 2.4.c) e altura constante (fig. 2.4.d). No primeiro uma corrente de tunelamento é configurada e o *feedback* do sistema manterá esta corrente por toda varredura. Na segunda, uma tensão constante será mantida sobre o piezo e durante a varredura informações sobre a intensidade da corrente  $I$  serão coletadas.

Como pode-se imaginar, algo que obtenha informações atômicas sofre muita interferência do meio externo. Para evitar interferências externas, idealmente, a amostra-ponta estão em uma câmara de ultra alto vácuo (*ultra high vacuum*, UHV) que é isolada de vibrações (o regime de tunelamento é de  $\sim 0,5$  nm). Para a realização de medidas de STS é interessante evitar interferências térmicas, no microscópio utilizado neste trabalho existe um sistema conhecido como dedo frio, também presente na câmara e através dele é possível levar a temperatura da amostra até cerca de 25 K.

Outra aplicação do microscópio é a realização do STS. É através dessa técnica que podemos obter informações da LDOS da superfície da amostra estudada. Ela é realizada mantendo a ponta parada (em regime de tunelamento) e variando a tensão entre ponta-amostra em uma determinada faixa de valores, por exemplo,  $-1$  a  $1$  V. A corrente  $I$  medida durante esse processo é derivada em relação a tensão aplicada (eq. 2.24 e 25) e traz informações sobre a LDOS da amostra.<sup>33,36</sup>

Nas medidas realizadas neste trabalho foram utilizados dois microscópios de STM. Um deles consiste em um equipamento da empresa *nanosurf*, que opera em pressão e temperatura ambiente. O outro equipamento é um microscópio da empresa *Scienta*, modelo *Omicron-VT*, que pode trabalhar com pressão base de  $2 \times 10^{-11}$  mbar e temperaturas de até 25 K nas amostras, que são resfriadas por meio de um dedo frio (resfriado por fluxo de He ou N líquido). As pontas utilizadas foram de W e preparadas por *etching* químico. Os resultados que serão apresentados neste trabalho foram observados nos dois microscópios e com diversas pontas diferentes.

Durante as medidas de STS é utilizado um *lock-in amplifier* (SR810) para aumentar a precisão do sinal elétrico. A corrente de tunelamento  $I$ , é direta e através do *lock-in* um sinal senoidal é adicionado à corrente  $I$ . O *lock-in* é capaz de realizar a leitura de sinais que possuem a mesma frequência aplicada por ele, assim evita que ruídos possam surgir durante a

espectroscopia. Nos experimentos que serão apresentados obtemos  $dI/dV$  diretamente através do *lock-in*.

## 2.2 Difração de raios-X

Incidindo sobre uma amostra radiação, com energia na faixa de raios-X, pode se obter várias características da mesma. Estrutura cristalina, densidade eletrônica, rugosidade entre outros. Serão apresentadas nesta seção duas técnicas oriundas da difração de raios-X, sendo elas a refletividade e espalhamento de raios-X.

### 2.2.1 Refletividade de raios-X

A técnica de refletividade de raios-X (*X-ray reflectivity*, XRR) permite o estudo da superfície de materiais, podendo-se inferir através dela, a espessura, rugosidade, densidade eletrônica e número de camadas que compõe a superfície do material investigado. O sinal da refletividade é mais intenso para ângulos rasantes à superfície e é nesse regime que os experimentos são realizados. É importante salientar que a refletividade é sensível a todo tipo de estrutura, cristalina ou amorfa.

Para um determinado material com uma camada fina de espessura  $d$ , representada na fig. 2.5.a, a radiação incidente é parte refletida e parte transmitida para o segundo meio. A parte transmitida é refletida na segunda interface (entre o meio 1 e 2). As reflexões podem acontecer inúmeras vezes (cada vez com menor amplitude). Um fotodetector mede a intensidade dos feixes que deixam a amostra para cada ângulo  $2\theta$ , entre o feixe incidente e o refletido. Na fig. 2.5.a e b estão ilustrados os três primeiros feixes que abandonam o material, em visão lateral e frontal, respectivamente.

Somando a intensidade de todos os feixes que deixam o material pode se obter uma expressão para a intensidade incidente no fotodetector. Para o exemplo da fig. 2.5, 3 meios estão presentes, 0, 1 e 2, e a nomenclatura usada para o desenvolvimento dos cálculos será,  $r$  e  $t$ , para reflexão e transmissão, respectivamente. Em seguida um índice subscrito indicará, para a transmissão, o meio de origem e o atual, e para os refletidos a interface na qual a reflexão ocorreu. Então, a amplitude da primeira reflexão será denominada como  $r_{01}$  (reflexão da radiação incidente na interface 0 e 1). A primeira reflexão entre os meios 1 e 2 dará origem ao

feixe  $t_{10}$  com intensidade  $p^2(t_{01}r_{12}t_{10})$ , onde  $p^2$  é o fator de fase. A segunda e terceira reflexão podem ser observadas com mais clareza na figura fig.2.5.b, em azul e verde, respectivamente. Então a amplitude total será:<sup>38</sup>

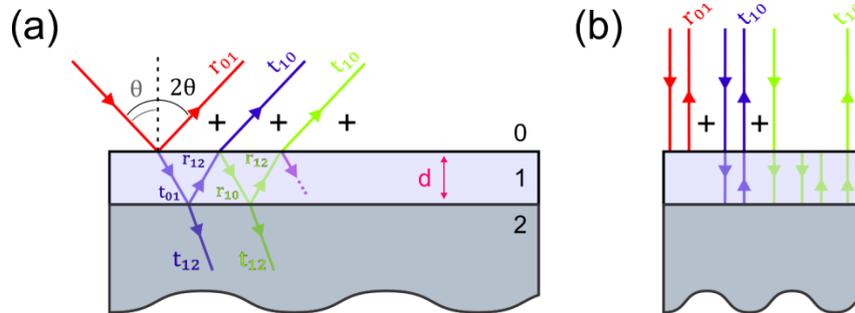


Figura 2.5 – (a) Visão lateral da radiação atingindo uma fina camada, de espessura  $d$ , na superfície de uma amostra. Estão ilustradas algumas reflexões sofridas nas interfaces e os três primeiros feixes que abandonam o material. (b) Visão frontal. Adaptado da referência.<sup>38</sup>

$$R_{layer} = r_{01} + p^2(t_{01}r_{12}t_{10}) + p^4(t_{01}r_{12}r_{10}r_{12}t_{10}) + \dots \quad (2.26)$$

Pode-se compactar a expressão obtendo:

$$R_{layer} = r_{01} + p^2(t_{01}r_{12}t_{10}) \sum_{n=0}^{\infty} (r_{10}r_{12}p^2)^n \quad (2.27)$$

A eq. 2.27 apresenta uma soma geométrica, podendo ser simplificada para:

$$R_{layer} = \frac{r_{01} + r_{12}p^2[(r_{01}r_{01})^2 + t_{01}t_{10}]}{1 - r_{10}r_{12}p^2} \quad (2.28)$$

Para obter uma forma da amplitude da reflexão consideraremos uma onda,  $A_i \exp(ikz)$ , incidindo do vácuo ( $n_{vácuo} = 1$ ) para um meio com índice de refração  $n$ . A onda refletida será expressa por  $A_r \exp(ikz)$  e a transmitida  $A_t \exp(inkz)$ . Na interface, que por simplicidade, pode ser tomada como  $z = 0$ , a onda e sua derivada devem ser contínuas e as condições de contorno produzem:

$$A_i + A_r = A_t \quad (2.29)$$

$$\hat{i} \rightarrow (A_i + A_r) \text{sen} \alpha = A_t n \text{sen} \varphi \quad (2.30)$$

$$\hat{j} \rightarrow (-A_i + A_r) \text{cos} \alpha = -A_t n \text{cos} \varphi \quad (2.31)$$

Definindo  $r = A_r/A_i$ ,  $t = A_t/A_i$  e  $\alpha$  e  $\varphi$  como os ângulos entre a superfície e o raio incidente e transmitido, respectivamente, é fácil mostrar que, para ângulos pequenos:

$$r_{01} = \frac{\alpha - \varphi}{\alpha + \varphi} \quad (2.32)$$

$$t_{01} = \frac{2\alpha}{\alpha + \varphi} \quad (2.33)$$

Portanto,  $r_{01} = -r_{10}$  e na eq. 2.28 o termo entre colchetes será  $[(r_{01}r_{01})^2 + t_{01}t_{10}] = 1$ .

Após realizar todas as simplificações o resultado da reflexão para uma única camada será:

$$R_{layer} = \frac{r_{01} + r_{12}p^2}{1 - r_{10}r_{12}p^2} \quad (2.34)$$

Para o estudo de materiais que possuam diferentes camadas empilhadas na sua terminação, deve-se aplicar recursivamente o resultado da eq. 2.34.

Neste trabalho, as curvas de reflexão de raios-X foram simuladas computacionalmente para a obtenção das características das terminações superficiais das amostras. O código utilizado foi escrito em Matlab pelo professor Angelo Malachias e os parâmetros ajustados pelo autor.

Todas as medidas experimentais de refletividade de raios-X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha XRD2. A energia da radiação incidente foi de 10 keV e comprimento de onda de 0,122 nm. Para uma calibração da intensidade o feixe foi incidido perpendicular ao fotodetector ( $2\theta = 0$ ) e então a amostra era levantada até que obstruísse metade do feixe (intensidade caísse pela metade). Para a refletividade foram tomadas medidas com  $2\theta$  variando entre  $0^\circ$  e  $5^\circ$ .

## 2.2.2 Dispersão de raios-X por um cristal clivado

Como já mencionado, uma estrutura cristalina é uma estrutura que se repete no espaço, mas, ao ser clivado, uma terminação abrupta ocorre sobre uma direção do cristal. Isso gera sobre a dispersão total dos raios-X faixas na direção normal à superfície clivada, gerando o efeito de *crystal truncation rods* (CTR).<sup>38</sup> Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, pode-se obter informações sobre a distribuição dos átomos na célula unitária, detalhes da superfície do cristal assim como, distância entre camadas.

A amplitude total de um feixe de raios-X espalhado por um material cristalino é dada por:

$$F = \sum_{l=1}^{\text{todos átomos}} f_l(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_l} \quad (2.35)$$

Ou seja, é a soma do espalhamento que cada átomo causa no feixe. Na eq. 2.35,  $f_l(\vec{Q})$  é conhecido como fator de forma atômico, uma quantidade determinada através de parâmetros medidos experimentalmente e que assume diferentes valores para cada átomo. O fator de forma atômico pode ser expresso como:

$$f_l(Q) = c + \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{Q}{4\pi}\right)^2\right) \quad (2.36)$$

Os parâmetros,  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c$ , são relacionados a cada elemento químico, como exemplo, na tabela 2.1 estão os parâmetros para quatro elementos distintos.

	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$	$a_4$	$b_4$	$c$
<b>C</b>	2,31	20,8439	1,02	10,2075	1,5886	0,5687	0,865	51,6512	0,2156
<b>Si</b>	6,2915	2,4386	3,0353	32,3337	1,9891	0,67885	1,541	81,6937	1,1407
<b>O</b>	3,0485	13,2771	2,2868	5,7011	1,5463	0,3239	0,867	32,9089	0,2508
<b>H</b>	0,4899	20,6593	0,2620	7,7403	0,1967	49,5519	0,04987	2,20159	0,001305

Tabela 2.1 – Parâmetros para o cálculo do fator de forma atômica obtidos da *International Tables for Crystallography*.

Identificando os termos que estão presentes nas equações acima podemos simplificar os cálculos. As variáveis dependem de um vetor  $\vec{Q}$ , que é chamado de vetor de transferência de momento e é determinado pela diferença entre o vetor de onda espalhado e o vetor incidente (fig. 2.6.a), possuindo módulo  $Q = 4\pi/\lambda \sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e a normal (fig. 2.5.a). A posição dos átomos é descrita por,  $\vec{r}_l$ , que será escrito como  $\vec{r}_l = \vec{R}_n + \vec{r}_j$ . Assim o vetor  $\vec{R}_n$  indica a posição de cada célula unitária, e  $\vec{r}_j$  a posição dos átomos dentro da célula. Portanto, a eq. 2.36 pode ser rescrita como:

$$F = \sum_n e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_n} \sum_j f_l(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.37)$$

Assim, a amplitude  $F$  será dividida em duas partes, sendo a primeira uma soma através de todas as células unitárias que compõem o cristal e a segunda uma soma apenas dentro da célula unitária, que é conhecida como fator de estrutura da célula unitária. Como essa célula se repete, os somatórios são independentes.

É comum expressar  $R_n = na$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $n$  um inteiro. Em uma dimensão o somatório através das células unitárias será:

$$S_n(Q) = \sum_n e^{iQ\cdot na} \quad (2.38)$$

A intensidade do espalhamento é expressa por  $|S_n(Q)|^2$ . O módulo de  $S_n$  pode ser calculado considerando  $n$  grande ( $n \rightarrow \infty$ ), o que é o caso para um cristal real, resultando em:<sup>38</sup>

$$|S_n(Q)| = \frac{\text{sen}(nQa/2)}{\text{sen}(Qa/2)} \quad (2.39)$$

Esta função tem comportamento parecido com uma função  $\delta(x)$  (Delta Dirac). Quando o denominador tende a zero,  $|S_n(Q)| \rightarrow n$ , uma constante. Essa expressão descreve o que ocorre para as dimensões paralelas à superfície de um cristal.

Para a direção perpendicular à superfície, o cristal termina bruscamente, o que cria sobre a radiação espalhada o efeito de CTR. A amplitude de espalhamento nessa direção será então representada por:

$$F^{CTR} = \sum_{j=0}^{\infty} A(\vec{Q}) e^{iQ_z a_3 j} e^{-\beta j} = \frac{A(\vec{Q})}{1 - e^{iQ_z a_3} e^{-\beta}} \quad (2.40)$$

Onde  $A(\vec{Q})$  é a amplitude espalhada por camada,  $\beta$  é o parâmetro de absorção e  $a_3$  o vetor da célula unitária perpendicular à superfície.

A intensidade da CTR depende fortemente da terminação do cristal, logo a técnica é altamente sensível à superfície. Para amostras que possuam a última camada diferente do *bulk*, conseqüentemente um arranjo atômico e um espaçamento também diferente, a equação para a amplitude espalhada pode ser representada por:

$$F^{Total} = F + F_{camada}^{última} = \frac{A(\vec{Q})}{1 - e^{iQ_z a_3} e^{-\beta}} + A(\vec{Q}) e^{iQ_z(a_3-z)} \quad (2.41)$$

A intensidade do feixe espalhado é proporcional ao módulo quadrado da eq. 2.41, e expressa por:

$$I = \left| \left( S_n \cdot F^{CTR} + F_{camada}^{última} \right) \right|^2 \quad (2.42)$$

O efeito dos parâmetros  $\beta$  e a diferença entre a altura da célula unitária ( $a_3$ ) e a altura da camada superior ( $z_0$ ) imprimem sobre a intensidade espalhada características como as exibidas nas figs. 2.6.b e 2.6.c.

Assim como as medidas de XRR, as medidas de CTR foram realizadas no LNLS, com radiação síncrotron de energia  $10 \text{ keV}$  e comprimento de onda igual à  $0,122 \text{ nm}$ . O experimento para CTR possui a mesma montagem que o da refletividade. No regime de baixos ângulos a XRR é dominante, enquanto para ângulos maiores é o CTR. As medidas de CTR foram tomadas para  $2\theta$  variando entre  $25^\circ$  e  $98^\circ$ .

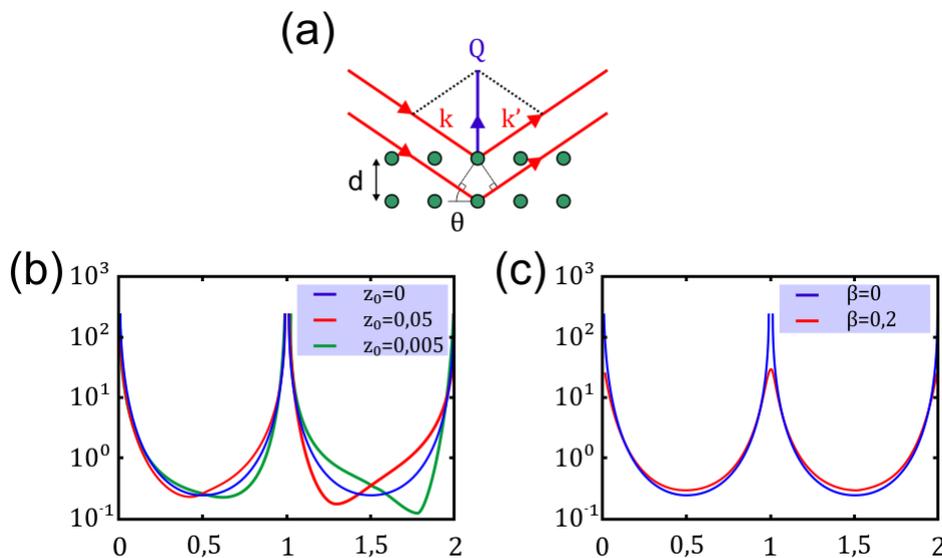


Figura 2.6 – (a) O vetor de transferência de momento  $\vec{Q}$  é igual a diferença do vetor da onda espalhada e o da onda incidente. (b) Efeito causado sobre a CTR da diferença na posição dos átomos da camada superficial do cristal. Note que esse é mais pronunciado para vetores de onda mais altos. (c) Efeito causado pela variação no fator de absorção  $\beta$  sobre as curvas de CTR. Adaptado da referência.<sup>38</sup>

## 2.3 Outras técnicas de caracterização utilizadas

Aqui serão apresentadas as técnicas que foram utilizadas para a caracterização das amostras, mas que não são o foco principal do trabalho.

### 2.3.1 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM) é uma técnica onde uma sonda de terminação atômica é colocada para interagir com a superfície de uma amostra através de forças de atração e repulsão.

Na fig. 2.7.a é mostrado um esquema básico do AFM. A sonda, composta pela haste e ponta, varre a superfície da amostra e, ao interagir com a amostra, é puxada e empurrada por forças atrativas e eletrostáticas, respectivamente. Um laser que incide sobre as costas da haste, é refletido até um fotodetector, que informará para o computador as deflexões sofridas pela haste para formar a imagem. No AFM utilizado o *scanner* move a amostra nas três direções, ou seja, a sonda fica fixa enquanto o *scanner* conduz a amostra.<sup>39</sup>

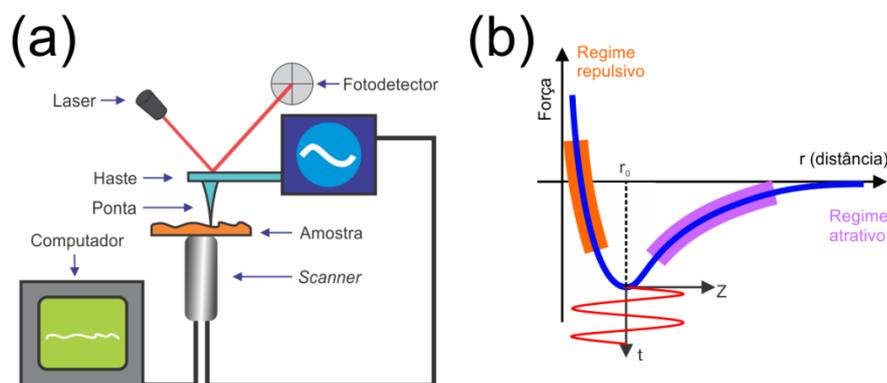


Figura 2.7 – (a) Esquema básico do AFM. Durante a varredura a posição do laser no fotodetector varia, essa variação é interpretada por um computador para gerar as imagens de topografia. (b) Gráfico da força sentida pela ponta em função da posição. Na posição  $r_0$  é dito que ponta-amostra estão em contato. Para medidas no modo semi-contato a ponta oscila entre os regimes atrativos e repulsivos. Adaptado da referência<sup>39</sup>.

Os principais modos de operação utilizados são: contato, não contato e semi-contato. O último é o mais utilizado para aquisição de informações acerca da topografia por preservar a ponta e a amostra. Nesse modo a ponta é aproximada da amostra até uma distância  $r_0$  (fig. 2.7.b). Nessa posição, a força de atração entre ponta-amostra é igual à força de repulsão

eletrostática. A ponta oscila, com uma frequência configurada na interface do AFM, interagindo entre os regimes repulsivo e atrativo com a amostra.<sup>39</sup>

Neste trabalho foi utilizado um microscópio NT-MDT *Solver*, operado no modo semi-contato em condições ambientes.

### 2.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman estuda fótons espalhados inelasticamente pela matéria. O experimento consiste na incidência de um feixe de laser, com comprimento de onda conhecido, sobre a amostra e medir a energia dos fótons espalhados por ela. Estes carregam informações sobre algumas características estruturais e eletrônicas do material estudado.

A interação da luz com a amostra acontece com os fótons incidentes excitando elétrons das bandas de valência para as bandas de condução. Essa excitação forma pares elétron-buraco, conhecidos como éxcitons, simbolizados, respectivamente, por  $e^-$  e  $h^+$ . Esses irão interagir com a rede cristalina e, ao se recombinarem, emitiram um fóton. Estão ilustrados nas figs. 2.8.a e b diagramas de Feynman para transições de ressonância de primeira ordem e de dupla ressonância, respectivamente. Os círculos (cinza) simbolizam a interação fóton-éxciton, e os quadrados (cinza) a éxciton-fônon. Na ressonância de primeira ordem (fig. 2.8.a) o éxciton, excitado pelo fóton de energia  $h\nu_i$ , pode criar ou aniquilar um fônon, de energia  $h\nu_{fôn\ 1}$ , e ao se recombinar emite um fóton com energia  $h\nu_f$ . Já na ressonância dupla (fig. 2.8.b) o elétron excitado interage com dois fônons (de energias  $h\nu_{fôn\ 1}$  e  $h\nu_{fôn\ 2}$ ) ou um fônon e um defeito, podendo perder ou ganhar energia, e novamente, ao se recombinar, emitirá um fóton com energia  $h\nu_f$ .

O espalhamento Raman de primeira ordem ocorre apenas próximo ao centro da zona de Brillouin (que chamaremos de ponto  $\Gamma$ ), isso porque o momento da luz do laser incidente, que comumente está na faixa do visível, é muito pequeno e só excita transições verticais, como exemplificado na fig. 2.8.c. Para os processos de ressonância dupla, onde o elétron pode ser espalhado entre diferentes zonas de Brillouin ( $K$  e  $K'$ ), é necessário que a interação com a rede cristalina do material leve o elétron entre as diferentes bandas, através de fônons (fig. 2.8.d) ou defeitos (fig. 2.8.e). Quando o fóton emitido tem mais energia que o incidente é dito que ocorreu um processo anti-Stokes, caso contrário, se diz que o processo é Stokes. Mesmo a ressonância dupla sendo menos provável de ocorrer, quando o laser entra em ressonância com a transição

eletrônica do material, ou a densidade de defeitos é relativamente grande, as intensidades dos processos são comparáveis com as de ressonância de primeira ordem.

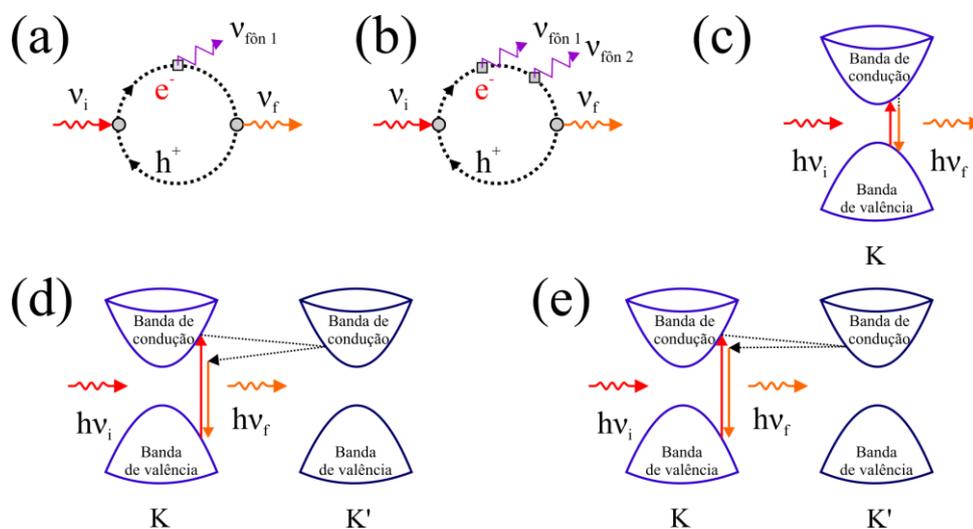


Figura 2.8 – Em (a) e (b) estão presentes diagramas de Feynman para transições de ressonância de primeira ordem e de dupla ressonância, respectivamente. (c) O espalhamento Raman de primeira ordem ocorre apenas próximo ao centro da zona de Brillouin, causando transições verticais. (d) e (e) Processos de ressonância dupla causados por 2 fônons ou 1 fônon e 1 defeito, respectivamente. O elétron pode ser espalhado por fônons ou defeitos da rede entre diferentes zonas de Brillouin (K e K'). Adaptado da referência.<sup>40</sup>

As medidas Raman são apresentadas pela intensidade do número de fótons espalhados em função da diferença do número de onda entre o feixe incidente e o espalhado, que é proporcional à energia do fóton espalhado.<sup>40,41</sup> Para energias onde a intensidade de emissão de fótons é alta dizemos que tem-se uma banda Raman no espectro. A forma das bandas no espectro de espalhamento Raman dependem dos tipos de espalhamentos, no entanto, quando este ocorre devido a interação com apenas um fônon o pico pode ser aproximado por uma Lorentziana.<sup>41</sup>

Foi utilizado nos experimentos um microscópio Raman Witec com comprimento de onda de excitação de  $457\text{ nm}$  a uma potência de  $1\text{ mW}$ , utilizando uma objetiva de  $100\times$ . Os espectros finais são a média de quatro acumulações de quarenta segundos.

### 2.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons

O efeito fotoelétrico, observado pela primeira vez por Becquerel (1839), explica como a luz, mesmo de baixa intensidade, é capaz de interagir com superfícies metálicas, fazendo-as

ejetarem elétrons, que são chamados de fotoelétrons. O efeito foi explicado por Einstein (1905).<sup>34</sup>

Na espectroscopia de fotoelétrons (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) uma radiação, de energia entre 0,2 e 1,5 keV (região dos raios X), incidirá sobre a superfície de uma amostra ejetando fotoelétrons (fig. 2.9.a). Esses fotoelétrons serão colhidos em um detector, formando um espectro de intensidade de fotoemissão em função de suas energias cinéticas (ou de ligação) (fig. 2.9.b). A técnica de XPS pode ser empregada para determinar os elementos químicos na superfície de materiais, assim como sua proporção, ambiente químico entre outras possibilidades não discutidas aqui.

A energia dos fótons é dada por  $\varepsilon = hv$ , onde,  $h$  é a constante de Planck e  $v$  a frequência da radiação. Cada superfície possui uma frequência de corte, abaixo da qual o efeito não é observado, isso porque uma parte da energia  $\varepsilon$  é usada para ejetar o elétron do metal (superar os campos atrativos e a função trabalho) e o restante será cedido ao elétron como energia cinética. O que pode ser resumido através da expressão para energia cinética do elétron:<sup>34</sup>

$$K_e = hv - \phi - \varepsilon_B \quad (2.43)$$

Onde,  $\phi$  é a função trabalho do analisador e  $\varepsilon_B$  a energia de ligação do elétron.

Os espectros de XPS apresentam picos devido a fotoelétrons espalhados elasticamente, como pode ser observado na fig. 2.9.b. O *background* do espectro é formado devido a fotoelétrons espalhados inelasticamente. Isso porque a radiação incidente penetra na amostra cerca de 100 nm, os fotoelétrons emitidos de átomos mais internos têm uma maior probabilidade de sofrer espalhamentos aleatórios até que escapem do material. Elétrons espalhados inelasticamente são chamados de elétrons secundários e causam um pico no espectro para baixas energias cinéticas (alta energia de ligação).

O XPS é uma técnica sensível à superfície do material, já que o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons  $\lambda$ , é pequeno. Na fig. 2.10 é observada a dependência entre  $\lambda$  e a energia do fotoelétron.

As medidas de XPS que serão apresentadas nesta tese foram realizadas no LNLS na linha PGM com o auxílio do Professor Dr. Edmar Avellar Soares. A fonte de radiação síncrotron foi utilizada com energia de 700 eV em uma câmara com pressão base de  $10^{-11}$  mbar.

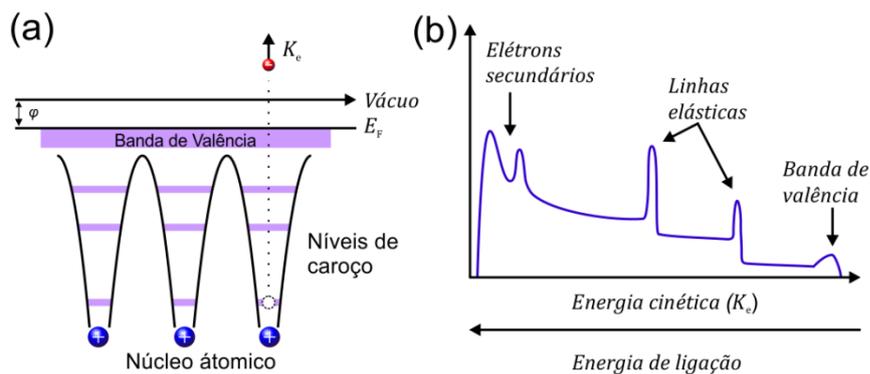


Figura 2.9 – (a) Ilustração dos potenciais atômicos experimentados pelos elétrons. Fotoelétrons excitados a partir dos níveis de caroço pela radiação incidente, são ejetados com energia cinética  $K_e$ . (b) Ilustração de um espectro de fotoelétrons. Este é normalmente exibido em função da energia de ligação. Adaptado da referência.<sup>42</sup>

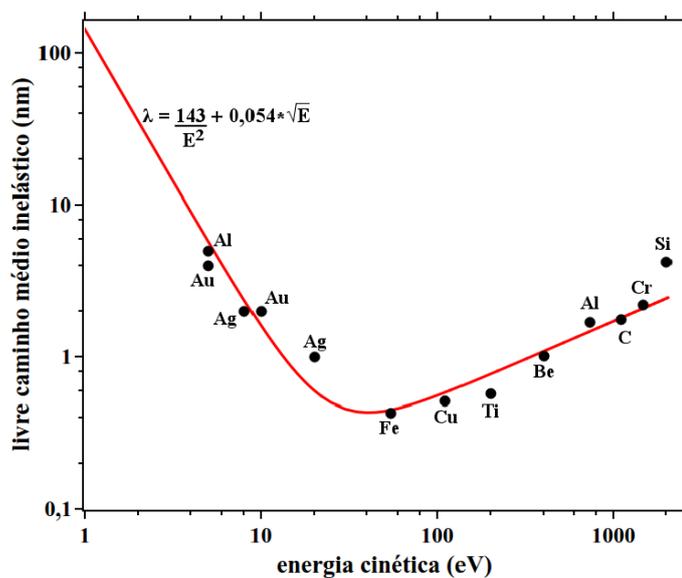


Figura 2.10 – Livre caminho médio inelástico em função da energia cinética. Em vermelho a curva que descreve o comportamento para diversos materiais e os pontos indicam valores experimentais.<sup>42,43</sup>

# Capítulo 3

## BICAMADAS DE GRAFENO

---

Muitas formas para produção de grafeno são propostas, entre elas pode-se dizer que três métodos são os mais tradicionais: esfoliação mecânica, deposição química na vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) e a decomposição térmica do SiC. Cada uma dessas apresenta suas vantagens e desvantagens. O grafeno esfoliado mecanicamente, por exemplo, é amplamente utilizado na produção de dispositivos eletrônicos para o estudo de física básica, devido à alta qualidade de sua estrutura cristalina.<sup>1,44</sup> No entanto, o processo de esfoliação é aleatório e a área do grafeno obtido é pequena, com *flakes* de, tipicamente, apenas alguns micras de comprimento. O grafeno produzido por CVD, apesar de poder cobrir áreas da ordem de  $m^2$ , é policristalino e os procedimentos para separar o grafeno do substrato, normalmente metálico, gera vários defeitos (rugos, rasgos, resíduos de água, etc...), degradando as propriedades eletrônicas do material.<sup>45,46</sup> A decomposição térmica do SiC produz grafeno de alta qualidade tendo o tamanho do substrato, onde, grandes áreas são monocristalinas. Além disso, pode se escolher substratos de SiC isolantes para a confecção de dispositivos elétricos e, através de processos conhecidos como intercalação, pode-se converter monocamadas de grafeno em bicamadas de grafeno que exibem propriedades de grafeno suspenso, ditas *quasi-free-standing graphene*. Essas características tornam o grafeno epitaxial altamente interessante para a indústria de semicondutores.<sup>47,48</sup> Neste trabalho foram estudadas amostras de grafeno obtidas através da decomposição térmica do SiC. Apresentaremos neste capítulo o SiC, as propriedades e o crescimento do grafeno sobre esse substrato, o processo que realizamos para converter monocamadas de grafeno (sobre SiC) em bicamadas e, finalmente, apresentaremos todos os dados experimentais e a análise da pesquisa que resultou na publicação do artigo, “*Oxygen intercalated graphene on SiC(0001): Multiphase SiOx layer formation and its influence on graphene electronic Properties*”,<sup>49</sup> na revista Carbon.

### 3.1 Carbeto de silício

O carbeto de silício é um cristal raramente encontrado na natureza. É formado alternadamente por átomos de Si e C e é caracterizado eletronicamente como um semiconductor, possuindo um gap entre 2,3 e 3,3 eV. Algumas propriedades físicas que geram grande interesse sobre esse material são: alta condutividade térmica, estabilidade química e capacidade de operar em alta temperatura, o que é interessante para dispositivos de alta frequência.

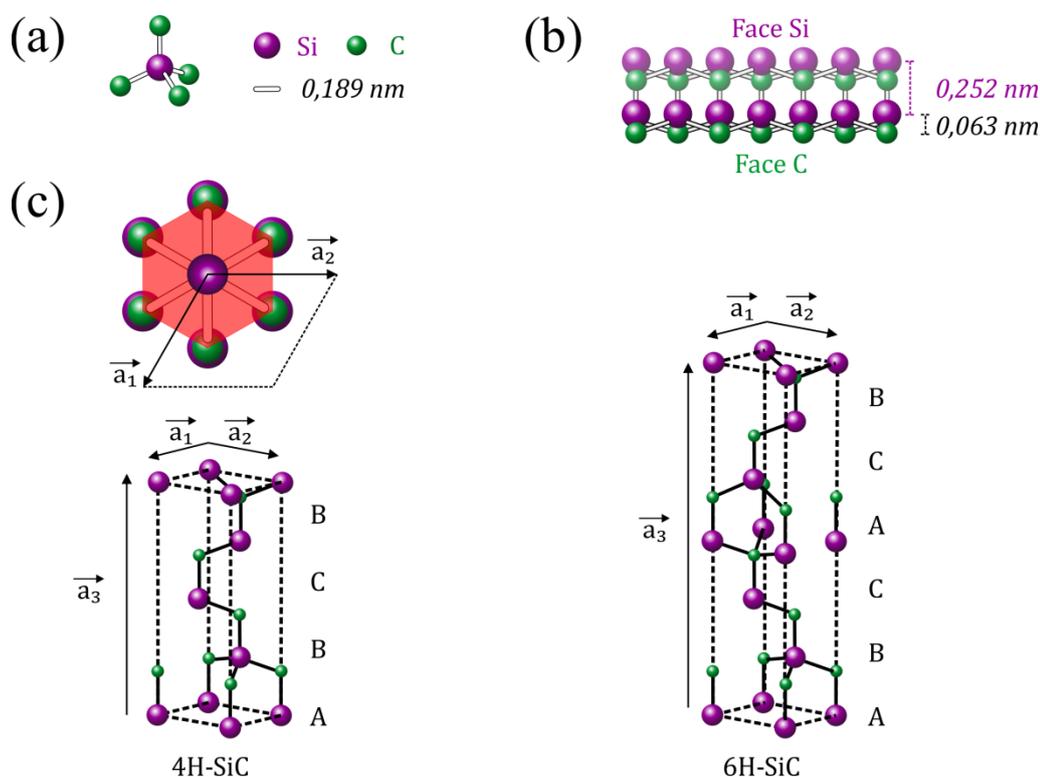


Figura 3.1 – Representações para algumas estruturas básicas do SiC. (a) Ligação entre os átomos de Si e C. (b) Duas bicamada de SiC empilhadas. A face do Si (0001) na parte superior e do C (000 $\bar{1}$ ) na parte inferior. A distância e a espessura das bicamadas são,  $0,252 \text{ nm}$  e  $0,063 \text{ nm}$ , respectivamente. (c) Vista superior da estrutura hexagonal do SiC. Em perspectiva 3D estão ilustradas as células unitárias dos politípos, 4H-SiC e 6H-SiC. Adaptado da seguinte referência.<sup>50</sup>

O substrato de SiC é formado por átomos de Si e C hibridizados na forma  $sp^3$ , formando um tetraedro, onde cada átomo de Si está ligado a 4 átomos de C (e vice-versa) por uma ligação covalente de comprimento de  $0,189 \text{ nm}$  (fig. 3.1.a). A estrutura básica do SiC é chamada de bicamada de SiC e possui faces polares (0001) e (000 $\bar{1}$ ), conhecidas como face Si e face C, respectivamente. Na fig. 3.1.b é representado o empilhamento de duas bicamadas de SiC. A espessura e a distância entre as bicamadas são, respectivamente,  $0,063 \text{ nm}$  e  $0,252 \text{ nm}$  (direção  $\hat{k}$ ).

