

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
ISOLANTE TOPOLÓGICO Bi_2Se_3 COM AGLOMERADOS DE Fe_xSe_y

Doutorando: HUGO MENEZES DO NASCIMENTO VASCONCELOS

Orientadores: PROF. DR. ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA

PROF. DR. FRANCK VIDAL

SÃO CARLOS – SP

2016

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
ISOLANTE TOPOLÓGICO Bi_2Se_3 COM AGLOMERADOS DE Fe_xSe_y

HUGO MENEZES DO NASCIMENTO VASCONCELOS

Tese de Doutorado apresentado ao
Programa de Pós Graduação em Física,
da Universidade Federal de São Carlos,
a fim de obter o título de doutor em
Física.

SÃO CARLOS - SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V331p Vasconcelos, Hugo Menezes do Nascimento
Propriedades estruturais e magnéticas do isolante
topológico Bi₂Se₃ com aglomerados de FexSe_y / Hugo
Menezes do Nascimento Vasconcelos. -- São Carlos :
UFSCar, 2016.
100 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Isolante topológico. 2. Magnetismo. 3.
Nanofilme. 4. Ferrimagnetismo. 5. Bi₂Se₃. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas

Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Hugo Menezes do Nascimento Vasconcelos, realizada em 29 de março de 2016:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
(DF/UFSCar)

Prof. Dr. Paulo César de Camargo
(DF/UFSCar)

Prof. Dr. Paulo Eduardo Fornasari Farinas
(DF/UFSCar)

Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley
(UNESP)

Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho
(UNESP)

Certifico que a sessão de defesa foi realizada com a participação à distância do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e, depois das arguições e deliberações realizadas, o participante à distância está de acordo com o conteúdo do parecer da comissão examinadora redigido no relatório de defesa do aluno Hugo Menezes do Nascimento Vasconcelos.

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Presidente da Comissão Examinadora
UFSCar

Dedico este trabalho a meus avós.

Agradecimentos

Agradeço a Deus que não deixou minha fé se apagar.

A toda minha família que sempre acreditou em mim, me apoiando e incentivando em todas as minhas decisões.

Ao meu orientador, professor Adilson, pela oportunidade oferecida, por ter paciência, incentivar e acreditar que eu conseguiria trilhar novos caminhos.

Ao meu coorientador, Franck Vidal, pela oportunidade, por ter me recebido no Institut des NanoSciences de Paris, pela orientação e por me fazer aprender com uma nova visão.

A todos os professores e funcionários do Institut des Nanosciences de Paris, principalmente ao Massimiliano Marangolo, Mahmoud Eddrief, Yuling Zheng, Dominique Demaille.

Ao departamento de física da UFSCar, professores, funcionários e colegas de pós graduação.

Aos meus colegas de grupo que estiveram sempre presentes, em especial a Maria Helena pelas discussões durante a escrita desta.

Aos amigos Vivaldo, Leonilson, Jaldair, que além de colegas se tornaram grandes amigos.

A todos meus amigos que contribuíram de forma direta ou indireta para este trabalho.

A CAPES pelos financiamentos no Brasil e na França.

A todos vocês o meu agradecimento!

Resumo

Neste trabalho, abordamos o crescimento de Bi_2Se_3 com adição de Fe em substrato de $GaAs(111)$ por meio de epitaxia de feixe molecular (MBE), variando o teor de Fe depositado de 8% até 20%. É mostrado que os filmes de Bi_2Se_3 são crescidos com qualidade e o Fe juntamente com o Se formam uma segregação de fases Fe_xSe_y , material que pode ter diferentes estequiometrias levando a resultados magnéticos e possivelmente supercondutor. Apesar da estrutura compósita, a estrutura superficial do Bi_2Se_3 é preservada como mostrado pela persistência do cone de Dirac no ponto Γ nas medidas de espectroscopia de fotoemissão de resolução angular (ARPES). Foi possível observar que quanto maior o teor de Fe depositado, ocorre uma maior formação de compostos responsável pela fase ferrimagnética em conjunto com a fase supostamente supercondutora. O Fe_3Se_4 foi o tipo de segregação mais abundante em todas as amostras, levando a resultados ferrimagnéticos nessas amostras em temperaturas em torno de 315 K.

Abstract

In this work, we discuss the growth of *Fe* containing Bi_2Se_3 epilayers on the $GaAs(111)$ substrate by molecular beam epitaxy (MBE) with *Fe* contents of in the 8-20% range. It is shown that Bi_2Se_3 film thin are grown with quality and the *Fe* form a phase segregation of Fe_xSe_y material that may have different stoichiometries possibility, leading to magnetic and superconducting results. Despite the composite structure, the surface state of Bi_2Se_3 is preserved as shown with persistence of Dirac Cone of the Γ point by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES). It was observed that higher *Fe* content deposited is increased formation of compound responsible for ferrimagnetic layers together with the superconducting phase supposed. The Fe_3Se_4 was the most abundant type of segregation in all samples, with the results ferrimagnetic these samples at temperatures around 315 K.

Índice de Ilustrações

Figura 1: Representação de um anel de corrente, onde é gerado o momento magnético elementar;.....	20
Figura 2: Representação esquemática da suscetibilidade magnética de materiais diamagnéticos em função (a) da temperatura (b) e da magnetização em função do campo magnético, sendo $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}$ (KITTEL, 2005);	22
Figura 3: Representação dos momentos magnéticos em materiais paramagnéticos;.....	23
Figura 4: Características do paramagnetismo de Langevin, van Vleck e Pauli; 24	
Figura 5: Variação da suscetibilidade com a temperatura;	26
Figura 6: Interação de troca ferromagnética ($J > 0$) e antiferromagnética ($J < 0$) (SKOMSKI, 2008);	27
Figura 7: Magnetização versus temperatura para um material Ferromagnético e inverso da suscetibilidade para $T > TC$;	29
Figura 8: Ilustração dos domínios magnéticos em um material ferromagnético e sua evolução após a aplicação de um campo magnético (JOSE LLORET; ALICIA FORMENT, 2004);.....	29
Figura 9: Esquema ilustrativo de uma curva de magnetização para um ferromagneto com o campo orientado ao longo das direções do eixo difícil e eixo fácil, e a ilustração de uma célula unitária bcc do ferro apresentando as direções de magnetização (SPALDIN, 2010);.....	30
Figura 10: Duas possibilidades (paralelo e perpendicular ao campo) de alinhamento dos domínios magnéticos do material antiferromagnético com relação ao campo aplicado (SPALDIN, 2010);	30
Figura 11: Suscetibilidade magnética com relação a variação da temperatura, onde χ_{\perp} é a suscetibilidade com relação ao campo aplicado perpendicular aos momentos magnéticos e χ_{\parallel} é a suscetibilidade com relação ao campo aplicado paralelamente aos momentos (COEY, 2010);	31
Figura 12: Ordenamento magnético dos íons numa estrutura ferrimagnética;... 32	
Figura 13: Variação da magnetização, e suscetibilidade, dependente da temperatura em um ferrimagneto e ferromagneto (SPALDIN, 2010);	32
Figura 14: Esquema mostra um mecanismo típico de coercividade típica em partículas ferromagnéticas. No exemplo, o estado de magnetização totalmente satisfeito	

(saturação) no topo a direita, campo coercivo (HC), magnetização remanescente (Mr) (SKOMSKI, 2008);	34
Figura 15: Típicos ciclos de histerese: (a) duro, semiduro, mole, (b) ciclo flexionado (85% duro e 15% mole) e (c) ciclo em forma de vespa (15% duro e 85% mole). No inserte em (b) e (c) são apresentados as regiões duras, mais escura, e mole, mais clara (SKOMSKI, 2008);	34
Figura 16: Divisão dos níveis de energia dos elétrons a medida que a distância entre os átomos diminui (CULLITY; GRAHAM, 2008);	37
Figura 17: Ilustração esquemática da teoria de bandas de energia eletrônica para um sólido, na qual, em vermelho se observa a banda dos elétrons de valência e em azul a banda de condução;	38
Figura 18: Ilustração das geometrias das células convencionais dos sistemas cristalinos das redes de Bravais tridimensionais (KITTEL, 2005);	39
Figura 19: Vetor de onda k são espalhados para k' através de um ângulo de espalhamento 2θ pelos planos de um cristal (BLUNDELL, 2001);	40
Figura 20: (a) Padrão para a simetria de pontos e eixos da zona de Brillouin de uma estrutura FCC (b) e estrutura de bandas para o GaAs (KITTEL, 2005);	41
Figura 21: Estrutura cristalina do Bi2Se3 com três vetores designados por t1, t2, t3 que formam a rede primitiva (SHUN-QING SHEN, 2012);	42
Figura 22: Estrutura da quádrupla camada atômica na direção z para o Bi2Se3 (ZHANG et al., 2009);	43
Figura 23: Esquema da evolução de um orbital atômico $P_{x,y,z}$ de Bi e Se para as bandas de valência e condução no ponto Γ para o Bi_2Se_3 (ZHANG et al., 2009);	44
Figura 24: Ilustração das estruturas de bandas para um <i>bulk</i> de Isolante Topológico 3D, na superfície do Bi2Se3 (CHEN et al., 2010);	45
Figura 25: Estrutura eletrônica de bandas da superfície do Bi2Se3 medida por ARPES (CHEN et al., 2010);	46
Figura 26: Medidas de ARPES em amostras com (a) 12% de Fe (b) e 16% de Fe, dopados em bulk de Bi2Se3 (CHEN et al., 2010).	47
Figura 27: Características de baixa energia de dispersão no eixo z do momento, a partir da variação da energia do fóton incidente de 37 – 29 eV em medidas de ARPES (WRAY et al., 2010);	48

Figura 28: Comportamento do Estado de Superfície Topológico (TSS) após deposição de Fe sobre a Bi_2Te_3 . Dados de ARPES em temperatura ambiente para Bi_2Te_3 logo após a clivagem (SCHOLZ et al., 2013);	49
Figura 29: (a) Medida de ARPES antes e depois da deposição de 0,2 ML de Co sobre o Bi_2Se_3 , com uma energia de photon de 50 eV. (b) Imagem obtida por STM da mesma amostra ($V_S = -2,0 \text{ V}$, $I_t = 0,15 \text{ nA}$, 78 K) (YE et al., 2012);.....	50
Figura 30: Medidas magnéticas feitas na amostra de <i>Bi2Se3</i> com deposições de <i>Co</i> em uma temperatura de 5 K com o campo aplicado (a) perpendicular e (b) em um ângulo de 45° (YE et al., 2012);	50
Figura 31: Mostra o crescimento da magnetização com o campo aplicado (JI et al., 2012);.....	52
Figura 32: Curvas de magnetização inicial em varias temperaturas na direção (a) perpendicular e (b) paralela ao eixo X (KAMIMURA, 1977).	53
Figura 33: Curvas termomagnética nas direções (a) perpendicular e (b) paralela ao eixo c. <i>Hex</i> é o campo externo (KAMIMURA, 1977);	54
Figura 34: Magnetização em função da temperatura para uma amostra com uma superestrutura <i>3c</i> , em vários campos aplicados: (a) $H = 18 \text{ kOe}$, (b) $H = 16 \text{ kOe}$, (c) $H = 4 \text{ kOe}$, (d) $H = 1 \text{ kOe}$ (BOUMFORD; MORRISH, 1974);.....	54
Figura 35: (a) Medida de histerese magnética para nanopartículas de <i>Fe3Se4</i> perpendicular ao campo em 300K e 10K (b) Os ciclos de histerese de uma amostra de pó Fe_3Se_4 medida em paralelo e perpendicular ao eixo mole em uma temperatura de 10 K. A inserção mostra que o pico de difração é predominante (020) (ZHANG et al., 2011) (LONG et al., 2011);	56
Figura 36: Transição supercondutora em FeSe - PbO (MCQUEEN et al., 2009);	57
Figura 37: Dispositivo de (a) controle de temperatura e pressão e (b) câmara de crescimento das amostras por MBE;	58
Figura 38: Seção transversal esquemática de uma câmara de MBE de crescimento típico (KNODLE; CHOW, 2001)	59
Figura 39: Esquema ilustrativo dos componentes de um STM;	61
Figura 40: Câmara de análise STM, presente na mesma linha que o MBE;	62
Figura 41: Esquema ilustrativo da ARPES (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003);.....	64
Figura 42: Esquema do TEM - JEOL (JEOL 2100, 2004);.....	65

Figura 43: Ilustração do fenômeno da difração de raios X em um sistema cristalino;	66
Figura 44: Esquema do MPMS SQUID – VSM (QUANTUM DESIGN, 2010b);	68
Figura 45: Ilustração da formação de Fe_xSe_y dentro do Bi_2Se_3 ;	70
Figura 46: Segregação de fases por TEM em duas regiões diferentes, para uma amostra contendo 8% de Fe atômico; (a) e (c) e evidenciação das fases com a filtragem de energia em (b) para a mesma região que (a) e em (d) para a mesma região que (c); 71	
Figura 47: Imagens de TEM para amostras contendo (a) 18% de Fe e (b) após a filtragem na borda L do Fe, (c) 20% de Fe e (d) após a filtragem;	72
Figura 48: (a) Espectro de absorção de raios-x do $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$ da amostra contendo 20% de Fe atômico em sua composição (linha vermelha) e a referência para o Fe (linha pontilhada) na região de energia K do Fe; (b)Espectro de uma amostra de $Bi_2Se_3/GaAs(111)$ com 8% Fe. No <i>insert</i> : Transformada de Fourier para a absorção prolongada de raios-x na estrutura fina da borda K do Fe.....	74
Figura 49: Estequiometria para FeSe exibindo a coexistência das fases FM e SC (TERZIEFF; KOMAREK, 1978).	75
Figura 50: Medidas de raio x em uma escala $\theta - 2\theta$ para o $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$ contendo (a) 20% de Fe; (b) 18% de Fe; 8% de Fe; retângulos em cinza denotam os picos do Fe_3Se_4 monoclinico e os retângulos em preto os picos do FeSe do tipo PbO; o asterisco localizado próximo a o a 31° indica um pico de possível FeSe do tipo NiAs;	76
Figura 51: Estruturas das fases encontradas nas amostras;	78
Figura 52: Magnetização em função da temperatura para a amostra com 20% de Fe : (a) T = 5 K ; (b) T = 100 K ; (c) T = 250 K ; (d) T = 300 K ;.....	80
Figura 53: Medidas da magnetização em função da temperatura em um campo aplicado constante (a) 0,01 T e (b) 1 T, nas quais os pontos em preto é a medida de ZFC e em vermelho a FC;.....	81
Figura 54: Medida de termorremanência para a amostra contendo 20% de Fe, na qual se aplicou um campo de 7 T em 400 K e resfriou-se a amostra a temperatura até 1,8 K. O campo foi retirado e realizou-se a medida até atingir a temperatura de 400 K;	82
Figura 55: Magnetização como função do campo magnético para amostra com 18% de Fe (a) 10 K e (b) 250 K;	83