A rotação relativa entre bicamadas adjacentes origina diferentes politipos do cristal de SiC, os mais comuns são 3C-SiC, 4H-SiC e 6H-SiC que, são descritos pela notação de Ramsdell.<sup>51</sup>

O crescimento de grafeno sobre o SiC hexagonal, em especial na face Si, é muito preciso, sendo possível a obtenção de amostras de monocamada de grafeno sobre todo o substrato.<sup>52</sup> As amostras que serão apresentadas neste trabalho foram crescidas a partir deste tipo de substrato. Na fig. 3.1.c é apresentada a estrutura hexagonal do SiC (vista superior). Entre os diversos politipos de SiC hexagonal, aqui apresentamos a célula unitária para dois deles, 4H-SiC e 6H-SiC, que são compostas por 4 e 6 bicamadas de SiC, respectivamente. A rotação entre as bicamadas é denotada através das letras, A, B e C, onde, B está rotacionada de  $60^\circ$  em relação a A, e C está rotacionada de  $60^\circ$  em relação a B. A estrutura do 4H-SiC possui um empilhamento ABCB... e a do 6H-SiC, ABCACB.... Os vetores da célula unitária no plano (0001),  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , são iguais para os 2 politipos e possuem  $0,309 \text{ nm}$ . Já o vetor  $\vec{a}_3$  (direção  $\hat{k}$ ) tem,  $1,008$  e  $1,512 \text{ nm}$ , para o politipo 4H-SiC e 6H-SiC, respectivamente.<sup>53,54</sup>

### Etching de Hidrogênio (H-etching)

Devido ao erro no processo de corte do substrato, chamado *miscut*, a superfície deste não corresponde exatamente ao plano cristalográfico desejado, por exemplo (0001). Na realidade, na superfície do SiC estão expostos terraços de bicamadas em todas orientações (A, B e C), como representado na fig. 3.2.a. Para a remoção de pequenas irregularidades (devido ao processo de polimento) e preparação de uma superfície atômica plana, possuindo preferencialmente uma única orientação cristalográfica, os substratos são submetidos a um tratamento térmico em uma atmosfera de hidrogênio, conhecido como *H-etching*.

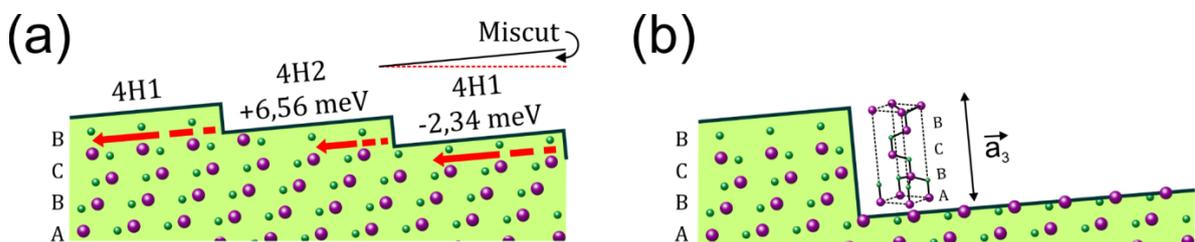


Figura 3.2 – (a) Ilustração da superfície do 4H-SiC, face Si. Dois tipos de bicamadas são observadas, 4H1 e 4H2. (b) A diferente taxa de decomposição dos terraços durante o *H-etching* forma degraus com altura de uma célula unitária e terraços atômica e planar. Adaptado da seguinte referência.<sup>53</sup>

As bicamadas de SiC, devido às suas orientações relativas, possuem energias de decomposição distintas. Para o politipo 4H-SiC, duas energias de decomposição são observadas a 4H1 e 4H2, possuindo energias de decomposição de,  $-2,34$  e  $6,56 \text{ meV}$ , respectivamente

(fig. 3.2.a). O H é capaz de decompor esses terraços através das ligações pendentes existentes nas bordas dos degraus. Como a energia de decomposição do terraço 4H1 é menor, esses são atacados mais rapidamente que os 4H2. Após o término do *H-etching* (fig. 3.2b) a superfície do SiC possuirá degraus com terraços atômicamente planos, onde a altura dos degraus será preferencialmente de uma célula unitária (1,008 nm para o 4H-SiC). A superfície dos terraços pertencentes a degraus adjacentes, possuirão bicamadas com a mesma orientação. O perfil desta superfície tem o formato de dentes de serra. A largura dos degraus é fortemente influenciada pelo ângulo do *miscut* e seu comprimento se estende por várias dezenas de micra.<sup>53,55,56</sup>

Os parâmetros e outros detalhes experimentais serão apresentados na seção 3.4 Preparação de amostras.

## 3.2 Grafeno

O interesse demonstrado aqui sobre os substratos de SiC vem do propósito de utilizá-lo como base de crescimento para grafeno epitaxial. Nesta seção serão apresentadas as propriedades básicas do grafeno.

O grafeno é um material dito ser 2D, formado unicamente por átomos de carbono (fig. 3.3.a), foi obtido experimentalmente pela primeira vez por Geim, Novoselov *et al.*<sup>1</sup> em 2004. Possui, em sua forma básica, a espessura de apenas uma camada atômica. Materiais com poucas camadas atômicas, até aproximadamente 10, são conhecidos como materiais de baixa dimensionalidade ou 2D. Nesses materiais os elétrons estão “confinados” em apenas 2 dimensões, fazendo com que surjam propriedades diferentes das apresentadas pela sua forma volumétrica (3D). Por exemplo, elétrons no grafeno comportam-se como férmions de Dirac sem massa, levando este material a apresentar propriedades físicas singulares, tais como o efeito Hall quântico anômalo<sup>57</sup>, tunelamento Klein<sup>58</sup>, absorção óptica independente do comprimento de onda,<sup>59</sup> transições ópticas controláveis<sup>60</sup> e transporte eletrônico balístico à temperatura ambiente.<sup>61</sup> Tudo isso devido à sua estrutura eletrônica de bandas.

No grafeno os átomos de carbono estão hibridizados na forma  $sp^2$  (fig. 3.3.b). Nesta forma o carbono pode realizar 3 ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ . As ligações  $\sigma$  são devidas aos orbitais hibridizados, elas são coplanares, estão separadas por  $120^\circ$ , o que dá origem a forma hexagonal do material e são responsáveis pelas propriedades mecânicas do grafeno (ilustradas em vermelho na fig. 3.3.c). A ligação  $\pi$ , relacionada ao orbital puro  $p_z$ , acontece entre orbitais

paralelos. Esta é responsável pelas propriedades eletrônicas do grafeno e é não localizada (ilustrada em roxo na fig. 3.3.c).

Para descrever a rede de Bravais do grafeno é necessária a sobreposição de duas redes triangulares, indicadas pelas cores verde e azul na fig. 3.3.d. Cada uma das redes irá conter um átomo de C, que são inequivalentes, ou seja, não são simétricos e são comumente chamados de átomos A e B. A célula unitária é a união dos triângulos pertencentes as redes A e B, como por exemplo, a área formada pela soma do triângulo verde e o azul.

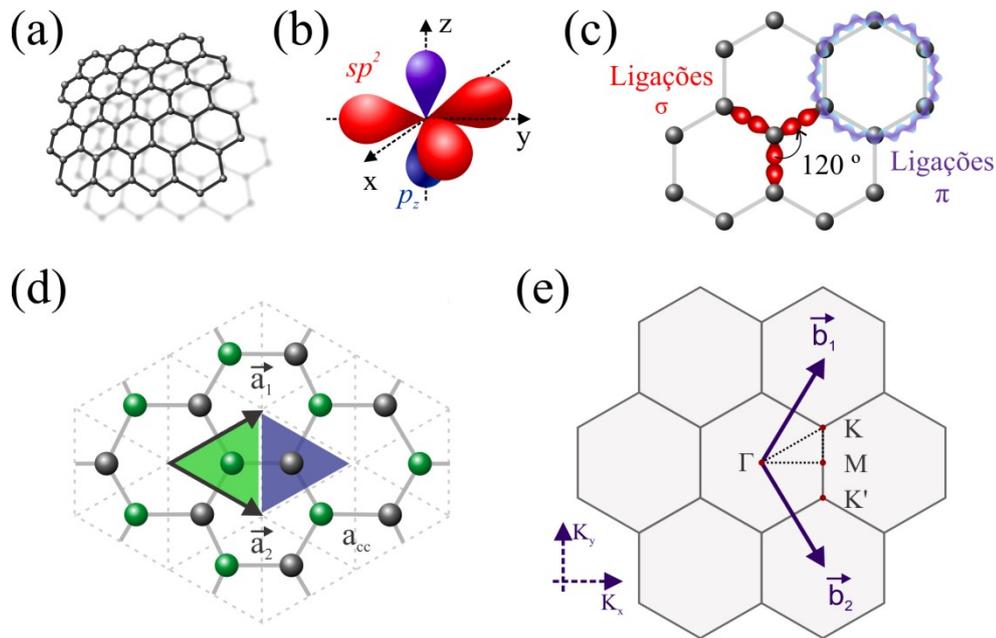


Figura 3.3 – Ilustração representativa do (a) grafeno, (b) do estado de hibridização  $sp^2$  do átomo de C e (c) dos tipos de ligações presentes no grafeno. Em vermelho, ligações  $\sigma$  e em roxo, ligações  $\pi$ . (d) Rede direta do grafeno, onde os átomos A e B de C estão simbolizados pelas cores verde e cinza. Os triângulos verdes e azuis indicam as redes triangulares. (e) Rede recíproca do grafeno e seus principais pontos de simetria. Adaptado da seguinte referência.<sup>62</sup>

A distância entre os átomos A e B é  $a_{cc} = 0,142 \text{ nm}$ . Os vetores fundamentais de translação,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , possuem  $60^\circ$  entre si e podem ser dados por<sup>62</sup>:

$$\vec{a}_1 = a_{cc} \left( \frac{3}{2} \hat{i}, \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j} \right), \quad \vec{a}_2 = a_{cc} \left( \frac{3}{2} \hat{i}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j} \right) \quad (3.1)$$

Sendo, então, o parâmetro de rede  $a = 0,246 \text{ nm}$ .

No espaço recíproco (fig. 3.3.e) define-se três pontos de alta simetria,  $\Gamma$ , K ( $K'$ ) e M. Estes são úteis na descrição da estrutura de bandas do grafeno. Pode-se obter os vetores fundamentais da rede recíproca,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , através da relação,  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , produzindo.<sup>62</sup>

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{a_{cc}} \left( \frac{2\pi}{3} \hat{i}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \hat{j} \right), \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{a_{cc}} \left( \frac{2\pi}{3} \hat{i}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \hat{j} \right) \quad (3.2)$$

### 3.2.1 Estrutura eletrônica do grafeno

Uma das maneiras de se obter a estrutura eletrônica de bandas do grafeno é através da aproximação de ligação forte (*tight-binding*). Para transições próximas ao nível de Fermi é suficiente trabalhar apenas com os orbitais  $p_z$  (ligações  $\pi$ ), sendo essa aproximação satisfatória para descrever as bandas de condução e de valência. Nessa aproximação será considerada apenas as interações entre os primeiros vizinhos de cada átomo. Dessa forma os autovalores, ou seja a energia, são dados por:<sup>62</sup>

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})} \quad (3.3)$$

Onde  $\varepsilon$  é a energia relacionada ao orbital  $p_z$ ,  $\gamma_0$  e  $s$  representam a integral de transferência e *overlap*, respectivamente, e  $\vec{k}$  é um vetor da rede recíproca. O sinal “+” está relacionado à banda de valência, chamada de banda  $\pi$ , e “-” à banda de condução,  $\pi^*$ . Finalmente  $\omega$  é dado por:<sup>62</sup>

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (3.4)$$

A curva de dispersão energética está representada na fig. 3.4.a, os pontos onde a banda de condução toca a banda de valência são os pontos de alta simetria  $K(K')$ .

Próximo à energia de Fermi ( $E_F$ ), ou seja, quando  $\vec{k} \rightarrow \vec{K}$  e considerando que não exista sobreposição das funções de onda dos elétrons  $\pi$  ( $\pi^*$ ), o que implica em  $s = 0$ , a dispersão é linear e simétrica (fig. 3.4.b) e dada por:<sup>62,63</sup>

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (3.5)$$

Sendo,  $\hbar$  a constante reduzida de Planck e  $v_F$  a velocidade de Fermi.

Essa aproximação equivale a dizer que os elétrons do grafeno se comportam como partículas relativísticas, também conhecidas como férmions de Dirac, apresentando massa efetiva nula e dispersão energética linear. A dispersão possui a forma de dois cones invertidos. O cone inferior representa a banda  $\pi$  e o superior a  $\pi^*$ . Para o grafeno não dopado e à

temperatura de zero Kelvin, o vértice que acontece na energia de Dirac ( $E_D$ ), coincide com a energia de Fermi ( $E_F$ ). Sendo assim o grafeno não possui estados no ponto  $\vec{K}$  e é considerado um semi-metal de *gap* nulo.

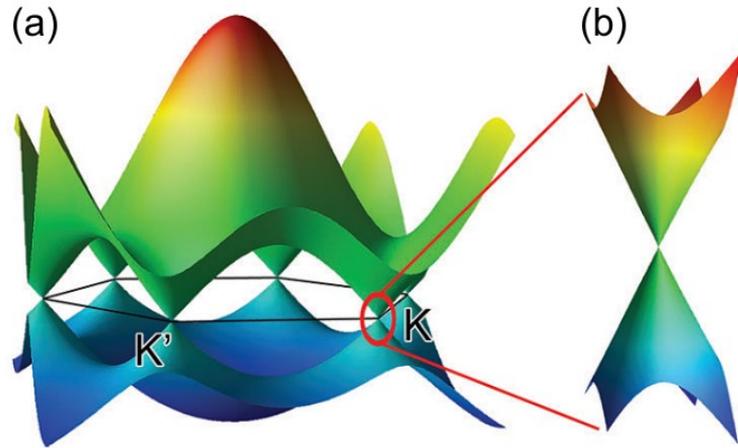


Figura 3.4 – (a) Dispersão energética para monocamada de grafeno (espaço recíproco). Em destaque os pontos de alta simetria  $K(K')$ . (b) Próximo ao ponto  $K$  (ou  $K'$ ) a dispersão energética é linear e a banda de condução e de valência se tocam na  $E_F$ . Adaptado da seguinte referência.<sup>64</sup>

O empilhamento de poucas camadas de grafeno também gera materiais com propriedades interessantes, o que é devido à baixa dimensionalidade do sistema (Até aproximadamente 10 camadas).<sup>65</sup> Em especial, aqui se tem o interesse em bicamadas de grafeno.

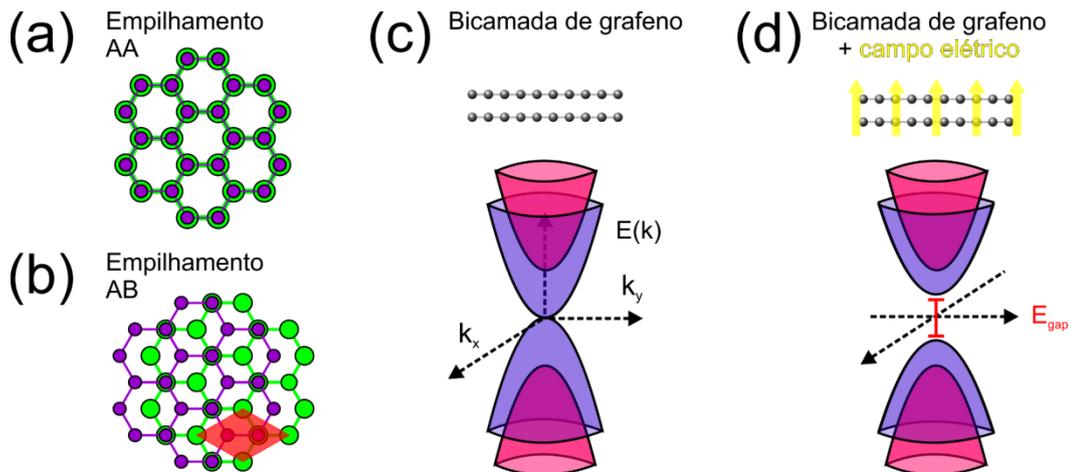


Figura 3.5 – Ilustração para empilhamentos de bicamadas de grafeno. (a) Empilhamento AA. (b) Empilhamento AB (Bernal). (c) Estrutura de bandas da bicamada de grafeno. Estão presentes duas bandas de baixa energia, em roxo, e duas de alta energia, em rosa. (d) Abertura de *gap* entre as bandas devido a um campo elétrico aplicado perpendicularmente a bicamada de grafeno. Adaptado da referência.<sup>66</sup>

As propriedades da bicamada de grafeno estão relacionadas com a forma do empilhamento. As duas mais comuns são o empilhamento AA (hexagonal) e AB (Bernal). No primeiro caso cada átomo da camada superior está exatamente sobre um átomo da camada inferior (fig. 3.5.a). No empilhamento Bernal (fig. 3.5.b), as camadas estão rotacionadas entre si por  $60^\circ$  (em relação à normal), fazendo com que os átomos de uma das redes triangulares estejam diretamente sobre átomos da camada inferior e os átomos da segunda rede estejam sobre o centro do hexágono da rede inferior.

O empilhamento energeticamente mais favorável é o Bernal (AB), a célula unitária dessa estrutura não é mais simétrica em relação às subredes, e agora possui quatro átomos, como pode ser observado na fig. 3.5.b, destacado pelo losango vermelho. A simetria das bandas de dispersão está intrinsicamente ligada à simetria da célula unitária. A dispersão energética, próxima aos pontos  $K(K')$ , se torna parabólica apresentando as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  para baixas e altas energias, totalizando quatro bandas (fig.3.5.c). Como as bandas externas se tocam, a bicamada de grafeno também apresenta *gap* nulo. A dispersão energética para a bicamada de grafeno Bernal é dada por:<sup>67,68</sup>

$$E(\vec{k}) = \sqrt{U^2 + (\hbar v_f k)^2 + \frac{\gamma_1^2}{2} \pm \left(4U^2(\hbar v_f k)^2 + \gamma_1^2(\hbar v_f k)^2 + \frac{\gamma_1^4}{4}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.6)$$

Os principais termos para a análise experimental são:  $\gamma_0$ , que continua representando a transferência de elétrons entre vizinhos de uma mesma camada.  $\gamma_1$ , representando a energia necessária para transferência de elétrons entre camadas, esse é responsável pelo desdobramento das bandas e por fim,  $U$ , que é a energia potencial (eletroquímica) entre a bicamada.

Bicamadas de grafeno AB são simétricas em relação a inversão espacial<sup>66</sup>  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ . Quebrando a simetria de inversão é possível induzir um *gap* (no ponto  $K$ ) da bicamada AB.<sup>69</sup> O potencial  $U$  pode ser controlado através de um campo elétrico externo e perpendicular a bicamada,<sup>70</sup> para que a quebra na simetria de inversão seja induzida e, assim, seja estabelecido um *gap* na bicamada de grafeno.

### 3.2.2 Densidade de estados da mono e bicamada de grafeno

Podemos relacionar a estrutura eletrônica do grafeno, mono e bicamada, a quantidade de portadores de carga elétrica que podem ocupá-las. Para isso utilizaremos o conceito de

densidade eletrônica de estados (*electronic density of states*, DOS). Essa grandeza descreve a quantidade de estados eletrônicos existentes para cada nível de energia por área e é definida como:

$$D(E) = \frac{g_s g_v}{A} \int \delta(E - E_k) \cdot \frac{A}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi k dk \quad (3.7)$$

Onde  $g_s$  e  $g_v$ , são respectivamente a degenerescência de *spin* e de *valley*, que, para o grafeno são ambas iguais a 2. A constante  $A$  representa a área no espaço real e  $\delta$  a distribuição delta de Dirac. Simplificando a expressão (para o grafeno), tem-se:

$$D(E) = \frac{2}{\pi} \int \delta(E - E_k) \cdot k dk \quad (3.8)$$

Para determinar a densidade de portadores de carga pode-se expressar  $k dk$  em função da energia. Para a monocamada de grafeno perfeita é possível determinar uma expressão analítica para a DOS. Para isso utiliza-se a relação de  $k$  e  $E$  da Eq. 3.5 e um pouco de álgebra:

$$k dk = \frac{E dE}{\hbar^2 v_F^2} \quad (3.9)$$

Substituindo a Eq. 3.9 na Eq. 3.8, obtém-se a expressão da DOS para a monocamada de grafeno:<sup>68</sup>

$$D(E) = \frac{2|E|}{\pi \hbar^2 v_F^2} \quad (3.10)$$

A DOS da monocamada de grafeno é linear e possui a forma de “V”, sendo que seu vértice ocorre para  $E_D$ , assim como a dispersão energética. Na fig. 3.6.a é mostrado o gráfico da Eq. 3.10, e os valores dos parâmetros utilizados no cálculo estão indicados na legenda da figura. A forma linear da DOS da monocamada é uma aproximação válida para energias menores que  $\gamma_0$ .

Para a bicamada de grafeno, a situação é um pouco mais complicada devido as suas quatro bandas energéticas. A expressão que relaciona  $E$  e  $k$  para bicamadas de grafeno pode ser obtida expandindo a Eq. 3.6:<sup>68,71,72</sup>

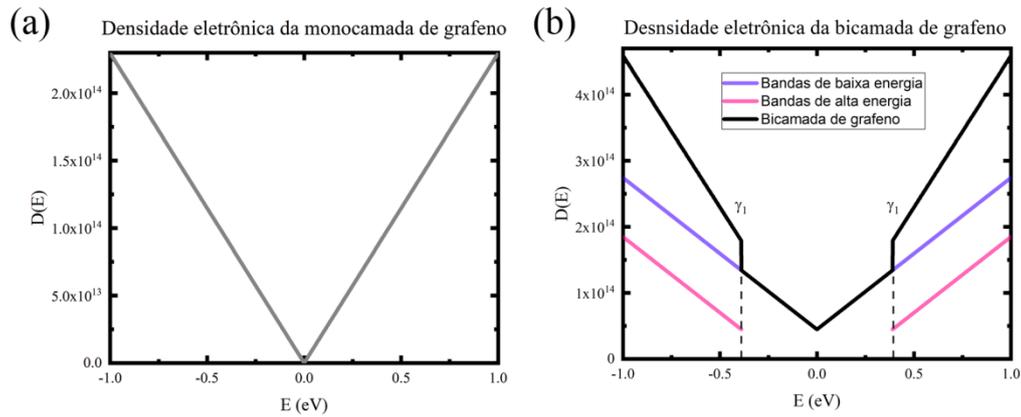


Figura 3.6 – Gráficos das DOS para a monocamada (a) e bicamada (b) de grafeno. Ambas as curvas foram calculadas considerando apenas termos dominantes da dispersão energética. Para o cálculo das curvas apresentadas foram usados os seguintes valores de parâmetros:  $v_F = 8,0 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ ,  $\hbar = 6,582 \times 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ,  $\gamma_1 = 0,390 \text{ eV}$  e  $\gamma_0 = 3,033 \text{ eV}$ . Adaptado das seguintes referências.<sup>68,73</sup>

$$E_{\alpha}^{\pm} = \pm \frac{\gamma_1}{2} \left[ (-1)^{\alpha} \sqrt{1 + (v_F \hbar k)^2} - 1 \right] - \mu \quad (3.11)$$

Onde  $\mu$  é o potencial químico e  $\gamma_1$  é a energia de separação entre as bandas de baixa e alta energia. A expressão na Eq. 3.11 interpola entre o comportamento linear e o quadrático da dispersão energética. Para obtenção desta expressão, todos os fatores de interação Coulombiana foram desprezados. Invertendo a equação (e considerando, por simplicidade,  $\mu = 0$ ) para determinar  $kdk$ , obtém-se:

$$kdk = \frac{1}{2(v_F \hbar)^2} (2E \pm \gamma_1) dE \quad (3.12)$$

Onde o sinal alterna entre as bandas de baixa e alta energia. Finalmente, substituindo na Eq. 3.8, pode se determinar a DOS para a bicamada de grafeno Bernal perfeita:

$$D(E) = \frac{1}{\pi \hbar^2 v_F^2} (2E \pm \gamma_1) \quad (3.13)$$

É importante observar que, considerando  $E$  ligeiramente maior que zero, apenas a banda  $\pi^*$ , de baixa energia, oferece estados para serem ocupados, isso se mantém até que a energia seja igual a  $\gamma_1$ , onde a banda  $\pi^*$ , de alta energia, começa a ser populada também. A situação é idêntica para as energias negativas e as bandas  $\pi$ . Na fig. 3.6.b são mostradas as contribuições das bandas de baixa energia (em roxo), alta energia (em rosa) e a DOS total da bicamada de

grafeno (em preto), que é a soma das duas primeiras. Cálculos mais detalhados sobre a DOS são descritos nas seguintes referências.<sup>68,71,72</sup>

### 3.3 Grafeno epitaxial sobre SiC(0001)

Como apresentado, as faces polares do SiC, SiC(0001) e SiC(000 $\bar{1}$ ), também são conhecidas como face do Si e face do C, respectivamente. Em cada uma dessas faces o crescimento do grafeno se dá de maneira diferente. Na face do C o controle no número de camadas e sua homogeneidade é mais difícil de ser atingido. Na face do silício esse controle é mais facilmente atingido, gerando amostras reproduzíveis e homogêneas. Neste trabalho foram utilizados substratos de 4H-SiC, onde o crescimento de grafeno foi realizado sobre a face SiC(0001).

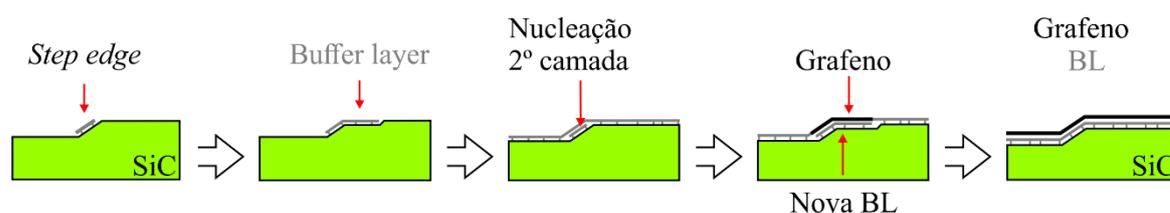


Figura 3.7 – Ilustração do fluxograma de crescimento do grafeno epitaxial sobre SiC. O conjunto exibido no último estágio é a MLG. Adaptados das seguintes referências.<sup>74,75</sup>

A superfície atômica plana, gerada pelo processo de *H-etching* (seção 3.1), é muito interessante para o crescimento de grafeno, pois transforma a superfície do substrato em grandes regiões homogêneas, possibilitando assim o crescimento de grafeno epitaxial de alta qualidade. Após o processo de *H-etching*, a decomposição térmica do SiC é realizada aquecendo o substrato a temperaturas de cerca 1600 °C em uma atmosfera inerte de Ar (900 *mbar*). A alta temperatura fornece energia para os átomos de Si sublimarem, o que acontece mais facilmente a partir das bordas dos degraus (*step edge*) por possuírem mais ligações pendentes. A sublimação de Si avança em direção à base do degrau adjacente, deixando a superfície rica em átomos de C, que se reorganizam formando uma *buffer-layer* (BL). Essa cobrirá toda a extensão da superfície do substrato.<sup>50,76</sup> O papel da atmosfera inerte é controlar a taxa de sublimação dos átomos de Si, fazendo com que o processo seja mais preciso. Para facilitar o entendimento da decomposição um fluxograma do processo é exibido na fig. 3.7.

O processo de decomposição continua após o crescimento da BL e uma nova camada de C cresce debaixo da primeira, tornando-se uma nova BL. Durante seu crescimento, a nova camada de BL, quebra as ligações entre a primeira BL e o substrato, convertendo-a em uma camada de grafeno (terceira e quarta imagem do fluxograma). Após a nova BL atingir o degrau adjacente, a amostra resultante é composta por uma monocamada de grafeno epitaxial sobre a BL sobre o SiC, como ilustrado na última imagem do fluxograma. Essa amostra é o que chamaremos nesta tese de monocamada de grafeno epitaxial (MLG). Ao atingir a MLG o processo de sublimação se torna muito difícil, devido às camadas de carbono (grafeno e BL), e se autolimita, impossibilitando o crescimento de multicamadas de grafeno de alta qualidade e homogeneidade.<sup>22,23,77,78</sup>

### 3.3.1 Buffer layer

A interação entre BL e a camada de grafeno é de grande importância nas propriedades da MLG. Sendo também conhecida como *layer zero*, a BL é formada apenas por átomos de carbono e, apesar de ser estruturalmente parecida com o grafeno, ela apresenta cerca de 33% de seus átomos hibridizados na forma  $sp^3$ , que estão ligados quimicamente à superfície do SiC por meio de ligações covalentes do tipo Si-C. Conseqüentemente, a BL não apresenta a característica estrutura de bandas energéticas lineares do grafeno, que é a responsável pelas propriedades eletrônicas do material.<sup>23,79,80</sup>

A BL é uma reconstrução de superfície e forma com a camada superior do SiC uma super célula de  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$  e uma quase célula,  $(6\times 6)$ .<sup>23,81</sup> Na fig. 3.8 estas células estão ilustradas, como a célula formada pelo empilhamento grafeno/BL/SiC possui muitos átomos esta figura foi simplificada. Nela não está presente a camada de grafeno nem os átomos de C do SiC. Os hexágonos simbolizam a BL e as esferas roxas os átomos de Si da camada superficial do SiC. As linhas azul e vermelha indicam as bordas das células  $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$  e  $(6\times 6)$ , respectivamente, e os átomos de Si abaixo das bordas estão evidenciados. Os hexágonos coloridos de rosa indicam pontos simétricos da super célula e o verde e o amarelo os pontos antissimétricos da quase célula.

Como o grafeno é um material 2D, ele é altamente susceptível ao ambiente em que está presente. Nas amostras de MLG, a camada de grafeno está apoiada sobre a BL, que apresenta uma rugosidade que advém das suas ligações Si-C com o SiC. Devido a essa rugosidade, a BL exerce uma tensão compressiva sobre o grafeno, que resulta em um *strain* de aproximadamente

–0,2 %.<sup>74</sup> Além desse efeito, parte desse *strain* algumas vezes é também atribuído ao processo de resfriamento pós crescimento do MLG.<sup>82</sup>

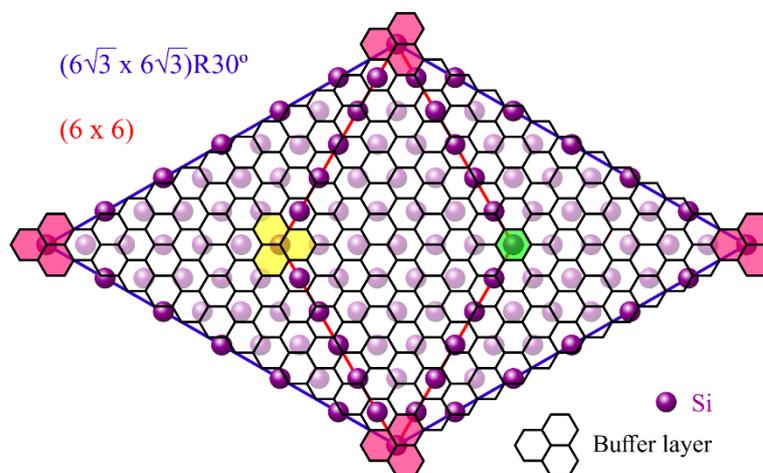


Figura 3.8 – Ilustração da *buffer layer* e camada superior do SiC (o grafeno não está representado nesta imagem). A linha azul mostra o contorno da super célula  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  e vermelha da quase célula  $(6 \times 6)$ . Para facilitar a visualização apenas os átomos de Si abaixo das células estão em evidência e os de C do grafeno e do SiC não estão ilustrados. Adaptado da seguinte referência.<sup>23</sup>

Outra característica importante da interação grafeno/BL/SiC é devido à existência de ligações pendentes em átomos de Si da superfície do SiC, estas introduzem, através da BL, potenciais eletrostáticos na camada de grafeno.<sup>83</sup> Portanto, na interface grafeno/SiC estão combinados estados da superfície do SiC (ligações pendentes) e da BL. Essa interface reduz a mobilidade da MLG se comparada ao grafeno esfoliado, onde, as mobilidades dessas amostras são respectivamente,  $3,0 \times 10^3$  e  $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ .<sup>24,53,84</sup> Além disso, essa interação com a interface induz no grafeno uma dopagem do tipo-*n*, com concentração de portadores de carga de cerca de  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .<sup>83,85,86</sup> Contornar a baixa mobilidade relativa das amostras de MLG é algo de muito interesse, pois como apresentamos, o grafeno epitaxial é uma ótima alternativa para a produção de dispositivos eletrônicos baseados em grafeno. Uma possível rota para atingir esse objetivo é o procedimento conhecido como intercalação, que será apresentado a seguir.

### 3.3.2 Intercalação da MLG

A introdução de elementos químicos entre a BL e a superfície do SiC pode reduzir drasticamente a interação grafeno-SiC e levar ao desacoplamento da BL do substrato. Esse processo é conhecido como intercalação. O principal objetivo da intercalação é que o elemento

químico intercalado rompa as ligações  $sp^3$ , entre BL e SiC, e sature as ligações pendentes da superfície do SiC. Encontra-se na fig. 3.9.a uma ilustração da MLG onde as ligações pendentes do Si estão representadas em rosa, pelas “nuvens”, e as BL-SiC, relacionadas aos C hibridizados na forma  $sp^3$  (rede A) por linhas cinzas. O rompimento das ligações C-Si leva a re-hibridização dos C, de  $sp^3$  para  $sp^2$ , e converte a BL em uma nova camada de grafeno. Portanto, esse processo pode converter uma monocamada de grafeno/BL em uma bicamada de grafeno que, devido à epitaxia, possuirá um empilhamento Bernal (AB).<sup>10,81,87,88</sup> Em alguns casos, também é possível converter uma BL pura (descoberta) em uma monocamada de grafeno *quasi-free-standing*.<sup>50,89</sup>

A intercalação pode ser realizada através da deposição do elemento químico (ou de moléculas) desejados sobre as amostras, que, posteriormente são aquecidas para a difusão do elemento através das camadas de C, ou através do tratamento térmico em atmosfera composta pelo elemento químico intercalador. Como exemplos de intercalação tem-se: F, que é feito depositando-se moléculas de Fluoreto ( $C_{60}F_{48}$ ) sobre amostras que contenham BL e MLG. Observa-se que apenas as áreas em que a BL está exposta são intercaladas. Essas áreas são convertidas em *quasi-free-standing monolayer graphene* (QFSMLG), isso porque apresentam propriedades muito próximas a do grafeno suspenso. Não é observada dopagem após a intercalação por F. As áreas onde a MLG está exposta não apresentam mudanças após o processo de intercalação com F. Aparentemente isso é causado pela baixa temperatura empregada durante a intercalação (150 °C);<sup>89,90</sup> Para a intercalação por Au, é depositada uma fina camada de Au sobre a amostra de BL (descoberta) que, em seguida, é aquecida para que o Au se difunda através da BL. É reportado na literatura que a intercalação não é homogênea e que restam pequenos aglomerados de Au sobre a amostra. É notado também que a dopagem do grafeno é sensível ao número de camadas de Au que foram depositadas, podendo apresentar dopagem tipo-*p* ou tipo-*n*<sup>91</sup> após o procedimento. Processos similares à intercalação de Au, onde são depositados filmes finos sobre o grafeno, também são empregados para Si,<sup>88</sup> Ge<sup>92</sup> e Li.<sup>93</sup> Mais detalhes sobre como a intercalação pode modular as propriedades do Grafeno sobre SiC e uma revisão sobre os elementos químicos mais comumente utilizados podem ser encontradas na revisão de Natalie Briggs *et al.*<sup>94</sup>

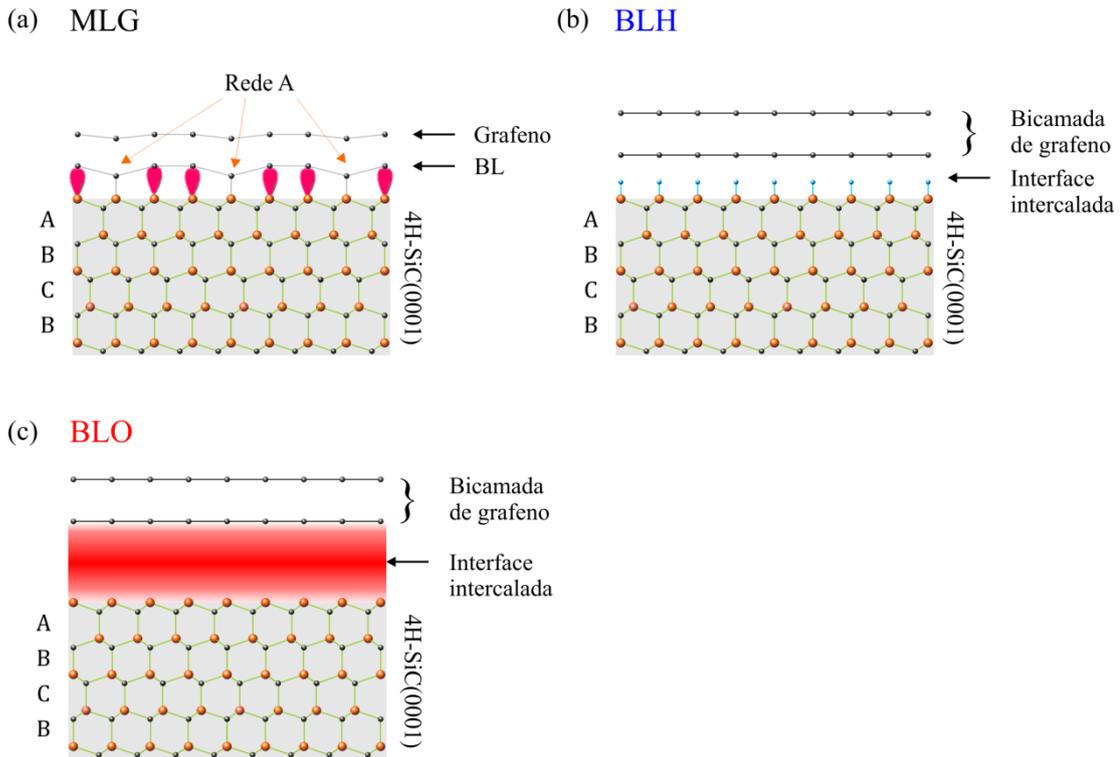


Figura 3.9 – (a) Ilustração da amostra de MLG. Em rosa, as “nuvens” representam as ligações pendentes na superfície do SiC e as linhas em cinza as ligações entre BL-SiC relacionadas aos C hibridizados na forma  $sp^3$  (rede A). (b) Para a amostra de BLH, a intercalação rompe as ligações  $sp^3$  e passiva a superfície do SiC. (c) Nas amostras de BLO, as ligações  $sp^3$  entre BL-SiC e também entre Si-C do próprio SiC são rompidas pela intercalação. Como a interface gerada pela intercalação de O é mais complexa, ela não está ilustrada na forma de haste e esferas e sim pela faixa vermelha

Grande atenção tem sido dada à intercalação de H e O devido ao fato de darem origem a bicamadas de grafeno de alta qualidade e serem realizadas por meios de processos mais simples.<sup>10,81,87</sup> Em ambos os casos a intercalação é realizada através do tratamento térmico em uma atmosfera contendo gases específicos,  $H_2$  (intercalação de hidrogênio) ou  $O_2+H_2O+N_2$  (intercalação de oxigênio), sem a necessidade de deposição de filmes sobre o grafeno.

A intercalação de H é amplamente estudada.<sup>81,95,96</sup> Em amostras de MLG, o H é capaz de se difundir através das camadas de C (grafeno e BL) e, na interface BL/SiC, ele rompe as ligações  $sp^3$  entre BL e SiC e satura as ligações pendentes da superfície do SiC. Desse modo, a BL se transforma em uma camada de grafeno. A amostra de MLG é então convertida em uma de *quasi-free-standing bilayer graphene* (BLH) onde a bicamada de grafeno está apoiada sobre a superfície do SiC passivada por H. Essa estrutura está ilustrada na fig. 3.9.b. Após a intercalação é observado uma inversão na dopagem do grafeno, de tipo- $n$  para tipo- $p$ , e é verificado que o *strain* presente na MLG, não é exibido na BLH, confirmando as propriedades de grafeno suspenso neste tipo de amostra. O processo de intercalação por H é reversível,

aquecendo as amostras de BLH a temperaturas próximas de 1000 °C elas são completamente convertidas em MLG.<sup>81</sup> É possível também intercalar H em BL (descobertas), obtendo QFSMLG. Mais detalhes sobre as condições experimentais serão exibidos na seção “3.6 Preparação de Amostras”.

Existem fortes indícios de que a intercalação por O ocorra sinergicamente em relação à H<sub>2</sub>O (presente na atmosfera ambiente),<sup>10</sup> podendo até mesmo ser realizada em atmosfera ambiente.<sup>87</sup> A intercalação por O converte amostras de MLG em *quasi-free-standing bilayer graphene* (BLO). Está ilustrado na fig. 3.9.c a BLO, como a interface gerada pela intercalação de O é mais complexa, ela não está ilustrada na forma de haste e esferas e sim pela faixa vermelha. O oxigênio rompe as ligações  $sp^3$  entre BL/SiC e também entre Si-C do próprio SiC, podendo formar vários estados de oxidação como, Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> e Si<sup>4+</sup>, conforme será discutido na seção 3.5 Resultados e discussão.

A intercalação de O de BL (descoberta), o que poderia gerar uma QFSMLG, ainda gera muita discussão. A BL descoberta é mais rugosa do que a coberta pela camada de grafeno. Na fig. 3.9.a os átomos indicados por “Rede A” da BL (coberta) estão em média 0,09 Å mais próximos à superfície do SiC que os demais. No caso da BL descoberta, esse deslocamento é em média de 0,36 Å.<sup>97</sup> Esse deslocamento entre os átomos da Rede A e os demais, causa um efeito de piramidização entre as ligações C( $sp^2$ )-C( $sp^3$ ), tornando-as mais reativas e sendo mais intenso para a BL descoberta. Assim, o O pode interagir mais facilmente com as ligações C( $sp^2$ )-C( $sp^3$ ) gerando monóxidos de carbono e hidrocarbonetos, roubando átomos de C da BL até que a remova completamente.<sup>75</sup> Entretanto, Ostler *et. al.*<sup>98</sup> foram capazes de através da intercalação por O de desacoplar a BL (descoberta) do SiC convertendo-a em uma monocamada de grafeno. Contudo essa monocamada de grafeno apresentava alta densidade de defeitos. É também observado que a intercalação por O pode danificar também amostras de MLG, caso o tempo de intercalação seja muito longo, da ordem de horas. Novamente, detalhes experimentais serão apresentados na seção 3.6 Preparação de Amostras.

Neste trabalho desenvolveremos um estudo mais aprofundados das amostras de BLO. O objetivo principal é fornecer mais informações acerca de como é a estrutura formada na interface a partir da intercalação de O e sobre como ela afeta as propriedades da bicamada de grafeno. Algumas propriedades conhecidas sobre esse tipo de amostra indicam que, de fato, o desacoplamento da BL ocorre após a intercalação, o que é demonstrado através de espectroscopia Raman (como veremos) e também através da relaxação do *strain* presente nas amostras de MLG.<sup>74,87</sup> Apesar da qualidade estrutural, a BLO apresenta propriedades de

transporte elétrico inferiores às observadas para a MLG. A mobilidade eletrônica em amostras de MLG é, tipicamente cerca de  $3,0 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .<sup>24</sup> A intercalação de H, gerando BLH, aumenta essa mobilidade para  $1,1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ <sup>24</sup> e a intercalação por O (BLO) leva essa mobilidade para valores de cerca de apenas  $7,0 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .<sup>25-27,99</sup> Aqui nos deparamos com um paradoxo, visto que, é comum se esperar que amostras de melhor qualidade estrutural apresentem também melhor qualidade de transporte elétrico. Neste trabalho nossa proposta é contribuir para o entendimento de como essa interface oxidada, gerada pela intercalação de O, afeta as propriedades eletrônicas, e também estruturais, da bicamada de grafeno Bernal (AB).

### 3.4 Preparação de amostras

#### 3.4.1 Crescimento de Grafeno em 4H-SiC(0001)

As amostras de grafeno estudadas neste trabalho foram preparadas sobre o substratos 4H-SiC(0001) semi-isolante cortados com dimensões de  $1,0 \times 0,5 \text{ cm}^2$ . Esses substratos foram submetidos aos processos de limpeza química, *H-etching*, crescimento de grafeno (MLG) e, finalmente, a intercalação.

Inicialmente, para remoção de impurezas orgânicas, ou mesmo do pó gerado no momento do corte, o substrato é submetido a uma limpeza química. Esse processo consiste em mergulhar o substrato em n-Butila, acetona e, posteriormente, em álcool isopropílico. Para cada um dos solventes o substrato permanecia por 10 minutos, sendo agitado por ultrassom. Após retirado do álcool isopropílico, o substrato era rapidamente secado através de jateamento de gás de  $\text{N}_2$ . Após a limpeza química o substrato ainda possui ranhuras devido ao polimento mecânico, ou mesmo químico, realizado em fábrica e, como já foi mencionado, para o crescimento de grafeno é interessante que a superfície seja homogênea.

Em um reator indutivo, desenvolvido exclusivamente para trabalhar com o crescimento de grafeno sobre SiC, o substrato é carregado. Inicialmente, para remover alguma impureza que tenha resistido a limpeza química ou mesmo restos de solvente, baixa-se a pressão na câmara do reator, até aproximadamente  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  e aquece-se o substrato até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos. A temperatura é medida através de um pirômetro óptico. O tempo de aquecimento do reator é rápido, levando, no máximo, 2 minutos para atingir a temperatura final.

Após o resfriamento da amostra, para a realização do *H-etching*, uma atmosfera composta por Ar (95 %) e H<sub>2</sub> (5 %) a uma pressão de 900 *mbar* e com um fluxo constante de 500 *sccm*, sendo, 475 e 25 *sccm* de Ar e H<sub>2</sub>, respectivamente, é estabelecida. Nessas condições o substrato é novamente aquecido, desta vez até 1400 °C e mantido nesta temperatura por 15 minutos.<sup>9</sup> Após este passo a superfície do SiC está formada por degraus atômicamente planos que possuem altura de aproximadamente uma célula unitária. Uma imagem de AFM da superfície do 4H-SiC(0001) após o *H-etching* pode ser observada na fig. 3.10.a, a altura dos degraus pode ser observada no gráfico do perfil na fig. 3.10.b, onde, quatro deles foram medidos e todos apresentam altura próxima a de uma célula unitária (~1,008 nm).

Finalmente, para a decomposição térmica do SiC e o crescimento de grafeno, é estabelecida uma atmosfera de Ar, também a 900 *mbar* e com um fluxo constante de 500 *sccm*, e novamente aquece-se o substrato até 1600 °C por 15 minutos.<sup>9</sup> As amostras de MLG utilizadas neste trabalho foram produzidas em colaboração com o grupo do Dr. João Marcelo Jordão Lopes do Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, localizado em Berlim, Alemanha.

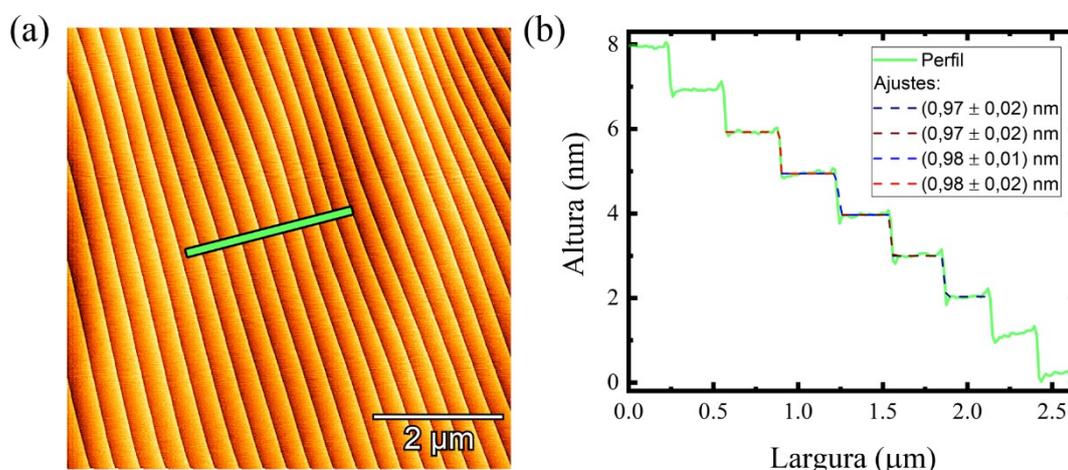


Figura 3.10 – (a) Imagem de AFM da superfície do 4H-SiC(0001) após o *H-etching*. (b) Gráfico do perfil topográfico visualizado em (a).

### 3.4.2 Intercalação de H e O

A intercalação de H nas amostras de MLG, é realizada no mesmo reator indutivo utilizado no crescimento do grafeno epitaxial (fig. 3.11.a). As amostras de MLG são submetidas a uma atmosfera idêntica à do processo de *H-etching*, mas a uma temperatura de 1000 °C por um período de 1 hora. Riedl *et al.*<sup>81</sup> foram os primeiros a reportar o sucesso na conversão da

BL (descoberta) sobre SiC em uma camada de grafeno através da técnica da intercalação de H. A montagem experimental para a intercalação utilizada por Riedl é a mesma usada por Tsuchida *et al.*<sup>100</sup> A intercalação de H, como já mencionado, pode ser revertida, durante o procedimento da intercalação o H é intercalado e removido da interface constantemente.

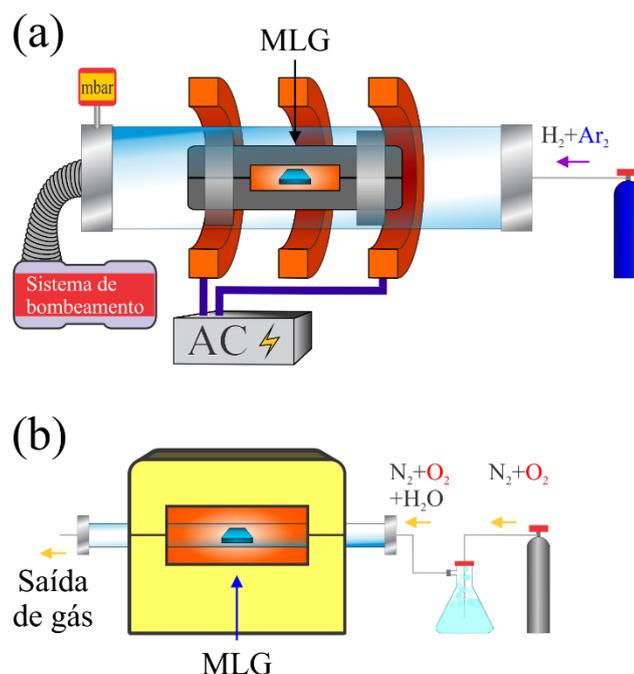


Figura 3.11 – (a) Ilustração do reator indutivo utilizado para o crescimento de grafeno epitaxial e intercalação de H. Uma corrente alternada de alta frequência é aplicada sobre as bobinas (em laranja) e a variação do campo magnético no interior delas aquece uma peça de grafite. (b) Ilustração do forno horizontal utilizado na intercalação de O. A mistura de gases passa por um *bubbler*, para adicionar vapor de água a mistura, antes que ela chegue a câmara principal.

No caso da intercalação de O foi utilizado um forno industrial de tubo horizontal da marca MTI (KJ GROUP), modelo OTF-1200X. A atmosfera dentro do tubo é composta pelos gases  $O_2$ ,  $N_2$  e vapor de  $H_2O$ . Para tanto, o fluxo de  $N_2$  e  $O_2$  (285 e 95 *sccm*, respectivamente) passava por um *bubbler* contendo água deionizada, antes de entrar no tubo horizontal (fig. 3.11.b). A amostra de MLG é carregada no tubo e o fluxo de gases é ligado por cerca de 10 minutos antes de se iniciar o aquecimento, isso para que a linha de gás seja purgada e homogeneizar a composição da atmosfera dentro do tubo. Após esse tempo o forno é ligado e aquece a amostra a uma taxa de  $\sim 30$   $^{\circ}C/min$  até atingir a temperatura de  $600$   $^{\circ}C$ , que é mantida por 35 minutos. Os gases são desligados após o resfriamento do forno, que acontece

naturalmente. Os parâmetros aqui descritos para a intercalação foram apresentados por Oliveira *et al.*<sup>75</sup> para a produção de nanofitas de bicamada de grafeno intercaladas em ar. A utilização da mistura dos gases  $O_2$  e  $N_2$  e o vapor de  $H_2O$  foi proposta por Bom *et al.*<sup>10</sup>, que verificaram um efeito sinérgico envolvendo o  $O_2$  e a  $H_2O$  no processo de intercalação. Devido às grandes variações na umidade do ar, optamos por utilizar esse processo para garantir a padronização das amostras.

### 3.5 Resultados e discussão

Nesta seção apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos referentes à nossa investigação sobre a influência da interface grafeno/SiC, gerada pela intercalação de O sobre as propriedades estruturais e eletrônicas da bicamada de grafeno. Para fins de interpretação dos efeitos, várias medidas foram realizadas antes e após a intercalação com O. Além disso, os resultados serão, quando pertinente, comparados a medidas realizadas em amostras intercaladas por H.

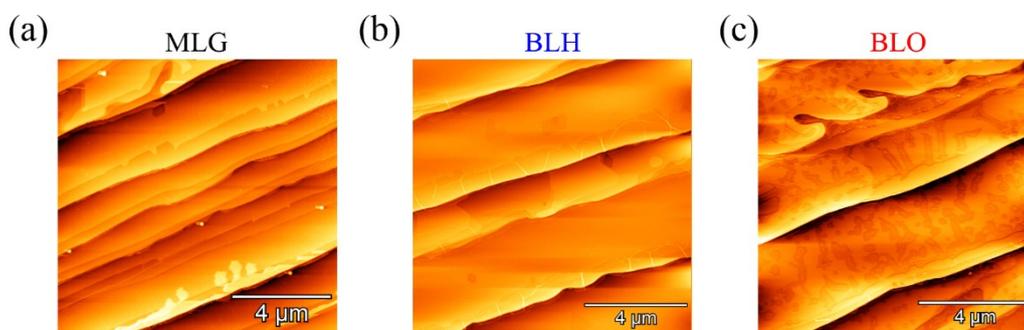


Figura 3.12 – Imagens de AFM de amostras de MLG (a), BLH (b) e BLO (c). Nenhuma diferença topografia foi observada entre a amostra de MLG e BLH. Para a amostra de BLO a situação é oposta, após a intercalação por O, regiões de diferentes alturas são observadas sobre os terraços.

Imagens de topografia, obtidas por AFM, são exibidas na fig. 3.12. Nenhuma diferença entre MLG e BLH foi observada. O contrário acontece para amostras de BLO, foi observado que após a intercalação de O, regiões de diferentes alturas são observadas sobre os terraços, o que não estava presente antes da intercalação. Esse efeito ocorreu uniformemente e foi observado em todas amostras intercaladas por O. Juntamente ao interesse de entender o motivo da baixa mobilidade eletrônica das amostras de BLO, surgiu também o interesse de averiguar

se as amostras de BLO apresentavam propriedades de bicamadas de grafeno de alta qualidade. Para isso empregamos a técnica de espectroscopia Raman.

### 3.5.1 Espectroscopia Raman do grafeno epitaxial

Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman foram usadas para estudar a qualidade estrutural e homogeneidade das amostras de grafeno antes e após a intercalação. Através dos espectros também é possível averiguar, até um certo limite, o número de camadas de grafeno da amostra. Nesta seção será apresentada uma introdução sobre a espectroscopia Raman em grafeno (mono e bicamada) e posteriormente os resultados experimentais obtidos sobre as amostras estudadas. As medidas Raman foram realizadas em condição ambiente em um espectrômetro Witec Alpha 300 com detector EMCCD de resolução espacial de  $0,2 \mu\text{m}$ . O comprimento de onda do laser usado foi de  $457 \text{ nm}$ .

Os principais modos de vibrações de fônons observados no grafeno são, oTA, oTO, iTA, iTO, LA e LO. Sendo o modo acústico ou óptico (A ou O), a vibração é transversal ou longitudinal (L ou T) e se ocorre no plano (*in plane*) ou fora (*out of plane*). A interação dos elétrons com esses fônons geram as bandas no espectro Raman.<sup>40</sup>

O grafeno monocamada possui três bandas características, G, D e 2D em aproximadamente  $1582$ ,  $1350$  e  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (fig. 3.13.a). A banda G é a única das três originada por um espalhamento de primeira ordem gerado por um modo normal de vibração do grafeno (fig. 3.13.b). Os picos D e 2D são originados de espalhamentos de segunda ordem. A banda D é formada por um fônion iTO e um defeito, a partir de sua intensidade em relação às bandas G e 2D podemos inferir a quantidade de defeitos/desordens estruturais nas camadas de grafeno.<sup>40</sup>

A banda 2D é dispersiva em relação ao comprimento de onda do laser incidente.<sup>101</sup> Através de sua forma pode-se diferenciar amostras de monocamada e bicamada (AB) de grafeno com precisão. A monocamada de grafeno apresenta a banda 2D originada por apenas um fônion, sendo ela então bem descrita por apenas uma Lorentziana (fig. 3.13.b). A banda 2D da bicamada de grafeno (AB) é composta por quatro principais espalhamentos (fig. 3.13.c), que possuem energias ligeiramente próximas. Como a estrutura eletrônica da bicamada possui quatro bandas, duas de baixa e duas de alta energia, quatro fônons podem espalhar o elétron excitado.<sup>102</sup> Para os espalhamentos chamados  $P_{11}$  e  $P_{12}$  os fótons excitam um elétron próximo ao ponto  $K$  entre as bandas de  $\pi$  e  $\pi^*$  de baixa energia. O elétron é então espalhado por um

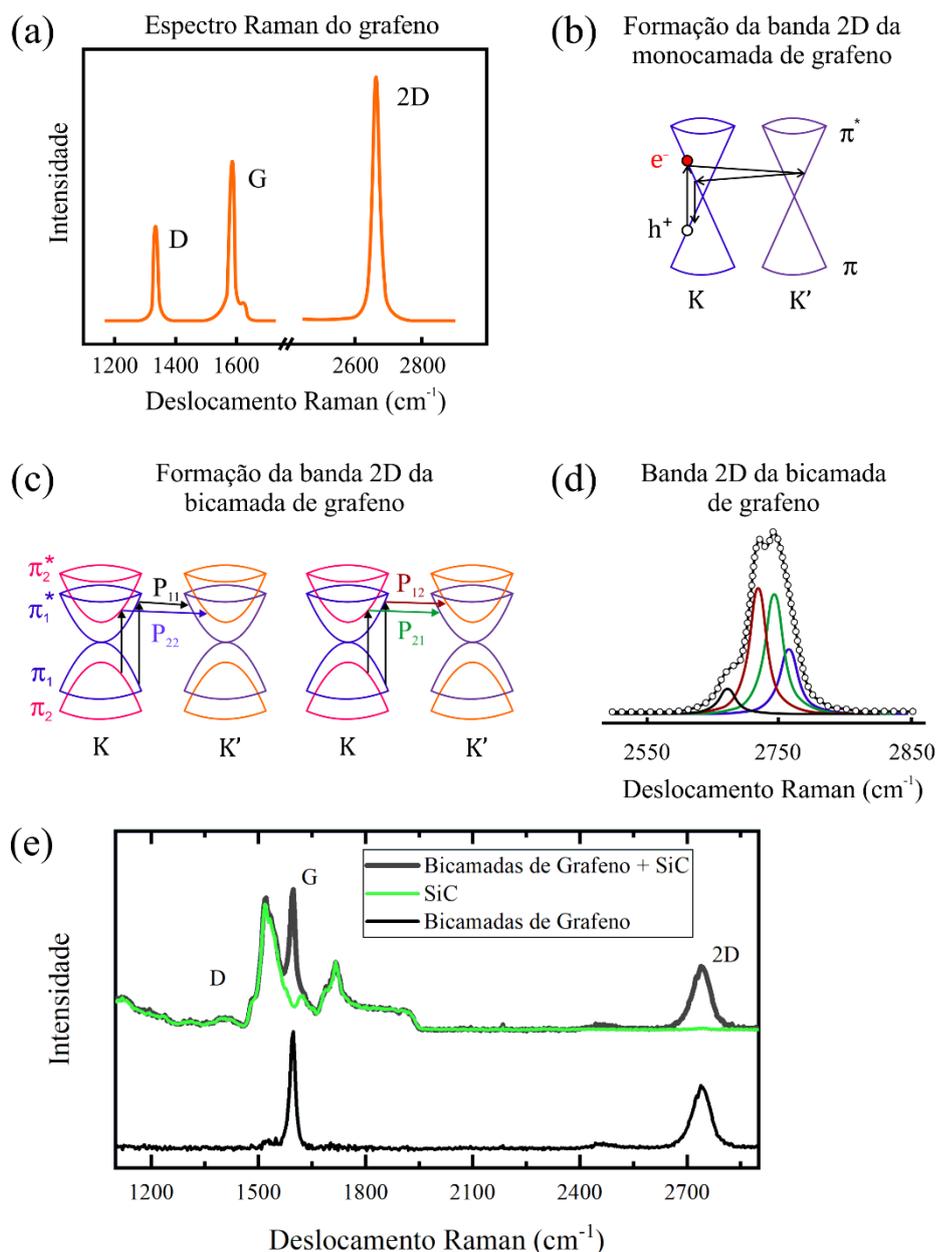


Figura 3.13 – (a) Principais bandas observadas por espectroscopia Raman para a monocamada de grafeno. (b) Principal processo relacionado a origem do pico 2D para monocamada de grafeno. (c) Principais processos para a formação do pico 2D da bicamada de grafeno. (d) Banda 2D para amostras de bicamada de grafeno. Esta é composta por quatro principais espalhamentos. (e) Espectros da bicamada de grafeno epitaxial sobre SiC (preto) e do substrato de SiC (verde). Na parte inferior, apresentado na cor preta, está o sinal da bicamada de grafeno subtraído do sinal do SiC. (a), (b), (c) e (d) Adaptados da referência.<sup>102</sup>

fônon (iTO) até energias próximas a  $K'$ , sendo que,  $P_{11}$  e  $P_{12}$  levam o elétron até a banda  $\pi^*$  de baixa e alta energia, respectivamente. Em  $P_{22}$  e  $P_{21}$  os elétrons são excitados entre as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  de alta energia e fônons iTO os espalham novamente até  $K'$ . Sendo que desta vez,  $P_{22}$  e  $P_{21}$  levam o elétron até a banda  $\pi^*$  de alta e baixa energia, respectivamente.<sup>40</sup> Logo, a forma da

banda 2D para a bicamada de grafeno é mais complexa, sendo esta composta por quatro Lorentzianas (fig. 3.13.d).

O SiC possui sinal Raman de segunda ordem entre os comprimentos de onda de cerca de 1450 e 1750  $cm^{-1}$  (fig. 3.13.e). Para facilitar a visualização dos picos G e D das amostras de grafeno sobre SiC, o sinal Raman do substrato de SiC (ilustrado de verde) foi subtraído. Então, nos gráficos posteriores todos os espectros Raman, de amostras crescidas sobre SiC, o sinal do SiC estará subtraído.

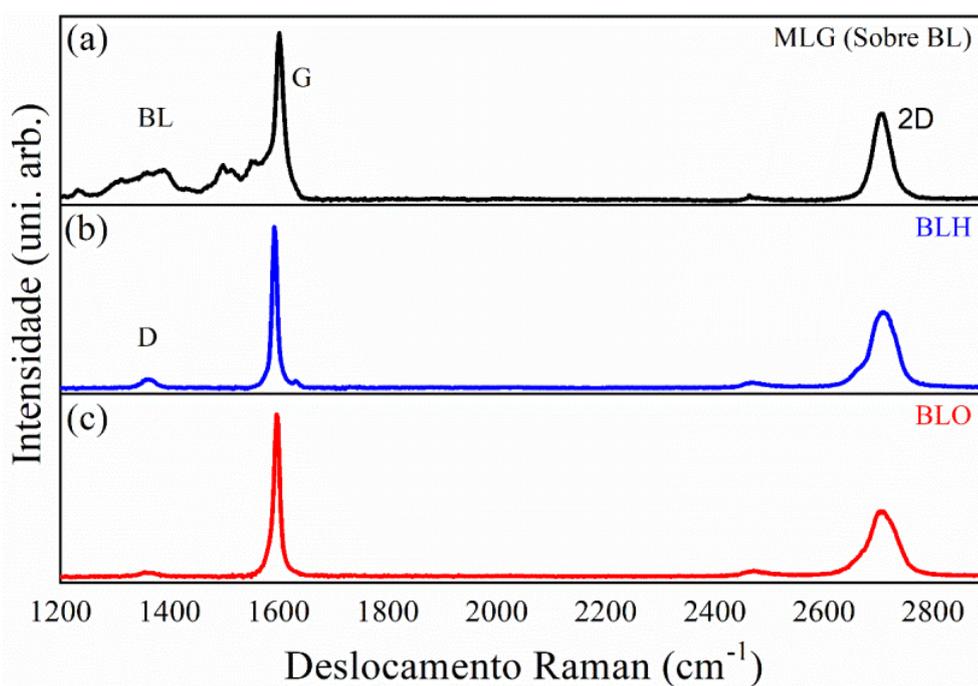


Figura 3.14 – Espectros Raman para amostras de grafeno sobre 4H-SiC(0001). (a) MLG: entre 1200 e 1670  $cm^{-1}$  é observado o sinal relacionado a BL. As bandas G e 2D estão nas posições  $\sim 1590$  e  $\sim 2708$   $cm^{-1}$ , respectivamente. Para as amostras intercaladas por H (b) e O (c), a estrutura relacionada à BL não é observada, e uma pequena banda D, relacionada a defeitos, é observada em  $\sim 1355$   $cm^{-1}$ .

Os espectros Raman típicos da MLG (grafeno sobre BL), BLH e BLO obtidos para as amostras estudadas são mostrados nas figs. 3.14.a-c, respectivamente. No espectro da MLG estão presentes características típicas observadas em amostras de grafeno epitaxial sobre SiC, como a estrutura relacionada à BL<sup>80</sup> localizada, entre 1200 e 1670  $cm^{-1}$ , a banda G em  $\sim 1590$   $cm^{-1}$  e a banda 2D descrita fielmente por uma Lorentziana, centrada em  $\sim 2708$   $cm^{-1}$  com largura à meia altura de 35  $cm^{-1}$ . Para monocamadas de grafeno esfoliado, suspenso, neutro, à temperatura ambiente e excitado por laser de comprimento de onda de 514 nm as bandas G e 2D estão localizadas em 1582 e 2700  $cm^{-1}$ , respectivamente.<sup>40,101</sup> Os deslocamentos observados nas bandas G e 2D para números de onda maiores, assim como o

alargamento da banda 2D, para monocamadas de grafeno epitaxial sobre SiC, ocorrem devido ao *strain* e a dopagem.<sup>40,74,103</sup> É importante notar que as medidas apresentadas aqui foram realizadas excitando as amostras com laser de comprimento de onda de 457 nm, o que por si só desloca a banda 2D para valores mais altos de números de onda.<sup>101</sup>

Nos espectros das amostras de BLH e BLO (figs 3.14.b e .c, respectivamente) não são observadas estruturas relacionadas à BL (próximo a banda G). Indicando que a BL foi completamente desacoplada do SiC pelo processo de intercalação e, conseqüentemente, tornou-se uma nova camada de grafeno. É observado também, em ambos espectros, a banda D, em torno de  $1355\text{ cm}^{-1}$ . Como já mencionado, esta é relacionada a defeitos nas camadas de grafeno,<sup>104</sup> sendo que a densidade dos defeitos pode ser estimada através da razão das intensidades da banda D e G. Para a amostra de BLH a razão  $I(D)/I(G)$  é, em média, 0,07, enquanto que para a BLO essa média é de 0,03. Esses valores indicam uma baixa quantidade de defeitos e evidenciam que, através de ambas intercalações, pode-se obter bicamadas de grafeno de alta qualidade estrutural. Entretanto, a respeito das propriedades eletrônicas, as amostras de BLH apresentam propriedades superiores as de BLO. Novamente, a mobilidade em amostras de BLH e BLO apresentam valores típicos de  $4400^{105}$  e  $60\text{ cm}^2/V \cdot s$ ,<sup>99</sup> respectivamente. O que é contra intuitivo, visto que foi observado através das medidas Raman que amostras de BLO apresentam densidades de defeitos ainda menores que as BLH. Esta é uma das principais questões que a presente pesquisa tenta responder.

Para ambas amostras a banda 2D foi ajustada por quatro componentes Lorentzinas (fig. 3.15.a e b). Todas as componentes possuem largura de meia altura de aproximadamente  $28\text{ cm}^{-1}$ . As componentes da amostra de BLH estão centradas em, 2668, 2700, 2717 e  $2734\text{ cm}^{-1}$ . Já as da amostra de BLO estão em, 2668, 2697, 2714 e  $2731\text{ cm}^{-1}$ . Essas características estão de acordo com reportadas para bicamadas de grafeno *quasi-free-standing* com empilhamento Bernal.<sup>40,74,104</sup> Comprovando que a intercalação realmente converteu a BL em uma nova camada de grafeno.

A estrutura da banda G, da BLH e BLO, é mostrada com mais detalhes na fig. 3.15.c e d, onde podemos observar uma diferença nos espectros Raman. Para a BLH a banda G é simétrica e bem descrita por uma única componente Lorentziana (curva azul) (fig. 3.15.c). Entretanto, para a BLO a banda G é assimétrica (fig. 3.15.d) o que ocorre devido a existência de duas componentes,  $G_L$  e  $G_H$ , centradas nas posições,  $1581(3)$  e  $1593(2)\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores foram obtidos considerando a média de espectros medidos através de toda a superfície. As principais possíveis causas dessa assimetria na banda G são,

*strain* e concentração de cargas. Trabalhos anteriores mostram que estruturas do tipo da BLO são livres de *strain*<sup>74</sup> e que a forma e a posição dos picos Raman são mais afetados devido a concentração de cargas.<sup>87</sup> A quebra na simetria de inversão ( $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ ) entre as bicamadas, que pode ser causada pela diferença de concentração de cargas entre elas, leva a ativação do fônon  $E_u$ . A mistura deste fônon com o  $E_{2g}$  gera a separação da banda G nas duas componentes apresentadas.<sup>106</sup> Baseado no estudo desenvolvido por Yan *et al.*<sup>107</sup>, encontramos que as posições das componentes  $G_L$  e  $G_H$  observadas correspondem a uma concentração de cargas de aproximadamente  $1,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , que está de acordo com resultados da literatura.<sup>25-27,87,99</sup>

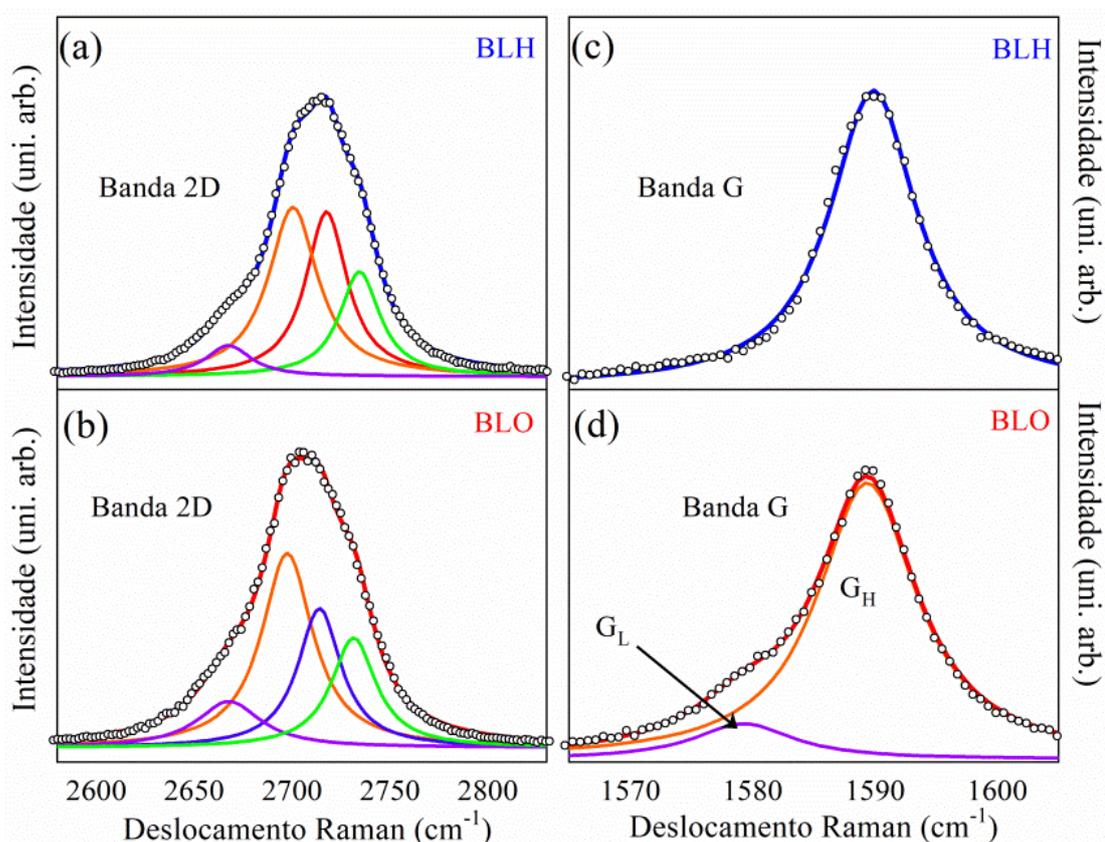


Figura 3.15 – Espectros Raman das amostras intercaladas com o foco nas regiões das bandas 2D e G. Os círculos são os dados experimentais e as linhas ajustes. A banda 2D para ambas, BLH (a) e BLO (b), possuem 4 componentes Lorentzianas (largura de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ). (c) A banda G para BLH é simétrica e bem descrita por uma Lorentziana. (d) Para a BLO a banda G é assimétrica sendo composta por duas componentes,  $G_L$  e  $G_H$ , centradas em,  $1581(3)$  e  $1593(2) \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

As diferenças observadas na banda G, para os dois tipos de intercalação, indicam que o mecanismo de transferência de carga entre a bicamada de grafeno e o substrato é diferente em cada uma delas. Para a BLH a dopagem é atribuída principalmente a polarização espontânea do

SiC.<sup>83,86</sup> Esse efeito é intrínseco ao substrato de SiC hexagonal, logo, também influencia nas amostras de BLO. Na realidade, experimentos mostram que amostras de BLH também possuem diferença de cargas entre as camadas de grafeno.<sup>8,108</sup> Essa característica pode ser de baixa intensidade ou mesmo estar abaixo do limite de detecção do experimento Raman apresentado aqui. Contudo, como será mostrado no decorrer deste capítulo, a interface gerada pela intercalação por O é mais complexa e dá origem a outras formas de transferência de cargas. Ou seja, esse efeito é muito mais forte nas amostras intercaladas por O.