Figura 56: Magnetização versus temperatura para a amostra contendo 18% de Fe;.....	83
Figura 57: Medida de termorremanência, na qual foi observado o T_C de 315 K , típica do Fe_3Se_4 ;	84
Figura 58: Magnetização como função do campo magnético para amostra com em medidas de 8% de Fe em (a) $T = 1,8$ K e (b) $T = 200$ K;	85
Figura 59: Superfície da amostra com 8% de Fe estudada por STM;	86
Figura 60: Imagem de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução adquirida na seção transversal do GaAs no eixo geométrico [110];	87
Figura 61: Cone de Dirac é observado em uma medida de ARPES para a amostra contendo 8% de Fe adquirida com energia de fótons de 60 eV numa polarização linear ao longo da direção $K - \Gamma - K$ em uma temperatura $T = 77$ K;....	88
Figura 62: Medida de ARPES em uma amostra contendo 20% de Fe continua apresentando o cone de Dirac, adquirida com energia de fótons de 50 eV numa polarização linear ao longo da direção $K - \Gamma - K$ em uma temperatura $T = 300$ K; .	88
Figura 63: Ilustração do <i>fit</i> para extração diamagnetismo;.....	92

Lista de Abreviações e siglas

Bi_2Te_3	Telureto de Bismuto
Bi_2Se_3	Seleneto de Bismuto
Fe	Ferro
Fe_xSe_y	Composto de ferro e selênio
Fe_3O_4	Magnetita
Cu	Cobre
Au	Ouro
Ag	Prata
Si	Silício
Ga	Gálio
MBE	Molecular Beam Epitaxy
TEM	Transmission Electronic Microscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
ARPES	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
<i>bulk</i>	Volume
<i>gap</i>	Espaço vazio entre dois espaços ocupados
$d\vec{A}$	Área infinitesimal
$d\vec{\mu}$	Momento magnético elementar
$\vec{\mu}$	Momento magnético
$\vec{\mu}_0$	Permeabilidade no vácuo
μ_B	Magnéton de Bohr
\vec{M}	Magnetização
I	Corrente elétrica
\vec{B}	Indução magnética
\vec{H}	Intensidade de campo magnético
$\vec{\chi}$	Tensor suscetibilidade magnética
C	Constante de Curie

T	Temperatura
N	Número de átomos em um volume
V	Volume
k_B	Constante de Boltzmann
g_L	Fator de Landé
\vec{L}	Momento angular
\vec{S}	Momento dos spins do elétrons
\vec{J}	Momento angular total
θ	Temperatura de Curie
J_{ex}	Interação de Troca
T_C	Temperatura critica
T_N	Temperatura de Néel

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	12
INTRODUÇÃO	17
MAGNETISMO	20
A. Propriedades magnéticas da matéria.....	20
B. Diamagnetismo	22
C. Paramagnetismo	22
D. Interação de troca.....	26
E. Ordem e estrutura magnética	27
F. Ferromagnetismo.....	28
G. Antiferromagnetismo.....	30
H. Ferrimagnetismo.....	31
I. Ciclo de histerese	33
TEORIA DE BANDAS.....	36
A. Estrutura de bandas de materiais cristalinos.....	36
ISOLANTES TOPOLÓGICOS TRIDIMENSIONAIS	42

A.	<i>Bi₂Se₃</i>	42
B.	Adição de impurezas magnéticas	46
C.	O sistema (<i>Fe_xSe_y</i> + <i>Bi₂Se₃</i>)	51
D.	<i>Fe₇Se₈</i> - NiAs.....	51
E.	<i>Fe₃Se₄</i> - NiAs.....	55
F.	<i>Fe₁</i> + δ <i>Se</i> - Tetragonal - PbO.....	57
TÉCNICAS		58
G.	Crescimento por MBE.....	58
H.	STM.....	61
I.	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy - ARPES	62
J.	Transmission Electron Microscopy - TEM	64
K.	Difração de raios X (XRD)	66
L.	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	67
M.	Medidas Magnéticas	68
RESULTADOS E DISCUSSÕES		70
A.	Segregação de Fe durante o crescimento	70
B.	Determinação da estrutura cristalina	72
C.	Estudo das propriedades magnéticas	79
D.	Estudo das propriedades topológicas de superfície	85
V - CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS		90
APÊNDICE A		92
	Extração do diamagnetismo	92

APÊNDICE B.....	93
Cálculo do momento magnético médio por íons de <i>Fe</i>	93
BIBLIOGRAFIA	94

Introdução

Os Isolantes Topológicos tridimensionais como os compostos Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 formam uma classe de materiais que tem atraído uma considerável atenção nos anos recentes devido a sua estrutura eletrônica peculiar, a qual possui um *bulk* que se comporta como isolante e um estado de superfície com alta condutividade (CHEN et al., 2009; FU; KANE; MELE, 2007; FU; KANE, 2007; HASAN; KANE, 2010; HSIEH et al., 2008, 2009a, 2009c; KANE; MELE, 2005a, 2005b; MOORE; BALENTS, 2007; ROUSHAN et al., 2009; XIA et al., 2009). Além disso, o momento e spin são bloqueados na superfície de Fermi e o retro-espalhamento é fortemente suprimido (ROUSHAN et al., 2009). Estas propriedades tornam os Isolantes Topológicos atraentes para estudos fundamentais sobre os seus efeitos físicos e suas possíveis aplicações futuras, tais como dispositivos de spintrônica e computação quântica.

Interações dos estados de superfície topologicamente protegidos com materiais que possuem ordem magnética ou supercondutividade tem atraído cada vez mais atenção. Teoricamente, foi proposto que heteroestruturas de supercondutores e isolantes topológicos poderiam ser usados para detectar férmions de Majorana (BEENAKKER, 2011; FU; KANE, 2008). Além disso, heteroestruturas de um material ferromagnético com um isolante topológico foram previstas como materiais com um potencial caminho para a criação de semi-metals artificiais de Weyl (BURKOV; BALENTS, 2011; BURKOV; HOOK; BALENTS, 2011). Este último tipo de heteroestruturas também pode ser de grande interesse na busca de efeitos de magneto-ótica gigante (TSE; MACDONALD, 2010).

Testes experimentais destas previsões e o uso bem sucedido de isolantes topológicos em dispositivos no futuro confiam em nossa capacidade de projetar e crescer heteroestruturas baseadas em materiais com propriedades físicas e estruturas distintas (MELNIK et al., 2014; ZENG et al., 2013; ZHAO et al., 2013, 2014). Neste contexto, o controle da qualidade da estrutura na interface e da composição de fases é de primordial importância, e isso exige estudos detalhados sobre o crescimento de heteroestruturas de filmes finos incluindo os isolantes topológicos. Isso tem sido um tema chave na demonstração de efeitos de proximidade magnética (LANG et al., 2014; VOBORNIK et al., 2011).

Outra área interessante e investigada atualmente é a questão dos isolantes topológicos magnéticos diluídos, nos quais uma fração de cátions é substituído por íons

magnéticos a fim de gerar ordem ferromagnética. Esses materiais possuem um forte acoplamento spin-órbita, que pode ser explorada em dispositivos spintrônicos (FAN et al., 2014). De fato, o ferromagnetismo já foi demonstrado no Bi_2Te_3 dopado com Mn , Bi_2Se_3 dopado com Mn e Bi_2Se_3 dopado com Cr (HAAZEN et al., 2012; HOR et al., 2010; LIU et al., 2015a, 2015b; VOBORNIK et al., 2011; VON BARDELEBEN et al., 2013).

Os efeitos de dopagem de Fe em Bi_2Se_3 já foi explorada sobre diferentes aspectos (CHEN et al., 2010; JI et al., 2012). Neste caso, os resultados foram um pouco controversos e é necessário aprofundar mais essas investigações a fim de determinar se um isolante topológico crescido como filme fino pode ser dopado com Fe . Em particular, a questão da substituição do Fe e segregação do Fe e o impacto do crescimento multifásico nas propriedades topológicas merecem uma investigação aprofundada.

Dessa forma, nessa tese apresentamos os resultados dos efeitos da dopagem de Fe em filmes finos de Bi_2Se_3 , investigando as propriedades estruturais e magnéticas. A tese está organizada da seguinte maneira:

No primeiro capítulo foi feita uma rápida revisão dos conceitos básicos de Magnetismo.

No segundo capítulo foram apresentados os conceitos de Teoria de Bandas, que são fundamentais para a compreensão dos estados de superfícies presentes nos isolantes topológicos.

No terceiro capítulo os Isolantes Topológicos tridimensionais são abordados com foco no material estudado (Bi_2Se_3). Neste capítulo discutimos desde a formação estrutural de bandas do material até os efeitos de adicionarmos materiais magnéticos.

No quarto capítulo são abordadas as Técnicas experimentais utilizadas nessa tese como o crescimento por MBE (Molecular Beam Epitaxy), técnicas de caracterização estrutural como TEM (Transmission Electronic Microscopy), XRD (X-Ray Diffraction), XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy), STM (Scanning Tunneling Microscopy), ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) e as medidas magnéticas no SQUID-VSM (Superconducting Quantum Interference Device - Vibrating Sample Magnetometer).

No quinto capítulo apresentamos os Resultados e Discussões sobre os efeitos da introdução de Fe na estrutura do Bi_2Se_3 , como a formação de segregações de

compostos de Fe_xSe_y . As propriedades estruturais e magnéticas são discutidas e demonstram as conclusões que são apresentadas no sexto capítulo, bem como as perspectivas futuras para continuação dessa pesquisa.

Magnetismo

A. Propriedades magnéticas da matéria

As aplicações de materiais magnéticos remontam há milhares de anos. Desde a invenção da bússola até os modernos dispositivos de estocagem e processamento de informações, como os dispositivos spintrônicos, na geração de energia, sensores e atuadores, os materiais magnéticos estão fortemente presentes em nosso cotidiano.

A interação entre o campo magnético e a matéria permite a observação de uma série de fenômenos que levaram a diferentes aplicações. Nesse sentido, a busca por novos materiais com propriedades magnéticas é um empreendimento que sempre apresenta novos desafios.

As propriedades magnéticas da matéria tem origem a partir dos momentos magnéticos dos elétrons nas camadas incompletas dos átomos e dos elétrons desemparelhados na banda de condução (BLUNDELL, 2001). O momento magnético é a grandeza fundamental do magnetismo. Classicamente ele pode ser definido a partir do produto da corrente em um anel pela sua respectiva área,

Figura 1, de modo que o momento magnético elementar $d\vec{\mu}$ é definido como:

$$d\vec{\mu} = Id\vec{A} \quad (1)$$

na qual I é a corrente elétrica no anel de área infinitesimal $d\vec{A}$, e o momento magnético tem unidade de Am^2 no sistema internacional de unidades.

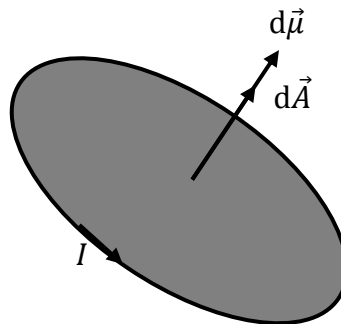


Figura 1: Representação de um anel de corrente, onde é gerado o momento magnético elementar;

Portanto, podemos escrever:

$$\vec{\mu} = I \int d\vec{A} \quad (2)$$

Do ponto de vista da Física Quântica, o momento magnético de um átomo tem origem no momento angular orbital e no momento de spin dos elétrons, que são grandezas que tem autovalores múltiplos da constante de Planck.

A magnetização (M) é uma grandeza termodinâmica macroscópica que descreve o comportamento magnético de um sistema e é definida como a razão entre o momento de dipolo magnético e o volume,

$$\vec{M} = \frac{1}{v} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (3)$$

O campo magnético pode ser expresso pelos campos vetoriais \vec{B} (indução magnética, medido em T) e \vec{H} (intensidade de campo magnético, A/m) pela relação:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (4)$$

na qual $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ é a permeabilidade no vácuo. Considerando a magnetização do material, a indução magnética na presença de um campo magnético fica expressa como:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (5)$$

Se a relação entre a magnetização e o campo magnético pode ser expressa por:

$$\vec{M} = \vec{\chi} \vec{H}, \quad (6)$$

temos, como consequência:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \vec{\chi}) \vec{H}, \quad (7)$$

na qual $\vec{\chi}$ é o tensor suscetibilidade magnética, que em materiais isotrópicos apresenta valor positivo para materiais paramagnéticos e negativo para materiais diamagnéticos.

B. Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos materiais respondendo com uma suscetibilidade magnética pequena e negativa que independe da temperatura. Para uma substância diamagnética o campo magnético induz um momento magnético que se opõe ao campo magnético aplicado (BLUNDELL, 2001), ou seja, o diamagnetismo é uma resposta dos elétrons das camadas internas, que blindam os campos magnéticos externos. Assim, o campo externo induz momentos magnéticos no material com sentido oposto, de maneira análoga a lei de Lenz (KITTEL, 2005).