### 3.5.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X da BLO

Neste trabalho através da técnica de XPS foi investigada a amostra de BLO. Com os dados obtidos foi possível confirmar a presença de O na interface bicamadas de grafeno/SiC e analisar as possíveis ligações entre os átomos na amostra de BLO, como por exemplo, Si-O, Si-C e C-O, levando a uma compreensão melhor do ambiente químico e efeitos causados pela interface nas bicamadas de grafeno da amostra de BLO. Através de medidas em diferentes ângulos de detecção foi possível inferir a posição vertical dos elementos de interesse. Medidas de XPS com ângulos de detecção entre  $0^\circ$  e  $60^\circ$ , em relação à normal, foram obtidas para energias de ligação na região dos orbitais C 1s, Si 2p e O 1s.

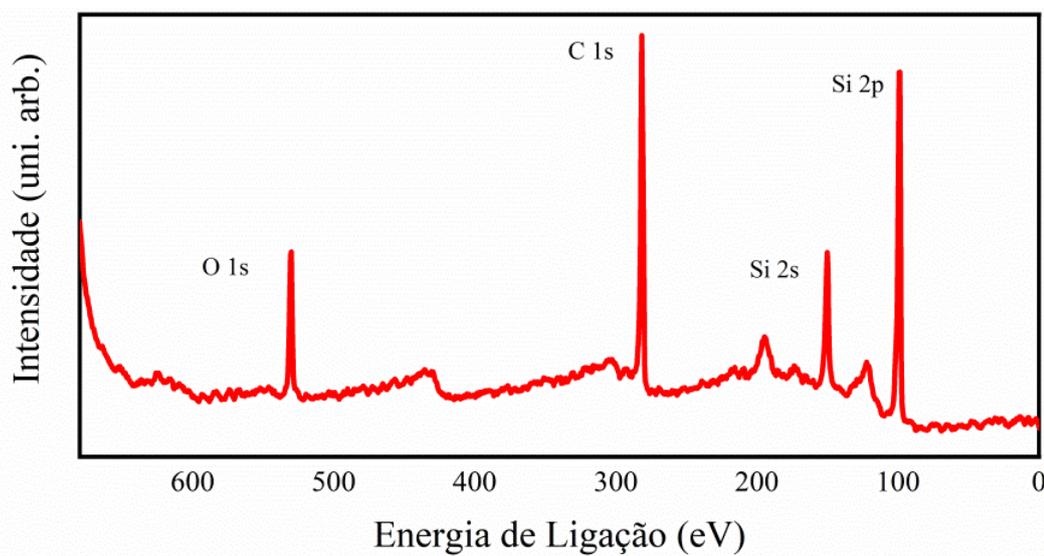


Figura 3.16 – Espectro de XPS para uma larga faixa de varredura (Survey) da amostra de BLO. São destacados os orbitais mais intensos observados.

Na fig. 3.16 é mostrado o espectro para uma larga faixa de varredura de energia (*Survey*). São destacados os orbitais mais intensos, Si 2p, C 1s, O 1s e Si 2s. Deste apresentaremos mais detalhes sobre os três primeiros.

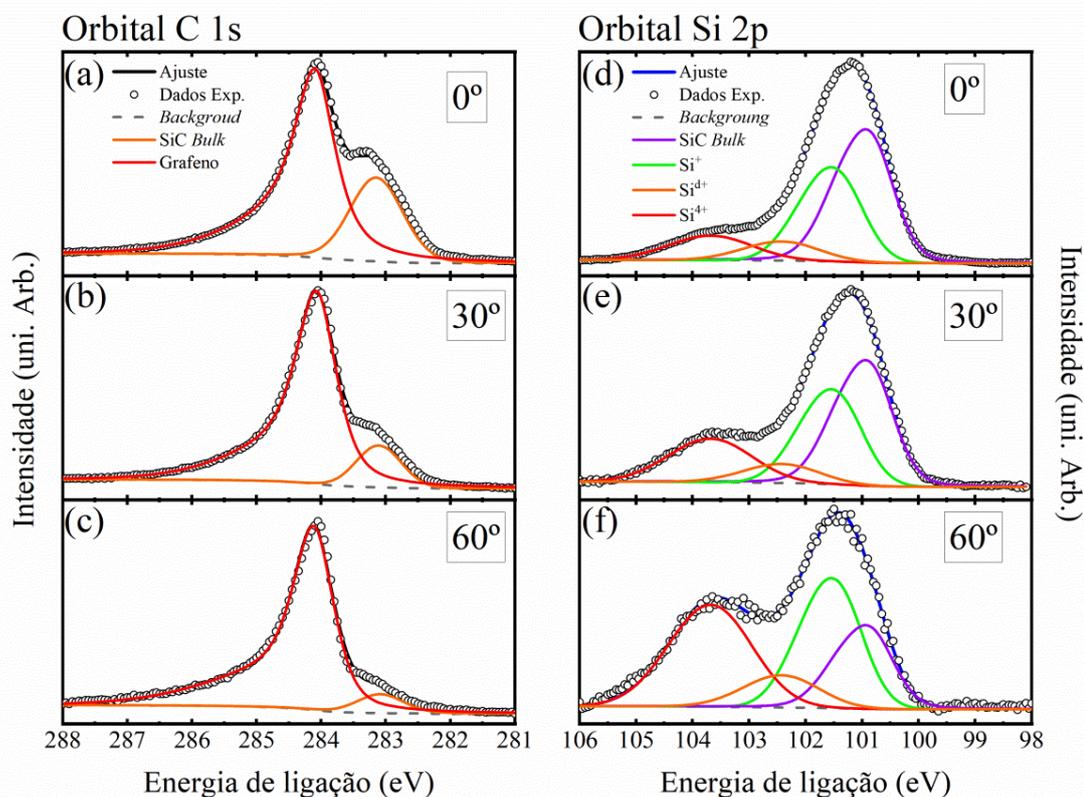


Figura 3.17 – Espectros de XPS para a amostra de BLO. Na primeira coluna (a)-(c) observa-se o orbital C 1s. São mostrados espectros para três diferentes ângulos  $\theta$  de detecção, sendo respectivamente,  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $60^\circ$ . Da mesma maneira, espectros para energia do orbital Si 2p são exibidos na segunda coluna (d)-(f). Os círculos representam os dados experimentais e a linha tracejada o *background* (*Shirley + linear*). Os ajustes e as componentes são ilustrados por linhas.

Os orbitais que apresentaram mais informações foram o C 1s e Si 2p. Nas figs. 3.17.a-c são mostrados os espectros da região de energia do orbital C 1s para três ângulos de detecção respectivamente,  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $60^\circ$ . Os dados experimentais, foram ajustados considerando um modelo *shirley*+linear para o *background*. As componentes são constituídas de uma combinação de Lorentziana e Gaussiana. Independentemente do ângulo, apenas duas componentes foram observadas: *SiC Bulk* e C-C, nas energias 283,1 e 284,1 eV. A primeira está relacionada às ligações entre átomos de C e Si do SiC, enquanto a segunda está relacionada às ligações entre átomos de C do grafeno. Aumentando o ângulo de detecção, a componente *SiC Bulk* se torna menos intensa, como esta ligação é mais profunda em relação à superfície da amostra, os fotoelétrons advindos dela são obrigados a percorrer um caminho maior até que escapem da

amostra, conseqüentemente, sofrendo mais espalhamento e perdendo energia. Componentes associadas à BL<sup>23</sup> e as ligações do tipo C-O não foram observadas, reafirmando o que foi observado nas medidas de Raman, quanto à conversão da BL em grafeno e da baixa densidade de defeitos no grafeno.

Experimentos equivalentes aos citados acima são apresentados nas figs. 3.17.d-e para o orbital Si 2p, também para três ângulos de detecção 0 °, 30 ° e 60 °, respectivamente. Esses dados experimentais também foram ajustados considerando um modelo *shirley*+linear para o *background*. As componentes são novamente constituídas por uma combinação de Lorentziana e Gaussiana e, além disso, para o orbital Si 2p, devido ao acoplamento spin-órbita, os picos Si 2p<sub>3/2</sub> e Si 2p<sub>1/2</sub> são separados por 0,6 eV, sendo a razão de suas intensidades de 2:1. Quatro componentes foram observadas independente do ângulo de detecção: SiC *Bulk*, Si<sup>+</sup>, Si<sup>d+</sup> (na região das componentes Si<sup>2+</sup> e Si<sup>3+</sup>) e Si<sup>4+</sup>, centradas nas energias, 100,9, 101,5, 102,5 e 103,7 eV, respectivamente. A primeira é relacionada ao Si ligado ao C no SiC. As três últimas estão relacionadas aos estados de oxidação do Si, de acordo com trabalhos anteriores.<sup>109-111</sup> Si<sup>+</sup> e Si<sup>4+</sup> estão respectivamente relacionadas à SiOC<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> e a componente Si<sup>d+</sup> os estados SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> e SiO<sub>3</sub>C, uma ilustração destes estados de oxidação pode ser visualizada na fig. 3.18.a. É interessante notar que para medidas mais sensíveis à superfície ( $\theta > 0$ ), observa-se o crescimento da componente Si<sup>4+</sup> em relação às demais. A razão entre as intensidades  $Si^{d+}/Si^+$  para diferentes  $\theta$  se mantém praticamente constante ( $\sim 0,3$ ), enquanto  $Si^{4+}/Si^+$  cresce com  $\theta$ , sendo aproximadamente, 0,4, 0,6 e 1,1, para os ângulos, 0 °, 30 ° e 60 °, respectivamente. Isso indica que o sinal Si<sup>4+</sup> vem de uma região que está mais próxima à superfície que as demais componentes (Si<sup>+</sup> e Si<sup>d+</sup>). Então a interface oxidada possui uma superfície formada principalmente por SiO<sub>2</sub>, enquanto as oxidações dos tipos Si<sup>+</sup> e Si<sup>d+</sup> estão mais abaixo, diretamente sobre a superfície de SiC, o que está parcialmente de acordo com o proposto por Oida *et al.*<sup>112</sup>

Devido ao potencial de utilização do SiC para o desenvolvimento de dispositivos de alta frequência, potência e temperatura, a oxidação do SiC é altamente estudada. Assim como no Si, a oxidação nativa do SiC é a SiO<sub>2</sub>.<sup>109-111,113-117</sup> Bernhardt *et al.*<sup>114</sup> trabalharam no crescimento de SiO<sub>2</sub> altamente ordenado em substratos de SiC através de tratamentos em plasma de H. Para a superfície SiC(0001) a estrutura formada é o silicato Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. 3.18.b). Este é formado por uma bicamada cristalina de SiO<sub>2</sub> que é ligada ao SiC através de pontes Si-O-Si. Schürmann *et al.*<sup>118</sup> apresentam em seu trabalho o crescimento de silicato ordenado sobre substratos de 4H e 6H-SiC através do tratamento térmico em atmosfera oxidante. Bernhardt, Schürmann *et al.*<sup>114,118</sup> observaram através de XPS que, para o orbital Si 2p três componentes

estavam presentes. Uma relacionada à contribuição do SiC e as outras duas relacionadas ao primeiro e quarto estado oxidado do Si,  $\text{Si}^+$  e  $\text{Si}^{4+}$ , respectivamente. A componente  $\text{Si}^{4+}$  (quarta estrutura da fig. 3.18.a) é relacionada à bicamada de  $\text{SiO}_2$ , e a  $\text{Si}^+$  (primeira estrutura da fig. 3.18.a) à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . A ausência de outras componentes para esse orbital indica a inexistência de defeitos (inferior ao limite de detecção) na interface.

As estruturas  $\text{Si}^+$  e SiC (*bulk*) são as únicas observadas diretamente na superfície SiC(0001). Nos modelos teóricos desenvolvidos independentemente por Bernhardt, Schürmann *et al.*<sup>114,118</sup>, um átomo de Si (por célula unitária), pertencente a superfície do SiC, não está ligado ao silicato  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , esta situação está ilustrada na fig. 3.18.b, o átomo de Si está destacado por círculos tracejados. Estando posicionado abaixo do centro do anel hexagonal do silicato. Estudos teóricos preveem o relaxamento deste átomo na direção do substrato,<sup>119</sup> no entanto, isso não foi observado experimentalmente. De fato, para o silicato descoberto, uma ligação pendente não é estável, Bernhardt *et al.*<sup>114</sup> propuseram que esse Si estaria saturado por um H e observaram experimentalmente, por espectroscopia de infravermelho, a existência de ligações Si-H em suas amostras. Uma melhora significativa dos ajustes teóricos aos dados experimentais foi observada também por Schürmann *et al.*<sup>118</sup> ao saturarem esse Si com um O. Contudo, para o silicato coberto por uma bicamada de grafeno, essa ligação pendente na superfície do SiC pode se tornar mais estável e essa hipótese é considerada nos modelos teóricos que serão apresentados aqui para a descrição das amostras de BLO na seção 3.5.6 Modelagem teórica da BLO.

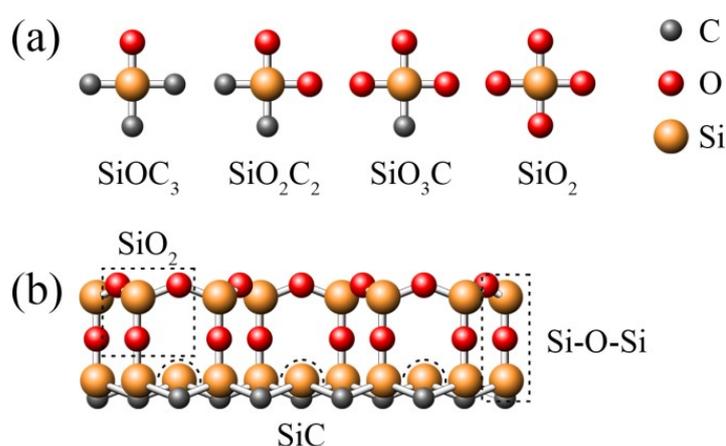


Figura 3.18 – (a) Ilustração dos tipos de oxidação do SiC. (b) Ilustração do silicato  $\text{Si}_2\text{O}_5$  formado na superfície do SiC. Estão destacadas as estruturas  $\text{SiO}_2$ , as pontes formadas por Si-O-Si e os átomos de Si que possuem ligações pendentes. A figura foi adaptada das seguintes referências.<sup>109,114</sup>

Acerca das considerações feitas até o momento é comum de se esperar que, três configurações de ligações de Si existam. Uma relacionada ao SiC (SiC *bulk*), uma à bicamada

de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}^{4+}$ ) e a última à  $\text{SiOC}_3$  ( $\text{Si}^+$ ), que estabelece a ligação Si-O-Si entre  $\text{SiO}_2$  e o substrato. Entretanto a oxidação do SiC, através do tratamento térmico, não tende a formar uma interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  homogênea.<sup>109</sup> Na realidade, é observado que inicialmente forma-se na superfície SiC(0001) oxicarbeto de silício, compreendendo as estruturas  $\text{SiOC}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{C}_2$  e  $\text{SiO}_3\text{C}$  e posteriormente sobre elas é formado o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). A oxidação é resultado da evaporação do C e incorporação do O, por este motivo, na interface, podem estar presentes estruturas oxidadas da forma  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ .<sup>109</sup> Como a resolução do espectro do orbital Si 2p (fig. 3.17.d-f) não foi suficiente para que as componentes  $\text{SiO}_2\text{C}_2$  e  $\text{SiO}_3\text{C}$  fossem distinguidas o sinal de ambas está representado pela componente  $\text{Si}^{d+}$ . As estruturas responsáveis pela componente  $\text{Si}^{d+}$  podem estar formadas próximas ao  $\text{SiO}_2$ , substituindo átomos de O por C, ou, na superfície SiC(0001), substituindo desta vez átomos de C por O.<sup>109,120,121</sup> Como citado anteriormente, a razão das intensidades  $\text{Si}^{d+}/\text{Si}^+$  quase não é afetada por medidas mais sensíveis a superfície, o que indica que, estas estão praticamente na mesma profundidade (em relação à superfície da BLO). Assim, a segunda opção é mais provável. Como não foi possível separar as componentes  $\text{SiO}_2\text{C}_2$  e  $\text{SiO}_3\text{C}$  é também impossível inferir a quantidade relativas destas estruturas presentes na interface.

No  $\text{SiO}_2$  foram desconsideradas substituições de átomos de Si por C porque, dentro do limite de detecção, componentes do tipo C-O não foram observadas no orbital C 1s, o mesmo foi considerado para substituições de Si por O no substrato.<sup>110</sup> Watanabe *et al.*<sup>110</sup> investigaram a oxidação da superfície de substratos de 4H-SiC(0001), seus resultados apontam a inexistência de ligações do tipo C-O nas amostras e que, o óxido é formado predominantemente por ligações Si-O. Além disso eles observaram qualitativamente que, os estados de oxidação intermediários ( $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$  e  $\text{Si}^{3+}$ ) formam uma camada muito menos espessa que o  $\text{SiO}_2$ . A ausência de óxidos de carbono pode ser entendida através da diferença de energia de formação entre Si-O e C-O, sendo a última mais custosa.<sup>122</sup>

Os espectros referentes ao orbital O 1s são apresentados na fig. 3.19 para três ângulos de detecção diferentes 0, 30 e 60 °, confirmando a presença do O na amostra. Para todos os ângulos, os espectros aparentam ser formados por várias componentes, devido a largura do pico. Como discutido por Önnby *et al.*<sup>109</sup> todos os quatro estados de oxidação do Si possuem energias de ligação muito próximas no orbital O 1s. Isso torna a análise dos dados imprecisa, pois uma ou quatro componentes ajustam os dados experimentais com praticamente a mesma precisão. Mesmo através da detecção angular não foi possível observar a predominância relativa de uma possível componente. A queda observada na intensidade, devido ao aumento do ângulo

de detecção, está relacionada ao aumento do caminho percorrido pelos fotoelétrons antes de serem ejetados da amostra.

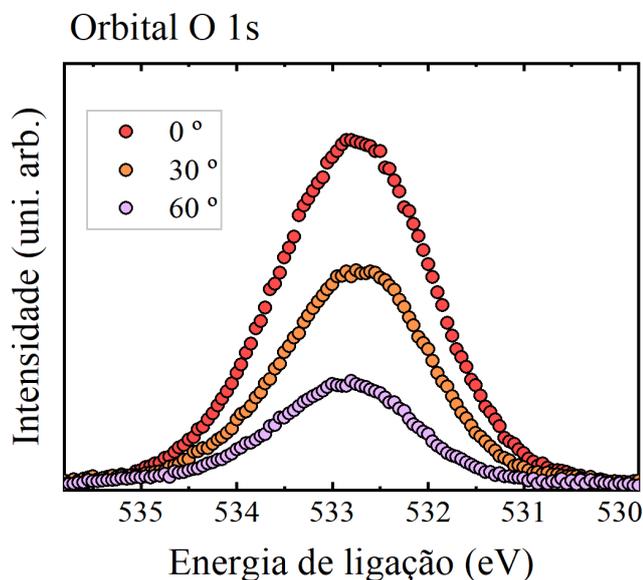


Figura 3.19 – Espectros de XPS da região de energia do orbital O 1s para os ângulos de detecção 0, 30 e 60°. A queda observada na intensidade devido ao aumento do ângulo de detecção, está relacionada ao aumento do livre caminho médio dos fotoelétrons.

### 3.5.3 Refletividade de raios-X das amostras de grafeno epitaxial

Para uma melhor compreensão sobre as estruturas interfaciais, medidas de XRR e CTR foram realizadas. Nas figs. 3.20.a, c, e e g são apresentadas as medidas de XRR (círculos) e curvas de ajuste (linhas) para, superfície do 4H-SiC(0001), MLG e bicamada intercalada por H e O, respectivamente. O perfil de densidade eletrônica em função da profundidade, usado para ajustar os dados experimentais ao mesmo conjunto de medidas, é exibido nas figs. 3.20.b, d, f e h, respectivamente. O ajuste foi baseado no modelo de Paratt,<sup>123</sup> que consiste na comparação das curvas experimentais com as teóricas. Como referência estão a densidade eletrônica do cristal de 4H-SiC ( $0,973 e^-/\text{Å}^3$ ) e do grafite ( $0,681 e^-/\text{Å}^3$ ), indicadas por linhas tracejadas. Estes valores são obtidos através dos valores relativos do valor de correção da dispersão do índice de refração ( $\delta$ ) usado nos ajustes.

Iniciamos nossa análise pela estrutura básica das amostras o 4H-SiC(0001) (fig. 3.20.a e b). Nesta, observou-se que o substrato possui uma camada superficial de aproximadamente 1,2 Å de espessura com densidade eletrônica ligeiramente superior à do grafite. Esta camada

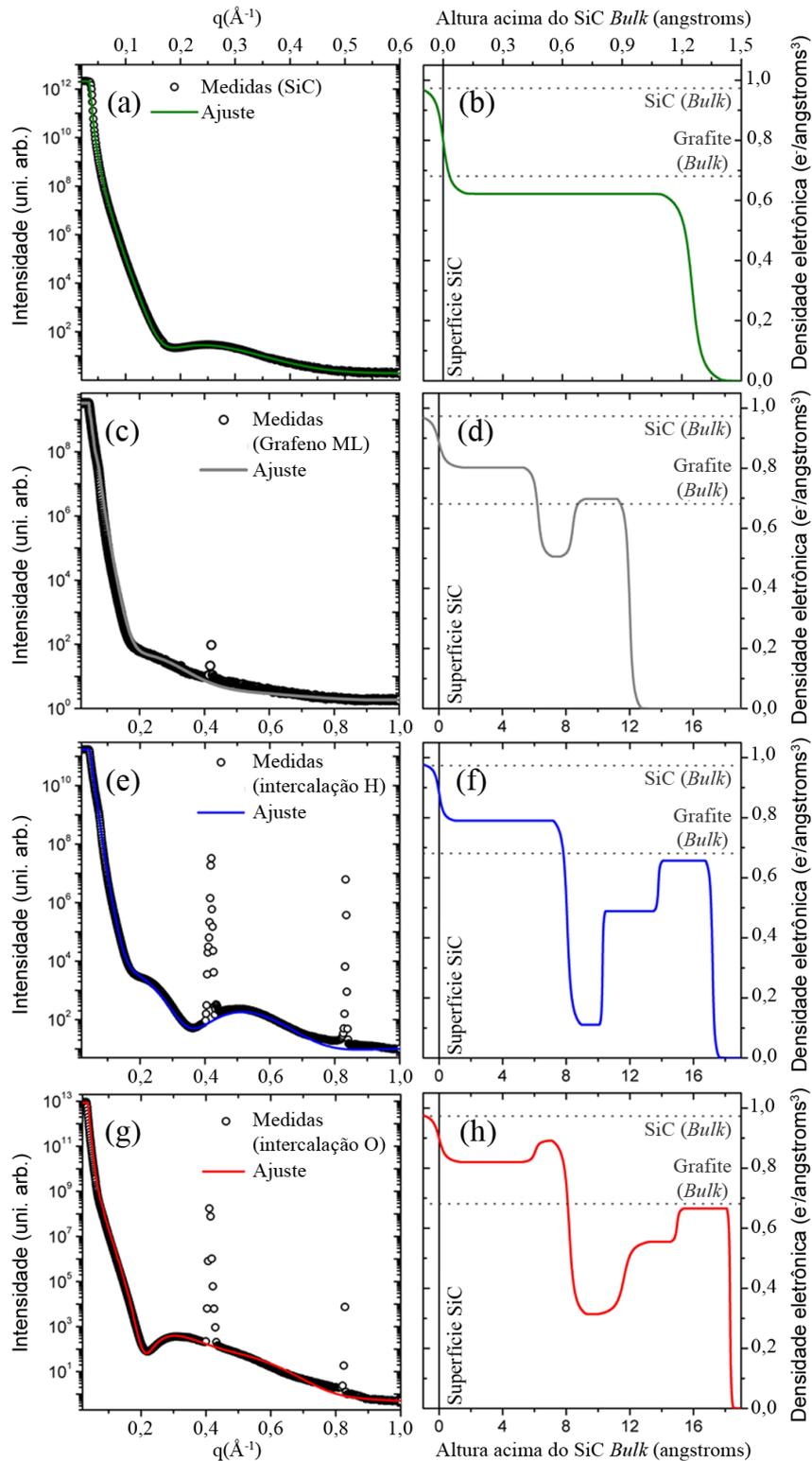


Figura 3.20 – Medidas experimentais de XRR (círculos) e curvas de ajuste (linhas) para (a) superfície do SiC puro, (c) MLG e bicamadas intercaladas por (e) H e (g) O. O perfil de densidade eletrônica, usado para ajustar os dados experimentais do mesmo conjunto de medidas, é exibido em (b), (d), (f) e (h), respectivamente. O ajuste foi baseado no modelo de Paratt e mostrado como função da profundidade. Como referência estão a densidade eletrônica do cristal de SiC ( $0,973 \text{ elétrons}/\text{\AA}^3$ ) e do grafite ( $0,681 \text{ elétrons}/\text{\AA}^3$ ), indicadas por linhas tracejadas.

representa a reconstrução da superfície do SiC, que ocorre devido ao processo do H-etching, onde degraus e vacâncias são responsáveis pela redução da densidade eletrônica local. Nas Tabelas 1 e 2 estão discriminados todos os parâmetros obtidos pelos ajustes teóricos para, respectivamente, a densidade eletrônica, espessura e rugosidade, entre parênteses, de todas as amostras estudadas.

É observada a curva de refletividade e o perfil de densidade eletrônica da MLG nas figs. 3.20.c e d, respectivamente. No perfil de densidade eletrônica, a partir de  $\sim 1 \text{ \AA}$ , está presente entre a superfície do SiC e o grafeno uma região com a densidade eletrônica entre a do grafite e a do SiC *bulk*, esta, que possui espessura média de aproximadamente  $6 \text{ \AA}$ , corresponde à superfície do SiC. No processo de formação do grafeno, essa é decomposta, o que gera uma alta vacância de Si.<sup>124,125</sup> Para um ajuste preciso, a partir de  $\sim 7 \text{ \AA}$ , foi necessário a introdução de uma camada com densidade eletrônica inferior à do grafite, correspondendo à BL. A espessura da BL, determinada pelo ajuste, foi de  $2,18(5) \text{ \AA}$ , estando de acordo com os valores reportados na literatura.<sup>97,126–129</sup> Finalmente, a última camada, que se inicia em  $\sim 9 \text{ \AA}$ , foi ajustada com uma espessura de  $3,57 \text{ \AA}$  e densidade eletrônica  $0,694 e^-/\text{\AA}^3$ . Essa camada representa o grafeno e a sua espessura está de acordo com a espessura reportada na literatura ( $\sim 0,35 \text{ nm}$ ).<sup>97,108</sup> A densidade eletrônica também está próxima do esperado para a formação do grafeno, sendo seu valor muito próximo à do grafite ( $0,681 e^-/\text{\AA}^3$ ). Na curva da medida de XRR do MLG (fig. 3.20.c) existe um pico em  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  que, é resultado da presença de falhas no empilhamento do 4H-SiC, que se tornam ainda mais intensas devido aos processos de aquecimento que o substrato é submetido.

Para a amostra de BLH, as medidas de XRR (fig. 3.20.e) possuem um perfil com mínimos locais e ondulações bem definidas. Para simular computacionalmente estes dados foi necessário um sistema mais complexo (fig. 3.20.f), com um maior número de camadas e diferentes densidades eletrônicas. Logo acima da camada superficial do SiC, a partir de  $\sim 8 \text{ \AA}$ , é observada uma camada que, possui uma densidade eletrônica consideravelmente baixa. Essa camada possui espessura aproximada de  $2 \text{ \AA}$  e corresponde aos átomos de H que passavam a superfície do SiC, novamente uma indicação do desacoplamento da bicamada de grafeno do substrato. A brusca interface observada entre essa camada e as camadas adjacentes, a superior do SiC (entre aproximadamente  $1$  e  $8 \text{ \AA}$ ) e a bicamada de grafeno (a partir de  $\sim 10 \text{ \AA}$ ), indica uma alta homogeneidade da amostra, onde as interfaces são mais regulares e as espessuras das camadas são mais uniformes. A bicamada de grafeno apresentou, na camada inferior, uma densidade eletrônica de aproximadamente  $75 \%$  do valor esperado, seguida pela camada

superior, com densidade eletrônica próxima à do grafite. A espessura das camadas inferior e superior correspondentes à bicamada de grafeno foram 3,51 e 3,41 Å, respectivamente, concordando novamente com os valores apresentados na literatura.<sup>97,108</sup> Mais uma vez, os picos observados nas medidas de XRR (fig. 3.20.e), próximos a 0,4 e 0,8 Å<sup>-1</sup>, são devidos ao aumento no tamanho dos defeitos relacionados às falhas de empilhamento devido a processos de aquecimento do substrato.

Finalmente, para a amostra BLO a curva da medida de XRR é mostrada na fig. 3.20.g. Logo se observa que as oscilações presentes no perfil de XRR da amostra de BLH não estão completamente presentes aqui. Apenas um mínimo local é observado nessa amostra, em 0,2 Å<sup>-1</sup>, o que é compatível com estruturas empilhadas que possuem alta rugosidade nas interfaces. Picos de defeitos de empacotamento, já citados, são observados nas mesmas posições que os da BLH. O perfil de densidade eletrônica, estabelecido pela modelagem teórica (fig. 3.20.h), exibe transições mais suaves entre as camadas. Já entre o substrato e a bicamada de grafeno não é observada uma baixa densidade eletrônica tão acentuada, como foi o caso da BLH. É importante notar que a camada superficial do SiC, centrada em ~3,0 Å, possui uma densidade eletrônica de 0,833 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, sendo este valor maior do que os observados para a MLG e BLH. Esse resultado está de acordo com o que foi indicado por XPS, onde átomos de C da superfície do SiC podem evaporar e átomos de O serem incorporados nas vacâncias de C, resultando na formação de estruturas do tipo SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub> e SiO<sub>3</sub>C. O aumento na densidade eletrônica observado na camada seguinte, centrada em ~7 Å, corresponde a uma incorporação ainda maior de O, estando de acordo com a formação de uma camada rica em SiO<sub>2</sub>. A próxima camada simulada, centrada em ~10,0 Å, apresentou densidade eletrônica de 0,317 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, um valor inferior ao da camada anterior. Essa redução na densidade eletrônica pode ser entendida como defeitos no SiO<sub>2</sub> como a formação incompleta desta camada ou mesmo degraus no óxido. As duas últimas camadas, centradas em ~14 e ~17 Å, correspondem, respectivamente, a camada inferior e superior da bicamada de grafeno. Ambas apresentaram espessura de 3,34 Å, o que está de acordo com a espessura do grafeno.<sup>97,108</sup> No geral, a densidade eletrônica da camada superior de grafeno apresentou um valores muito próximos ao do grafite, concordando com a formação do grafeno, no caso da camada inferior, esses valores foram ligeiramente mais baixos, provavelmente devido a defeitos no SiC criados durante a decomposição térmica do substrato.

Amostra	Substrato	Camada superficial do SiC, camada de SiO <sub>x</sub> Cy/SiO <sub>2</sub>	BL, camada de H, estrutura de SiO <sub>x</sub>	Grafeno (1º camada)	Grafeno (2º camada)
[e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> ]					
<b>SiC</b>	0,973	0,622	-	-	-
<b>MLG</b>	0,973	0,802	0,503	0,694	-
<b>BLH</b>	0,973	0,798	0,117	0,494	0,663
<b>BLO</b>	0,973	0,833 / 0,902	0,317	0,547	0,672

Tabela 1 – Densidade eletrônica (em e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>) para todas as camadas simuladas das refletividades de raios-X. Como referência de valores a densidade do 4H-SiC e do grafite HOPG *Bulk* são, 0,973 e 0,681 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, respectivamente. As barras de erro para todos os valores são da ordem de 0,007 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>.

Todos os parâmetros relativos a densidade eletrônica, usados para realizar o ajuste aos dados experimentais de XRR, são exibidos na Tabelas 1. Os erros relativos para todos os valores são da ordem de 0,007 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>. Na Tabela 2 estão os parâmetros para espessura e rugosidade (ambos em Å). As barras de erro para espessura e rugosidades são da ordem de, ± 0,05 e ± 0,08 Å, respectivamente, para todas as camadas.

Amostra	Substrato	Camada superficial do SiC, camada de SiO <sub>x</sub> Cy/SiO <sub>2</sub>	BL, camada de H, estrutura de SiO <sub>x</sub>	Grafeno (1º camada)	Grafeno (2º camada)
[Å]					
<b>SiC</b>	∞ / 0,24	1,25 / 0,31	-	-	-
<b>MLG</b>	∞ / 2,94	6,24 / 1,80	2,18 / 1,53	3,57 / 1,51	-
<b>BLH</b>	∞ / 1,98	8,06 / 1,75	2,21 / 0,37	3,51 / 0,58	3,41 / 0,87
<b>BLO</b>	∞ / 2,75	6,05 / 1,75 2,14 / 2,13	3,20 / 3,04	3,34 / 0,87	3,34 / 0,41

Tabela 2 – Espessura / rugosidade (em Å) para todas as camadas simuladas das refletividades de raios-X. As barras de erro para espessura e rugosidades são da ordem de, ± 0,05 e ± 0,08 Å para todas as camadas.

### 3.5.4 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada juntamente com o experimento de XRR. A estrutura das amostras foi simulada computacionalmente para descrever os dados experimentais observados para cada amostra.

Na fig. 3.21 estão exibidos os dados experimentais obtidos da difração de raios-X para as amostras de 4H-SiC(0001) (puro) (a), MLG (b), BLO (c) e BLH (d) na direção de CTR (00L). A simulação da célula unitária do SiC descreveu bem os picos mais intensos, que podem ser observados em 2,5, 5 e 7,5  $\text{\AA}^{-1}$  e correspondem aos índices de Müller (004), (008) e (00 12), respectivamente. Os picos estreitos têm sua origem relacionada a falhas de empilhamento do 4H-SiC.

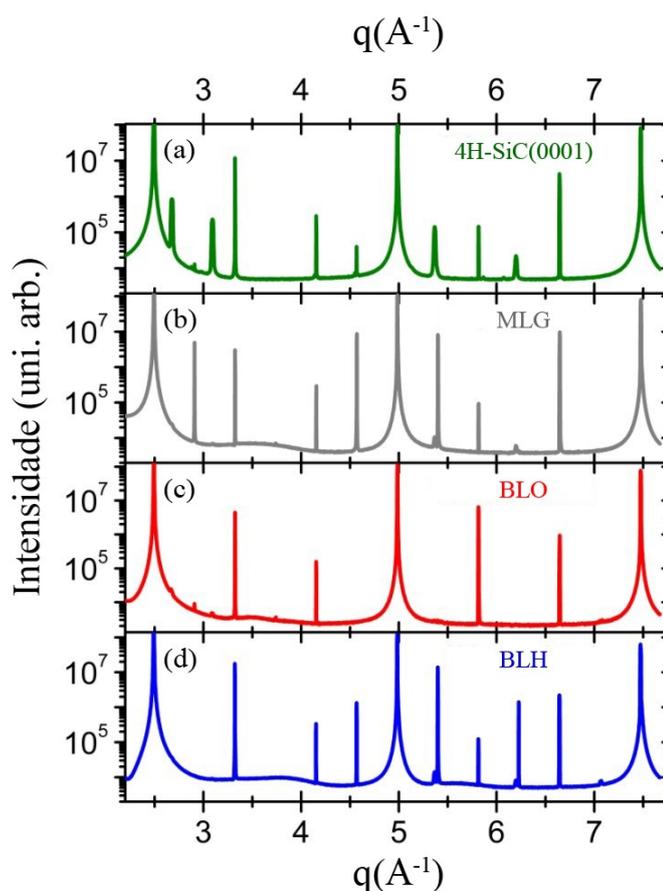


Figura 3.21 – Dados experimentais obtidos pela difração de raios-X na direção da CTR (00L) para as amostras de (a) 4H-SiC(0001), (b) MLG, (c) BLO e (d) BLH. Os picos mais intensos, presentes em 2,5, 5,0 e 7,5  $\text{\AA}^{-1}$  correspondem aos índices de Müller (004), (008) e (00 12), respectivamente.

Como visto na seção 2.2.2, quando a terminação do cristal é diferente do seu volume ondulações são observadas entre os índices de Müller. Podemos observar nas figs. 3.21.b-d que entre os índices (004) e (008) as oscilações estão claramente presentes. Entre os índices (008) e (00 12) as oscilações são muito menos intensas. Simulações preliminares das estruturas formadas sobre a superfície do SiC indicaram que na amostra de MLG a BL e a monocamada de grafeno estavam 3,10 e 5,43  $\text{\AA}$ , respectivamente, acima da superfície do SiC. Já nas amostras

de BLO três camadas foram consideradas, a de óxido e duas camadas de grafeno, estando elas acima do SiC 3,50, 7,25 e 10,59 Å, respectivamente. Finalmente a amostra BLH, também simulada com três camadas, sendo elas, de H e duas de grafeno apresentou, respectivamente, os valores de 2,59, 5,52 e 8,72 Å em relação a superfície do SiC.

As simulações realizadas para a difração de raios-X foram utilizadas como guia para os valores iniciais a serem usados na simulação da XRR. Elas apresentam resultados preliminares e por descreverem majoritariamente estruturas cristalinas nós optamos por focar os esforços sobre os resultados de XRR, que descreve também estruturas amorfas. Por esses motivos os valores obtidos diferem razoavelmente dos obtidos pelos ajustes das curvas de XRR. As curvas simuladas para o CTR e o código utilizado estão presentes no Apêndice A.

### 3.5.5 STM e STS da BLO

Através das medidas de STM/STS vamos estudar melhor o comportamento eletrônico e a morfologia da amostra de BLO, mas primeiramente vamos observar algumas características das amostras de BLH. Nas figs. 3.22.a e b podem ser visualizadas imagens de STM da superfície da BLH de, respectivamente, uma região de aproximadamente  $250 \times 250 \text{ nm}^2$  e uma imagem de resolução atômica da região do terraço ( $\sim 2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$ ). Nestas podem ser observados terraços planos e alguns degraus nanométricos, sendo majoritariamente uma superfície sem defeitos. Na imagem de resolução atômica é observado um padrão de Moiré triangular, este é comumente visualizado em bicamadas de grafeno,<sup>130</sup> a interação entre as camadas faz com que a intensidade de tunelamento entre átomos que estão diretamente posicionados sobre os da camada inferior seja reduzida, um hexágono indicando por círculos pretos os átomos mais facilmente visualizados, foi desenhado sobre a figura.

A derivada da condutividade ( $dI/dV$ ), ou espectro de STS, foram medidos arbitrariamente sobre os terraços da BLH e são apresentados nas figs. 3.22.c e d. Como já citado, o STS é proporcional a LDOS da amostra. Para a bicamada de grafeno singularidades de van Hove são esperadas na dispersão energética, mais precisamente no ponto onde a banda de alta energia começa a ser populada (veja fig. 3.6.b), o que acontece em aproximadamente  $\pm 0,45 \text{ V}$ .<sup>131</sup> A assimetria em relação a  $E_F$  ocorre porque a densidade de estados da ponta, normalmente de tungstênio, também faz parte da medida, como citado anteriormente, a corrente de tunelamento ( $i_{tun}$ ) é uma convolução de estados eletrônicos da ponta e amostra. Variações sutis no STS, como as observadas entre os espectros presentes nas figs. 3.22.c e d, são esperadas. Esta medida é altamente dependente da vizinhança atômica (num raios de  $\sim 5 \text{ nm}$ ).

Como a bicamada de grafeno obtida pela intercalação de O também é desacoplada do substrato, é comum se esperar que um espectro de STS parecido com os apresentados nas fig. 3.22.c e d, seja também observado nas amostras de BLO.

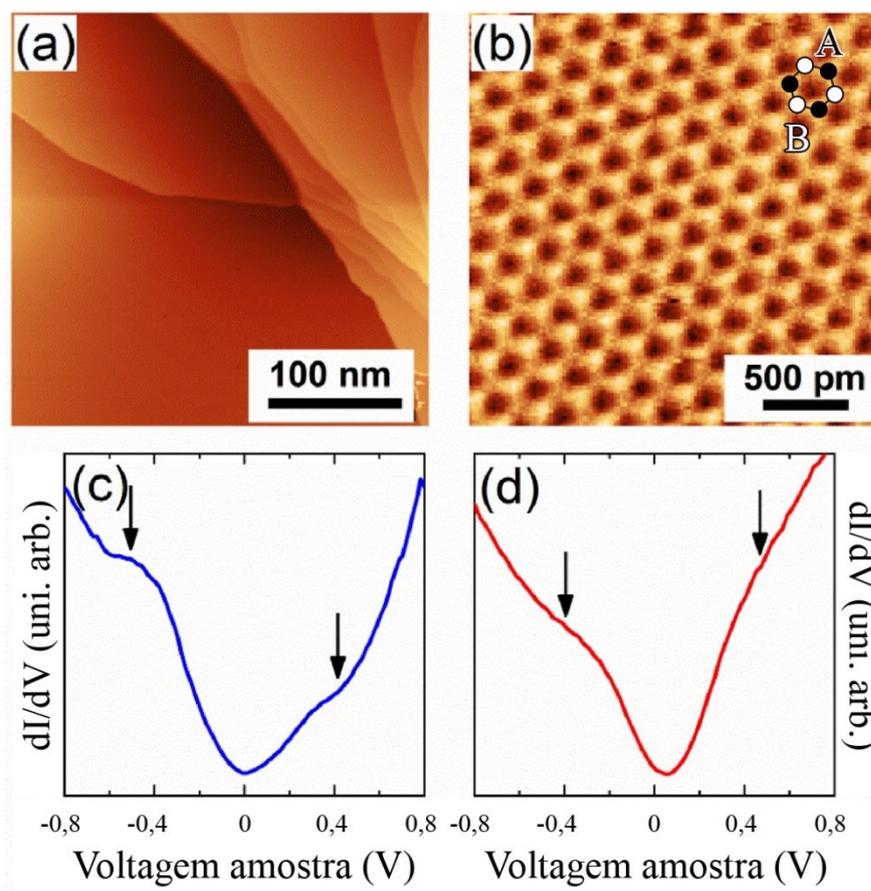


Figura 3.22 – (a) Topografia da amostra de BLH medida por STM. Os terraços são atômicamente planos e sem grandes defeitos estruturais. (b) Imagem de resolução atômica de uma região típica sobre o terraço. Durante a varredura a voltagem foi de 74,8 mV e a corrente de tunelamento 500 pA. Medidas de STS de áreas típicas do terraço podem ser observadas em (c) e (d). As flechas indicam a posição das singularidades de van Hove.

As medidas de STM da BLO, apresentadas nas figs. 3.23.a-c, confirmam o que foi observado por AFM (fig. 3.12.c). Na superfície da BLO estão presentes degraus com terraços atômicamente planos, o que é a típica morfologia do grafeno epitaxial.<sup>9,47</sup> A principal característica topográfica que difere a BLO e a BLH é que, através dos terraços da BLO estão presentes muitas regiões de depressão e no caso da BLH os terraços observados são completamente planos.<sup>131</sup> O que, por si só, pode indicar uma interface oxidada não homogênea. Na ampliação, presente na fig. 3.23.b, pode se ver uma imagem de resolução atômica dentro de uma das depressões, mostrando que, após a intercalação por O a estrutura da bicamada de

grafeno é preservada também dentro delas. Outra observação interessante nessa imagem, é que ela possui um contraste entre regiões mais claras e escuras, indicando uma distribuição não homogênea de cargas na superfície da bicamada de grafeno. A origem desse desbalanço de cargas pode ser relacionada à topologia não homogênea da interface oxidada, similarmente aos efeitos observados por Miwa *et. al.*<sup>132</sup> para o grafeno adsorvido sobre SiO<sub>2</sub> amorfo. O que está de acordo com os resultados de XPS e XRR aqui apresentados. Na fig. 3.23.c algumas regiões com profundidades diferentes são claramente observadas, essas regiões estão demarcadas por triângulos e um quadrado. A profundidade em relação a parte superior do terraço está entre 0,8 e 1,2 nm, não correspondendo a espessura do grafeno. Além do que, caso não houvesse grafeno dentro dessas depressões, uma notável razão  $I(D)/I(G)$ , indicando defeitos estruturais, deveria ser observada nos espectros Raman.

Os espectros de STS da BLO presentes na fig. 3.23.d-f representam todas as medidas realizadas em regiões equivalentes às demarcadas pelos triângulos, círculos e quadrado. Uma característica marcante nesses espectros é que eles possuem dois mínimos, um próximo à  $E_F$  e outro variando entre 300 e 800 meV acima dessa. Ombros próximos ao segundo mínimo também são comumente observados. Para as regiões mais escuras (demarcadas pelos triângulos na fig. 3.23.c) o segundo mínimo está aproximadamente 300 meV acima da  $E_F$  e o pico entre os mínimos é muito menos intenso que os observados nas demais regiões (fig. 3.23.f). Todas as regiões estão cobertas por uma bicamada de grafeno Bernal, indicando que a diferença nos espectros está relacionada à interface. Nos resultados da XRR (fig. 3.20.h) a espessura do óxido entre a bicamada de grafeno e o SiC tem em média 1,2 nm. Por outro lado, as medidas de STM indicam que as regiões mais escuras (demarcadas por triângulos na fig. 3.23.c) são uma formação mais fina de óxido (com espessura em torno de 0,8 à 1,2 nm mais fina que as outras regiões). Assim, se a oxidação é mais lenta nessas regiões, apenas os estágios iniciais do óxido serão formados e a estrutura desta interface diferirá das observadas nas regiões mais altas e planas. Baseado nas medidas de XPS, onde foi observado a existência de diferentes estados de oxidação, então, é razoável inferir que nas regiões mais profundas, onde o óxido é mais fino, não é preservada a mesma proporção de estados de oxidação que nas regiões mais espessas (indicadas por círculos na fig. 3.23.c).

Como dito anteriormente, pequenas variações são observadas em espectros de STS, o que ocorre devido a instabilidades práticas do experimento, como: a terminação atômica da ponta pode se rearranjar durante as medidas; a interação ponta-amostra é local (~5,0 nm) e pequenas variações na posição da ponta podem levar a interações com uma vizinhança de

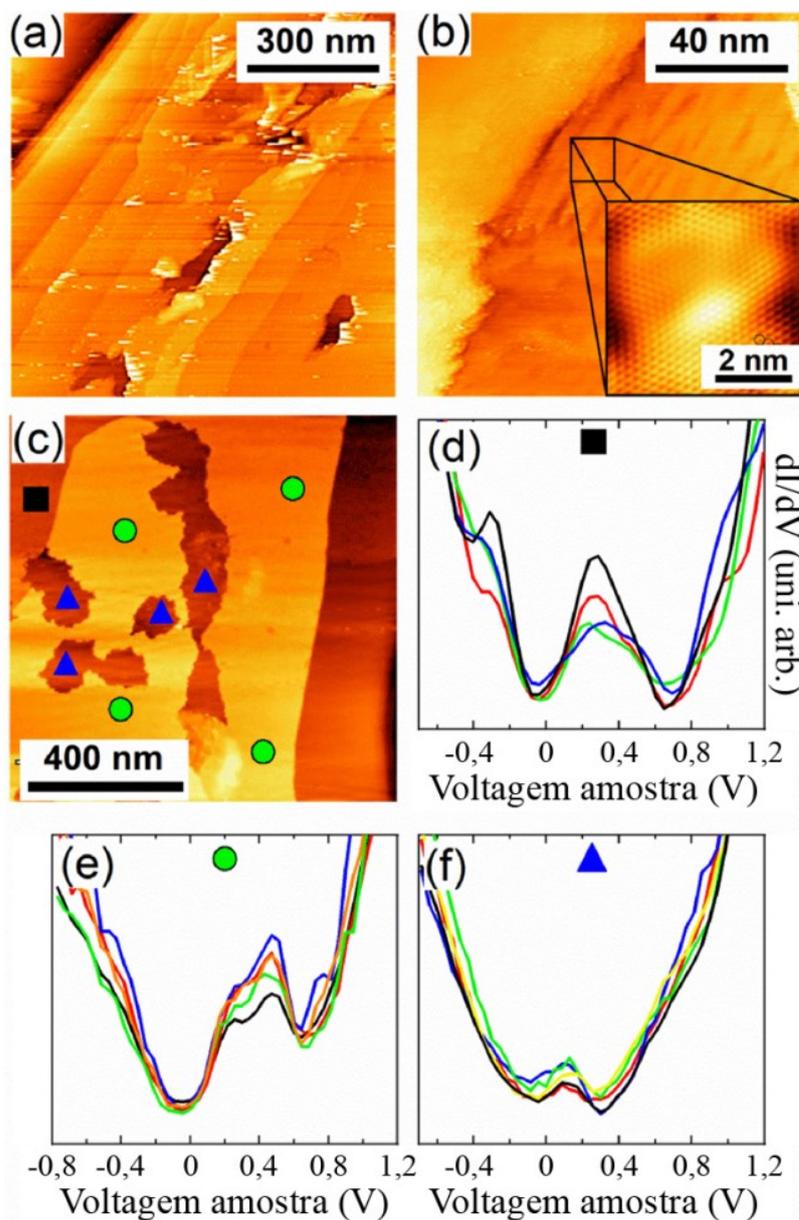


Figura 3.23 – Imagens de STM mostrando a superfície da amostra de BLO. (a) Imagem de aproximadamente  $750 \times 750 \text{ nm}^2$  de uma região próxima ao *step bunching*. (b) Uma ampliação da imagem visualizada em (a) próxima ao buraco visto no canto inferior à direita. No *inset* pode ser visto o padrão triangular, comumente observado em bicamadas com empilhamento Bernal. (c) Região da parte superior do degrau, três regiões distintas podem ser vistas: a parte superior (círculos); uma região levemente mais profunda (quadrado); e buracos mais fundos (triângulos). Espectros de STS, que representam a LDOS, das regiões demarcadas são apresentados em (d), (e) e (f), para as regiões indicadas pelo quadrado, círculos e triângulos, respectivamente. A região demarcada pelo quadrado e pelos triângulos possuem profundidade de, 0,80 e 1,20 nm, respectivamente, em relação a área superior (círculos).

resposta eletrônica diferente; vibrações da sala também não podem ser descartadas. Para minimizar estes efeitos inúmeras medidas de STS foram realizadas e apenas as mais

reprodutíveis foram consideradas. Para agilizar este processo um algoritmo foi projetado e compilado em Matlab. Em média eram colhidos 10 espectros em cada ponto medido. Basicamente o algoritmo calculava a média destes 10 espectros e excluía os que diferiam muito dessa média. Os espectros filtrados foram comparados entre regiões, equivalentes e distintas, e aqui apresentamos os espectros mais tipicamente observados e que melhor representam cada uma das regiões da BLO.

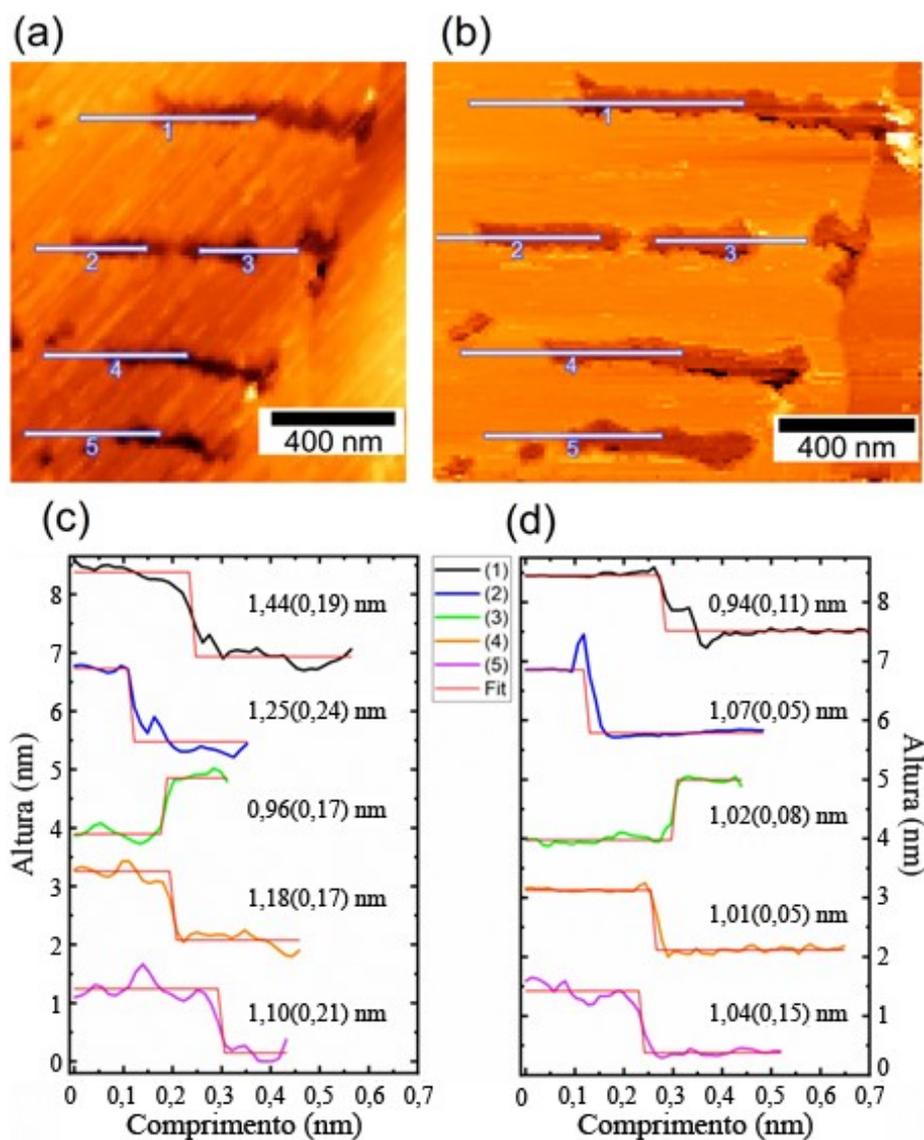


Figura 3.24 – Imagem de STM para a mesma região com diferentes  $V_{gap}$ , sendo em (a) 5,2 V e (b) 800 mV. As mesmas estruturas são observadas nas duas imagens. Os perfis, exibidas por linhas em (a) e (b), são exibidos em (c) e (d), respectivamente. Entre parênteses estão indicados o desvio padrão da medida.

Respostas eletrônicas diferentes podem ser observadas para tensões de tunelamento ( $V_{gap}$ ) distintas e algumas vezes artefatos podem ocorrer nas imagens de STM devido a esse

fato. Apresentamos na fig. 3.24 um pequeno estudo da dependência profundidade das depressões em relação ao  $V_{gap}$ . Como as depressões foram observadas por toda a extensão da BLO essa foi uma forma de averiguar se estávamos visualizando algum artefato nas imagens. Nas figs. 3.24.a e b são apresentadas medidas de STM de uma mesma região para dois  $V_{gap}$  diferentes, 5,2 V e 800 meV, respectivamente. As mesmas características são observadas para ambas imagens. Além disso, perfis de altura são indicados para regiões equivalentes e são exibidos nas figs. 3.24.c (5,2 V) e d (800 meV). A altura das estruturas é ligeiramente diferente, mas, fica claro que essa diferença está relacionada a erros experimentais intrínsecos e não da diferença de tensão de varredura. É importante salientar que esses vales não foram observados nas amostras de BLH.

Entre os terraços da superfície do SiC existe uma região conhecida como *step bunching*, a terminação atômica dessa região é diferente das dos terraços. O crescimento de grafeno também não acontece da mesma forma nessa região, como citado anteriormente. Na fig. 3.25.a é exibida uma imagem de STM da região do *step bunching*, e nas figs. 3.25.b-d estão presentes espectros de STS medidos ao longo dos degraus nas posições demarcadas. Os triângulos e os quadrados estão em regiões 0,89 e 4,78 nm mais baixas que o platô superior (círculo). O espectro da fig. 3.25.b ainda é sobre a parte plana do terraço, entre os mínimos observa-se aproximadamente 300 mV. A forma do espectro muda ao longo dos degraus, evidenciando a importância dos degraus na DOS final dessa região. É sabido que os centros de nucleação de crescimento do grafeno são as bordas dos degraus.<sup>75,133–136</sup> Diferente dos terraços, que são cobertos por bicamadas de grafeno Bernal, o *step bunching* não possui um número controlado de camadas. Nessa região estão presentes terminações do grafeno (*zigzag e armchair*) e pequenas dimensões de camadas adicionais de grafeno, estas características podem interferir fortemente no espectro de STS, como mencionado por Ridene *et al.*<sup>137</sup> Além das características já citadas, variações nos espectros também irão depender de defeitos do SiC oxidado, da concentração atômica de O e de defeitos superficiais, onde neste último deve-se notar que, a vizinhança do *step bunching* é consideravelmente diferente da superfície SiC(0001). Todas essas características devem ser levadas em consideração, o que, torna a explicação da diferença na forma dos espectros de STS, da superfície dos terraços, inválida para a região do *step bunching*.

Investigando as propriedades eletrônicas da monocamada de grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si, Zhang *et al.*<sup>138</sup> observaram nos espectros de STS uma estrutura parecida com um *gap*, que era

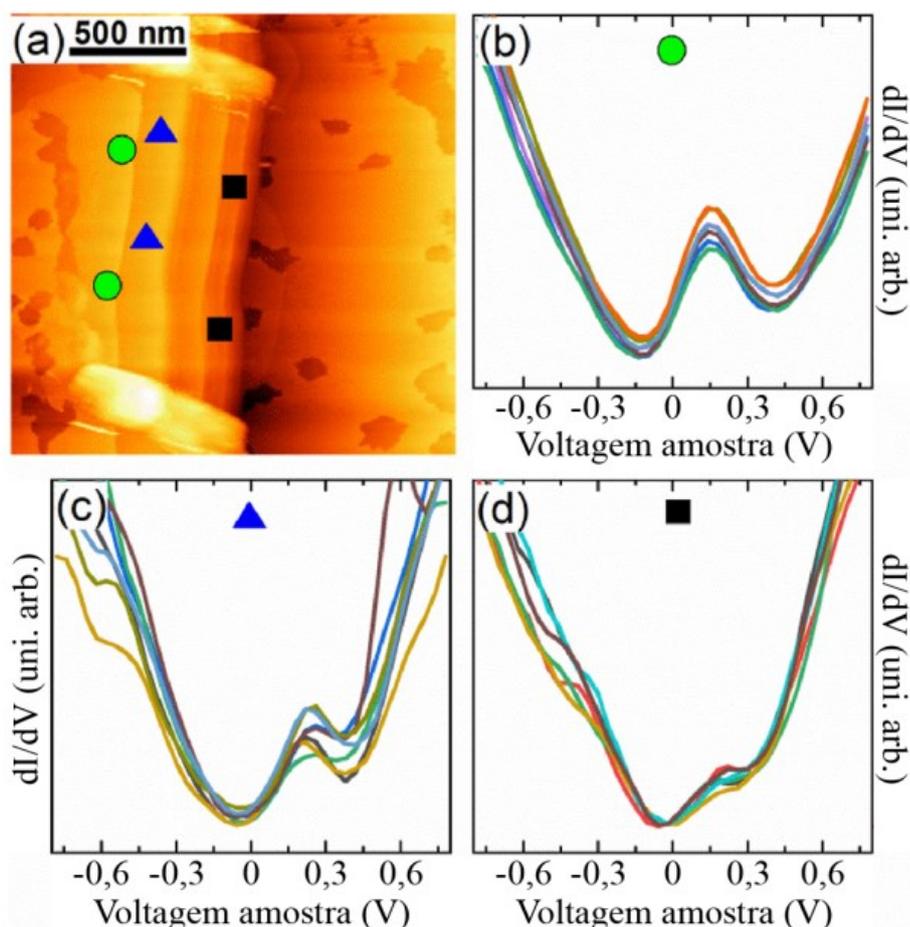


Figura 3.25 – (a) Topografia da amostra de BLO na região do *step bunching*. (b) Espectro de STS representando as regiões demarcadas por: (b) círculos, (c) triângulos e (d) quadrados. A forma da curva muda ligeiramente através das regiões.

simétrica a  $E_F$ . No mesmo trabalho, também reportaram a dependência entre  $E_D$  e tensão de *gate* aplicada sobre a amostra. Esse *gap* observado no espectro de STS, foi por eles atribuído a um tunelamento inelástico mediado por um fônon, o que é justificável ao observar que, o aumento na intensidade do espectro ocorre na mesma energia do fônon ( $\sim 67$  meV). Por fim, Zhang *et al.*<sup>138</sup> consideram, que o *gap* está relacionado às propriedades intrínsecas do grafeno e do fônon, onde o último media a interação, regulando o tunelamento e permitindo a sua ocorrência apenas para valores superiores ao limiar de energia, não considerando a interface grafeno/substrato como causa deste efeito. Espectros de STS com forma de “w” já foram reportados antes na literatura, entretanto, as características observadas nos espectros da BLO são únicas. A exemplo desse tipo de espectros podemos tomar dois trabalhos sobre amostras de grafeno em SiC(0001): uma bicamada sobre a BL<sup>139</sup> e uma monocamada gerada a partir da intercalação de Ge<sup>140</sup>. É importante salientar que a concentração de cargas nas amostras

intercaladas por Ge depende da espessura da interface, podendo variar entre tipo-*p* e tipo-*n*. Em ambos trabalhos o primeiro e o segundo mínimo foram relacionados a  $E_F$  e  $E_D$ , respectivamente, e o deslocamento entre eles está relacionado a concentração de cargas da amostra. A  $E_D$  apresentada nesses trabalhos está entre 100 e 350 *meV* acima da  $E_F$ , correspondendo ao que foi observado por ARPES.

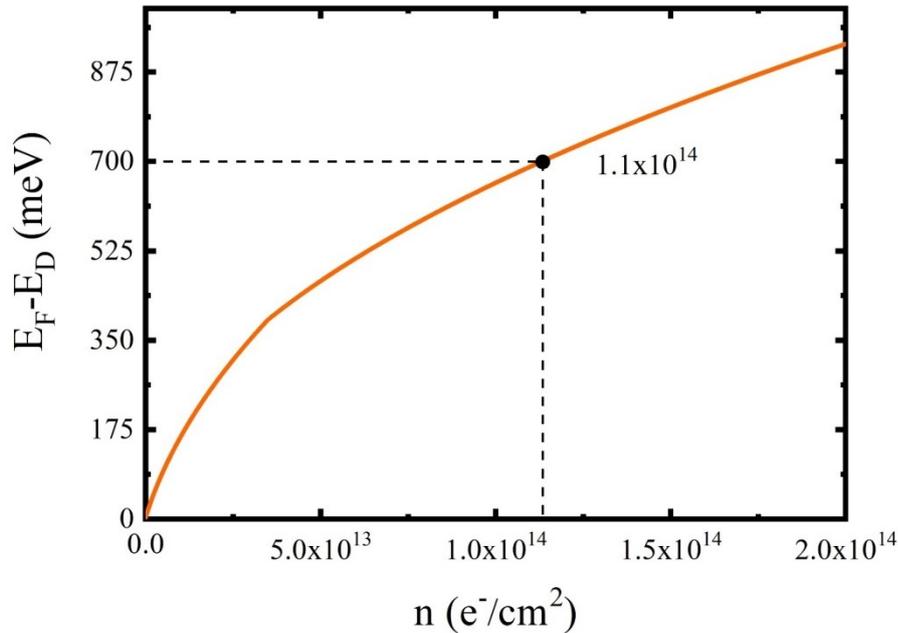


Figura 3.26 – Relação entre  $E_F - E_D$  em função da concentração de portadores de carga para a bicamada de grafeno Bernal (AB).

Nenhum dos efeitos supracitados explicam o tipo de espectro STS encontrado para as amostras de BLO. O primeiro ponto a se notar é que, o primeiro mínimo do STS não está na  $E_F$  e nem é simétrico em relação a ela. Em segundo lugar, a BLO é dopada tipo-*p* com concentração aproximada de  $10^{13} e^-/cm^2$ .<sup>87</sup> Na fig. 3.26 é exibido a relação entre  $E_F - E_D$  como função da concentração de portadores de carga,<sup>72</sup> nela pode-se visualizar que, para um deslocamento relativo entre  $E_F$  e  $E_D$  de 700 *meV* seria necessária uma dopagem de  $1,1 \times 10^{14} e^-/cm^2$ , o que não é observado experimentalmente. Logo os mínimos observados nos STS da BLO não estão diretamente relacionados à dopagem da amostra. Estes resultados não invalidam as observações de Zhang *et al.*<sup>138</sup> nem excluem a relação entre o deslocamento de  $E_F$  e  $E_D$  com a concentração de cargas da amostra,<sup>139,140</sup> na verdade esses efeitos também podem ocorrer na amostra BLO, mas algum outro mecanismo influencia mais intensamente a DOS desse tipo de amostra. G. Li *et al.*<sup>141</sup> estudaram amostras de camadas de grafeno produzidas por deposição química na fase vapor, as camadas possuíam uma rotação relativa entre si e foi observado por STS a existência

de picos de intensidade na DOS para certos ângulos de rotação. O pico observado no espectro de STS da BLO não pode ser relacionado a rotação entre as camadas de grafeno, já que o crescimento de grafeno sobre SiC(0001) é epitaxial e, como citado anteriormente, se inicia com a reconstrução  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  da superfície do substrato que, possui ângulo fixo de rotação e nada mais é que a BL.<sup>22,23</sup> Nas amostras de MLG (SiC/BL/grafeno), o ângulo entre a BL e a camada de grafeno é de  $60^\circ$ .<sup>142,143</sup> A intercalação, ao desacoplar a BL do substrato, forma uma amostra de bicamada de grafeno empilhada de forma Bernal (AB).<sup>81,86,87,143</sup>

É interessante notar que, os espectros de STS obtidos para bicamadas de grafeno sobre SiC(0001) passivado por H (fig. 3.22.c e d), ou seja a amostra de BLH, não exibem dois mínimos como os observados para a BLO (fig. 3.23.d-f). Como já mencionado, eles apresentaram a forma dos espectros de bicamadas de grafeno Bernal *quasi-free-standing*, onde, as singularidades de Van Hove são observadas. Além disso, considerando o tunelamento inelástico mediado por um fônon observado por Zhang *et al.*,<sup>138</sup> a forma da curva sugere que a BLH não exibe um alto nível de dopagem, isto é a  $E_D$  está junto, ou muito próxima, da estrutura tipo *gap* observada em torno da  $E_F$ . A forma dos espectros de STS das amostras de BLH e BLO claramente indicam que existe uma interação diferente entre a bicamada de grafeno/substrato para cada tipo de amostra, e essa interação é devida à interface.

De acordo com os cálculos da estrutura de bandas do SiO<sub>2</sub>/SiC, feito por Lu *et al.*<sup>144</sup>, a partir do modelo de Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ordenado, foi encontrada uma banda quase plana no meio do *gap* eletrônico do SiC. Essa estrutura aparece devido a átomos de Si com ligações pendentes existentes na superfície SiC(0001). Padilha *et al.*<sup>145</sup> adicionaram uma camada de grafeno sobre a estrutura de silicato proposta por Lu e calcularam a estrutura eletrônica do sistema. Eles encontraram que a banda presente no *gap* do SiC, relacionada as ligações pendentes de Si, está um pouco acima da energia de Fermi do sistema, levando a uma grande transferência de carga do grafeno para o substrato, resultando em uma dopagem tipo-*p* com concentração de portadores próxima a  $0,8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , estando em excelente acordo com o que foi observado experimentalmente.<sup>26,27,87,99,146</sup> Além disso, Salemi *et al.*<sup>120</sup> baseados em cálculos de DFT (*density functional theory*) observaram que a substituição de átomos de O, do silicato, por C, formando ligações C-Si-O (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) no SiO<sub>2</sub>, dá origem a níveis localizados no *gap* do SiC. Por outro lado, a substituição de C por O na superfície SiC(0001) não dá origem a um estado localizado, mas é responsável pelo alongamento da banda de condução, dando origem a armadilhas de cargas próximas a esta. Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho, corroboram com os resultados teóricos dos seguintes trabalhos.<sup>120,144,145</sup> Nestes, a forma do

espectro de STS ( $dI/dV$ ) da amostra de BLO é interpretada como sendo resultado de defeitos na interface formada durante a intercalação.

### 3.5.6 Modelagem teórica da BLO

Para um melhor entendimento e interpretação dos resultados por nós obtidos, modelos teóricos foram propostos para calcular a DOS da amostra de BLO. Todos os cálculos teóricos apresentados nesta seção foram realizados por nossos colaboradores, Prof. Dr. Matheus J. S. Matos da UFOP, Prof. Dr. Mário Sérgio Carvalho Mazzoni da UFMG e Prof. Roberto Hiroki Miwa da UFU. Os cálculos foram baseados no modelo conhecido como, *pseudopotential spin density functional theory* (DFT)<sup>147,148</sup> e implementado através do programa SIESTA.<sup>149</sup> Foram empregadas funções pseudo-atômicas de alcance limitado para a expansão dos auto-vetores de Kohn-Sham e pseudo-potenciais de Troullier-Martins-Kleynmann-Bylander.<sup>147,150</sup> Relaxamentos foram permitidos até que o componente máximo da força em cada átomo fosse menor que  $10 \text{ meV}/\text{Å}$ . A camada inferior de C e os átomos de H foram mantidos fixos durante as otimizações, que eram realizadas com uma grade  $2 \times 2 \times 1$  Monkhorst-Pack.<sup>151</sup> Para a estrutura de bandas e a densidade de estados a grade foi aumentada para  $24 \times 24 \times 1$  e em poucos casos para  $48 \times 48 \times 1$ .