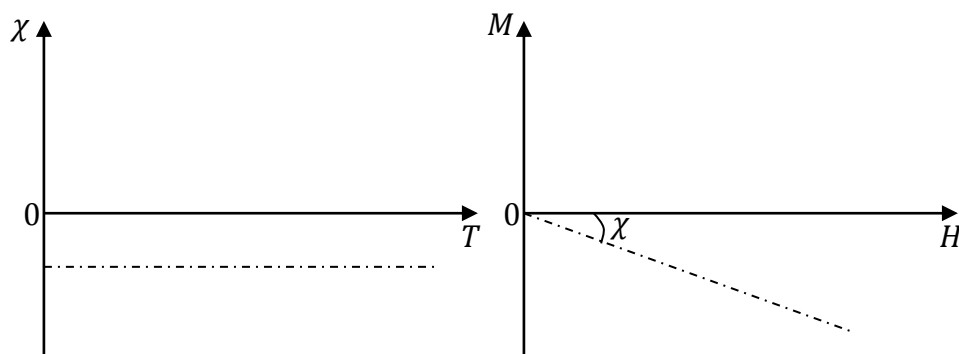


Figura 2: Representação esquemática da suscetibilidade magnética de materiais diamagnéticos em função (a) da temperatura (b) e da magnetização em função do campo magnético, sendo $\chi = M/H$ (KITTEL, 2005);

Como apresentado na Figura 2, os materiais diamagnéticos têm uma suscetibilidade magnética constante em relação ao campo magnético aplicado e uma variação com a temperatura desprezível,

$$\chi_{dia} = constante < 0. \quad (8)$$

Podemos citar como exemplo de materiais diamagnéticos metais tais como Cu , Au e Ag e semicondutores como Si , Ga entre outros.

C. Paramagnetismo

Em átomos com orbitais parcialmente preenchidos, em determinada faixa de temperatura, é possível observar a existência de paramagnetismo como, por exemplo, nos elementos de transição. Os materiais paramagnéticos possuem suscetibilidade magnética (χ_{para}) positiva pois os momentos magnéticos permanentes possuem a tendência de se alinhar na direção do campo magnético aplicado. Porém, ao se retirar o

campo magnético os momentos se distribuem aleatoriamente, como ilustrado na Figura 3.

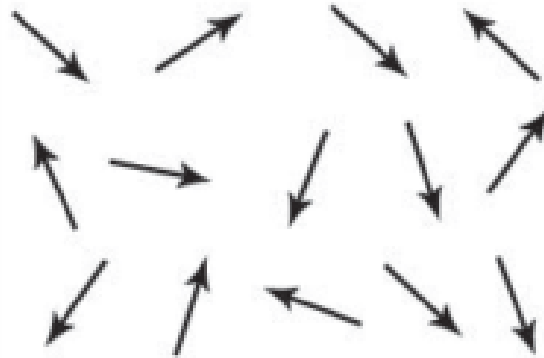


Figura 3: Representação dos momentos magnéticos em materiais paramagnéticos;

O paramagnetismo é associado à existência de momentos magnéticos não interagentes (ou fracamente interagentes) relacionados aos íons da rede ou molécula.

O momento angular total associado a rede pode ser descrito por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, onde o número quântico \vec{L} descreve o momento angular intrínseco ao átomo, \vec{S} é o número quântico associado aos spins dos elétrons e \vec{J} é o número quântico que denota o momento angular total da molécula. Ao interagirem com campo magnético aplicado e apresentam uma resposta linear no limite de baixos campos. Porém, se o campo magnético aplicado é suficientemente intenso, o acoplamento entre L e S não ocorre, de modo que os momentos de spin e angular se tornam independentes entre si, fazendo com que o momento magnético resultante alcance valores maiores.

Se os átomos estão em contato com um banho térmico, em uma temperatura T , com uma fraca interação spin-rede, a suscetibilidade magnética (χ) obedece a Lei de Curie,

$$\chi = C/T, \quad (9)$$

na qual C é a constante de Curie. Portanto, a tendência de alinhamento dos momentos magnéticos é mais acentuada para baixas temperaturas. Por outro lado, quanto maior a temperatura menor será magnetização do material. No caso dos sólidos, a lei de Curie é dada por:

$$\chi = N\mu_B^2 p^2 / 3Vk_B T, \quad (10)$$

na qual N é o número de átomos em um volume V , μ_B é o magnéton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann e p é o número efetivo de magnéton de Bohr,

$$p = g_L [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

com:

$$g_L = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]. \quad (12)$$

onde g_L é o fator de Landé.

A teoria de Langevin do paramagnetismo, ilustrada na Figura 4, que leva à lei de Curie, se baseia no pressuposto de que os portadores individuais de momento magnético (átomos ou moléculas) não interagem entre si, mas pelo campo magnético aplicado e pela agitação térmica.

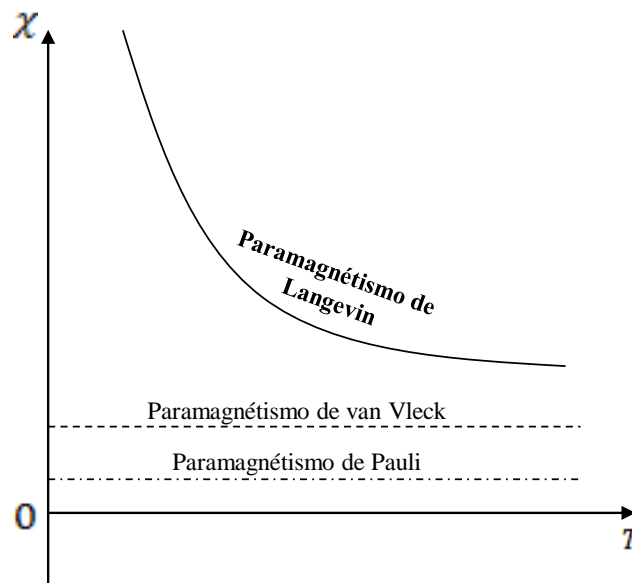


Figura 4: Características do paramagnetismo de Langevin, van Vleck e Pauli;

A teoria de Langevin é baseada na descrição clássica dos dipolos magnéticos microscópicos. Do ponto de vista quântico, um sólido paramagnético ideal é composto por um conjunto de dipolos magnéticos não interagentes. Como a origem do momento do dipolo magnético encontra-se no momento angular dos elétrons, presume-se que o mesmo ocorre com o momento dipolo dos átomos magnéticos.

Se a componente do momento de cada dipolo toma valores discretos e igualmente espaçados na direção do campo magnético aplicado \vec{H} , de acordo com Brillouin, a magnetização é dada por

$$\vec{M} = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right]. \quad (13)$$

na qual $\alpha = Jg\mu_B H/k_B T$ e o número de valores $2J + 1$ e J que a componente do dipolo magnético pode assumir os seguintes valores: $1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$

Para pequenos valores de campo, a magnetização se comporta linearmente com o campo de acordo com

$$\vec{M} = \frac{J+1}{3J} \alpha.$$

Logo, a susceptibilidade magnética molar para baixos campos se comporta como a lei de Curie. No entanto, a Lei de Curie não é suficiente para explicar casos não ideais, sendo necessário recorrer a lei de Curie-Weiss, dada por

$$\chi = C/(T - \theta). \quad (14)$$

Ela trata o caso no qual uma pequena interação entre os momentos magnéticos de diferentes átomos devido a um campo molecular. A origem desse campo molecular é a interação de troca, pode proporcionar o alinhamento dos momentos da vizinhança na mesma direção ou na direção oposta.

É possível observar que para substâncias que obedecem a lei de Curie, tem-se $\theta = 0$, como apresentado na Figura 5.

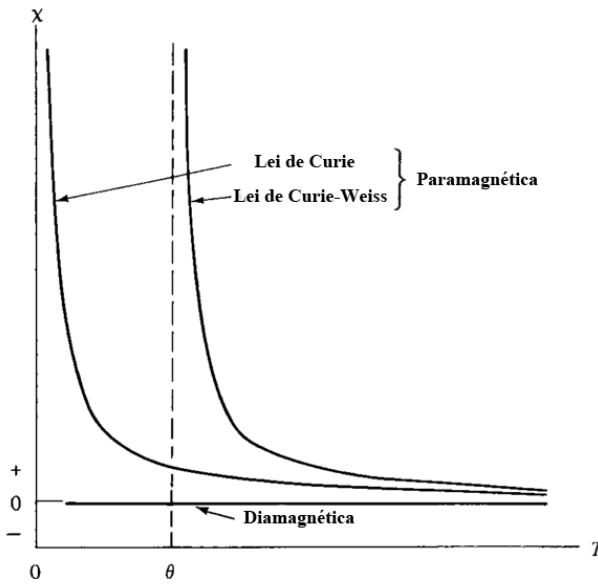


Figura 5: Variação da susceptibilidade com a temperatura;

A temperatura de Curie, θ , está relacionada com a intensidade da interação entre os dipolos magnéticos, que pode ajudar a alinhar os momentos na mesma direção do campo magnético, quando $\theta > 0$, envolvendo uma interação tipo ferromagnética, ou pode alinhar os dipolos na direção oposta ao campo, $\theta < 0$, com uma interação antiferromagnética entre os momentos.

A teoria clássica do elétron livre é insatisfatória em relação à descrição da susceptibilidade paramagnética dos elétrons de condução. Um elétron tem associado a ele um momento magnético de um magnéton de Bohr, μ_B . Esperar-se que os elétrons de condução possuam uma contribuição paramagnética do tipo Curie para a magnetização do metal. Porém, observa-se que a magnetização da maioria dos metais não ferromagnéticos é independente da temperatura (KITTEL, 2005). Esse tipo de paramagnetismo é conhecido como paramagnetismo de Pauli, que está associado a estrutura de bandas dos metais.

D. Interação de troca

A interação de troca de Heisenberg é uma consequência direta das restrições que o princípio de Pauli impõe para as funções de onda de elétrons antissimétricos, com relação as suas coordenadas de posição e spin. Essas restrições estabelecem uma dependência dos autovalores de energia com a orientação do spin dos elétrons, na qual a interação tende a orientar o momento angular intrínseco e os momentos magnéticos associados ao spin.

O termo troca surgiu através da mecânica quântica para explicar uma interação cuja origem é eletrostática, sem analogia clássica, considerando dois elétrons com spins paralelos e antiparalelos. Esses elétrons são indistinguíveis e portanto deve-se considerar a possibilidade de que eles trocam de posição entre si. De modo que surge um termo que deve ser adicionado, a energia de troca, na expressão para a energia total dos dois átomos. (CULLITY; GRAHAM, 2008).

A energia de troca forma uma parte importante da energia total de muitas moléculas e da ligação covalente de muitos sólidos. Heisenberg mostrou que ela desempenha um papel decisivo no ferromagnetismo. Se dois átomos i e j possuem um momento angular $\vec{S}_i h/2\pi$ e $\vec{S}_j h/2\pi$ respectivamente, então a energia de troca entre eles é dada por:

$$E_{ex} = -J_{ex} \vec{S}_i \vec{S}_j = -J \vec{S}_i \vec{S}_j \cos\phi, \quad (15)$$

onde J_{ex} é a integral de troca, que ocorre no cálculo do efeito de troca, e ϕ é o ângulo entre os spins. Se J_{ex} é positivo, E_{ex} é mínimo quando os spins são paralelos ($\cos\phi = 1$) e máximo quando eles são antiparalelos ($\cos\phi = -1$). Se J_{ex} é negativo, o menor estado de energia resulta de spins antiparalelos. Um valor positivo da integral de troca é uma condição necessária para ocorrer o ferromagnetismo, como ilustrado na Figura 6. Figura 6: Interação de troca ferromagnética ($J > 0$) e antiferromagnética ($J < 0$) (SKOMSKI, 2008);

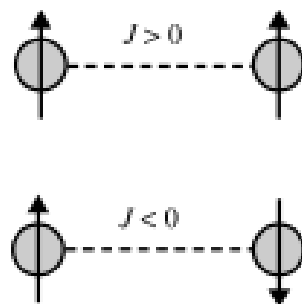


Figura 6: Interação de troca ferromagnética ($J > 0$) e antiferromagnética ($J < 0$) (SKOMSKI, 2008);

E. Ordem e estrutura magnética

O ordenamento magnético ocorre a partir da interação coletiva entre os momentos do material. Neste caso, a interação entre os momentos pode mantê-los paralelos ou antiparalelos, mesmo sem a presença de um campo magnético.

A interação coletiva pode levar a diferentes arranjos, tais como o **ferromagnetismo**, em que os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente, o **antiferromagnetismo**, no qual os momentos magnéticos adjacentes se encontram em alinhamento antiparalelo. Existe também o arranjo de momentos magnéticos com intensidade diferente levando ao **ferrimagnetismo**. Em casos particulares, como em sistemas tipo **spin-glass**, e os momentos magnéticos se encontram em arranjos aleatórios congelados.

F. Ferromagnetismo

O ferromagnetismo ocorre em materiais que possuem momentos magnéticos permanentes. No ferromagnetismo existe uma forte interação entre os momentos vizinhos, que se mantêm alinhados, mesmo quando o campo magnético aplicado é removido, e persistindo esse comportamento até altas temperaturas, como é o caso de materiais como *Fe*, *Co* e *Ni*.

O material ferromagnético possui uma magnetização espontânea que tende a se alinhar nas direções “fáceis” determinadas pela estrutura cristalina, pela estrutura eletrônica e pela forma macroscópica do material. Nestes materiais a magnetização é fortemente influenciada pela temperatura.

Pierre Curie observou que, como está ilustrado na Figura 7, a magnetização diminui com o aumento da temperatura até atingir um valor crítico (T_C) na qual ela se torna nula. Abaixo de T_C , o material ferromagnético apresenta uma orientação preferencial, e pode ter a sua magnetização saturada ao ser submetido a um campo magnético suficientemente alto. Ao remover o campo magnético o material apresenta uma magnetização espontânea, proveniente da interação entre os momentos magnéticos. Acima de T_C , na presença de um campo magnético aplicado, a suscetibilidade magnética χ obedecem a Lei de Curie-Weiss, onde $\theta = T_C > 0$, representada pela parte linear de $1/\chi$ em função da temperatura.

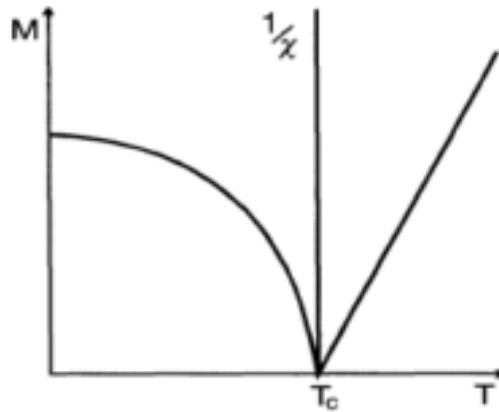


Figura 7: Magnetização versus temperatura para um material Ferromagnético e inverso da susceptibilidade para $T > T_c$;

Nos materiais ferromagnéticos existem regiões na qual os momentos magnéticos se alinham, denominadas de domínios magnéticos, que são separados por superfícies conhecidas como parede de Bloch.