O primeiro modelo configurado foi uma réplica da estrutura oxidada proposta por Bernhardt *et al.*<sup>114</sup> e usada por Padilha *et al.*<sup>145</sup> para investigar a adsorção do grafeno. A estrutura é mostrada na fig. 3.27.a e é constituída de três camadas de SiC, sendo a última saturada por H. A superfície do SiC é terminada em Si que interage com O, formando pontes Si-O-Si, entre a superfície do SiC e o SiO<sub>2</sub>, dando origem ao Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na interface, SiC/Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, quatro átomos de Si (dos 12) são deixados com ligações pendentes (sinalizados pelas setas na fig. 3.27.a). Uma bicamada de grafeno é colocada sobre essa estrutura, ela está rotacionada de  $23,4^\circ$  (ângulo entre a direção zigzag e a borda da estrutura) para minimizar o *strain*. Os cálculos de DFT mostraram que os Si não saturados são responsáveis por um pico na DOS (para uma das componentes do *spin*) próximo à  $0,25 \text{ eV}$  acima da energia de Fermi (indicada pela linha pontilhada) (fig. 3.27.b). A posição do pico é consistente com o que observamos por STS e sua intensidade pode ser reduzida ao se saturar alguns dos Si. Na fig. 3.27.c pode-se observar a DOS quando três Si foram saturados por radicais OH, restando apenas um Si não saturado. Contudo, uma alta concentração de ligações pendentes (mesmo no caso de um único Si não

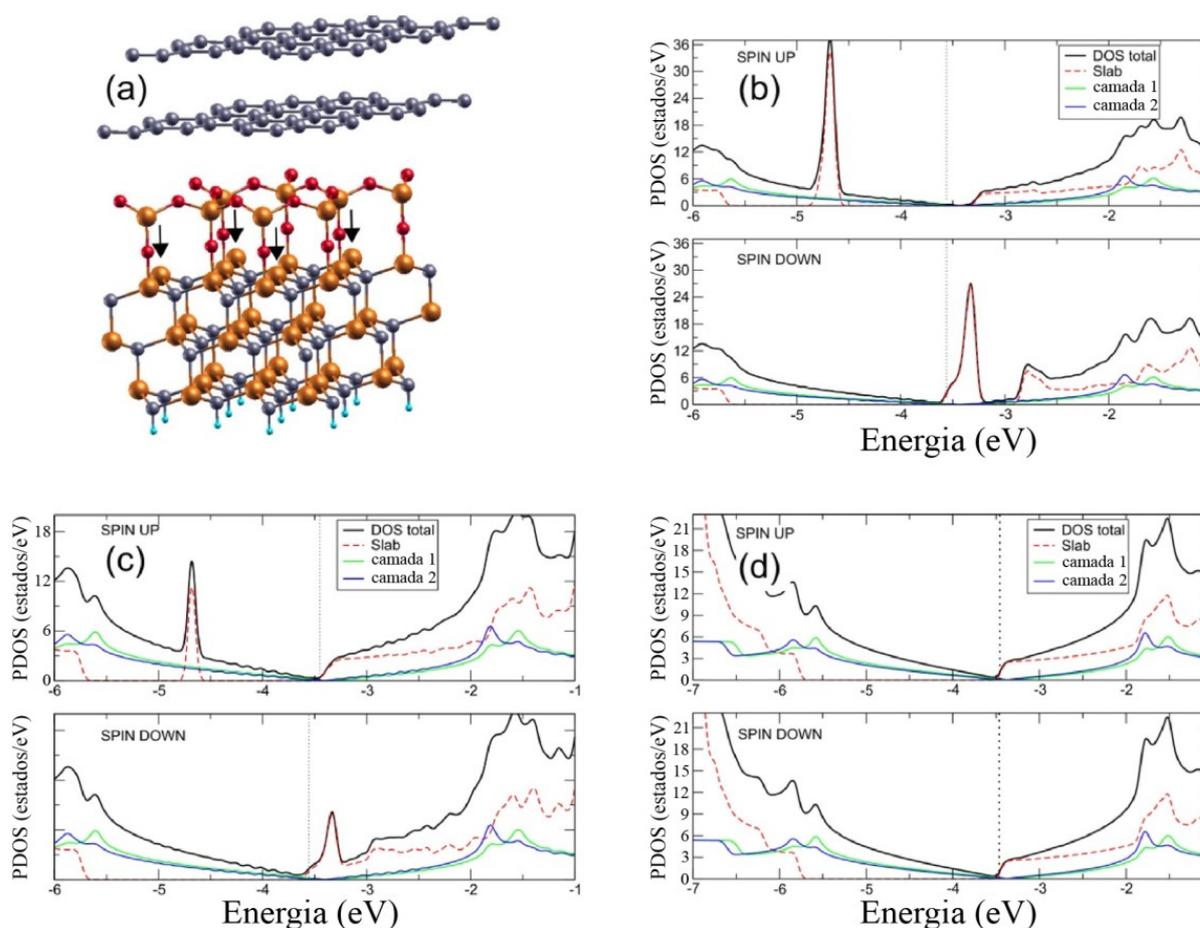


Figura 3.27 – (a) Representação da estrutura formada por bicamada de grafeno/Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiC, onde os átomos de C, Si, O e H estão representados pelas esferas, cinza, laranja, vermelha e azul, respectivamente. As setas indicam átomos de Si que possuem ligações pendentes. Cálculos para a DOS considerando *spin up* (parte superior) e *spin down* (parte inferior) foram realizados para as seguintes configurações: (b) quatro Si não saturados, (c) apenas um Si não saturado (três ligações OH-Si) e (d) todos os Si saturados (quatro ligações OH-Si).

saturado) é uma desvantagem desse modelo: a intercalação é realizada em uma atmosfera de fluxo contínuo de O a uma temperatura de 600 °C, o que deveria inibir a presença de ligações pendentes. Por outro lado, a presença da bicamada de grafeno, sobre a estrutura oxidada, pode dificultar a difusão do O. Portanto, essa explicação não deve ser descartada, mas é menos provável que aconteça. Para um segundo modelo, foi considerado a saturação de todos Si (por radicais OH), o que resultou na supressão completa do pico observado na DOS e o aparecimento de um ombro para 0,10 eV acima da  $E_F$  (fig. 3.27.d). A próxima modificação realizada, para reconstruir com fidelidade os resultados experimentais, foi alterar a interface oxidada, mas sem introduzir Si não saturados. As modificações foram substituir átomos de O por C na estrutura do Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ora na parte superior, ora na parte inferior. Na fig. 3.28.a é apresentada a estrutura de

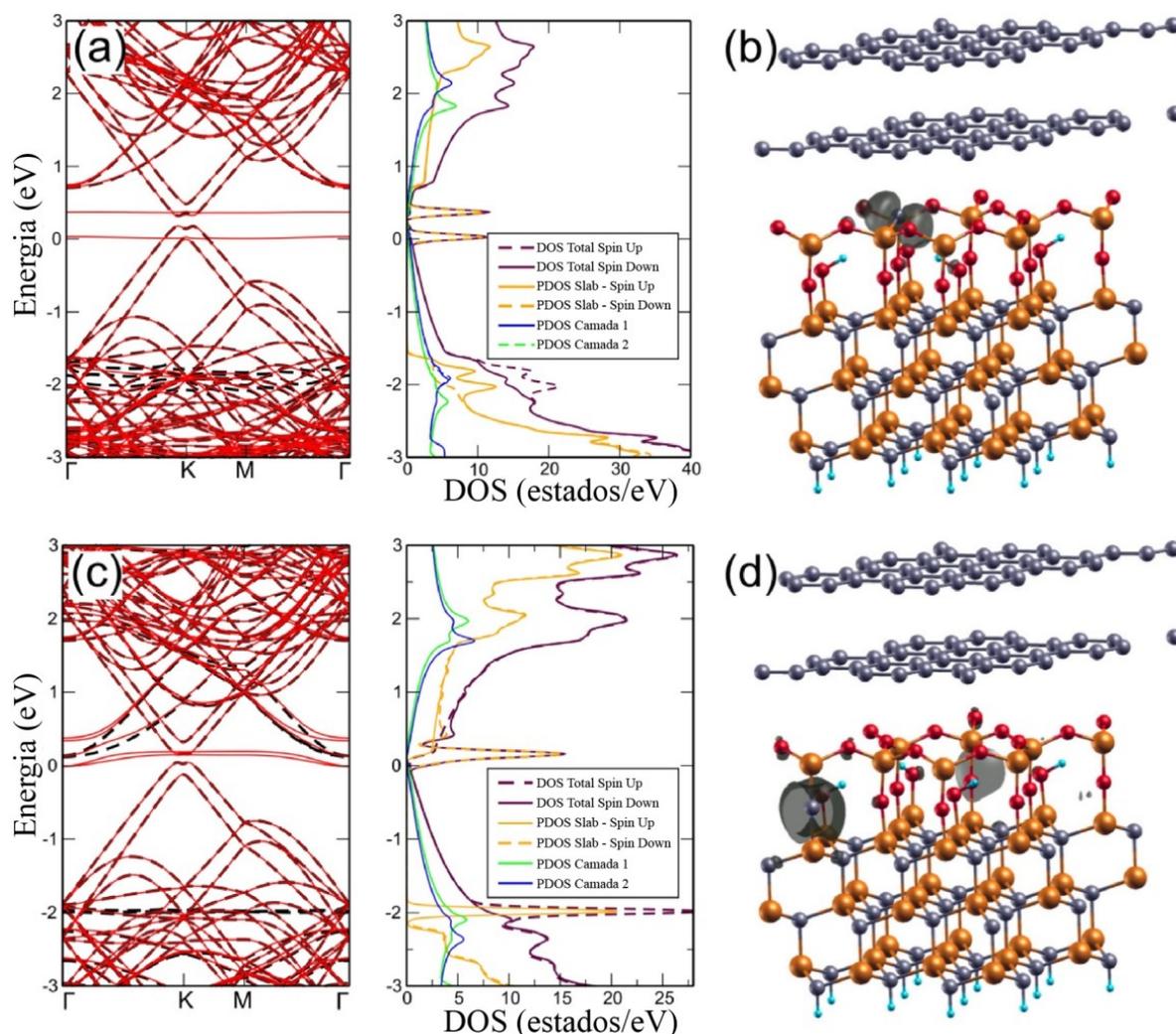


Figura 3.28 – Estrutura de bandas e DOS para a BLO considerando uma substituição de um átomo de O por C, na parte superior (a) e inferior (c) do silicato  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Representação da estrutura simulada para a substituição na parte superior (b) e inferior (d). C, Si, O e H estão representados pelas esferas de cores, cinza, laranja, vermelho e azul, respectivamente. A nuvem cinza representa a isosuperfície que indica a densidade eletrônica que gera os picos na DOS.

bandas e a DOS (à direita) para um C substituindo um O na parte superior do  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Duas bandas, quase planas, dão origem a dois picos na DOS (para uma componente do *spin*), um na  $E_F(0 \text{ eV})$  e outro  $0,37 \text{ eV}$  acima dela. A estrutura geométrica é apresentada na fig. 3.28.b, o C pode ser visualizado na parte superior do óxido, sobreposto por um gráfico de isosuperfície da densidade eletrônica relativa ao primeiro pico, que indica a localização do estado que o gera. Para uma substituição, O por C, na parte inferior do óxido, ou seja, a ponte Si-O-Si é substituída por Si-C-Si, é observado o aparecimento de um pico e um ombro próximos a  $0,15$  e  $0,40 \text{ eV}$ , respectivamente (fig. 3.28.c). Novamente, a estrutura geométrica com a isosuperfície, que indica a localização do estado que origina o pico, é observada na fig. 3.28.d.

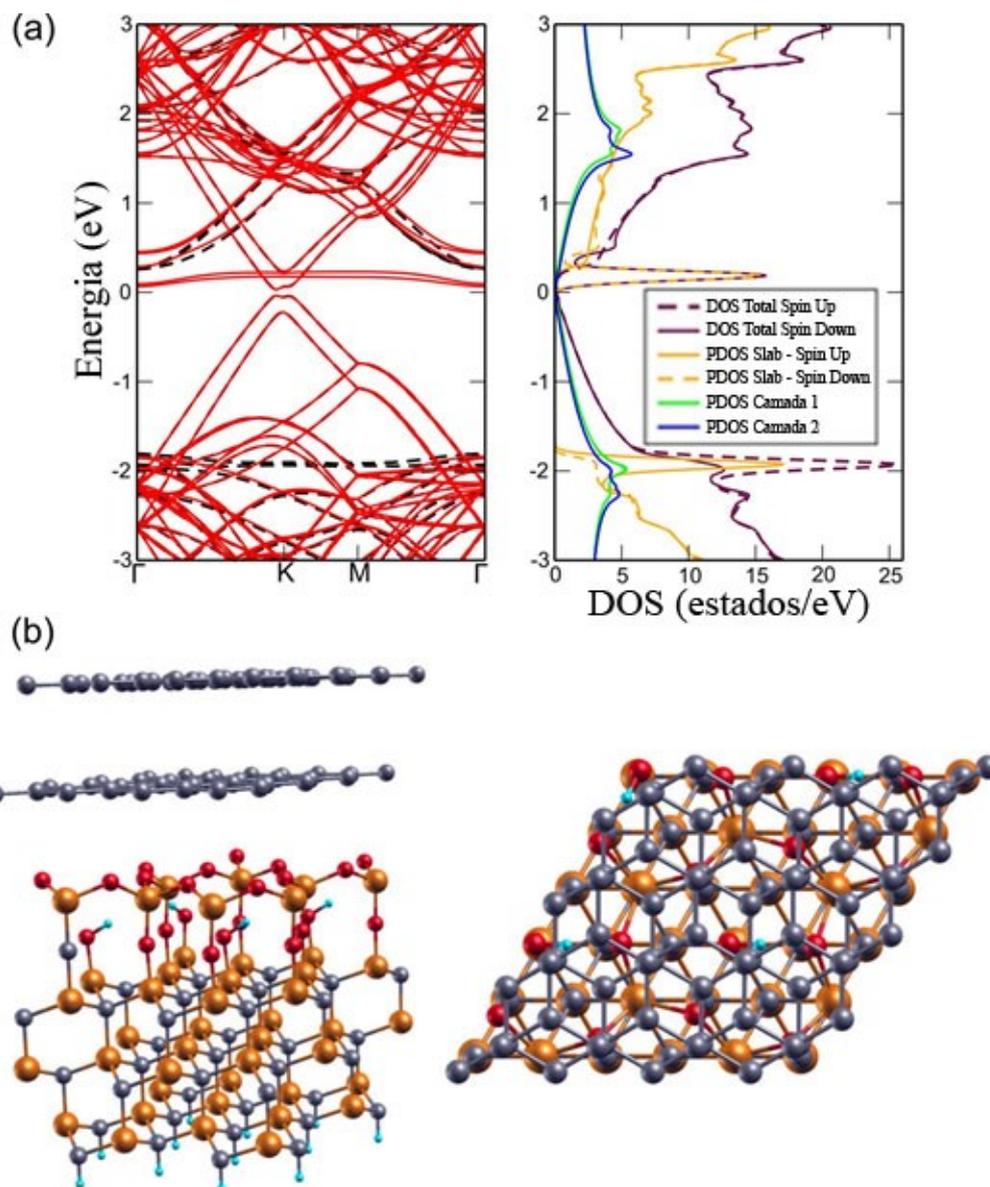


Figura 3.29 – (a) Estrutura de bandas e DOS para estrutura simulada da BLO. Aqui é considerada a substituição de um átomo de O por C (parte inferior do óxido), como o proposto na fig. 3.28, e que a bicamada de grafeno não está rotacionada em relação ao substrato (rotação de  $0^\circ$ ). (b) Vista lateral e superior da ilustração da estrutura simulada.

Resumindo, os modelos preveem que a bicamada esteja dopada, sendo tipo-*p*, o que pode ser observado na estrutura de bandas (fig. 3.28.a). É importante notar a assimetria na dopagem, a maior parte das cargas vêm da camada inferior do grafeno. Como exemplo, na substituição de um C na parte superior do óxido (fig. 3.28.b), a camada inferior de grafeno é responsável por  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  portadores de carga, já a superior contribuí com uma ordem de grandeza menos. Essa assimetria produz um pequeno *gap* na estrutura de bandas (fig. 3.28.a e c), como esperado. E, como foi visto nos resultados de espectroscopia Raman, para a amostra

de BLO, a banda G foi dividida em duas componentes, o que é atribuído a assimetria de carga entre as camadas de grafeno.<sup>87</sup>

O aumento na intensidade da DOS observado por STS é muito bem descrito pelos modelos teóricos calculados por DFT. A extensiva presença de estados próximos a  $E_F$  é relacionada a formação de oxicarbeto de silício ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ), principalmente na parte inferior do óxido. Experimentalmente, o aumento na intensidade da DOS foi observado para valores de energia entre 0,1 e 0,3 eV acima da  $E_F$  (fig. 3.23.d-f), o que concorda plenamente com o valor calculado por DFT, principalmente para a substituição de átomos de O por C na interface inferior do óxido (fig. 3.28.c e d). A existência de átomos de Si não saturados no SiC(0001) também pode ocorrer, mas, como discutido é menos provável.

Está presente na fig. 3.29.a um cálculo adicional da estrutura de bandas e a DOS para a estrutura que simula a BLO, onde, foi considerada a substituição de um átomo de O por C (parte inferior do óxido). Diferentemente dos sistemas anteriores, aqui, a bicamada de grafeno não está rotacionada em relação ao substrato (rotação de  $0^\circ$ ). Foi construída uma célula unitária contendo 152 átomos e, como no caso apresentado anteriormente, são observados um pico e um ombro na DOS, que estão próximos à 0 e 0,4 eV, respectivamente. Essas é a assinatura eletrônica da substituição O por C na estrutura.

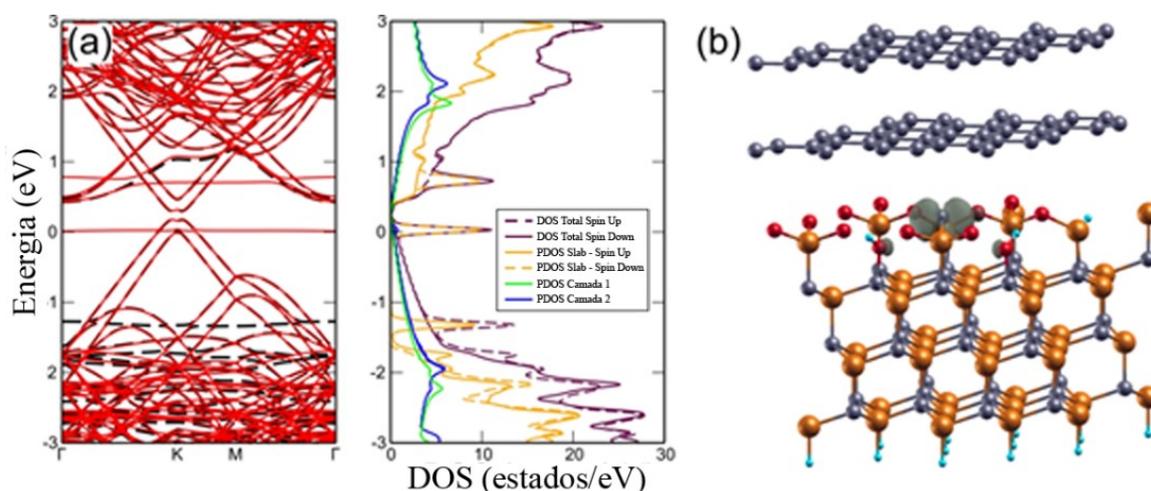


Figura 3.30 – (a) Estrutura de bandas e DOS para estrutura simulada da BLO. Aqui é considerado que o óxido formado seja da forma  $\text{Si}_2\text{O}_3$ . Também está presente a substituição de um átomo de O do silicato por C. (b) Vista lateral da estrutura simulada, em torno do C substituinte está a isosuperfície que indica a localização dos estados.

As conclusões obtidas a partir dos modelos teóricos, em relação a DOS, considerando as substituições de átomos de O por C e da transferência de carga entre o grafeno e as camadas

inferiores não devem ser afetadas pela orientação relativa entre as bicamadas e o SiC, uma vez que as interações de van der Waals são dominantes no sistema.

Finalmente, para fornecer um suporte teórico mais completo, foi também simulado uma interface oxidada composta pelo silicato  $\text{Si}_2\text{O}_3$ . Na fig. 3.30.a está presente a estrutura de bandas e a DOS para o sistema formado por bicamada de grafeno/ $\text{Si}_2\text{O}_3$ /SiC(0001) com um átomo de O do silicato sendo substituído por um C. Nota-se uma grande semelhança entre a estrutura de bandas e DOS já calculadas para bicamada de grafeno/ $\text{Si}_2\text{O}_5$ /SiC(0001) (fig. 3.28). É indicada uma dopagem tipo-*p* e na fig. 3.30.b pode-se ver que a densidade local de estados, relacionada as linhas próximas a energia de Fermi, está associada ao C substituinte.

### 3.5.7 Conclusões sobre a BLO

Neste trabalho empregamos diversas técnicas experimentais e computacionais objetivando entender melhor a estrutura formada pela intercalação por O, na interface bicamada de grafeno/SiC, e esclarecer a origem da baixa qualidade das propriedades eletrônicas apresentada por esse tipo de amostra, apesar da sua alta qualidade estrutural. Os resultados obtidos por XPS e XRR indicaram que a interface oxidada é composta majoritariamente por uma camada de  $\text{SiO}_2$  que está sobre uma camada de transição que contém defeitos e um grande número de estruturas oxidadas do tipo  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  de espessura não fixa. Mesmo a oxidação do SiC levando a formação de uma camada fina e bem definida,<sup>114,118</sup> a intercalação por O, nas condições aqui apresentadas, produziu estruturas oxidadas  $\text{SiO}_2$ / $\text{SiO}_x\text{C}_y$  muito mais espessas e irregulares, que provavelmente apresentam baixo grau de cristalinidade. Além disso, deve-se levar em consideração a baixa qualidade da camada superior do SiC, devido a sublimação de átomos de Si durante a formação do grafeno. As medidas de STS revelaram a presença de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi através de toda a superfície da amostra. De acordo com os cálculos de DFT esses estados estão relacionados principalmente a formação das estruturas oxidadas de silício ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) presentes na interface. Portanto, as características observadas por toda a amostra na LDOS (STS), revelam uma alta densidade de defeitos deste tipo na interface bicamada de grafeno/SiC. Conseqüentemente, uma vez que a existência de estados localizados próximos a  $E_F$  suprimam a mobilidade dos portadores de carga, os resultados aqui apresentados explicam a inconsistência entre as propriedades eletrônicas e estruturais da bicamada de grafeno epitaxial sobre o SiC oxidado, isto é, sua alta qualidade estrutural e baixa qualidade eletrônica.

É importante notar também, que os resultados apresentados explicam a diferença na concentração de cargas entre as amostras de BLH e BLO. Nas amostras de BLH a concentração de cargas é do tipo- $p$  e está entre  $4 \times 10^{12}$  e  $9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , dependendo do politipo do substrato.<sup>86</sup> A dopagem tipo- $p$  é atribuída a polarização espontânea do SiC, que é uma propriedade intrínseca dos politipos hexagonais deste material. Já as amostras de BLO também apresentam dopagem tipo- $p$ , estando esta entre  $1 \times 10^{13}$  e  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .<sup>26</sup> De acordo com os cálculos aqui apresentados, o aumento na transferência de cargas, para as amostras de BLO, pode ser atribuído principalmente a existência das estruturas de silício oxidado ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) existentes na interface da bicamada de grafeno/SiC.

# Capítulo 4

## ISOLANTES TOPOLÓGICOS

---

### 4.1 Apresentação

Os isolantes topológicos (*topological insulators*, TI) 3D são materiais que apresentam um comportamento isolante no *bulk* e estados de superfície condutores, que são protegidos por simetria de reversão temporal e consequentemente apresentam ausência de retro espalhamento.<sup>152,153</sup> Assim como no grafeno, os portadores de carga dos TI também se comportam como férmions de Dirac sem massa.<sup>28–30</sup> Os materiais calcogênios  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , embora venham sendo estudados por décadas, começaram a despertar grande interesse da comunidade científica a partir de 2009, quando foi observado que são isolantes topológicos 3D.<sup>154–157</sup> Estes três materiais são formados pelo empilhamento de camadas quintuplas (*quintuple layer*, QL), que estão fracamente ligadas entre si pela interação de van der Waals. Cada QL, como sugerido pelo próprio nome, é composta pelo empilhamento de cinco camadas atômicas que estão covalentemente ligadas entre si.<sup>156,158</sup> Este tipo de estrutura favorece o crescimento de materiais nano-estruturados, tais como filmes ultrafinos (2D) e nanofitas. Na fig. 4.1.a e b estão presentes em azul as estruturas de bandas para o empilhamento de cinco QL de seleneto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) e telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), respectivamente, ambas sobrepostas a estrutura de bandas de seus respectivos *bulks* (em cinza). Um gap de 0,31 e 0,08 eV, para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , respectivamente,<sup>159</sup> pode ser observado entre a estrutura de bandas do *bulk*, entretanto, na região do *gap* estão presentes os estados de superfície. Estes são protegidos contra perturbações de reversão temporal, defeitos no cristal e impurezas não magnéticas.<sup>160</sup> Assim como no grafeno, propriedades singulares devido a estrutura de bandas, têm despertado grande interesse científico e tecnológico em TI, principalmente para os campos de spintrônica e informação quântica.

Comparado às estruturas 3D, isolantes topológicos nano-estruturados possuem grande vantagem por possuírem razão superfície/volume muito grande. Assim, reduzem a condutância do volume, originada por estados de dopagem não intencional e não controlada,<sup>31,154,155,157,161</sup>

atraindo muita atenção, como materiais para a nova geração de dispositivos eletrônicos e spintrônicos. Entretanto, ainda assim, devido a esta alta densidade de portadores de carga, normalmente atribuída a defeitos no cristal, o desenvolvimento de métodos de se controlar o nível de Fermi destes materiais é de grande importância.

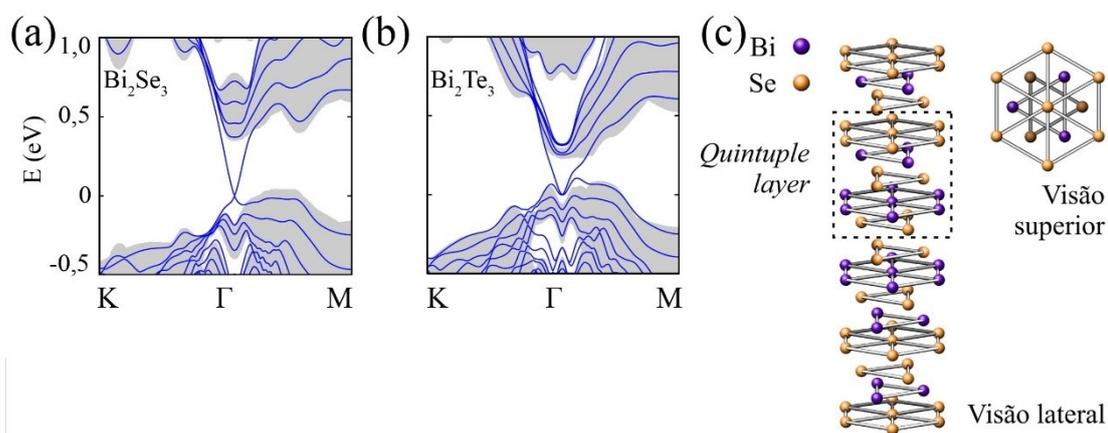


Figura 4.1 – Em azul é apresentada a estrutura eletrônica de bandas para o empilhamento de cinco QL de (a) Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> e (b) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, ambas sobrepostas a estrutura de bandas de seus respectivos *bulks* (em cinza). (c) Ilustração da QL de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Na visão lateral, várias QL são exibidas e na visão superior pode-se observar o padrão hexagonal da estrutura. Adaptado das seguintes referências.<sup>159,162</sup>

Apesar de sua estrutura em camadas, a produção de *flakes* por esfoliação não tem obtido o sucesso esperado. Esta técnica possibilita a produção de amostras de boa qualidade, mas é de difícil reprodução, baixa taxa de sucesso e resulta em estruturas irregulares.<sup>163,164</sup> O crescimento por epitaxia por feixe molecular (*molecular-beam epitaxy*, MBE) tem obtido sucesso na síntese de filmes finos destes materiais,<sup>165,166</sup> entretanto, é uma técnica de alto custo. Em um trabalho pioneiro Kong *et al.*<sup>158</sup> mostraram a síntese de nano-placas ultrafinas de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, pelo simples processo de crescimento por fase vapor sem catalisador. Este processo vem sendo aplicado com sucesso e aprimorado em diversos trabalhos,<sup>167</sup> inclusive com crescimento de tais estruturais sobre grafite pirolítico (HOPG) e grafeno.<sup>162,168,169</sup>

O seleneto de bismuto (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) é um isolante topológico que exhibe em seu estado de superfície um único cone de Dirac (próximo ao ponto  $\Gamma$ ).<sup>162</sup> Cada QL deste material é constituída pelo empilhamento de camadas de Se-Bi-Se-Bi-Se, onde, os átomos que as constituem estão distribuídos de forma hexagonal no plano. Na fig. 4.1.c está ilustrado o empilhamento de várias QL junto a uma visão superior do sistema (das 3 primeiras camadas) enfatizando a simetria hexagonal do material. A estabilidade deste material em temperatura ambiente motiva o seu uso na computação quântica, mas para isso sua dopagem (tipo-*n*) deve

ser controlada.<sup>31</sup> A sua integração com o grafeno é de grande interesse na aplicação de dispositivos termoelétricos e óptico eletrônicos de alta performance.<sup>170</sup> Além dessa motivação, o grafeno e o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  são materiais estruturalmente parecidos, seus parâmetros de rede são, respectivamente, 2,46 e 4,14 Å, o que garante uma periodicidade hexagonal dos materiais de 4,26 Å. A incompatibilidade entre as redes dos materiais é de apenas 2,9%, onde, esta ainda pode ser reduzida pela interface de crescimento.<sup>162</sup>

Nesta parte do trabalho, propomos a formação de heteroestruturas entre grafeno e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , também chamada integração de materiais de Dirac, e posteriormente a investigação das propriedades eletrônicas dessas. Motivados pela forte influência que as interfaces exercem sobre o grafeno epitaxial (geradas pela intercalação de H e O), pretendemos estudar os efeitos destas sobre a DOS de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  crescidas diretamente sobre o grafeno. Entretanto, desejamos produzir amostras de alta qualidade, que possuam nano-estruturas parecidas para que uma comparação direta entre as amostras seja consistente. Para isso devemos conhecer como os parâmetros experimentais alteram a forma final das nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Devido ao alto custo da produção de amostras de grafeno epitaxial, iniciamos os estudos sobre o crescimento das estruturas sobre dois tipos de substratos, o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e o HOPG. Além disso, uma amostra crescida sobre o HOPG foi estudada por STM e STS, para que tenhamos conhecimento das características básicas das nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Embora, conforme exposto acima, o objetivo original tenha sido o desenvolvimento das heteroestruturas já mencionadas, não houve tempo hábil durante o período do Doutorado para finalizar este projeto. Assim, foi possível realizar apenas a primeira etapa proposta, que consiste no crescimento de nanoestruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e o HOPG, cujos resultados serão apresentados nas próximas seções.

## 4.2 Crescimento das amostras

O objetivo principal do crescimento sobre os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e HOPG é obter parâmetros para o crescimento de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com espessuras entre 5 e 20 nm, visto que essas apresentam propriedades de isolantes topológicos.<sup>168</sup> Além disso, também é necessário entender como as condições de crescimento influenciam as estruturas para que, posteriormente, o crescimento seja realizado nas amostras de grafeno epitaxial (MLG, BLH e BLO).

A técnica de crescimento utilizada foi a deposição física na fase vapor (*physical vapor deposition*, PVD) que, apesar ser uma técnica simples, pode levar ao crescimento de materiais de alta qualidade.<sup>168</sup> Todo o processo ocorre em um forno industrial de tubo horizontal, conforme ilustrado na figs 4.2.a. Nos experimentos aqui apresentados foi utilizado um forno da marca MTI (KJ GROUP), modelo OTF-1200X.

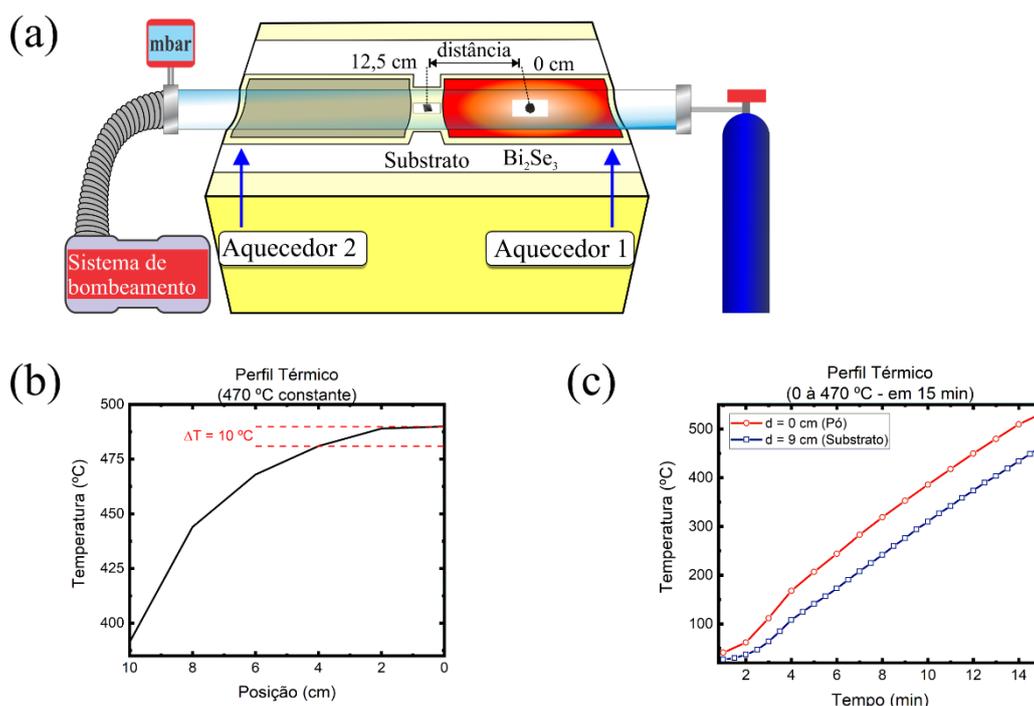


Figura 4.2 – (a) Representação do forno horizontal. O pó de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> é colocado no centro da zona quente, o substrato a sua esquerda. À direita é introduzido gás de Ar e pelo fim do tubo, à esquerda, uma bomba mecânica suga os gases do seu interior. Também à esquerda do tubo está presente um manômetro. O forno possui dois aquecedores de 20 cm e na figura está representada a distância de 12,5 cm entre o Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> e o substrato. (b) Perfil térmico à temperatura constante de 470 °C para diversas posições. (c) Variação da temperatura nas posições de 0 (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) e 9 (substrato) cm para o forno aquecendo da temperatura ambiente até 470 °C.

Macerando pequenas partes de cristais de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, crescidos na UFMG pelo estudante de iniciação científica Luan Calil, é feito um pó, que é carregado na zona quente do forno (fig. 4.2.a). Os substratos, onde serão crescidas as nano-estruturas, são colocados próximos ao pó. Utilizando uma bomba mecânica baixa-se a pressão dentro do tubo até cerca de  $6,7 \times 10^{-2}$  Torr. É então estabelecida uma atmosfera de Ar, com pressão e fluxo de gás (responsável por transportar o vapor do material) controladas através do conjunto de fluxômetro, manômetro e uma bomba mecânica. Esse processo é realizado repetidas vezes para remoção do O presente na câmara. Procedimentos parecidos já foram realizados neste forno.<sup>168</sup>

Como ilustrado na fig. 4.2.a, o forno possui dois aquecedores independentes de 20 cm de comprimento cada. Neste experimento apenas o aquecedor 1 foi utilizado e o meio deste foi considerado a posição zero, que também é a posição do pó de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. As distâncias em que os substratos foram distribuídos para realização dos testes são medidas a partir desse ponto. Experimentos foram conduzidos distribuindo substratos em posições entre 5 a 15 cm do pó de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. A taxa de aquecimento foi mantida sempre em torno de 30 °C/min e a temperatura final foi variada entre 360 e 510 °C, sendo atingida em 11 e 17 min, respectivamente.

O crescimento de estruturas foi observado para todos valores de parâmetros supracitados. Também foi observado que a variação no fluxo e pressão quase não alteraram as estruturas depositadas. A posição, conseqüentemente a temperatura do substrato, foram parâmetros muito sensíveis. Através deles foi possível crescer filmes, estruturas piramidais e nano-estruturas triangulares. Os melhores resultados apresentados neste trabalho foram atingidos para a distância pó-substrato e temperatura final de aproximadamente, 9 cm e 470 °C, respectivamente.

Através de um termopar foi verificada a relação entre temperatura e posição e entre temperatura (em posições específicas) e tempo de aquecimento. A leitura do termopar indicou temperaturas superiores às exibidas no leitor do forno. Foi verificado que para o forno em temperatura constante de 470 °C a variação da temperatura dentro da zona do aquecedor não é grande, sendo 100 e 10 °C para as posições de 10 e 4 cm, respectivamente (fig. 4.2.b). Também foram verificadas as temperaturas nas posições do substrato e do pó para uma rampa de aquecimento de 25 à 470 °C em 15 min. A temperatura do substrato, nesse regime, atinge valores próximos a 400 °C (fig. 4.2.c), o que é um problema a ser contornado para o crescimento sobre as amostras de grafeno epitaxial intercaladas.

## 4.3 Resultados e Discussões

### 4.3.1 Nano-estruturas de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sobre SiO<sub>2</sub>/Si

Estão presentes na figs. 4.3 medidas de AFM das estruturas de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> para duas amostras crescidas com parâmetros diferentes sobre SiO<sub>2</sub>/Si. Para ambas o crescimento foi realizado em atmosfera de Ar, com fluxo contínuo de 30 sccm e pressão de aproximadamente  $3,3 \times 10^{-1}$  Torr. Nas figs. 4.3.a e b a temperatura foi elevada de 25 até 480 °C em 15 min e mantida em

480 °C, por 8 minutos, já a distância entre o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e o substrato foi de 9,5 cm. Na amostra apresentada nas figs. 4.3.d-f a temperatura foi elevada de 25 até 510 °C em 15 min e mantida, em 510 °C por 8 minutos, para esta amostra a distância entre o pó e o substrato foi de 9,0 cm. Após o término do crescimento o forno era desligado e resfriava naturalmente, o que demorava em torno de 1 hora e meia. O fluxo de Ar só era interrompido após o resfriamento.

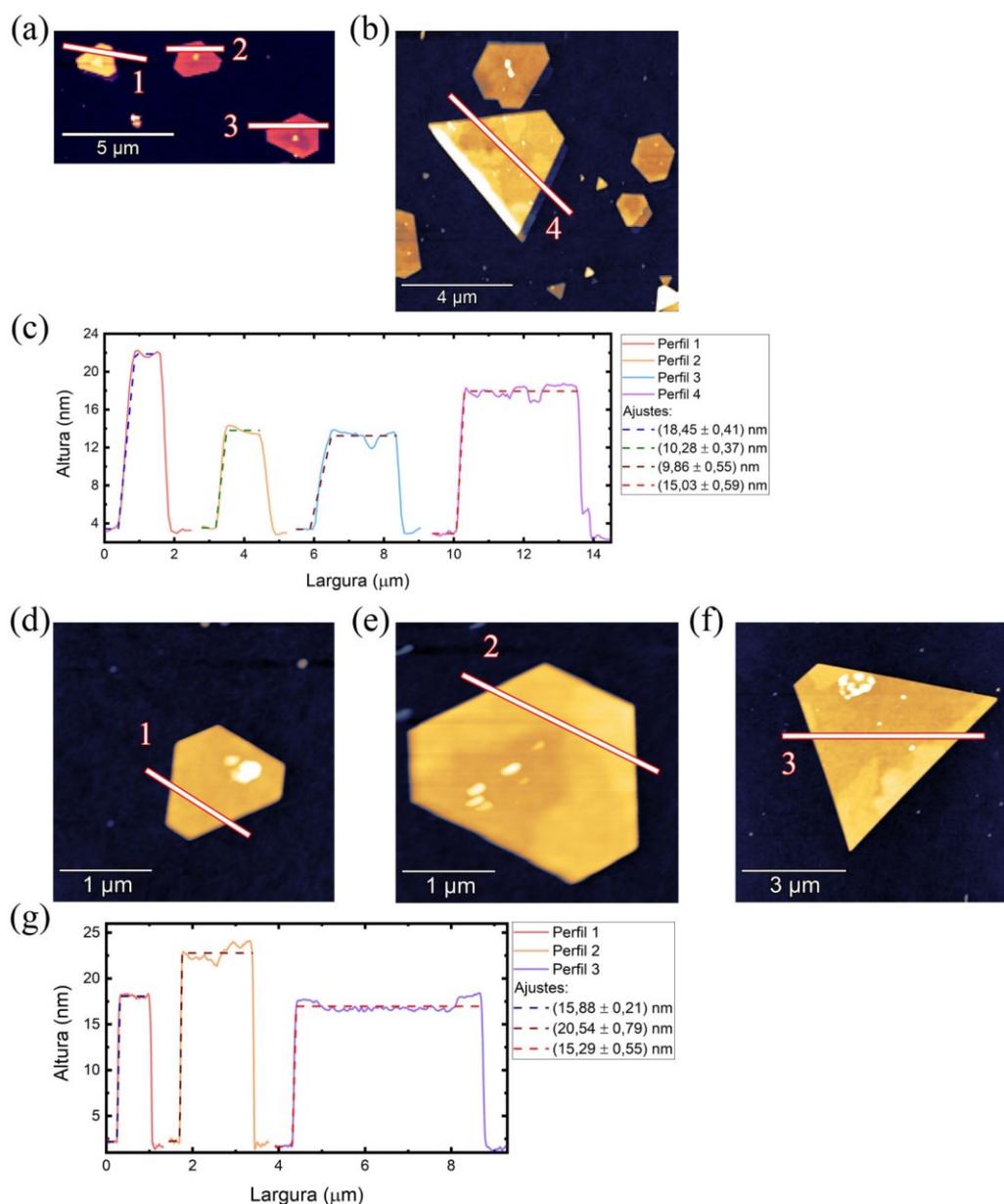


Figura 4.3 – Amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  crescidas sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Em (a) e (b) a temperatura foi elevada até 480 °C em 15 min e mantida nesse valor por mais 8 min. (c) Perfis extraídos das imagens apresentadas em (a) e (b). (d)-(f) A amostra foi crescida variando a temperatura até 510 °C em 15 min e mantida por mais 8 min. (g) Perfil das imagens observadas em (d)-(f).