Ao submeter um material ferromagnético a um campo magnético intenso os domínios magnéticos tendem a se alinhar com o mesmo sentido do campo aplicado levando a um crescimento dos mesmos. Este aumento de tamanho ocorre devido as características das paredes de Bloch, que avançam em direção aos domínios cuja direção dos momentos magnéticos não coincidem com o campo aplicado. Como resultado disso, há a formação de um monodomínio como ilustrado na Figura 8. A estabilidade deste monodomínio dependerá da temperatura do ambiente e das características do material.

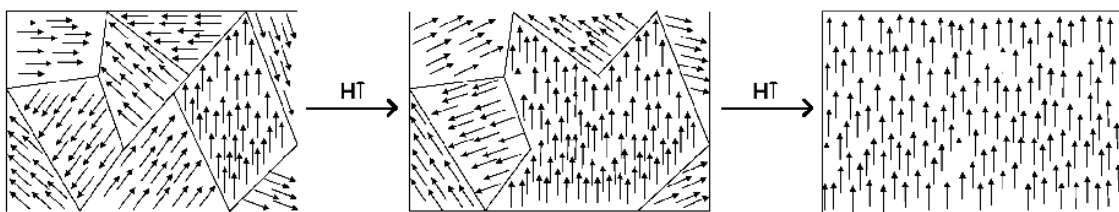


Figura 8: Ilustração dos domínios magnéticos em um material ferromagnético e sua evolução após a aplicação de um campo magnético (JOSE LLORET; ALICIA FORMENT, 2004);

A magnetização em cristais ferromagnéticos tende a alinhar ao longo de determinadas direções cristalográficas preferenciais. A direção preferencial é chamada de eixo mole, uma vez que é mais fácil magnetizar uma amostra até a saturação, se o campo externo é aplicado ao longo de uma direção preferencial. A Figura 9 apresenta um esquema da curva de magnetização para um cristal ferromagnético com o campo

aplicado ao longo do eixo fácil e eixo difícil. Em ambos os casos a magnetização de saturação é alcançada, mas em um campo aplicado muito maior é necessário para atingir a saturação ao longo do eixo difícil.

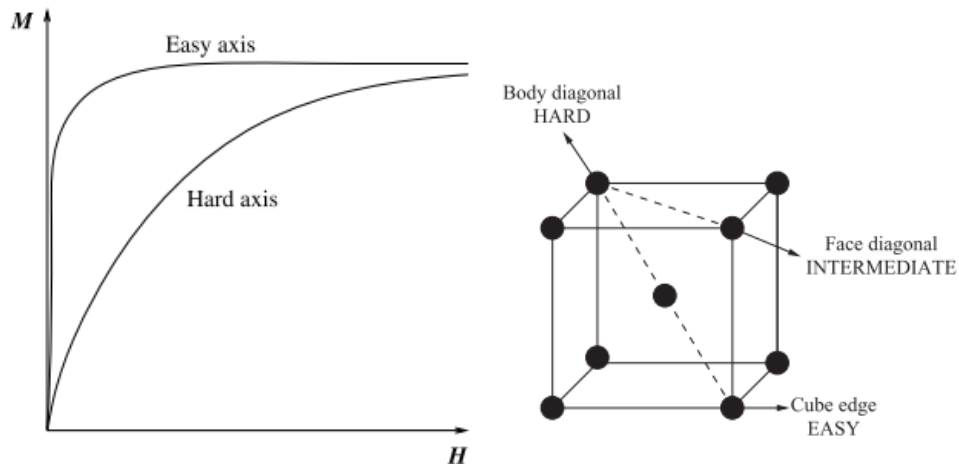


Figura 9: Esquema ilustrativo de uma curva de magnetização para um ferromagneto com o campo orientado ao longo das direções do eixo difícil e eixo fácil, e a ilustração de uma célula unitária bcc do ferro apresentando as direções de magnetização (SPALDIN, 2010);

Cada material possui suas características com relação ao eixo de magnetização. No caso do ferro (bcc) o eixo fácil é a direção (100).

G. Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é o ordenamento magnético nos qual os momentos magnéticos de um material se alinham antiparalelamente como apresentado na

Figura 10. Existem duas possibilidades de alinhamento dos domínios magnéticos para um material antiferromagnético no qual o campo é aplicado paralelamente ao material e no outro o campo é aplicado perpendicularmente.

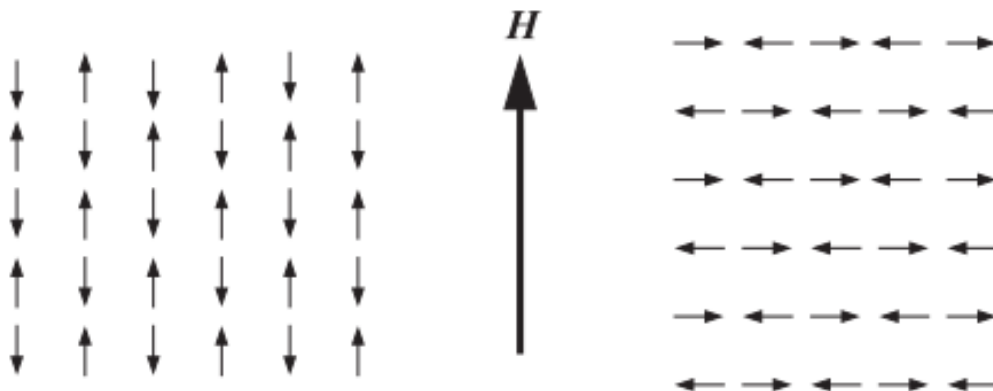


Figura 10: Duas possibilidades (paralelo e perpendicular ao campo) de alinhamento dos domínios magnéticos do material antiferromagnético com relação ao campo aplicado (SPALDIN, 2010);

Os materiais antiferromagnéticos não apresentam uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas, ou seja, devido a orientação dos momentos magnéticos, que possuem mesma magnitude mas orientação oposta, a magnetização do material antiferromagnético sem presença de campo magnético aplicado é nula.

Devido a configuração antiparalela entre os momentos magnéticos na medida que a temperatura do sistema aumenta os domínios antiferromagnéticos são ativados termicamente e tendem a se orientar na direção do campo magnético, até atingir um máximo na temperatura de Néel (T_N). Acima da T_N é possível observar um comportamento paramagnético, tipo Curie-Weiss para sistemas com momentos magnéticos localizados, Figura 11, ou tipo Pauli para sistemas itinerantes.

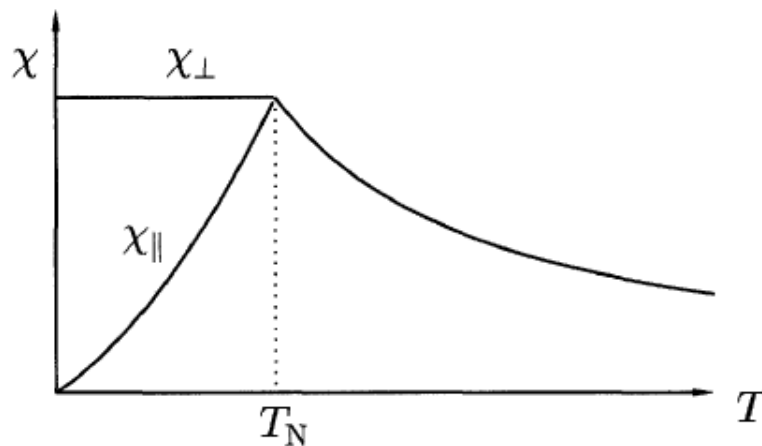


Figura 11: Suscetibilidade magnética com relação a variação da temperatura, onde χ_{\perp} é a susceptibilidade com relação ao campo aplicado perpendicular aos momentos magnéticos e χ_{\parallel} é a susceptibilidade com relação ao campo aplicado paralelamente aos momentos (COEY, 2010);

Em todas as temperaturas, abaixo de T_N , a susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético em um campo aplicado paralelamente é menor que em um campo aplicado perpendicularmente.

Para o antiferromagneto é preciso levar em consideração a magnetização nas duas sub-redes (A e B), de modo que a magnetização total é

$$M = M_A + M_B \quad (16)$$

sendo $M_A = -M_B$.

H. Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos se comportam de forma semelhante aos materiais antiferromagnéticos, nos quais o acoplamento de troca entre os íons magnéticos

adjacentes conduzem ao alinhamento antiparalelo dos momentos localizado, mas no caso dos ferrimagnéticos, a magnetização macroscópica é diferente de zero devido ao fato de que os momentos magnéticos das sub-redes tem magnitude diferente da outra orientada antiparalelamente, levando a uma magnetização não nula, como está ilustrado na Figura 12.

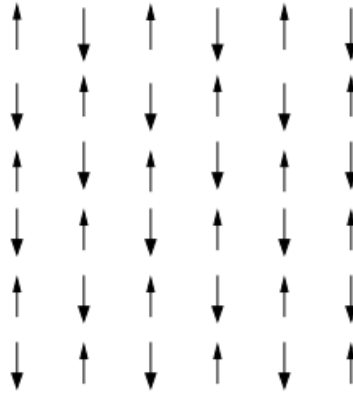


Figura 12: Ordenamento magnético dos íons numa estrutura ferrimagnética;

Assim como os materiais ferromagnéticos os ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica T_C , mesmo na ausência de um campo aplicado. No entanto, como é possível observar na Figura 13, a forma típica da curva de magnetização de um material ferrimagnético é distinta da curva de um ferromagnético.

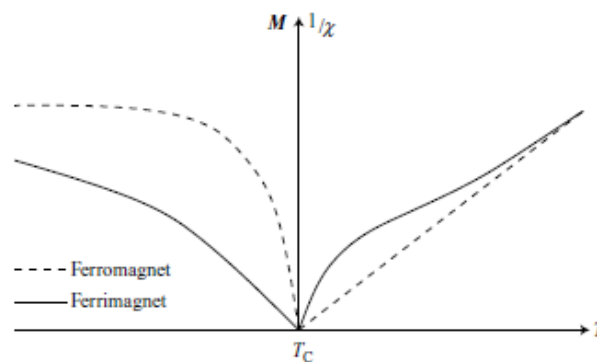


Figura 13: Variação da magnetização, e suscetibilidade, dependente da temperatura em um ferrimagneto e ferromagneto (SPALDIN, 2010);

Devido ao fato do campo molecular em cada sub-rede ser diferente a magnetização espontânea das sub-redes, em geral, possui diferentes dependências com a temperatura. A própria magnetização líquida pode ter uma dependência com a temperatura complicada. Em alguns casos, uma sub-rede pode dominar a magnetização a baixa temperatura, mas a outra domina a uma temperatura mais elevada. Dessa forma,

a magnetização líquida pode ser reduzida à zero e mudar de sinal numa temperatura conhecida como temperatura de compensação (BLUNDELL, 2001; SPALDIN, 2010).

A suscetibilidade e a magnetização dos materiais ferrimagnéticos podem ser reproduzidas utilizando a teoria de campo molecular de Weiss. Na verdade, o modelo de momento localizado aplica-se muito bem à materiais ferrimagnéticos, pois a maioria são sólidos iônicos com elétrons localizados.

Os materiais ferrimagnéticos que são sólidos iônicos são eletricamente isolantes, enquanto que a maioria dos metais são ferromagnéticos e, portanto, não são adequados em aplicações nas quais um campo magnético oscilante é envolvido, devido aos efeitos das correntes de Foucault (BLUNDELL, 2001; SPALDIN, 2010). Estas correntes, conhecidas como correntes de Foucault, causam aquecimento resistivo em um metal.

Deste modo, muitos ferrimagnetos podem ser utilizados quando um material com uma magnetização espontânea é necessário para operar em altas frequências, uma vez que a tensão induzida não será capaz de provocar quaisquer correntes de Foucault significativas em um isolante. Os núcleos de ferrita sólida, por exemplo, são usados em muitas aplicações de alta frequência, incluindo antenas e transformadores que requerem alta permeabilidade e baixa perda de energia, como as aplicações em micro-ondas. Além disso, muitos ferrimagnetos são mais resistentes à corrosão que os metais ferromagnéticos.

Muitos dos óxidos que possuem um momento magnético líquido ordenado são ferrimagnetos. Um exemplo é a magnetita, Fe_3O_4 , na qual os íons de Fe^{+2} ($S = 2$, $L = 0$, $J = 2$) e com contribuição para o momento magnético de $4\mu_B$.

I. Ciclo de histerese

Os materiais que possuem momento magnético resultante, como os ferromagnéticos e ferrimagnetos, possuem a tendência de conservar suas propriedades na ausência de um campo magnético levando a um comportamento histerético.

Histerese ocorrem devido as rotações locais do vetor magnetização \vec{M} , em função do campo aplicado \vec{H} (SKOMSKI, 2008). Um bom exemplo é o ferro, no qual os domínios podem ser revertidos, mas defeitos na estrutura impedem o movimento das paredes do domínio gerando coercividade. Na Figura 14, pode ser observado um típico processo na magnetização de uma partícula, no qual identifica-se o campo coercivo (H_C), magnetização remanescente (M_r) e os dois processos base da coercividade: a

nucleação (*nucleation*) e a ancoragem (*pinning*). A nucleação refere-se a estabilidade do estado totalmente magnetizado num campo inverso. A ancoragem significa que a coercividade é devido a interação da parede dos domínios com as características da estrutura e dos defeitos.