As nano-estruturas apresentadas em ambas amostras são parecidas. Possuem dimensões entre 2,5 e 5,5  $\mu\text{m}$  no plano. A altura delas foi medida através do ajuste de uma função degrau, que foi traçada usando a média dos valores de altura entre o substrato e as nano-estruturas, que apresentaram alturas entre 9,86 e 20,54  $\text{nm}$  (fig. 4.3.c e g), algo em torno de 10 e 22 QL (Cada QL de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  possui altura de 0,95  $\text{nm}$ ).<sup>32,162</sup> É importante notar que a altura média aumenta com o aumento da temperatura e tempo de deposição, sendo essa média de 13,4 e 17,2  $\text{nm}$  para as superfícies apresentadas em (a)-(b) e (d)-(f), respectivamente. Foram observadas diversas formas de estruturas, triângulos, hexágonos e em algumas partes filmes coalescentes, o que está de acordo com o crescimento deste tipo de material.<sup>167,170</sup> Além disso, as estruturas apresentadas tinham uma baixa densidade se for levado em consideração toda a superfície do substrato. Como pode ser observado na fig. 4.4.a, existe um aglomerado de deposição em certas regiões (visualizado em dourado), próximo a esse ponto a densidade de deposição é alta, sendo fácil encontrar nano-estruturas no seu entorno, como apresentado na fig. 4.4.b, que é uma ampliação da região circundada pelo quadrado preto na fig. 4.4.a. Longe desses pontos a densidade de deposição cai drasticamente. A fig. 4.4.c é uma ampliação da região do quadrado vermelho da fig. 4.4.a e nela pode ser observado que, a poucas centenas de micra das regiões de aglomerados de deposição, o número de nano-estruturas já é bastante reduzido. Antes do crescimento, nenhuma característica específica sobre a superfície do  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , é observada por microscopia óptica.

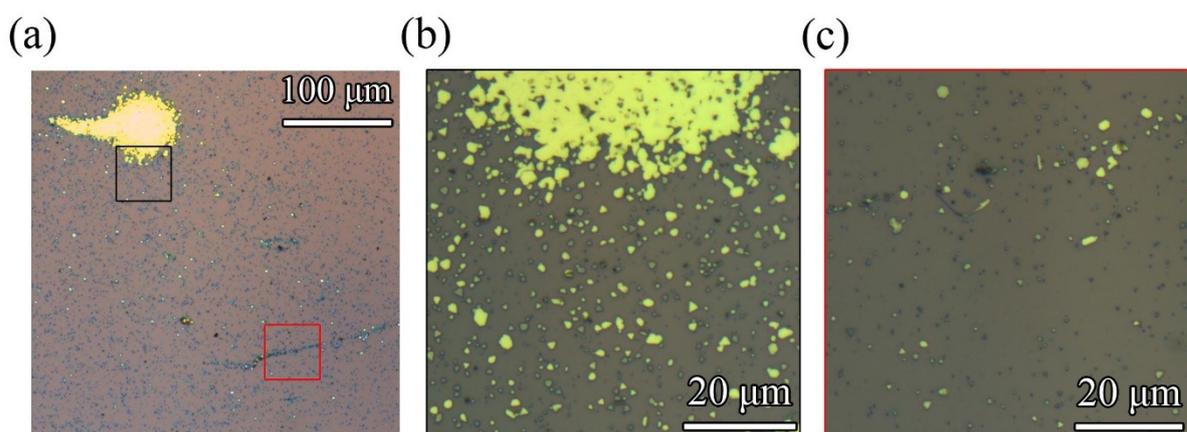


Figura 4.4 – Imagens de microscopia óptica de uma amostra de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Em (a) uma ampla região pode ser observada, na qual existem pontos (em dourado) com aglomerados de deposição. Em (b) e (c) são apresentadas ampliações das regiões indicadas pelos quadrados preto e vermelho, respectivamente.

Mesmo as nano-estruturas apresentadas estando de acordo com as características desejadas, o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  é isolante, o que torna impraticável o estudo de STM/STS.

### 4.3.2 Nano-estruturas de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ sobre HOPG

Uma vez estabelecidas as condições experimentais que possibilitam o crescimento do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , iniciamos o crescimento sobre o substrato de grafite pirolítico (HOPG). Sua superfície e parâmetro de rede se assemelham aos do grafeno, então este seria um substrato mais parecido com as amostras de grafeno sobre  $\text{SiC}$ .

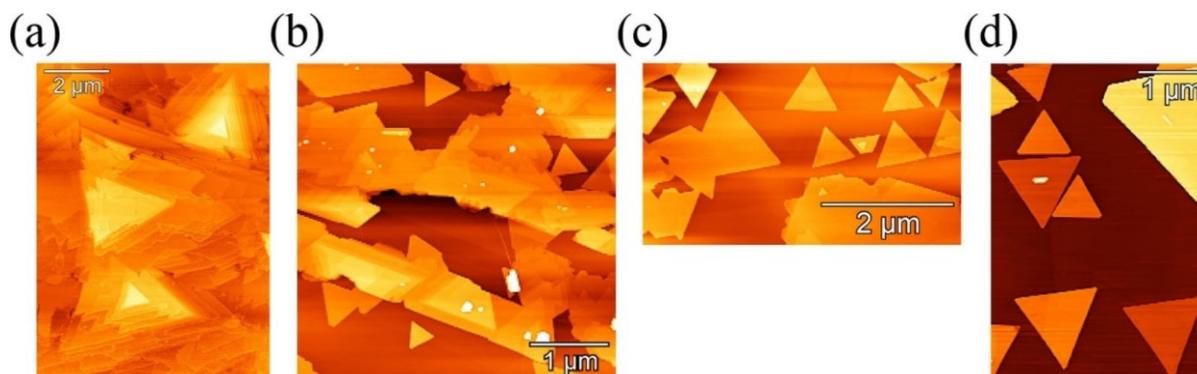


Figura 4.5 – Amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  crescidas sobre HOPG. (a) e (b) foram crescidas em substratos posicionados a 9,2 cm do pó e aquecidas a taxa de  $32\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  por 15 e 13 min, respectivamente. (c) e (d) foram crescidas em substratos posicionados a 8,4 cm do pó e aquecidas a taxa de  $31\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  por 14 e 15 min, respectivamente.

A montagem experimental para este substrato também é a mesma já citada. Todas amostras aqui apresentadas foram crescidas mantendo um fluxo de Ar de 30 sccm à pressão de aproximadamente  $3,1 \times 10^{-1}$  Torr. Nas figs. 4.5.a e b são observadas amostras com estruturas visualmente diferentes. Ambas foram posicionadas a 9,2 cm do pó e aquecidas à uma taxa de  $32\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A diferença entre elas está no período de aquecimento, a primeira (fig. 4.5.a), foi aquecida por 15 min, atingindo uma temperatura final de  $480\text{ }^\circ\text{C}$  e a segunda (fig. 4.5.b), por 13 min, atingindo  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . São observados dois tipos de estruturas. Uma estrutura piramidal coalescente e uma triangular, que coalesce em muitas regiões, principalmente próximo as bordas dos terraços do HOPG. As nano-estruturas são muito interessantes para o desenvolvimento da pesquisa proposta, pois em um mesmo substrato podem ser encontradas

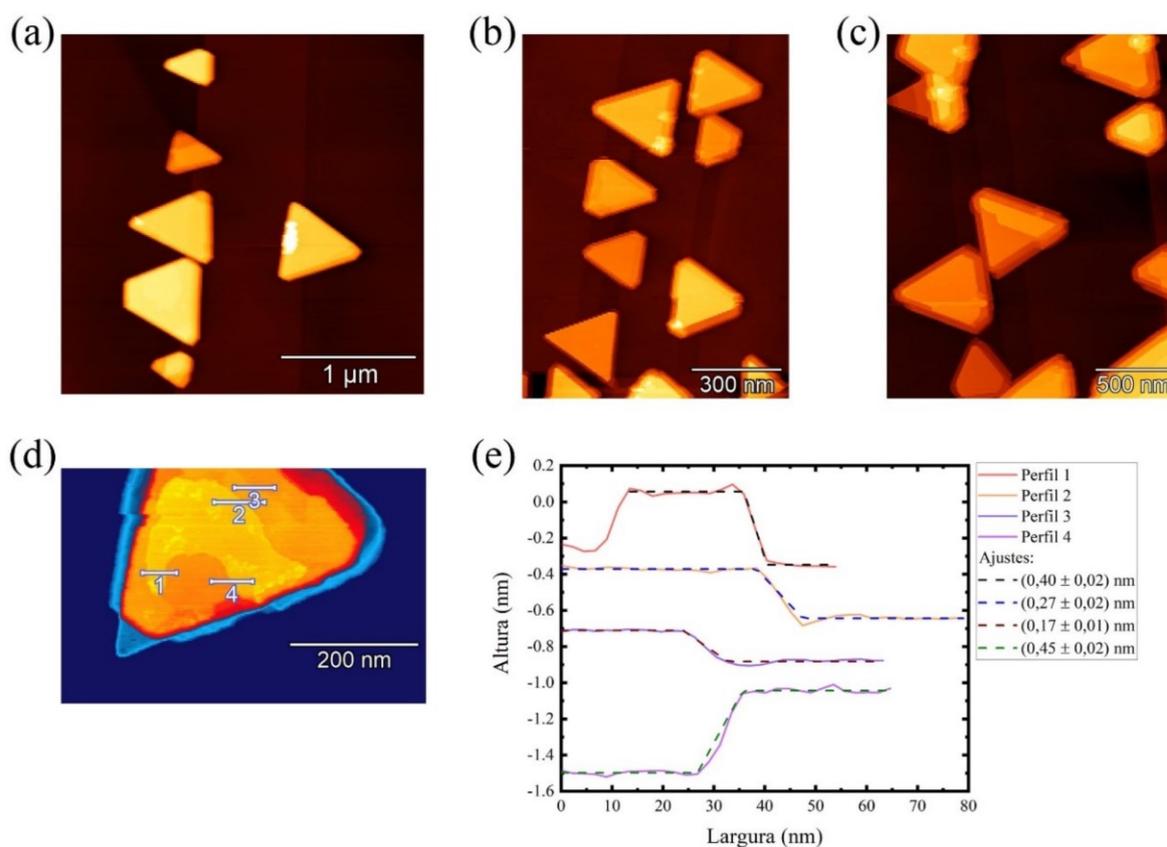


Figura 4.6 – Imagens de STM típicas da amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  crescida sobre HOPG em (a), (b) e (c). (d) É possível observar que a superfície das nano-estruturas não é homogênea, possuindo terraços com alturas diferentes. (e) Perfis de altura das linhas observadas em (d). Parâmetros de varredura: (a)  $V_{gap} = 1,8 \text{ V}$ ,  $i_{tun} = 300 \text{ pA}$ . (b)  $V_{gap} = 1,7 \text{ V}$ ,  $i_{tun} = 250 \text{ pA}$ . (c)  $V_{gap} = 1,6 \text{ V}$ ,  $i_{tun} = 250 \text{ pA}$ . (d)  $V_{gap} = 800 \text{ mV}$ ,  $i_{tun} = 260 \text{ pA}$ .

várias e com alturas diferentes, nos permitindo relacionar suas características com a sua espessura. Assim, os parâmetros foram alterados para atingir amostras que apresentem majoritariamente nano-estruturas separadas. Os resultados obtidos para as amostras observadas nas figs. 4.5.c e d são mais promissores. Ambas amostras foram crescidas a uma distância de 8,4 cm do pó a uma taxa de aquecimento de aproximadamente  $31 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A amostra na fig. 4.5.c foi aquecida por 14 min, atingindo a temperatura final de  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  e a exibida na fig. 4.5.d por 15 min, atingindo  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ . No geral, mais nano-estruturas, com formas triangulares, foram observados sobre a superfície dessas amostras, tornando mais fácil encontrá-las por STM. A altura dos triângulos observados nas amostras exibidas nas figs. 4.5.c e d variaram entre 5 e 23 nm.

### *STM das nano-estruturas de $Bi_2Se_3$ sobre HOPG*

Uma amostra crescida em condições idênticas à apresentada na figs. 4.5.d foi estudada por STM. Para minimizar danos causados pela exposição a atmosfera, a amostra foi retirada do forno de crescimento e rapidamente carregada na câmara de vácuo do STM. Lembrando que, no tubo do forno de crescimento, a pressão é baixada para remover o O da atmosfera e posteriormente é estabelecido um fluxo contínuo de Ar. Na câmara do STM a amostra é carregada em uma *load-lock* que leva a pressão até cerca de  $5,0 \times 10^{-7}$  mbar. Em seguida a amostra é levada até a câmara principal de ultra alto vácuo (*ultra high vacuum*, UHV) com pressão próxima a  $1,0 \times 10^{-10}$  mbar. Nessa câmara um dedo frio pode resfriar a amostra. As medidas de STM e STS foram realizadas com a amostra resfriada por He líquido, sendo a temperatura cerca de 30 K.

Foi possível encontrar sem grandes dificuldades várias regiões possuindo nano-estruturas, como exibido nas figs. 4.6.a-c. A principal diferença observada entre as imagens de AFM e STM é que através destas foi possível observar que a superfície das nano-estruturas, não eram homogêneas. Na fig. 4.5.d a imagem foi trabalhada para evidenciar os detalhes da superfície de uma das nano-estruturas. A camada superior possui terraços de diferentes alturas. Essa altura variou entre 0,17 e 0,45 nm (fig. 4.5.e).

### *STS das nano-estruturas de $Bi_2Se_3$ sobre HOPG*

Através das medidas de STS podemos ter acesso a LDOS das nano-estruturas observadas. Como citado acima, as nano-estruturas possuem diferentes terminações em suas superfícies e também é reportado na literatura uma relação de dependência entre as propriedades eletrônicas e a espessura da nano-estrutura.<sup>168</sup> Foi realizado um estudo detalhado da dependência da LDOS em relação à altura das nano-estruturas depositadas através de medidas de STS.

Imagens de STM com detalhes das nano-estruturas são observadas nas fig. 4.7.a, d e g. Devido à baixa resolução de *pixels* da fig. 4.7.g, um perfil de altura está presente à sua direita. Os pontos onde foram medidos os STS estão indicados por figuras geométricas. A direita de cada figura de STM estão os respectivos STS's, acompanhados da figura que indica a região da medida (canto inferior esquerdo).

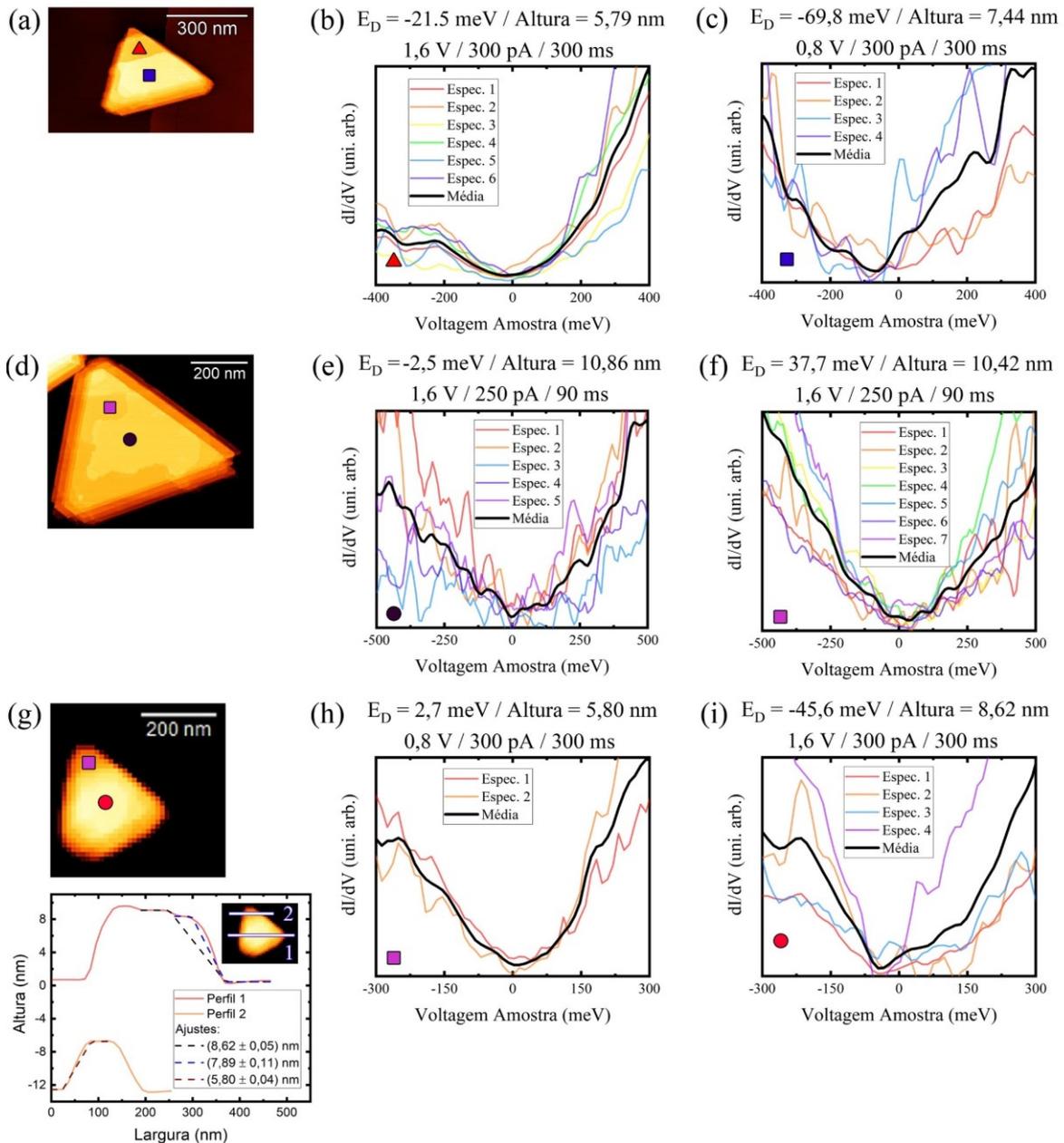


Figura 4.7 – Imagens de STM de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  estão presentes em (a), (d) e (g). Abaixo de (g) está presente o perfil de altura para facilitar a visualização dos terraços. Os espectros presentes em (b)-(c), (e)-(f) e (h)-(i), são referentes as figuras (a), (d) e (g), respectivamente. Parâmetros de varredura: (a)  $V_{gap} = 200 \text{ mV}$ ,  $i_{tun} = 300 \text{ pA}$ . (d)  $V_{gap} = 1,6 \text{ V}$ ,  $i_{tun} = 250 \text{ pA}$ . (g)  $V_{gap} = 1,8 \text{ V}$ ,  $i_{tun} = 300 \text{ pA}$ .

É observado na fig. 4.7.a, uma nano-estrutura com dois terraços predominantes. Estes possuem alturas de  $5,79(0,13)$  e  $7,44(0,14) \text{ nm}$  (entre parênteses estão o desvio padrão) que são valores próximos à 6 e 8 QL. Na fig. 4.7.b é apresentado o espectro medido no terraço de  $5,79 \text{ nm}$  onde, a  $E_D$  foi igual à  $-21,5(10,2) \text{ meV}$  e a esquerda de  $E_F$  está presente um ombro.

O mesmo valor de  $E_D$  foi observado para  $V_{\text{gap}}$  igual à  $0,8 V$ . Este valor de  $E_D$  indica uma leve dopagem por elétrons nesta superfície e também uma baixa dependência de  $V_{\text{gap}}$  neste terraço. A forma dos espectros, em “V”, que é característica dos estados de superfície em isolantes topológicos, é observada em todos espectros. No terraço mais alto ( $7,44 nm$ ), a  $E_D$  foi de  $-69,8(20,6) meV$  (fig. 4.7.c), exibindo assim, um comportamento mais negativo que seu terraço adjacente. Como a dopagem negativa está relacionada a vacâncias de Se, é normal se esperar que, quanto mais alta for as nano-estruturas mais negativa será a  $E_D$ , pois aumentaram as chances do aparecimento de vacâncias. Os parâmetros de varredura das imagens de STM apresentadas na fig. 4.7 estão indicados na legenda.

Na nano-estrutura presente da fig. 4.7.d foram tomados espectros em dois terraços diferentes, estes com alturas de  $10,42(0,03)$  e  $10,86(0,08) nm$ . O primeiro tem altura muito próxima a 11 QL. A altura relativa entre os terraços é de  $0,44 nm$ , que é muito próxima à altura de uma bicamada de Bi ( $\sim 0,40 nm$ ).<sup>171,172</sup> Essa bicamada pode estar na superfície ou entre as QL, formando outras fases como, BiSe, Bi<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, etc... Nos espectros presentes nas figs. 4.7.e e f todos os parâmetros são iguais ( $V_{\text{gap}} = 1,6 V$ ), o que muda é apenas a altura do terraço. Foi observado a  $E_D$  igual à  $-2,5(48,4)$  e  $37,7(13,6) meV$  para fig. 4.7.e e f, respectivamente, e a forma dos espectros é predominantemente “V”. No primeiro terraço (fig. 4.7.e) a  $E_D$  é muito próxima de zero, mas esta possui um relevante erro experimental. No terraço mais alto, que pode ter na sua estrutura uma bicamada de Bi, a  $E_D$  está claramente acima do nível de Fermi. Como observado por Drozdov *et al.*<sup>172</sup> as bicamadas de Bi também apresentam comportamento de TI e sua LDOS é menor para energias acima da  $E_F$ . O efeito causado pela bicamada de Bi na LDOS é mais intenso quando esta está mais próxima da superfície,<sup>171</sup> sendo assim, a LDOS observada nesta nano-estrutura condiz com o que é esperado quando uma bicamada de Bi está próxima a superfície, levando  $E_D$  para valores positivos.

Finalmente na fig. 4.7.g é apresentado uma nano-estrutura com 3 terraços. Os terraços possuem alturas iguais à,  $5,80(0,04)$ ,  $8,62(0,05)$  e  $7,89(0,11) nm$ . Os dois primeiros possuem alturas muito próximas a 6 e 9 QL. O terceiro é  $0,29 nm$  mais alto que 8 QL, mas não atinge a altura de uma bicamada de Bi, indicando assim, se tratar de alguma estrutura não completamente formada. A medida de STS no terraço com altura próxima a 6 QL (fig. 4.7.h) apresentou  $E_D$  muito próxima de zero, sendo igual à  $2,7(18,1) meV$ . Comparando esse resultado com o observado na fig. 4.7.b (que também possui espessura de aproximadamente 6 QL) é natural considerar que essas nano-estruturas não estão dopadas e que a diferença na  $E_D$  resulta de erros experimentais. No meio da nano-estrutura, com altura próxima à 9 QL, a  $E_D$  foi

igual a  $-45,6(32,9) \text{ meV}$  (fig. 4.7.i), sendo um valor de  $E_D$  próximo ao observado na nano-estrutura com altura de 8 QL (fig. 4.7.c).

Um resumo das medidas de STS pode ser observado no gráfico da fig. 4.8. Nela é apresentada a distribuição da  $E_D$  em função da altura dos terraços. As diferentes cores dos círculos indicam os parâmetros de tensão ( $V_{\text{gap}}$ ), corrente de tunelamento ( $i_{\text{tun}}$ ) e tempo de integração, utilizados nas medidas de STS. Os mesmos estão listados ao lado do gráfico. A altura foi considerada entre o terraço, onde o STS foi realizado, e o substrato. Lembrando que, uma nano-estrutura pode possuir terraços com alturas diferentes (vide fig. 4.6.d).

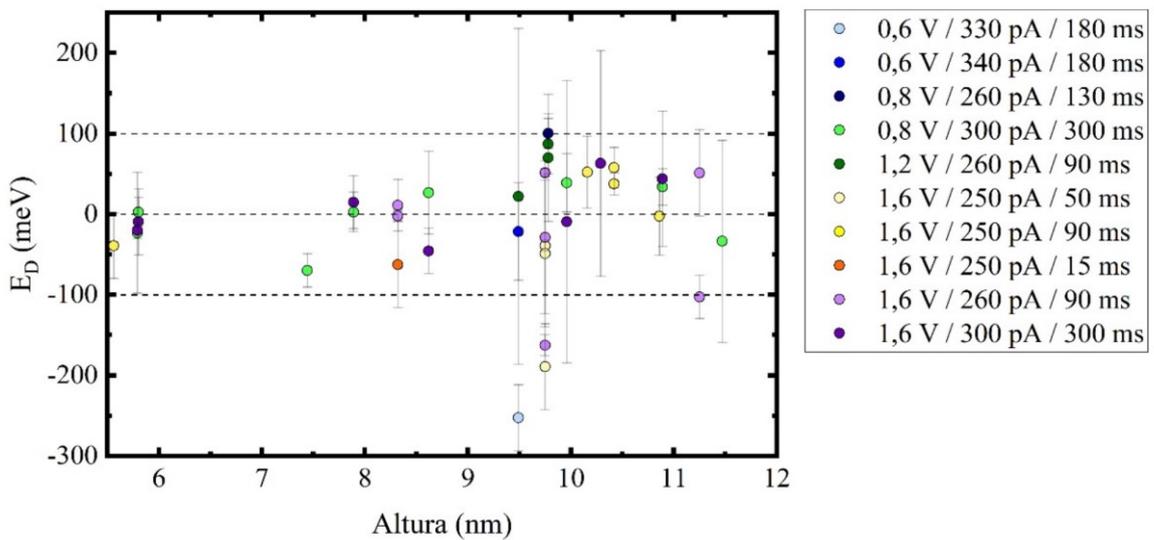


Figura 4.8 – Distribuição de  $E_D$  em função da altura dos terraços das nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sobre HOPG.

Concordando com o que foi discutido a respeito das medidas apresentadas na fig.4.7, os valores de  $E_D$ , em cerca de 80% das medidas, são muito próximos da  $E_F$ , estando entre 100 e  $-100 \text{ meV}$ . Este fato ocorreu independente da altura das estruturas e dos parâmetros configurados para as medidas de STS. Não foi observado nenhuma dependência entre a posição da  $E_D$  e a altura das nano-estruturas. Pode-se considerar então, que, as amostras possuem pouca ou nenhuma dopagem. Hor, Dai *et al.*<sup>31,32</sup> afirmam que a dopagem das estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  estão relacionadas a defeitos químicos causados por vacâncias de Se, o que indica que as nano-estruturas aqui apresentadas possuem uma baixa densidade de defeitos. Alguns dos terraços com alturas próximas a  $9,75 \text{ nm}$  tiveram valores de  $E_D$  relativamente diferentes de zero e com baixo erro experimental. Mesmo assim, no geral, esses valores são menores dos que os reportados na literatura, que são sempre maiores que  $-200 \text{ meV}$ .<sup>32,173</sup>

Em cada medida de STS foi colhido cerca de 10 espectros, entre os 10, os menos ruidosos foram selecionados e a média destes foi considerada a medida mais precisa, assim como apresentado na fig.4.7. É importante salientar que os pontos apresentados no gráfico presente na fig. 4.8 não são necessariamente sobre as mesmas estruturas e, caso seja, não são medidos nas mesmas posições. Mas a princípio, estruturas com o mesmo número de QL devem apresentar comportamento eletrônico parecido. O objetivo deste gráfico é resumir todas as medidas realizadas para facilitar a visualização de algum padrão, principalmente relacionando a posição da  $E_D$  e a altura das nano-estruturas. O que não foi observado.

Durante uma típica varredura para obtenção de imagens de topografia, a ponta mede a LDOS da amostra para a tensão de  $V_{\text{gap}}$  configurada. Desta forma pode-se interpretar as imagens geradas durante uma varredura como medidas simultâneas de topografia e LDOS. Aplicando diferentes  $V_{\text{gap}}$ , em varreduras da mesma região, existe a possibilidade de se obter diferentes respostas eletrônicas da amostra, identificando assim, regiões que possuam mais ou menos estados acessíveis para o  $V_{\text{gap}}$  configurado.

Para a região apresentada na fig. 4.6.a foram realizadas medidas variando  $V_{\text{gap}}$  nas seguintes tensões,  $(\pm)0,40$ ,  $(\pm)0,25$  e  $(\pm)0,10$  V. As nano-estruturas foram avaliadas uma a uma. Podem ser observadas na fig. 4.9.a e b as imagens correspondentes as tensões de  $V_{\text{gap}}$  de 0,40 e 0,25 V para uma das nano-estruturas. Os perfis de altura indicados na fig. 4.9.a são exibidos na fig. 4.9.c. Eles indicam que o platô principal da nano-estrutura tem altura próxima a 11 QL e o terraço sobre ele, que aparece na cor roxa, é 0,45 nm mais alto, altura próxima a uma bicamada de Bi. A escala de cor foi configurada de maneira se visualizar apenas a superfície da nano-estrutura e as cores indicam uma escala de LDOS relativa. Na faixa de tensão utilizada não foram observadas variações relevantes na LDOS de nenhuma das nano-estruturas.

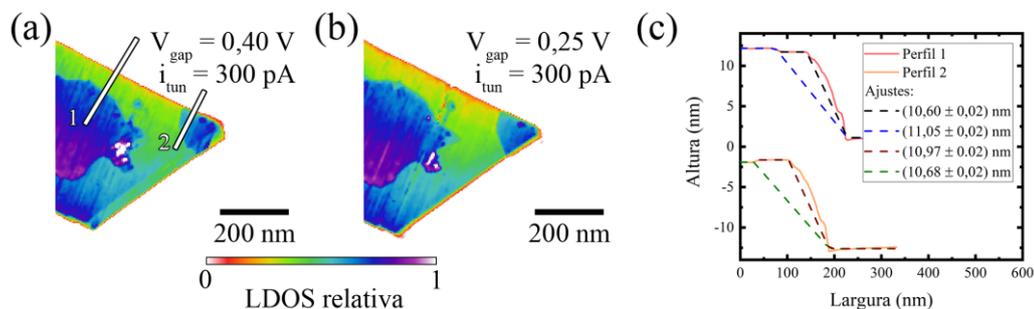


Figura 4.9 – Variação do  $V_{\text{gap}}$  em imagens de topografia. Nas imagens apresentadas o  $V_{\text{gap}}$  utilizado foi igual a 0,40 e 0,25 V para (a) e (b), respectivamente. (c) Perfis de altura de observados em (a).

## 4.4 Conclusões

Como apresentado, foi possível crescer amostras de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com diferentes alturas e formas preferencialmente triangulares, em substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e HOPG. A técnica utilizada foi a deposição física na fase vapor, que é uma técnica relativamente simples.

As nano-estruturas foram caracterizadas por microscopia óptica, AFM e STM. Este pode, nas amostras sobre HOPG, revelar a existência de múltiplos terraços e confirmar as características eletrônicas de isolantes topológicos através da LDOS (STS). Além disso, as nano-estruturas apresentaram  $E_D$  muito próximas a  $E_F$ , indicando uma baixa, dopagem de portadores de cargas e densidade de vacâncias de Se.<sup>31,32</sup> Existem indícios da presença de bicamadas de Bi, devido tanto a espessura apresentada por algumas nano-estruturas ( $\sim 0,40 \text{ nm}$ ) quanto pela LDOS (que leva a  $E_D$  para energias positivas).

O objetivo final desta pesquisa é crescer esse tipo de amostra sobre grafeno epitaxial (intercalado por H e O) e estudar como os diferentes tipos de intercalação agem sobre as propriedades eletrônicas das nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Este estudo não foi realizado durante o Doutorado do autor.

# Capítulo 5

## CONCLUSÕES GERIAS

---

O principal objetivo deste trabalho é estudar como a interface pode influenciar as propriedades de materiais 2D, para que assim, possamos propor novas maneiras de modular as propriedades destes materiais. Em amostras de grafeno epitaxial sobre SiC, o processo de intercalação cria uma nova interface entre grafeno/SiC, alterando drasticamente as propriedades do grafeno (bicamada). Em especial, observamos através das técnicas experimentais de STM, XRR, XPS e Raman, que a intercalação por O gera amostras de alta qualidade estrutural,<sup>74,87</sup> possuindo uma baixa quantidade de defeitos. Contudo, essa alta qualidade morfológica não é refletida sobre as propriedades eletrônicas deste tipo de material.<sup>25-27</sup> Os resultados apresentados aqui são frutos de investigações dos efeitos que a interface causa no grafeno epitaxial, que começaram na pesquisa de mestrado do autor. Naquela época esperávamos observar propriedades de transporte elétrico melhores que as relatadas na literatura, isso porque nossas amostras de bicamadas de grafeno geradas a partir da intercalação por O apresentavam alta qualidade estrutural. Entretanto, os resultados indicaram uma baixíssima mobilidade ( $<100 \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ ). Para compreender esse resultado, foi necessário concentrar nossos estudos na superfície e na interface gerada pela intercalação. Nossos experimentos indicaram que a interface gerada pela intercalação é majoritariamente formada por SiO<sub>2</sub>, que está sobre uma camada de transição do tipo SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Os modelos teóricos mostraram que, defeitos causados pela substituição de átomos de O por C na interface oxidada, causam a excessiva presença de estados próximos à E<sub>F</sub>, gerando a forma de “W” observada nos espectros de STS. Esses defeitos são causados pela substituição de O por C nas pontes Si-O-Si, no silicato Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ou mesmo, no caso da formação do silicato Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à substituição de um O do silicato por um C. Desta forma, independentemente do silicato formado na interface bicamadas de grafeno/SiC (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), esse tipo de defeito pode ocorrer. Os estados eletrônicos que aparecem próximos à E<sub>F</sub> suprimem a mobilidade de portadores de cargas e explicam a origem da baixa mobilidade

eletrônica de amostras de bicamadas de grafeno epitaxial geradas pela intercalação de O. Além disso, os modelos teóricos também previram que as bicamadas de grafeno apresentam uma dopagem tipo-*p* que é assimétrica em relação às camadas. Na configuração da substituição de átomos de O por C na parte superior do óxido, a camada inferior da bicamada de grafeno é responsável por  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  portadores de carga enquanto a superior contribui com uma ordem de grandeza a menos. Essa assimetria gera um pequeno *gap* na estrutura de bandas. Por espectroscopia Raman também foi observado, na banda G, indícios da assimetria de carga entre as camadas de grafeno.

Na segunda parte do trabalho, foi decidido trabalhar com o TI gerado pelo composto de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , onde, o crescimento de amostras seria realizado através da técnica de PVD. Almejávamos o crescimento de nano-estruturas com a razão superfície/volume grande, para minimizar a condutância do volume, originada por estados de dopagem não intencional, e estudar como interfaces diferentes alterariam as propriedades eletrônicas dessas nano-estruturas. Realizando o crescimento deste tipo de nano-estrutura sobre todos os tipos de amostra de grafeno epitaxial poderíamos observar como cada uma das interfaces (*buffer layer*, intercalação por H e O) iriam alterar as propriedades eletrônicas da estrutura composta grafeno-TI. Embora o objetivo original tenha sido o desenvolvimento do tipo de heteroestruturas citado, o isolamento social imposto devido à pandemia da COVID-19 acabou inviabilizando parte das atividades experimentais. Assim, decidimos focar os esforços no estudo do crescimento de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  em  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e HOPG.

A pesquisa de crescimento de nano-estruturas de isolantes topológicos foi realizada com sucesso. Amostras de nano-estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  foram crescidas sobre os substratos  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e HOPG, em ambos substratos foi possível observar estruturas predominante triangulares, nas quais a razão superfície/volume foi grande. Sobre o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  foram observadas nano-estruturas triangulares de espessura entre 10 e 22 QL com medianas entre 2,5 e 5,0  $\mu\text{m}$ . A média da espessura das nano-estruturas aumentava com a temperatura final, que crescia junto ao tempo de deposição. As nano-estruturas existiam em grande quantidade apenas em alguns pontos da superfície do substrato e quase não eram observadas longe destes.