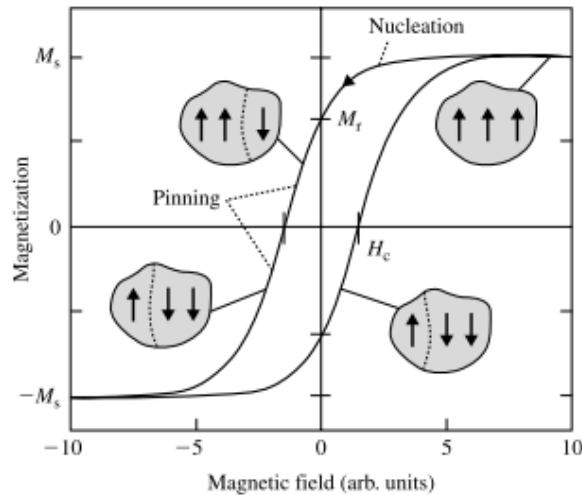


Figura 14: Esquema mostra um mecanismo típico de coercividade típica ade em particulas ferromagnéticas. No exemplo, o estado de magnetização totalmente satisfeito (saturação) no topo a direita, campo coercivo (H_c), magnetização remanescente (M_r) (SKOMSKI, 2008);

O aspecto mais intrigante da histerese é a coercividade. Ela descreve a estabilidade do estado remanescente e dá origem a classificação das redes magnéticas duros, como os ímãs permanentes, materiais semiduros e materiais moles.

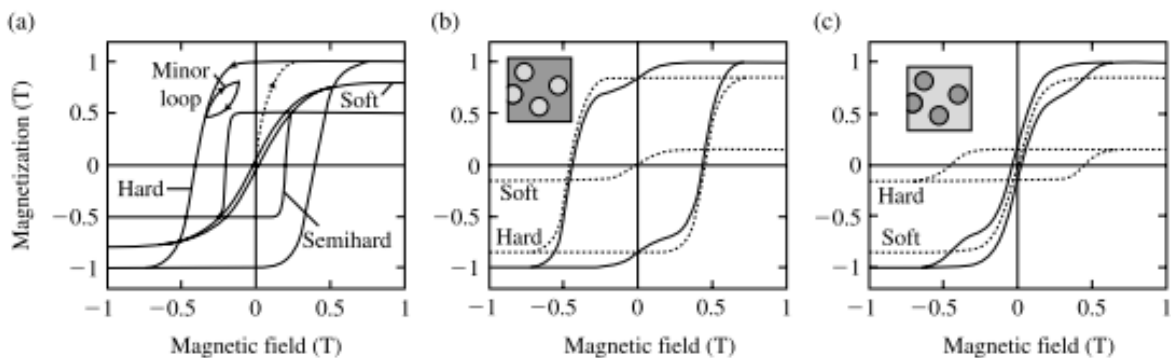


Figura 15: Típicos ciclos de histerese: (a) duro, semiduro, mole, (b) ciclo flexionado (85% duro e 15% mole) e (c) ciclo em forma de vespa (15% duro e 85% mole). No inserte em (b) e (c) são apresentados as regiões duras, mais escura, e mole, mais clara (SKOMSKI, 2008);

A Figura 15 apresenta ciclos de histerese típicos de matérias duros, semiduros e moles. A principal diferença entre ímãs permanentes ou magnetos duros e moles é a magnitude da coercividade, variando de $10 \mu T$ para os materiais moles e para mais de

1 T para os materiais duros. Os ciclos apresentados em (b) e (c) são superposições de ciclos de histeres de fases misturadas. Em materiais nanocompósitos, as interações de troca entre as fases podem provocar uma suavização dos ciclos (SKOMSKI, 2008). Resultado similar foi observado nas amostras estudadas neste trabalho será mostrado no capítulo de resultados e discussões.

Teoria de Bandas

A. Estrutura de bandas de materiais cristalinos

A teoria de bandas é uma ampla teoria de estrutura eletrônica dos sólidos. Ela é aplicável não somente aos metais, mas também aos semicondutores e aos isolantes. A partir dela pode-se descrever diversas propriedades físicas dos sólidos, tais como elástica, térmica, elétrica e magnética.

Em átomos muito separados entre si, como em um gás monoatômico, os elétrons ocupam níveis de energia bem definidos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Este princípio estabelece que dois elétrons no átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos. Três destes números definem o nível ou sub-nível envolvido, enquanto o quarto número define o estado de spin do elétron (spin “up” ou spin “down”).

A Tabela 1 mostra vários níveis de energia e os números de elétrons que cada um pode armazenar em função das camadas eletrônicas (K, L, ...) e subníveis eletrônicos (1s, 2s, ...). O sub-nível 2p é composto por três níveis ($2l + 1$) de quase a mesma energia, de modo que cada um pode conter até dois elétrons; o subnível 3d tem uma estrutura semelhante e sua capacidade total é de 10 elétrons.

Tabela 1: Níveis atômicos de energia;

Nível	K		L			M			N	
Subnível	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Capacidade	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14

Quando os átomos estão próximos para formar um sólido as posições dos níveis de energia são fortemente modificadas. Considerando dois átomos de ferro que se aproximam um do outro a partir de uma grande distância. Quando eles estão separados os seus níveis 1s contém dois elétrons com exatamente a mesma energia. Porém, ao se aproximarem, as funções de onda dos elétrons se sobrepõem, de modo, que o princípio de Pauli agora se aplica aos dois átomos que formam uma unidade e os impede de ter um único nível 1s contendo quatro elétrons, ao invés disso, o nível 1s se divide em dois níveis com dois elétrons em cada um (CULLITY; GRAHAM, 2008). Do mesmo modo, quando N átomos juntam-se para formar um sólido, cada nível do átomo livre deve se

dividir em N níveis, pois o princípio de Pauli agora se aplica a todos os N átomos do grupo. Porém, a extensão do desdobramento é diferente para diferentes níveis, como indicado na Figura 16. Nos elementos de transição os elétrons mais externos são os $3d$ e $4s$, sendo estas nuvens de elétrons as primeiras a se sobrepor, e a terem seus níveis separados, quando os átomos são agrupados.

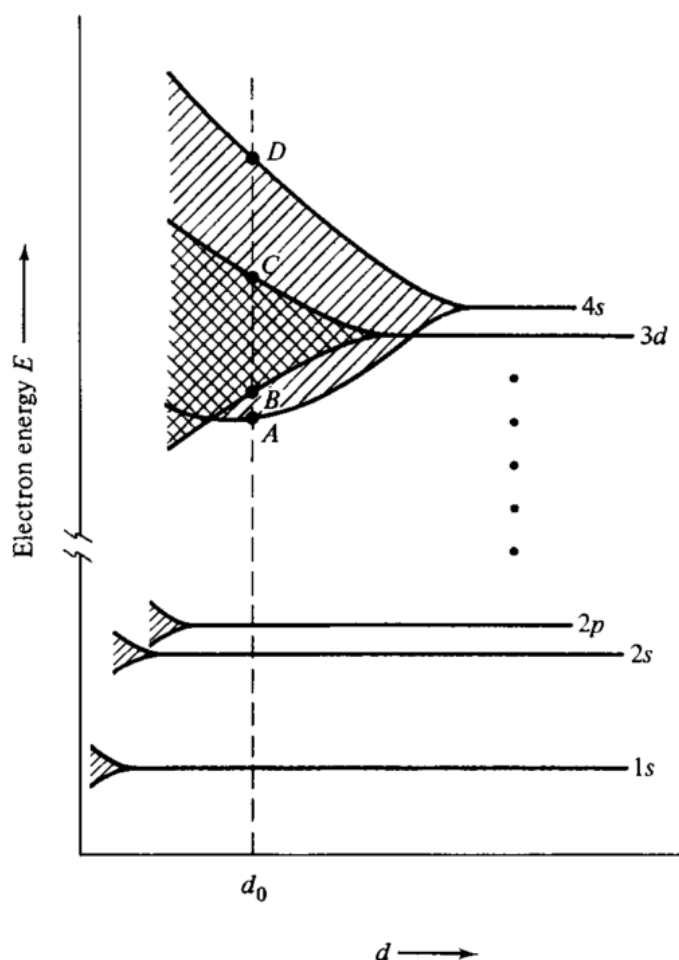


Figura 16: Divisão dos níveis de energia dos elétrons a medida que a distância entre os átomos diminui (CULLITY; GRAHAM, 2008);

Quando a distância interatômica diminui de d para d_0 , os níveis $3d$ são espalhados em uma banda que se prolonga a partir de B até C , e os níveis $4s$ se espalham em uma banda muito mais larga, que se estende de A até D , pois os elétrons em $4s$ estão mais longe do núcleo. Os elétrons mais internos ($1s$ e $2s$) não apresentam nenhum efeito um sobre o outro e os níveis de energia correspondentes mostram uma quantidade insignificante de divisão. Se os átomos fossem forçados a estarem a uma distância menor que d_0 , como ilustrado na Figura 16, os níveis $1s$ e $2s$ apresentariam alargamentos consideráveis (CULLITY; GRAHAM, 2008). Os alargamentos que são

observados na ilustração também são chamados de bandas permitidas. Entre duas bandas permitidas há espaços vários que são chamados de bandas proibidas ou *gap* de energia.

Na ilustração da Figura 17 é possível observar o comportamento das bandas de energia em sólidos. No caso de metais, não existe espaçamento entre as bandas eletrônicas pois há uma sobreposição de bandas levando ao metal ser um condutor. No caso dos materiais semicondutores e isolantes existe uma zona proibida entre as duas bandas eletrônicas.

Os metais são caracterizados pela alta condutividade elétrica e um grande número de elétrons livres, ou seja, os elétrons podem se deslocar da banda de valência para a banda de condução, pois o nível de energia ocupado é o mais alto e está localizado dentro de uma banda permitida. Os elétrons de valência do átomo se tornam os elétrons de condução do metal.

Em um material semicondutor o elétron que está na banda permitida inferior (banda de valência) pode adquirir energia capaz de superar o *gap* entre as duas bandas e assim se deslocar para a banda permitida superior (banda de condução). O sólido é considerado isolante quando sua banda de valência está completa e há uma separação muito grande em relação a banda de condução.

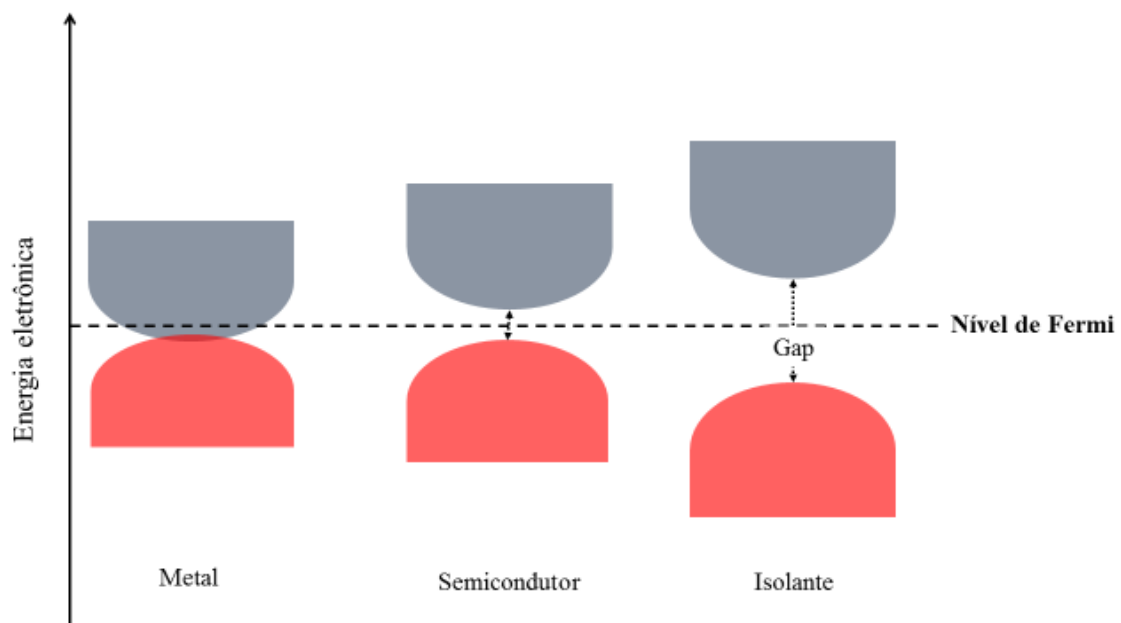


Figura 17: Ilustração esquemática da teoria de bandas de energia eletrônica para um sólido, na qual, em vermelho se observa a banda dos elétrons de valência e em azul a banda de condução;

Na física da matéria condensada os materiais são descritos como estruturas cristalinas que são formadas por um ordenamento de uma mesma estrutura elementar. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados em um formato tridimensional com posições bem definidas entre eles. De modo que podem ser definidos como uma célula primitiva com eixos primitivos a , b e c , que possui um volume,

$$V_C = |a \times b \cdot c|. \quad (17)$$

Esta célula é conhecida como célula primitiva de Weigner-Seitz.

Existe um número ilimitado de redes possíveis em duas dimensões devido ao fato de não existir restrição sobre os comprimentos dos vetores \vec{a} , \vec{b} e sobre os ângulos entre eles. Porém, das geometrias que combinadas levam a periodicidade, se observa apenas as chamadas redes de Bravais bidimensionais: quadrada, hexagonal, retangular, rede retangular centrada e oblíqua.

Em três dimensões, existem sete sistemas cristalinos e 14 tipos de redes de Bravais que são classificados de acordo com as células, que nem sempre são células primitivas. Os sistemas: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal; estão ilustrados na Figura 18.

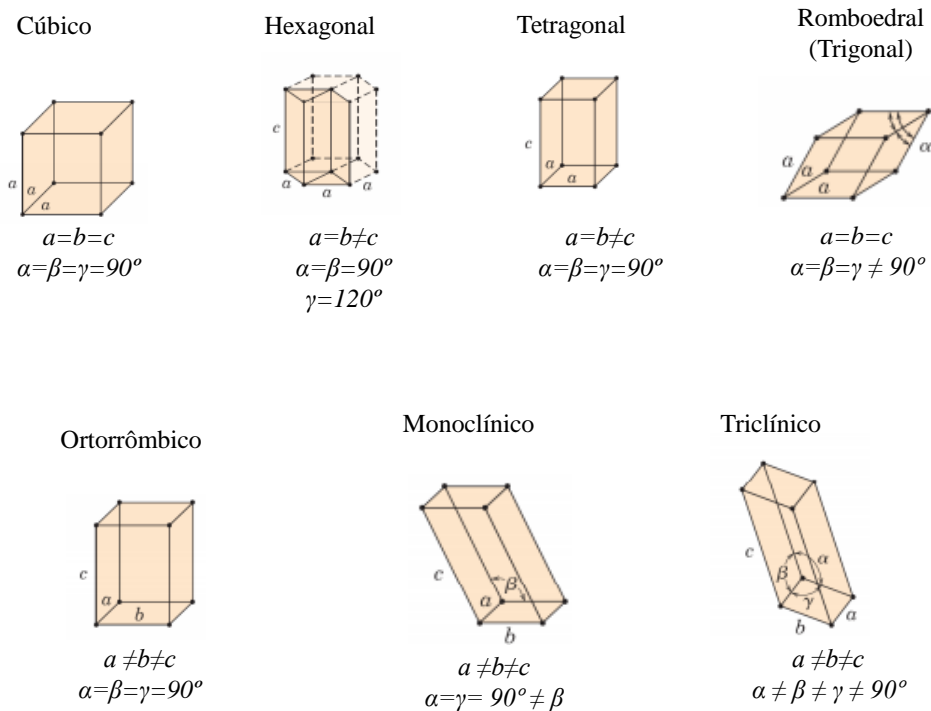


Figura 18: Ilustração das geometrias das células convencionais dos sistemas cristalinos das redes de Bravais tridimensionais (KITTEL, 2005);

Em uma rede os pontos podem ser visualizados como uma série de planos paralelos e espaçados de uma distância d . A escolha dos planos pode ser feita a partir da escolha de três pontos quaisquer não colineares. Um conjunto de planos paralelos que contem todos os pontos da rede é definido como uma família de planos, no qual se pode obter os índices de Miller (hkl) para determinar uma certa família de planos (KITTEL, 2005).

Um cristal perfeito deve ser invariante sob qualquer translação da rede. Deste modo, existe um conjunto de vetores primitivos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} de uma dada rede cristalina, no espaço direto, conduz a um conjunto de pontos em um espaço recíproco de \vec{r} que apresentam valores de translação. Como os átomos estão distribuídos no espaço de maneira periódica qualquer propriedade física do cristal deve ser periódica.

Na física do estado sólido a formulação mais importante para a condição de difração foi feita por Brillouin. A qual é usada na teoria das bandas de energia dos elétrons e na expressão de excitação dos cristais. A zona de Brillouin é definida como uma célula de Weigner-Seitz na rede recíproca. A zona de Brillouin dá uma interpretação geométrica da condição de difração,

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (18)$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca, $\vec{G} = hA + kB + lC$ com $d(hkl) = 2\pi/|G|$.

Qualquer estrutura cristalina pode ser representada por duas redes: a rede cristalina e a rede recíproca. A figura da difração de raios X de um cristal deve ser encarada como uma representação da rede recíproca do cristal, em contraste com a imagem microscópica que é uma representação da estrutura cristalina real.

Como pode ser observado no esquema da Figura 19, os raios X incidentes \vec{k} se espalham para \vec{k}' ao encontrarem um átomo da rede cristalina. Pela lei de Bragg estabelece que os raios se espalham fazendo um ângulo θ com o plano atômico, igual ao ângulo de incidência. Em trabalhos experimentais, o ângulo 2θ (ângulo entre o feixe difratado e o eixo transmitido) é medido.

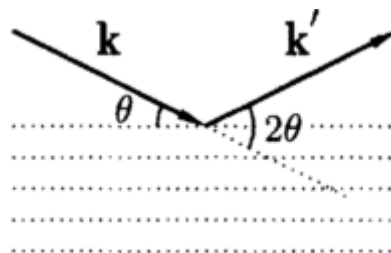


Figura 19: Vetor de onda \vec{k} são espalhados para \vec{k}' através de um ângulo de espalhamento 2θ pelos planos de um cristal (BLUNDELL, 2001);

Na Figura 20, é possível observar a representação da zona de Brillouin de uma estrutura *fcc* com os pontos que compõem este espaço e também a estrutura de bandas para o *GaAs*, um material semiconductor, representado no espaço *k* da rede recíproca.

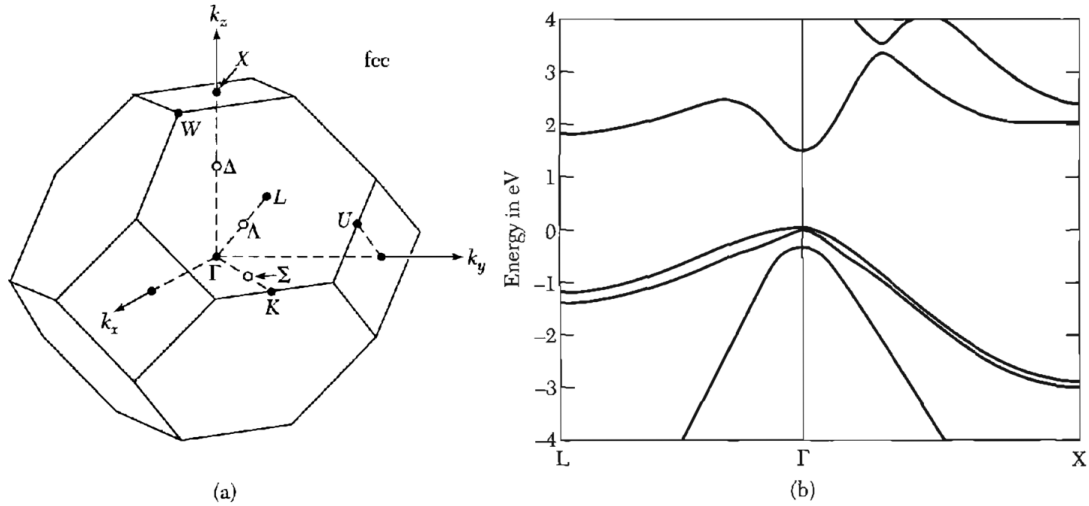


Figura 20: (a) Padrão para a simetria de pontos e eixos da zona de Brillouin de uma estrutura FCC (b) e estrutura de bandas para o *GaAs* (KITTEL, 2005);

Isolantes Topológicos tridimensionais

Em 2006 três grupos teóricos independentemente descobriram que a caracterização topológica do estado Hall quântico de spin tem uma generalização natural em três dimensões (FU; KANE; MELE, 2007; MOORE; BALENTS, 2007; ROY, 2009). Em 2007, Moore e Balents usaram o termo "isolante topológico" (topological insulator – TI) para descrever esta fase eletrônica (MOORE; BALENTS, 2007). Fu, Kane e Mele estabeleceram uma conexão entre a ordem topológica no *bulk* e a presença de estados de superfície exclusivamente condutores (FU; KANE; MELE, 2007). Logo depois esta fase foi predita em vários materiais reais, incluindo o $Bi_{1-x}Sb_x$, o $HgTe$ tensionado e o $\alpha - Sn$ (FU; KANE, 2007). Em 2008 foi relatada a descoberta experimental do primeiro isolante topológico 3D com o $Bi_{1-x}Sb_x$ (HSIEH et al., 2008). No ano de 2009 o Seleneto de Bismuto (Bi_2Se_3) foi previsto teoricamente como um TIs tridimensional (XIA et al., 2009; ZHANG et al., 2009) e observado por (HSIEH et al., 2009b; XIA et al., 2009).

A. Bi_2Se_3

O Bi_2Se_3 tem fase hexagonal com estrutura cristalina romboédrica e é formado por cinco camadas atômicas, empilhadas na direção de crescimento (z), que é conhecida como quintupla camada, como mostrado na Figura 21.

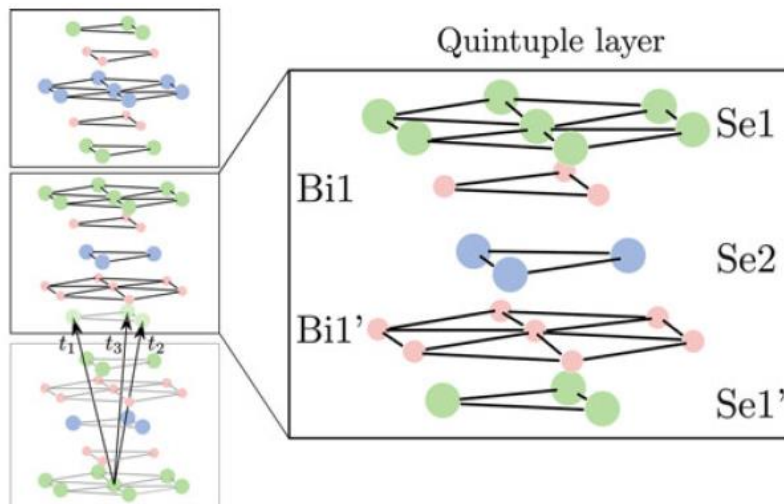


Figura 21: Estrutura cristalina do Bi_2Se_3 com três vetores designados por $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ que formam a rede primitiva (SHUN-QING SHEN, 2012);

Cada uma dessas quintuplas camadas é formada por dois átomos de *Se* equivalentes (*Se1* e *Se1'*), dois átomos de *Bi* equivalentes (*Bi1* e *Bi1'*) e um terceiro átomo de *Se* (*Se2*) (ZHANG et al., 2009), como pode ser observado na Figura 22.

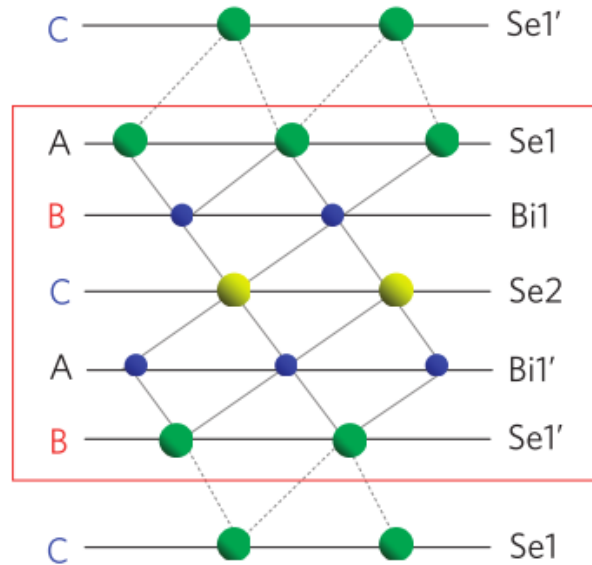


Figura 22: Estrutura da quintupla camada atômica na direção *z* para o Bi_2Se_3 (ZHANG et al., 2009);

Este material possibilitou um grande desenvolvimento experimental por ser um composto estequiométrico diferente de uma liga permitindo a obtenção de amostras com alto grau de pureza. Podendo ser o mais promissor para aplicações por ter um *gap* no *bulk* de 300 meV , equivalente a 3.000 K , muito maior do que a temperatura ambiente e o *gap* zero na superfície, denotado como uma inversão de bandas que ocorre no ponto Γ (HASAN; KANE, 2010; HSIEH et al., 2009b; KANE; MOORE, 2011; XIA et al., 2009).

Uma maneira de entender melhor a inversão de bandas e mudança de paridade no Bi_2Se_3 é observando os níveis de energia atômica e considerar o efeito da divisão do campo cristalino e acoplamento spin-órbita nos autovalores de energia no ponto Γ . Isto é apresentado esquematicamente em três fases na Figura 23 (ZHANG et al., 2009). Como os estados perto da superfície de Fermi estão vindo principalmente de orbitais *p*, é possível negligenciar o efeito dos orbitais *s* e começar a observar os orbitais atômicos *p* do $Bi(6s^26p^3)$ e $Se(4s^24p^4)$.

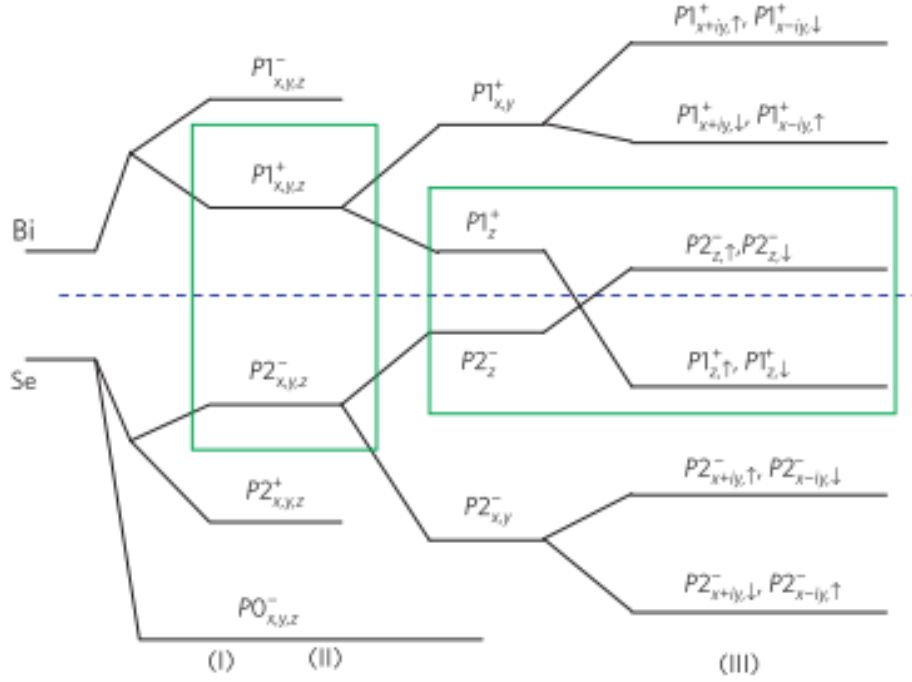


Figura 23: Esquema da evolução de um orbital atômico $P_{x,y,z}$ de Bi e Se para as bandas de valência e condução no ponto Γ para o Bi_2Se_3 (ZHANG et al., 2009);

No estágio (I), é possível considerar que a ligação química entre os átomos de *Bi* e *Se* tem uma quántupla ligação, que é a maior escala de energia no problema atual. Em primeiro lugar é possível recombinar os orbitais em uma única célula unitária de acordo com a sua paridade, o que resulta em três estados (dois ímpares e um par) para cada orbital p do *Se* e dois estados (um ímpar e um par) para cada orbital p do *Bi*. A formação das ligações químicas hibridizam os estados em átomos de *Se* e *Bi*, empurrando para baixo todos os estados do *Se* e deslocando todos os estados do *Bi*. Na Figura 23 os cinco estados hibridizados são marcados por $|P1_{x,y,z}^\pm\rangle$, $|P2_{x,y,z}^\pm\rangle$, $|P0_{x,y,z}^- \rangle$, onde os sobre-escritos $+$, $-$, representam a paridade dos estados correspondentes (ZHANG et al., 2009).