Uma vez que os parâmetros de crescimento foram estabelecidos para o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  iniciamos o crescimento sobre o HOPG. Neste substrato, nano-estruturas cresciam ao longo de toda a superfície e, com um controle preciso dos parâmetros, estruturas triangulares com espessuras que variavam entre 5 e 24 QL foram obtidas. Através da técnica de STM foi possível observar que as nano-estruturas apresentavam vários terraços diferentes em suas superfícies, onde, algumas vezes foi observado que estes não possuíam altura de uma QL

completa e sim a espessura correspondente à bicamada de Bi.<sup>171,172</sup> Um estudo detalhado das propriedades eletrônicas através de STS, revelou que, as nano-estruturas apresentavam espectros em forma de “V”, que corresponde aos estados de superfície de TI, o que também ocorre para bicamadas de Bi.<sup>172</sup> Entretanto, não foi observada uma dependência entre a posição da  $E_D$  e a espessura das nano-estruturas, o que muitas vezes é reportado na literatura.<sup>168</sup> Contudo, a dopagem tipo- $n$  normalmente observada em estruturas de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e atribuída a vacâncias de Se,<sup>31,32</sup> não foi observada neste tipo de amostra. A  $E_D$  foi observada sempre muito próxima a  $E_F$ , indicando uma baixa quantidade de defeitos e baixa dopagem de portadores de carga nas nano-estruturas.

# REFERÊNCIAS

---

---

1. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Sci. Mag.* **306**, 666–669 (2004).
2. He, J., Chai, Y. & Liao, L. Focus on 2D materials beyond graphene. *Nanotechnology* **29**, 1–4 (2018).
3. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Sci. Mag.* **321**, 385–388 (2008).
4. Balandin, A. A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **8**, 902 to 907 (2008).
5. Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008).
6. Han, W., Kawakami, R. K., Gmitra, M. & Fabian, J. Graphene spintronics. *Nat. Publ. Gr.* **9**, 794 to 807 (2014).
7. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. **4**, 611–622 (2010).
8. Riedl, C., Coletti, C. & Starke, U. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 1–27 (2010).
9. Oliveira, M. H., Schumann, T., Ramsteiner, M., Lopes, J. M. J. & Riechert, H. Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111901–1 to 111901–3 (2011).
10. Bom, N. M. *et al.* Synergistic effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments. *Carbon N. Y.* **78**, 298–304 (2014).
11. Chen, J., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206–209 (2008).
12. Dean, C. R. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722–726 (2010).
13. Yankowitz, M. *et al.* Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Phys.* **8**, 382–386 (2012).
14. Ribeiro-palau, R., Zhang, C. & Watanabe, K. Twistable electronics with dynamically rotatable heterostructures. *Solid-state Phys.* **361**, 690–693 (2018).
15. Sharpe, A. L. *et al.* Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene. *Science (80-. ).* **365**, 605–608 (2019).
16. Brydon, P. M. R., Schnyder, A. P. & Timm, C. Helical spin texture of surface states in topological superconductors. *New J. Phys.* **17**, 1–16 (2015).
17. Cadore, A. R. *et al.* Enhancing the response of NH<sub>3</sub> graphene-sensors by using devices with different graphene-substrate distances. *Sensors Actuators B. Chem.* **266**, 438–446 (2018).
18. Varghese, S. S., Varghese, S. H., Swaminathan, S., Singh, K. K. & Mittal, V. Two-Dimensional Materials for Sensing: Graphene and Beyond. *electronics* **4**, 651–687 (2015).
19. Yang, W., Gan, L., Li, H. & Zhai, T. Two-dimensional layered nanomaterials for gas-sensing applications. *Inorg. Chem. Front.* **3**, 433–451 (2016).
20. Rumyantsev, S., Liu, G., Shur, M. S., Potyrailo, R. A. & Balandin, A. A. Selective Gas

- Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor. *Nano Lett.* **12**, 2294–2298 (2012).
21. Smith, A. D. *et al.* Graphene-based CO<sub>2</sub> sensing and its cross-sensitivity with humidity. *R. Soc. Chem.* **7**, 22329–22339 (2017).
  22. Weingart, S. *et al.* Influence of the growth conditions of epitaxial graphene on the film topography and the electron transport properties. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **42**, 687–690 (2010).
  23. Emtsev, K. V., Speck, F., Seyller, T., Ley, L. & Riley, J. D. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 155303–1 to 155303–10 (2008).
  24. Pallecchi, E. *et al.* High electron mobility in epitaxial graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen. *Sci. Rep.* **4**, 1–7 (2014).
  25. Ostler, M. *et al.* Buffer layer free graphene on SiC ( 0 0 0 1 ) via interface oxidation in water vapor. *Carbon N. Y.* **70**, 258–265 (2014).
  26. Kim, K. S. *et al.* A table-top formation of bilayer quasi-free-standing epitaxial-graphene on SiC(0001) by microwave annealing in air. *Carbon N. Y.* **130**, 792–798 (2018).
  27. Miccoli, I. *et al.* Quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons probed by electronic transport. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 051601–1 to 051601–5 (2017).
  28. Moore, J. E. & Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B* **75**, 121306–1 to 121306–4 (2007).
  29. Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. Topological Insulators in Three Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803–1 to 106803–4 (2007).
  30. Qi, X.-L., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys. Rev. B* **78**, 195424–1 to 195424–43 (2008).
  31. Hor, Y. S. *et al.* p-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Phys. Rev. B* **79**, 195208–1 to 195208–5 (2009).
  32. Dai, J. *et al.* Restoring pristine Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> surfaces with an effective Se decapping process. *Nano Res.* **8**, 1–7 (2014).
  33. Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy C. Julian Chen.* (Oxford University Press, 2008).
  34. Eisberg, R. & Resnick, R. *Física Quântica.* (Elsevier Ltd, 1979).
  35. Gottlieb, A. D. & Wesoloski, L. Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation. *IOPScience* **17**, R57 to R65 (2006).
  36. Lounis, S. Theory of Scanning Tunneling Microscopy. *Arxiv* C6.1 to C6.38 (2014).
  37. Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985).
  38. Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics.* (Jonh Wiley & Sons, 2011).
  39. Mironov, V. L. *Fundamentals of scanning probe microscopy.* (2004).
  40. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
  41. Guimarães, L. de M. Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos. *2011* (Universidade Federal de Minas Gerais, 2011).
  42. Lima, L. H. de. Monocamadas sp<sup>2</sup> corrugadas e suas aplicações. (Universidade Estadual de Campinas, 2014).
  43. Tanuma, S., Powell, C. J. & Penn, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. *Surf. Interface Anal.* **43**, 689–713 (2011).

44. Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).
45. Li, X. *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* **324**, 1312–1314 (2009).
46. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
47. Emtsev, K. V. *et al.* Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **8**, 203–207 (2009).
48. Lin, Y.-M. *et al.* 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science* **327**, 327 (2010).
49. Antoniazzi, I. *et al.* Oxygen intercalated graphene on SiC(0001): Multiphase SiO<sub>x</sub> layer formation and its influence on graphene electronic properties. *Carbon N. Y.* **167**, 746–759 (2020).
50. Riedl, C. Epitaxial Graphene on Silicon Carbide Surfaces: Growth, Characterization, Doping and Hydrogen Intercalation. (Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zur, 2010).
51. Ramsdell, L. S. Studies on Silicon Carbide. *Am. Mineral.* **32**, 64 to 82 (1947).
52. Berger, C. *et al.* Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912–19916 (2004).
53. Yazdi, G. R., Iakimov, T. & Yakimova, R. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals* **6**, 1–45 (2016).
54. Stockmeier, M., Müller, R., Sakwe, S. A., Wellmann, P. J. & Magerl, A. On the lattice parameters of silicon carbide. *J. Appl. Phys.* **105**, 033511–1 to 033511–4 (2009).
55. Nakajima, A., Yokoya, H., Furukawa, Y. & Yonezu, H. Step control of vicinal 6H – SiC(0001) surface by H<sub>2</sub> etching. *J. Appl. Phys.* **97**, 104919–1 to 104919–5 (2005).
56. Yakimova, R. *et al.* Analysis of the Formation Conditions for Large Area Epitaxial Graphene on SiC Substrates. *Mater. Sci. Forum* **645–648**, 565–568 (2010).
57. Zhang, Y., Tan, Y., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature* **438**, 201–204 (2005).
58. Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat. Phys.* **2**, 620–625 (2006).
59. Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Sci. Mag.* **320**, 1308 (2008).
60. Wang, F. *et al.* Gate-Variable Optical Transitions in Graphene. *Science (80-. ).* **320**, 206–209 (2008).
61. Mayorov, A. S. *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett.* **11**, 2396–2399 (2011).
62. Saito, R. *et al.* *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. *Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
63. Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
64. Norimatsu, W. & Kusunoki, M. Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3501–3511 (2014).
65. Almeida, I. S. de. Estudo das Alterações das Propriedades Elétricas e Morfológicas do Grafeno na Presença de Gases, Nanopartículas e Líquidos. (Universidade Federal de Minas Gerais, 2013).
66. Souza, E. dos S. Estudo Teórico de Bicamada de Grafeno em Superfície Cu ( 111 ) Motivação. (Universidade Federal do Espírito Santo, 2014).
67. Das Sarma, S., Adam, S., Hwang, E. H. & Rossi, E. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407–470 (2011).
68. Castro Neto, A. H. *et al.* The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).

69. McCann, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 161403-1 to 161403-4 (2006).
70. Zhang, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **459**, 820–823 (2009).
71. Apinyan, V. & Kopéc, T. K. Density of states in the bilayer graphene with the excitonic pairing interaction. *Eur. Phys. J. B* **90**, 1 to 12 (2017).
72. McCann, E. & Fal'ko, V. I. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086805–1 to 086805–4 (2006).
73. Mccann, E. & Koshino, M. The electronic properties of bilayer graphene. *IOPScience* **76**, 1–31 (2013).
74. Schumann, T. *et al.* Effect of buffer layer coupling on the lattice parameter of epitaxial graphene on SiC(0001). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 041403–1 to 041403–5 (2014).
75. Oliveira, M. H. *et al.* Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces. *Nat. Commun.* **6**, 1–7 (2015).
76. Strupinski, W. *et al.* Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001). *Carbon N. Y.* **81**, 63–72 (2015).
77. Nemeč, L., Blum, V., Rinke, P. & Scheffler, M. Thermodynamic Equilibrium Conditions of Graphene Films on SiC. *Phys. Rev. Lett.* **065502**, 065502–1 to 065502–6 (2013).
78. Sławińska, J., Aramberri, H., Muñoz, M. C. & Cerdá, J. I. Ab initio study of the relationship between spontaneous polarization and p-type doping in quasi-freestanding graphene on H-passivated SiC surfaces. *Carbon N. Y.* **93**, 88–104 (2015).
79. Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N. & Iacopi, F. Graphene growth on silicon carbide: A review. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **213**, 2277–2289 (2016).
80. Fromm, F. *et al.* Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC (0001). *New J. Phys.* **15**, 1–11 (2013).
81. Riedl, C., Coletti, C., Iwasaki, T., Zakharov, A. A. & Starke, U. Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804–1 to 246804–4 (2009).
82. Lalmi, B. *et al.* Flower-shaped domains and wrinkles in trilayer epitaxial graphene on silicon carbide. *Sci. Rep.* **4**, 1–8 (2014).
83. Ristein, J., Mammadov, S. & Seyller, T. Origin of doping in quasi-free-standing graphene on silicon carbide. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246104–1 to 246104–5 (2012).
84. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
85. Kopylov, S., Tzalenchuk, A., Kubatkin, S. & Fal'ko, V. I. Charge transfer between epitaxial graphene and silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 112109–1 to 112109–3 (2010).
86. Mammadov, S. *et al.* Polarization doping of graphene on silicon carbide. *2D Mater.* **1**, 1–10 (2014).
87. Oliveira, M. H. *et al.* Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air. *Carbon N. Y.* **52**, 83–89 (2013).
88. Xia, C. *et al.* Si intercalation/deintercalation of graphene on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 045418–1 to 045418–7 (2012).
89. Wong, S. L. *et al.* Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC (0001) by fluorine intercalation from a molecular source. *ACS Nano* **5**, 7662–7668 (2011).
90. Walter, A. L. *et al.* Highly p-doped epitaxial graphene obtained by fluorine intercalation. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 184102–1 to 184102–3 (2011).
91. Gierz, I. *et al.* Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 235408–1 to 235408–6

- (2010).
92. Emtsev, K. V., Zakharov, A. A., Coletti, C., Forti, S. & Starke, U. Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 125423–1 to 125423–6 (2011).
  93. Virojanadara, C., Watcharinyanon, S., Zakharov, A. A. & Johansson, L. I. Epitaxial graphene on 6H-SiC and Li intercalation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 205402–1 to 205402–6 (2010).
  94. Briggs, N. *et al.* Epitaxial graphene/silicon carbide intercalation: A minireview on graphene modulation and unique 2D materials. *Nanoscale* **11**, 15440–15447 (2019).
  95. Rajput, S., Li, Y. Y. & Li, L. Direct experimental evidence for the reversal of carrier type upon hydrogen intercalation in epitaxial graphene/SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **104**, 041908–1 to 041908–4 (2014).
  96. Tanabe, S., Takamura, M., Harada, Y., Kageshima, H. & Hibino, H. Effects of hydrogen intercalation on transport properties of quasi-free-standing monolayer. *IOPScience* **53**, 04EN01-1 to 04EN01-4 (2014).
  97. Lima, L. H. De, Siervo, A. De, Landers, R. & Viana, G. A. Atomic surface structure of graphene and its buffer layer on SiC (0001): A chemical-specific photoelectron diffraction approach. *Phys. Rev. B* **87**, 081403–1 to 081403–5 (2013).
  98. Ostler, M. *et al.* Decoupling the Graphene Buffer Layer from SiC(0001) via Interface Oxidation. *Mater. Sci. Forum* **717–720**, 649–652 (2012).
  99. Kowalski, G. *et al.* New X-ray insight into oxygen intercalation in epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001). *J. Appl. Phys.* **117**, 105301–1 to 105301–9 (2015).
  100. Tsuchida, H., Kamata, I. & Izumi, K. Infrared attenuated total reflection spectroscopy of 6H-SiC(0001) and (0001) surfaces. *J. Appl. Phys.* **85**, 3569–3575 (1999).
  101. Klar, P. *et al.* Raman scattering efficiency of graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 205435–1 to 205435–12 (2013).
  102. Mafra, D. L. *et al.* Using the G' Raman cross-section to understand the phonon dynamics in bilayer graphene systems. *Nano Lett.* **12**, 2883–2887 (2012).
  103. Robinson, J. A. *et al.* Raman topography and strain uniformity of large-area epitaxial graphene. *Nano Lett.* **9**, 964–968 (2009).
  104. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
  105. Tanabe, S., Sekine, Y., Kageshima, H. & Hibino, H. Electrical Characterization of Bilayer Graphene Formed by Hydrogen Intercalation of Monolayer Graphene on SiC (0001). *Jpn. J. Appl. Phys.* **2**, 02BN02-1 to 02BN02-3 (2012).
  106. Mafra, D. L. *et al.* Characterizing intrinsic charges in top gated bilayer graphene device by Raman spectroscopy. *Carbon N. Y.* **50**, 3435–3439 (2012).
  107. Yan, J., Villarsen, T., Henriksen, E. A., Kim, P. & Pinczuk, A. Optical phonon mixing in bilayer graphene with a broken inversion symmetry. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 241417–1 to 241417–4 (2009).
  108. Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K. & Rotenberg, E. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science (80-. )*. **313**, 951–954 (2006).
  109. Öneby, C. & Pantano, C. G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1597–1602 (1997).
  110. Watanabe, H. *et al.* Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study on thermally grown SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) interface and its correlation with electrical properties. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021907–1 to 021907–3 (2011).
  111. Amy, F., Soukiassian, P., Hwu, Y. K. & Brylinski, C. Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3×3 surface oxidation and initial SiO<sub>2</sub>/Si interface formation from 25 to 650 °C. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 165323–1 to 165323–11 (2002).

112. Oida, S. *et al.* Decoupling graphene from SiC(0001) via oxidation. *Phys. Rev. B* **82**, 041411–1 to 041411–4 (2010).
113. Lipkin, L. A. & Palmour, J. W. Improved oxidation procedures for reduced SiO<sub>2</sub>/SiC defects. *J. Electron. Mater.* **25**, 909–915 (1996).
114. Bernhardt, J., Schardt, J., Starke, U. & Heinz, K. Epitaxially ideal oxide-semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (000 $\bar{1}$ ) SiC surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1084–1086 (1999).
115. Amy, F. *et al.* Atomic scale oxidation of a complex system: O<sub>2</sub>/ $\alpha$ -SiC(0001)-(3  $\times$  3). *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4342–4345 (2001).
116. Radtke, C., Baumvol, I. J. R., Morais, J. & Stedile, F. C. Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopies. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3601–3603 (2001).
117. Kim, D. K. *et al.* Controlling the defects and transition layer in SiO<sub>2</sub> films grown on 4H-SiC via direct plasma-assisted oxidation. *Sci. Rep.* **6**, 1–11 (2016).
118. Schürmann, M., Dreiner, S., Berges, U. & Westphal, C. Structure of the interface between ultrathin SiO<sub>2</sub> films and 4H-SiC(0001). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 035309–1 to 035309–6 (2006).
119. Sabisch, M., Kru, P. & Pollmann, J. Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces. *Phys. Rev. A* **55**, 10561–10570 (1997).
120. Salemi, S., Ettisserry, D. P., Akturk, A., Goldsman, N. & Lelis, A. Density functional and Monte Carlo-based electron transport simulation in 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> DMOSFET transition region. *Int. Conf. Simul. Semicond. Process. Devices, SISPAD* 180–183 (2013). doi:10.1109/SISPAD.2013.6650604
121. Wang, Q., Pantano, C. G. & Annett, J. F. Ab initio calculation on atomic structure and charge transfer of silicon oxycarbide (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **216**, 909–915 (1999).
122. Gali, A. *et al.* Isolated oxygen defects in 3C- and 4H-SiC: A theoretical study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 125208-1 to 125208-7 (2002).
123. Parratt, L. G. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.* **95**, 359–369 (1954).
124. Gao, X. *et al.* Disorder beneath epitaxial graphene on SiC(0001): An x-ray absorption study. *Phys. Rev. B* **78**, 201404–1 to 201404–4 (2008).
125. Emery, J. D. *et al.* Chemically resolved interface structure of epitaxial graphene on SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.* **111**, 215501–1 to 215501–5 (2013).
126. Emery, J. D. *et al.* Structural consequences of hydrogen intercalation of epitaxial graphene on SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **105**, 161602–1 to 161602–6 (2014).
127. Hass, J., Millán-Otoya, J. E., First, P. N. & Conrad, E. H. Interface structure of epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, 205424–1 to 205424–10 (2008).
128. Varchon, F. *et al.* Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: Effect of the substrate. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805–1 to 126805–4 (2007).
129. Qi, Y., Rhim, S. H., Sun, G. F., Weinert, M. & Li, L. Epitaxial graphene on SiC(0001): More than just honeycombs. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 085502–1 to 085502–4 (2010).
130. Sutter, E., Acharya, D. P., Sadowski, J. T. & Sutter, P. Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001). *Appl. Phys. Lett.* **94**, 133101–1 to 133101–2 (2009).
131. Chagas, T. *et al.* Self-assembled triangular graphene nanostructures: Evidence of dual electronic response. *Carbon N. Y.* **142**, 580–591 (2019).
132. Miwa, R. H., Schmidt, T. M., Scopel, W. L. & Fazzio, A. Doping of graphene adsorbed on the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> surface. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 163108–1 to 163108–3 (2011).

133. Borovikov, V. & Zangwill, A. Step-edge instability during epitaxial growth of graphene from SiC(0001). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 1–4 (2009).
134. Bolen, M. L., Harrison, S. E., Biedermann, L. B. & Capano, M. A. Graphene formation mechanisms on 4H-SiC (0001). *Phys. Rev. B* **80**, 115433–1 to 115433–9 (2009).
135. Tanaka, S., Morita, K. & Hibino, H. Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC(0001) surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 041406–1 to 041406–4 (2010).
136. Norimatsu, W. & Kusunoki, M. Formation process of graphene on SiC (0001). *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **42**, 691–694 (2010).
137. M. Ridene<sup>1</sup>, T. Wassmann<sup>2</sup>, E. Pallecchi<sup>1</sup>, G. Rodary<sup>1</sup>, J. C. G. and A. O. *et al.* Epitaxial graphene on step bunching of a 6H-SiC(0001) substrate: Aromatic ring pattern and Van Hove singularities. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 111610–1 to 111610–4 (2013).
138. Zhang, Y. *et al.* Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nat. Phys.* **4**, 627–630 (2008).
139. Lauffer, P., Emtsev, K. V., Graupner, R., Seyller, T. & Ley, L. Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC (0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B* **77**, 155426–1 to 155426–10 (2008).
140. Baringhaus, J. *et al.* Bipolar gating of epitaxial graphene by intercalation of Ge. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 261602–1 to 261602–5 (2014).
141. Li, G. *et al.* Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers. *Nat. Phys.* **6**, 109–113 (2010).
142. Seyller, T. *et al.* Epitaxial graphene: A new material. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **245**, 1436–1446 (2008).
143. Sprinkle, M. *et al.* Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (0001) surface; structure and electronic properties. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 1–12 (2010).
144. Lu, W., Krüger, P. & Pollmann, J. Atomic and electronic structure of silicate adlayers on polar hexagonal SiC surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61**, 13737–13744 (2000).
145. Padilha, J. E., Pontes, R. B., Lima, F. C. De, Kagimura, R. & Miwa, R. H. Graphene on the oxidized SiC surface and the impact of the metal intercalation. *Carbon N. Y.* **145**, 603–613 (2019).
146. Lee, K. *et al.* Magnetotransport properties of quasi-free-standing epitaxial graphene bilayer on SiC: Evidence for Bernal stacking. *Nano Lett.* **11**, 3624–3628 (2011).
147. Kohn, W. & L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A 1133 to A 1138 (1965).
148. Hohenberg, P. & W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B 864 to B 871 (1964).
149. Soler, J. M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
150. Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991).
151. Pack, J. D. & Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
152. Biswas, R. R. & Balatsky, A. V. Scattering from surface step edges in strong topological insulators. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 075439–1 to 075439–5 (2011).
153. Zhang, Y. *et al.* Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to the two-dimensional limit. *Nat. Phys.* **6**, 584–588 (2010).
154. Chen, Y. L. *et al.* Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Science (80- )*. **325**, 178–181 (2009).

155. Hsieh, D. *et al.* A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature* **460**, 1101–1105 (2009).
156. Zhang, H. *et al.* Topological insulators in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* **5**, 438–442 (2009).
157. Xia, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* **5**, 398–402 (2009).
158. Kong, D. *et al.* Few-layer nanoplates of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with highly tunable chemical potential. *Nano Lett.* **10**, 2245–2250 (2010).
159. Yazyev, O. V., Moore, J. E. & Louie, S. G. Spin polarization and transport of surface states in the topological insulators Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from first principles. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266806–1 to 266806–4 (2010).
160. Yan, B., Zhang, D. & Felser, C. Topological surface states of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> coexisting with Se vacancies. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **7**, 148–150 (2013).
161. Hsieh, D. *et al.* A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* **452**, 970–974 (2008).
162. Dang, W., Peng, H., Li, H., Wang, P. & Liu, Z. Epitaxial Heterostructures of Ultrathin Topological Insulator Nanoplate and Graphene. *Nano Lett.* **10**, 2870–2876 (2010).
163. Teweldebrhan, D., Goyal, V., Rahman, M. & Balandin, A. A. Atomically-thin crystalline films and ribbons of bismuth telluride. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 053107–1 to 053107–3 (2010).
164. Teweldebrhan, D., Goyal, V. & Balandin, A. A. Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Lett.* **10**, 1209–1218 (2010).
165. Zhang, T. *et al.* Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803–1 to 266803–4 (2009).
166. Zhang, G. *et al.* Quintuple-layer epitaxy of thin films of topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 053114–1 to 053114–3 (2009).
167. Sun, Z. *et al.* Selenium-assisted controlled growth of graphene-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoplates hybrid Dirac materials by chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **365**, 357–363 (2016).
168. Parra, C. *et al.* Phase Separation of Dirac Electrons in Topological Insulators at the Spatial Limit. *Nano Lett.* **17**, 97–103 (2017).
169. Kim, N. *et al.* Persistent topological surface state at the interface of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> film grown on patterned graphene. *ACS Nano* **8**, 1154–1160 (2014).
170. Andzane, J. *et al.* Effect of graphene substrate type on formation of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoplates. *Sci. Rep.* **9**, 1–8 (2019).
171. Gonçalves, P. H. R. G. Structural and electronic transformations upon heating of the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. (Univesidade Federal de Minas Gerais, 2018).
172. Drozdov, I. K. *et al.* One-dimensional topological edge states of bismuth bilayers. *Nat. Phys.* **10**, 664–669 (2014).
173. Zhang, T., Levy, N., Ha, J., Kuk, Y. & Stroscio, J. A. Scanning tunneling microscopy of gate tunable topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films. *Phys. Rev. B* **87**, 115410–1 to 115410–6 (2013).
174. Sforzini, J. *et al.* Approaching truly freestanding graphene: The structure of hydrogen-intercalated graphene on 6h-Sic (0001). *Phys. Rev. Lett.* **114**, 106804–1 to 106804–6 (2015).

# APÊNDICE A

Algoritmo simplificado para simular computacionalmente o espalhamento de raios-X (CTR) da MLG.

```
% IMPORTAR DADOS
DATA=importdata('File');

SiC_POS=importdata('Atc Pos Uni Cell');

% CONSTANTES
Lambda = 1.2166;
a3_SiC = 10.08;

% TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO
Qz=4*pi/Lambda*sin(pi*DATA(:,1)/360);

SiC_POS.data(:,3) = a3_SiC*SiC_POS.data(:,3);

BL_thick = 3.10;
d_Layer(1,1) = 2.06;
d_Layer(1,2) = d_Layer(1,1)+ BL_thick + 0.3;

A_layer = ([0.45 0.25]);

% FATOR DE FORMA ATÔMICO
Si_FF=[6.2915 2.4386 3.0353 32.3337 1.9891 0.6785
1.541 81.6937 1.1407];
C_FF=[2.31 20.8439 1.02 10.2075 1.5886 0.5687 0.865
51.6512 0.2156];

Sig_Qz = Qz./(4*pi);
Sig_Qz = Sig_Qz.^2;

% ÁTOMOS DE SILÍCIO
f_Si = Si_FF(1,9);
for k = 2:2:8
    f_Si = f_Si+...
        Si_FF(1,k-1)*exp(-Si_FF(1,k)*(Sig_Qz));
end

% ÁTOMOS DE CARBONO
f_C = C_FF(1,9);
for k = 2:2:8
    f_C = f_C+...
        C_FF(1,k-1)*exp((-C_FF(1,k)*(Sig_Qz));
end

% FATOR DE ESTRUTURA (Sg)

Sg(length(Qz),1)=0;
Sg_CL(length(Qz),1:6)=0;
FF(length(Qz),1)=0;
for k = 1:1:length(Qz)

% FATOR DE ESTRUTURA DA CÉLULA UNITÁRIA

for m = 1:1:length(SiC_POS.data)
    if m <= 4
        A = 1i*SiC_POS.data(m,3)*Qz(k,1);
        Sg(k,1) = Sg(k,1) + f_Si(k,1)*exp(A);
    else
```

```
        A = 1i*SiC_POS.data(m,3)*Qz(k,1);
        Sg(k,1) = Sg(k,1) + f_C(k,1)*exp(A);
    end
end

% FATOR DE FORMA (CTR)

B = 1i*Qz(k,1)*a3_SiC;
Betaa = -1e-5*((a3_SiC)/sin((pi/360).*DATA(k,1)));
FF(k,1) = 1./(1-(exp(B).*exp(Betaa)));

% LAYERS DE CARBONO

l = 1;
for m = 1:2
    C = 1i*d_Layer(1,m)*Qz(k,1);
    Sg_CL(k,1) = Sg_CL(k,1) + A_layer(1,l)*f_C(k,1)*exp(C);
    l=l+1;
end

end
F = Sg.*(FF);

A_FINAL(:,1)=3*Sg_CL(:,1) + F;

A_FINAL(:,1)=A_FINAL(:,1).*conj(A_FINAL(:,1));
```

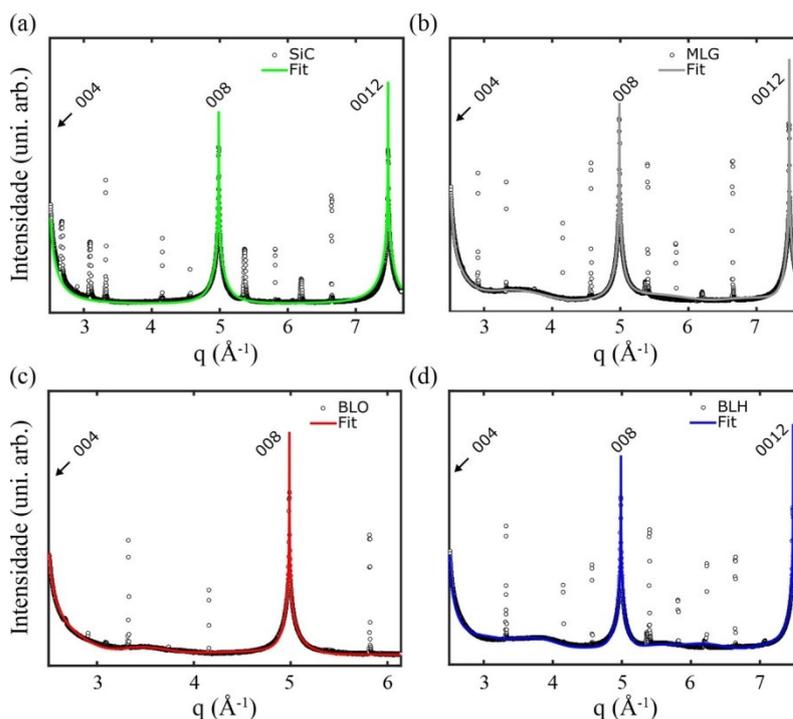


Figura A.1 – Dados experimentais obtidos pela difração de raios-X na direção da CTR (00L) (círculos) e ajustes teóricos (linhas) para as amostras de (a) 4H-SiC(0001), (b) MLG, (c) BLO e (d) BLH. Os picos mais intensos, presentes em 2,5, 5,0 e 7,5  $\text{\AA}^{-1}$  correspondem aos índices de Müller (004), (008) e (00 12), respectivamente.

Na fig. A.1 são apresentados os dados experimentais da CTR em círculos e os ajustes experimentais por linhas. Os picos mais intensos, presentes em 2,5, 5,0 e 7,5  $\text{\AA}^{-1}$  correspondem aos índices de Müller (004), (008) e (00 12), respectivamente.

Na fig. A.1.a estão presentes os dados experimentais e teóricos para o 4H-SiC(0001). A célula unitária simulada para o SiC possui 1,01  $nm$  de comprimento na direção (001).<sup>53</sup> Defeitos na estrutura cristalina, chamados de falhas de empilhamento, estão presentes no sinal de CTR, estes são intensos e estreitos. Eles não foram modelados devido à sua diferente origem estrutural.

Na medida de CTR para a MLG (fig. A.1.b) observamos uma ondulação entre os índices de Miller, o que não ocorre para o SiC (fig. A.1.a). As ondulações indicam uma clara alteração na superfície das amostras, que ocorrem devido a BL, o grafeno e até mesmo as camadas superficiais do SiC, que possuem defeitos estruturais após a decomposição térmica. A modelagem foi realizada incluindo sobre estrutura do SiC duas camadas de carbono representando a BL e grafeno. Para um ajuste preciso aos dados experimentais os átomos relacionados à BL foram posicionados a 0,206  $nm$  acima do SiC e os da monocamada de grafeno à 0,340  $nm$  acima da BL. As medidas de CTR não são sensíveis a estruturas amorfas, como já mencionado, a diferença entre os valores obtidos para as modelagens de XRR e CTR

podem estar relacionadas à presença de estruturas amorfas na superfície do SiC ou mesmo da rugosidade da BL e do grafeno.

Na fig. A.1.c é exibido os dados da BLO. Novamente uma ondulação entre os índices de Miller é observada. Para a modelagem computacional foi considerado três camadas, duas de C (bicamada) sobre uma de óxido. A última foi modelada como uma monocamada contendo 1 átomo de O por célula unitária do SiC. A distância das camadas de O, da camada inferior e superior de grafeno, foram de 0,350, 0,375 e 0,334 nm, respectivamente. As camadas de grafeno estão com o tamanho padrão encontrado na literatura. Para o óxido o valor está de acordo com o determinado por Bom e Oida.<sup>10,112</sup> Os valores obtidos e as camadas simuladas são diferentes das apresentadas para as curvas de XRR, isso ocorreu porque os dados obtidos para os gráficos de CTR foram usados para iniciar a simulação de XRR, sobre as quais nossos esforços foram concentrados para reproduzir fielmente os dados experimentais.

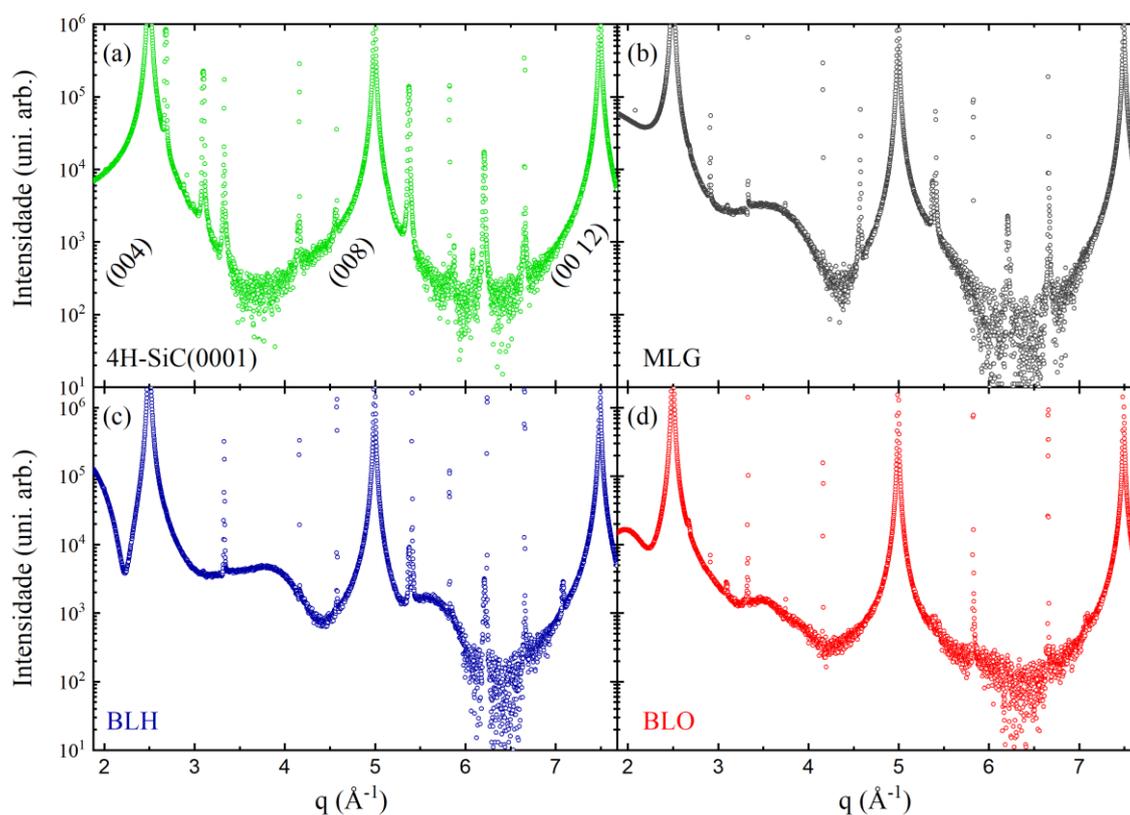


Figura A.2 – Dados experimentais obtidos pela difração de raios-X na direção da CTR (00L) para as amostras de (a) 4H-SiC(0001), (b) MLG, (c) BLH e (d) BLO. Nestes gráficos estão em evidência as ondulações entre os índice de Müller, que carregam informações acerca das camadas superficiais das amostras.

Os dados da BLH, visualizados na fig. A.1.d, também apresentam as ondulações entre os índices de Miller. A simulação computacional da curva experimental da CTR foi feita considerando quatro camadas, duas camadas de carbono, uma de hidrogênio e uma superficial de SiC, que foi denominada SiC<sub>sup</sub>. Os parâmetros do ajuste teórico indicaram que a distância do 4H-SiC(0001) até a camada SiC<sub>sup</sub> e a de H foram 0,064 e 0,195 nm, respectivamente. As camadas inferior e superior da bicamada de grafeno estão a 0,293 nm, acima da camada de H, e 0,320 nm, acima da camada inferior. A espessura calculada para a camada de hidrogênio pela modelagem do CTR está de acordo com a calculada por Sforzini.<sup>174</sup>

Além dos detalhes obtidos pelos ajustes apresentados, muitas outras características deste conjunto de amostras ainda podem ser obtidas. Na fig. A.2 mais detalhes dos dados experimentais de CTR são apresentados. Nesta imagem estão em evidência detalhes como as ondulações observadas entre os índices de Müller, que carregam informações sobre as camadas superficiais das amostras. Entretanto estes dados não foram ajustados nesta tese. Esse trabalho será realizado posteriormente.