Na fase (II), considera-se o efeito do campo cristalino abrindo em diferentes orbitais p . De acordo com a simetria dos grupos pontuais o orbital p_z se divide a partir dos orbitais p_x e p_y , enquanto eles continuam degenerados. Depois desta divisão os níveis de energia mais próximos da energia de Fermi passam a ser os níveis p_z , $|P1_z^+\rangle$ e $|P2_z^-\rangle$ (ZHANG et al., 2009).

Na última fase (III), é observado o efeito do acoplamento spin-órbita. O acoplamento spin-órbita é dado pelo Hamiltoniano $H_{SO} = \lambda \vec{l} \cdot \vec{S}$, onde \vec{l} é o momento angular orbital, \vec{S} é o momento angular do spin, λ é o parâmetro do acoplamento spin-

órbita. O Hamiltoniano combina o momento angular e o spin conservando o momento angular total, o que leva a um nível de repulsão entre $|P1_z^+, \uparrow\rangle$ e $|P1_{x+iy}^+, \downarrow\rangle$ e combinações similares. Conseqüentemente, o estado $|P1_z^+, \uparrow(\downarrow)\rangle$ é deslocado para baixo pelo efeito do acoplamento spin-órbita e o $|P2_z^-, \uparrow(\downarrow)\rangle$ é deslocado para cima. Se o acoplamento spin-órbita é suficientemente grande ($\lambda > \lambda_c$), a ordem destes dois níveis é invertida (ZHANG et al., 2009). Deste modo, devido a inversão entre os dois orbitais p_z no ponto Γ , observa-se que o Bi_2Se_3 não é topologicamente trivial.

Esta inversão de bandas dá origem a um estado de superfície, que consiste em um único cone de Dirac sem *gap*, no centro da primeira zona de Brillouin e no interior do *bulk* um estado isolante, como pode ser observado na ilustração da Figura 24.

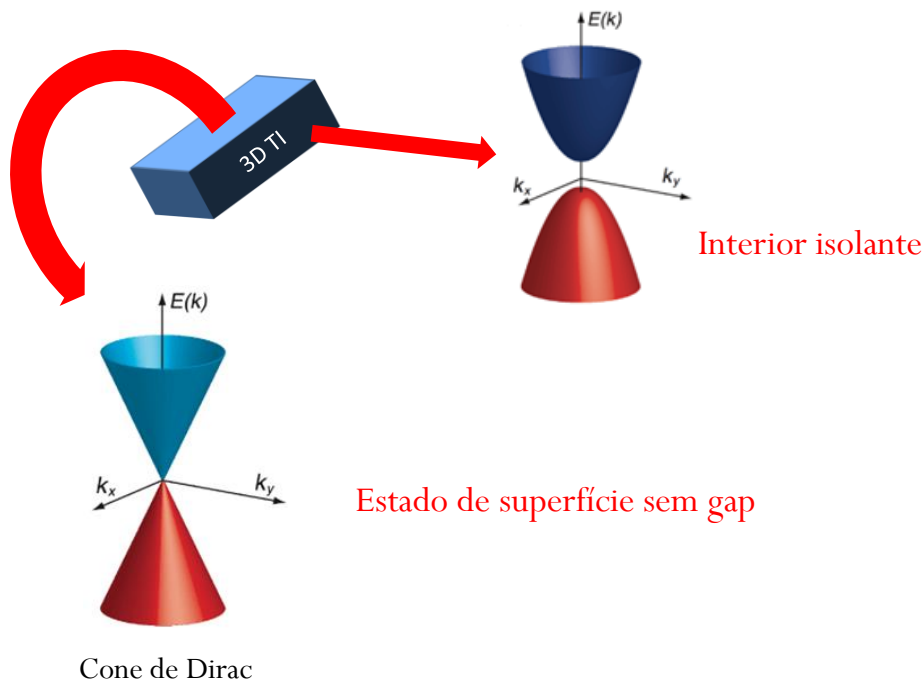


Figura 24: Ilustração das estruturas de bandas para um *bulk* de Isolante Topológico 3D, na superfície do Bi_2Se_3 (CHEN et al., 2010);

Estudos de espectroscopia de fotoemissão com ângulo resolvido (ARPES) revelam que os elétrons "n" da superfície do Bi_2Se_3 formam um cone de Dirac cobrindo o *bulk*, composto por um estado helicoidal de momento-spin fechado, como pode ser visto na Figura 25 (WRAY et al., 2010).

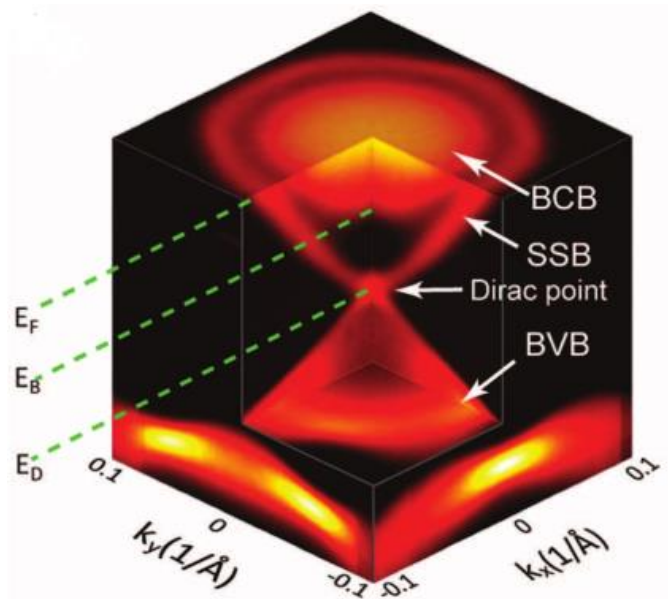


Figura 25: Estrutura eletrônica de bandas da superfície do Bi_2Se_3 medida por ARPES (CHEN et al., 2010);

Os estados de superfície condutora dos isolantes topológicos são imunes a localização enquanto o potencial de desordem não viola a simetria de reversão temporal (FU; KANE; MELE, 2007; MOORE; BALENTS, 2007; QI; HUGHES; ZHANG, 2008), e uma maneira de destruir esta robusta metalicidade superficial é quebrar a simetria de reversão temporal através da introdução de ordem magnética (QI; HUGHES; ZHANG, 2008). No *bulk* o isolante topológico dopado com impurezas magnéticas pode ter uma ordem magnética de longo alcance tanto na fase metálica quanto na isolante (CHOI et al., 2004; HOR et al., 2010; YU et al., 2010).

B. Adição de impurezas magnéticas

Os estados de superfície devem ser protegidos por simetria temporal o que implica que o ponto de Dirac pode ser robusto na presença de desordem não magnética mas abre um gap na presença de perturbações de quebra temporal. O gap de Dirac pode ser observado em amostras dopadas com materiais ferromagnéticos no *bulk* como também nos sem dopagem (CHEN et al., 2010; LIU et al., 2009).

Uma heteroestrutura que combina um isolante topológico com um material ferromagnético poderia permitir que através do ferromagneto passe uma corrente com o spin polarizados e esta ser transferida para a superfície do isolante topológico. Esta configuração pode levar a construção de um novo dispositivo de torque de spin para aplicações de memória magnética (MOORE, 2010).

O nível de Fermi dos cristais de Bi_2Se_3 são normalmente encontrados na banda de condução devido a grande quantidade de defeitos na vacância de selênio. Contudo, foi posteriormente mostrado que com a dopagem de Ca ou NO_2 na superfície, o nível de Fermi pode ser mudado para o ponto de Dirac, atingindo o regime de transporte topológico, e por meio de interações magnéticas, pode ser controlado por íons magnéticos como o Fe ou o Mn (HOR et al., 2010b; HSIEH et al., 2009b)..

Ainda foi mostrado que com adição dopantes magnéticos tipo o Fe no *bulk* do Bi_2Se_3 , a simetria de reversão temporal é anulada. Isto é ilustrado na Figura 26, por medidas de ARPES para duas amostras dopadas com 12% de Fe (a) e 16% em (b) no *bulk* de Bi_2Se_3 , apresentando uma energia de gap de $\sim 50 \text{ meV}$ para a amostra com 16% de Fe e $\sim 44 \text{ meV}$ para a amostra com 12% de Fe .

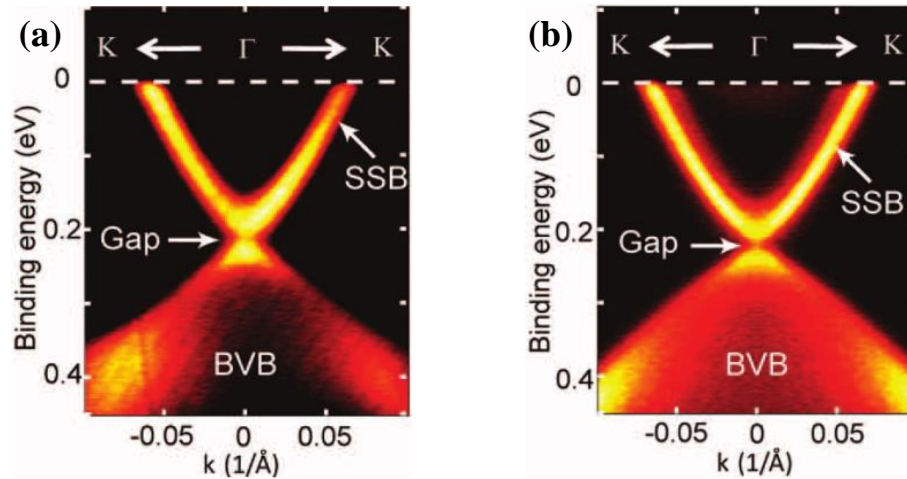


Figura 26: Medidas de ARPES em amostras com (a) 12% de Fe (b) e 16% de Fe , dopados em *bulk* de Bi_2Se_3 (CHEN et al., 2010).

Outros trabalhos foram feitos com a deposição de ferro na superfície do Seleneto de Bismuto no qual é esperado uma formação de ligação química suave ocupando um alto estado de ionização com aproximadamente $4 \mu_B$ de momento magnético (LIU et al., 2009; WRAY et al., 2010). Contudo, não se observou grandes alterações com relação a estrutura eletrônica da superfície, como pode ser visto na Figura 27. Foi observado que cinco bandas de superfície cruzam o nível de Fermi em vez de apenas uma, como se observa no Bi_2Se_3 puro. Estes níveis também são observados abaixo do nível de Fermi (WRAY et al., 2010).

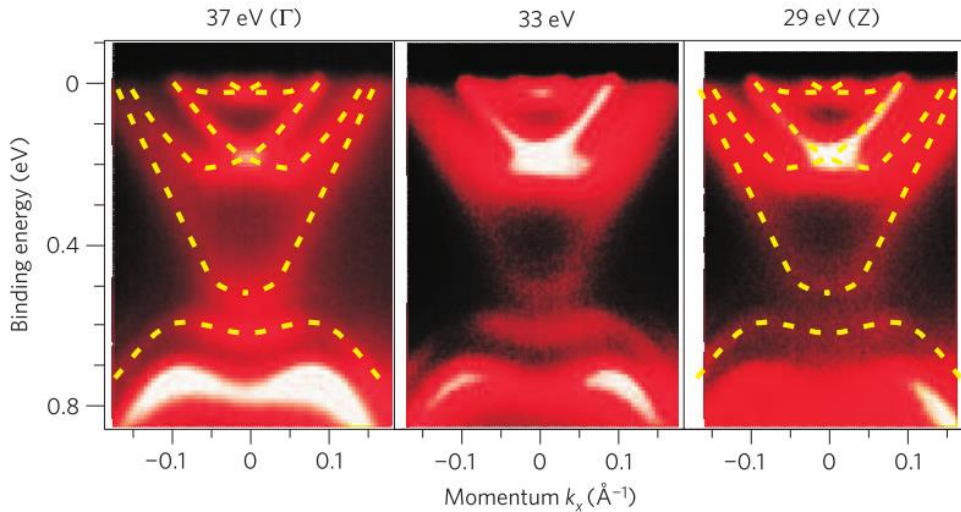


Figura 27: Características de baixa energia de dispersão no eixo z do momento, a partir da variação da energia do fóton incidente de 37 – 29 eV em medidas de ARPES (WRAY et al., 2010);

A característica completa deste gap não é decisivamente resolvida devido ao efeito de alargamento no formato da linha de dispersão do cone. É possível afirmar que nenhuma deposição superficial de impurezas magnéticas provocou grandes respostas magnéticas ou trouxe mudanças controladas na estrutura de banda na superfície. Os efeitos de perturbação magnética na superfície apresentam um grande potencial de aplicação, pois os isolantes topológicos precisam estar em contato com ferromagnetos de grande momento ou supercondutores para aplicação em dispositivos (BISWAS; BALATSKY, 2010; FU; KANE, 2009; GARATE; FRANZ, 2010; LAW; LEE; NG, 2009; QI et al., 2009; SERADJEH; MOORE; FRANZ, 2009; TSE; MACDONALD, 2010).

Outros trabalhos afirmam que as impurezas magnéticas como o Fe ou o Mn na superfície do Bi_2Se_3 , abrem um *gap* no ponto de Dirac (CHANG et al., 2010; HOR et al., 2010; HSIEH et al., 2009b). Quando Bi_2Se_3 é dopado com grandes quantidades de Fe, entre 5% a 25 de Fe, abre-se um *gap* na dispersão do estado de superfície. Esse efeito também acontece para as concentrações de Fe para as quais o sistema permanece paramagnético mesmo a baixas temperaturas (na ordem de $T = 2 K$), tais como 12% de Fe, levando a um estado de superfície com *gap* da banda correspondente a 45 meV.

O Bi_2Se_3 quando dopado por Mn no *bulk*, apresenta um deslocamento do nível de Fermi entre as bandas de energia. No caso do Bi_2Te_3 dopado por Mn ocorre o surgimento de uma ordem ferromagnética em temperaturas abaixo de 12 K (CHEN et al., 2010). Contudo, ainda foram pouco explorados os efeitos de dopagem de Fe em filmes finos, em particular, a introdução de multicamadas de Fe em Bi_2Se_3 não foi

investigada. Como os efeitos de superfície são relevantes nos isolantes topológicos, camadas de material magnético pode levar à efeitos interessantes.

Em 2010 um estudo de *Fe* depositado diretamente na superfície do Bi_2Se_3 foi feito por ARPES. Este trabalho revelou que o *Fe* dopa substancialmente a superfície por elétrons além da sua dopagem intrínseca e abre um *gap* no estado de superfície de 100 meV , que são provenientes do momento magnético (WRAY et al., 2010). Este *gap* confirma a previsão teórica (LIU et al., 2009) de que a topologia ocorre entre o estado de superfície e uma anisotropia fora do plano, dos momentos magnéticos do *Fe* sem ordem ferromagnética de longo alcance (WRAY et al., 2010).

Segundo Wray et al. (WRAY et al., 2010), os resultados permitem a deposição de material ferromagnético que pode ser magnetizado tornando possível controlar as propriedades de transporte do isolante topológico através do seu estado de superfície.

Em 2012 Scholz, et al., discordou desses resultados e propôs que a origem do *gap* encontrado por *Fe* depositado no Bi_2Se_3 vem de fonte extrínseca e não devido às impurezas de *Fe* depositados ou seu magnetismo (SCHOLZ et al., 2012). Outro resultado importante foi que o estado de superfície topológica do Bi_2Se_3 é tolerante a dopantes magnéticos indicando que o seleneto de bismuto pode ser interfaceado com um ferromagneto sem perder o estado de superfície e a sua dispersão topológica quase relativística no ponto de Dirac (SCHOLZ et al., 2012).

O mesmo grupo que estudou o Bi_2Se_3 com adição de *Fe* (SCHOLZ et al., 2012), fez um estudo do Bi_2Te_3 com o três vezes mais *Fe* do que no primeiro trabalho, e não observaram abertura no ponto de Dirac, como mostrado na Figura 28 (SCHOLZ et al., 2013).

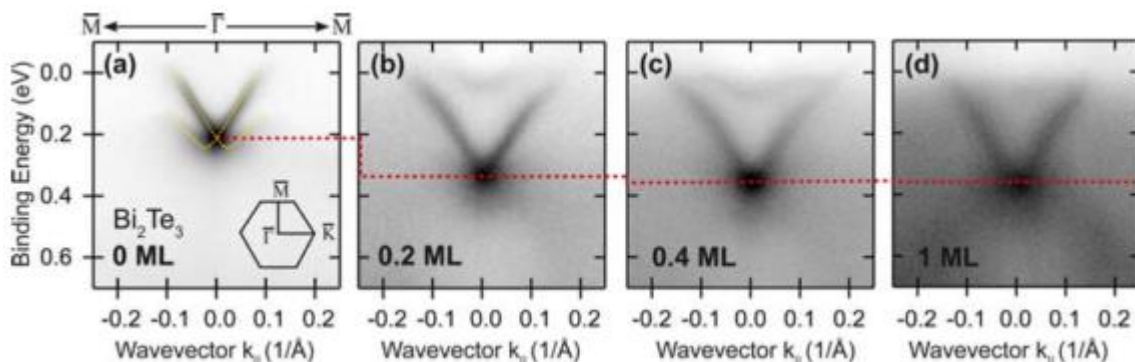


Figura 28: Comportamento do Estado de Superfície Topológico (TSS) após deposição de *Fe* sobre a Bi_2Te_3 . Dados de ARPES em temperatura ambiente para Bi_2Te_3 logo após a clivagem, onde a linha pontilhada representa a energia de Fermi (SCHOLZ et al., 2013);

A adição de impurezas como o Co sobre o Bi_2Se_3 não quebrou o gap do estado de superfície, como pode ser observado na Figura 29 (a). O estado de dispersão linear da superfície é detectado antes e depois da deposição do Co , mas o ponto de Dirac muda de posição, antes era localizado a 340 meV e após a deposição se encontra em 390 meV (YE et al., 2012).

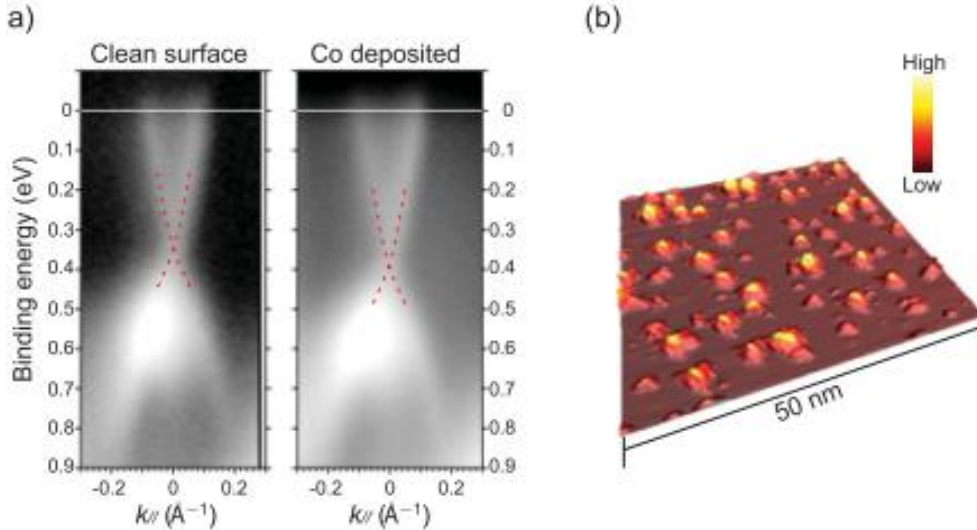


Figura 29: (a) Medida de ARPES antes e depois da deposição de 0,2 ML de Co sobre o Bi_2Se_3 , com uma energia de photon de 50 eV. (b) Imagem obtida por STM da mesma amostra ($V_S = -2, 0\text{ V}$, $I_t = 0, 15\text{ nA}$, 78 K) (YE et al., 2012);

Estas amostras apresentaram a ausência de ordem ferromagnética, Figura 30, ou o desaparecimento do momento magnético de átomos de Co depositado sobre a superfície de Bi_2Se_3 (YE et al., 2012).

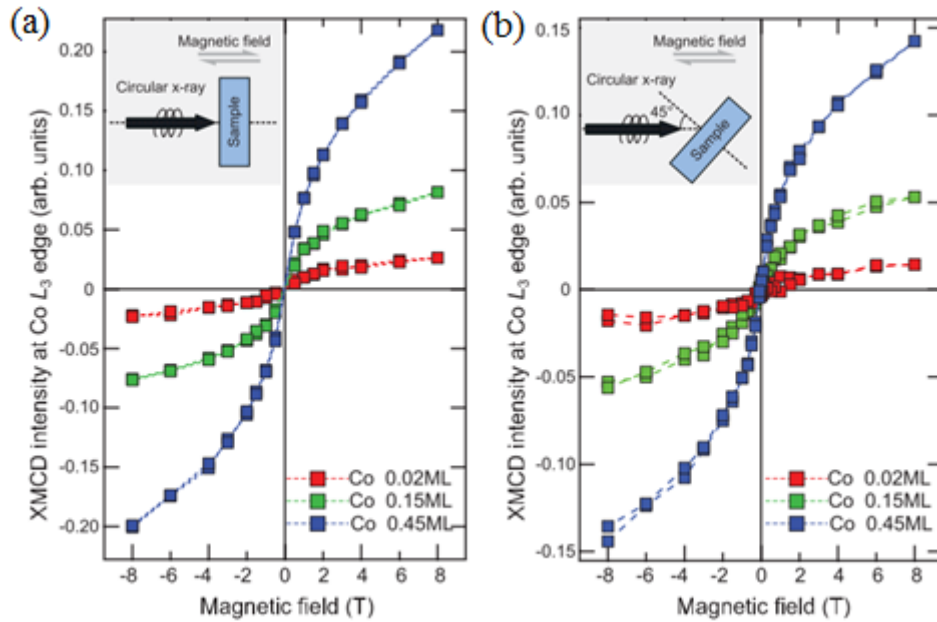


Figura 30: Medidas magnéticas realizadas em uma temperatura de 5 K em amostras de Bi_2Se_3 com diferentes de Co em uma temperatura de 5 K com o campo aplicado (a) perpendicular e (b) em um ângulo de 45° (YE et al., 2012);

Como pode ser observado na Figura 30, o Bi_2Se_3 dopado com Cobalto apresenta um comportamento semelhante a um material paramagnético (ZHANG et al., 2014a).

C. O sistema ($Fe_xSe_y + Bi_2Se_3$)

Em 2012 foi demonstrado que era possível crescer Fe_7Se_8 entre camadas de Bi_2Se_3 criando *bulk* de cristais compósitos intercrescidos, e que o Bi_2Se_3 não dissolve uma quantidade significativa de Fe (JI et al., 2012).

Na composição da região ($Fe - Se$), duas fases muito similares coexistem. Uma fase tetragonal de FeSe com estruturas PbO e uma fase relacionada a estrutura NiAs, com uma grande escala de homogeneidade (SCHUSTER, MILKLER, & KOMAREK, 1979), na qual supostamente ocorre o ferrimagnetismo (HIRONE & CHIBA, 1956).

A estrutura $Fe - Se$ pode ser subdividida das seguintes formas (SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979): Tetragonal, na qual o Se possui uma concentração ligeiramente menor que o Fe (~49,02% Se), onde a transição supercondutora é observada em uma temperatura de 8 K no $\beta - Fe_xSe$ com estrutura PbO (HSU et al., 2008); e FeSe_y - Hexagonal (51% - 59% Se) - NiAs.

D. Fe_7Se_8 - NiAs

A estrutura relacionada com NiAs, descrita por uma fórmula geral Fe_xSe_y , pode ser estudada como uma estrutura hexagonal NiAs descrita por Fe_7Se_8 (53.3% de Se) (SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979). Além disso, ele é ferrimagnético à 450 K (ZHANG et al., 2011). Essa estrutura ao ser associada ao isolante topológico Bi_2Se_3 , formam um volume cristalográfico orientado (JI et al., 2012).

O plano basal do Bi_2Se_3 e Fe_7Se_8 são paralelos na microescala de intercrescimento. O ferrimagnetismo do Fe_7Se_8 é anisotrópico, com magnetização fácil no plano cristalino, como pode ser visto na Figura 31. De modo que o ferrimagnetismo e os estados de superfície topológicos estão presentes nos cristais compósitos (JI et al., 2012).

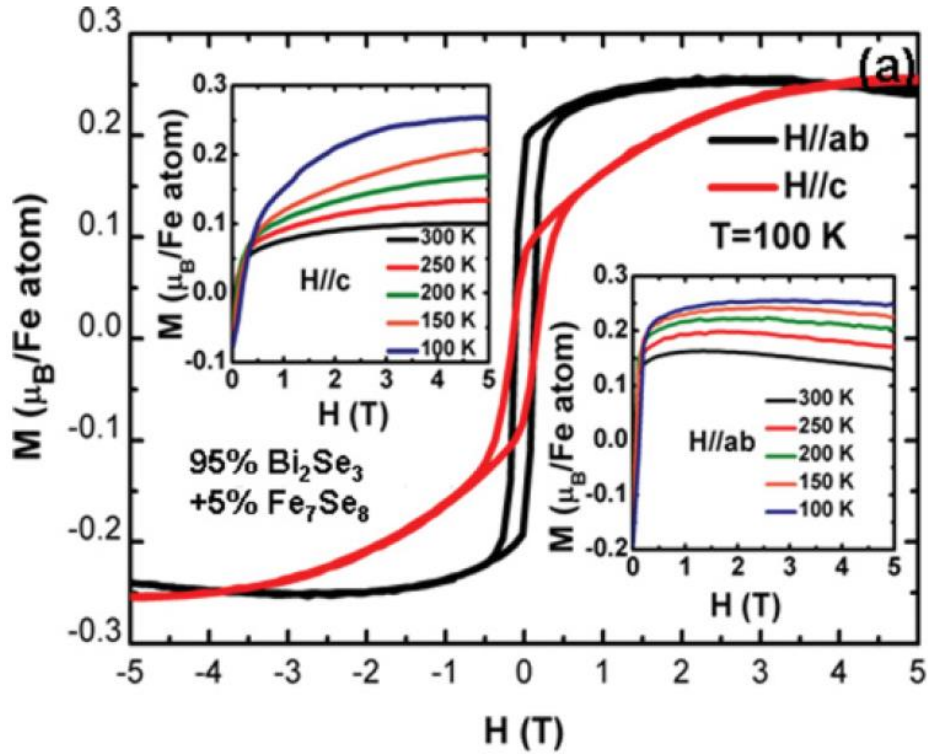


Figura 31: *Bulk* de Bi_2Se_3 com 5% de Fe_7Se_8 , apresentando um crescimento da magnetização com o aumento do magnético campo aplicado (JI et al., 2012);

No Fe_7Se_8 duas transformações de fase λ foram encontradas: uma com um máximo de capacidade térmica em 451 K, que foi explicada pela mudança do ferrimagnetismo para o paramagnetismo. E outra com um máximo em 638 K, que poderia estar relacionada com uma superestrutura com base unitária ortorrômbica contendo seis unidades da estrutura do Fe_7Se_8 , com o eixo C equivalente a três vezes a ao eixo c ($3c$) da estrutura fundamental do Fe_7Se_8 (OKAZAKI; HIRAKAWA, 1956; SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979).

Medidas de magnetização e resistividade elétrica foram feitas em monocristais Fe_7Se_8 que possuem a estrutura $3c$, na vizinhança da temperatura de transição $T_S = 133.0 K$. Na direção difícil que é paralelo ao eixo c acima de T_S , Figura 32, ou no plano c abaixo de T_S , em um determinado valor de campo aplicado em função da temperatura, um aumento acentuado na magnetização ocorreu devido ao eixo de rotação da magnetização (KAMIMURA, 1977).

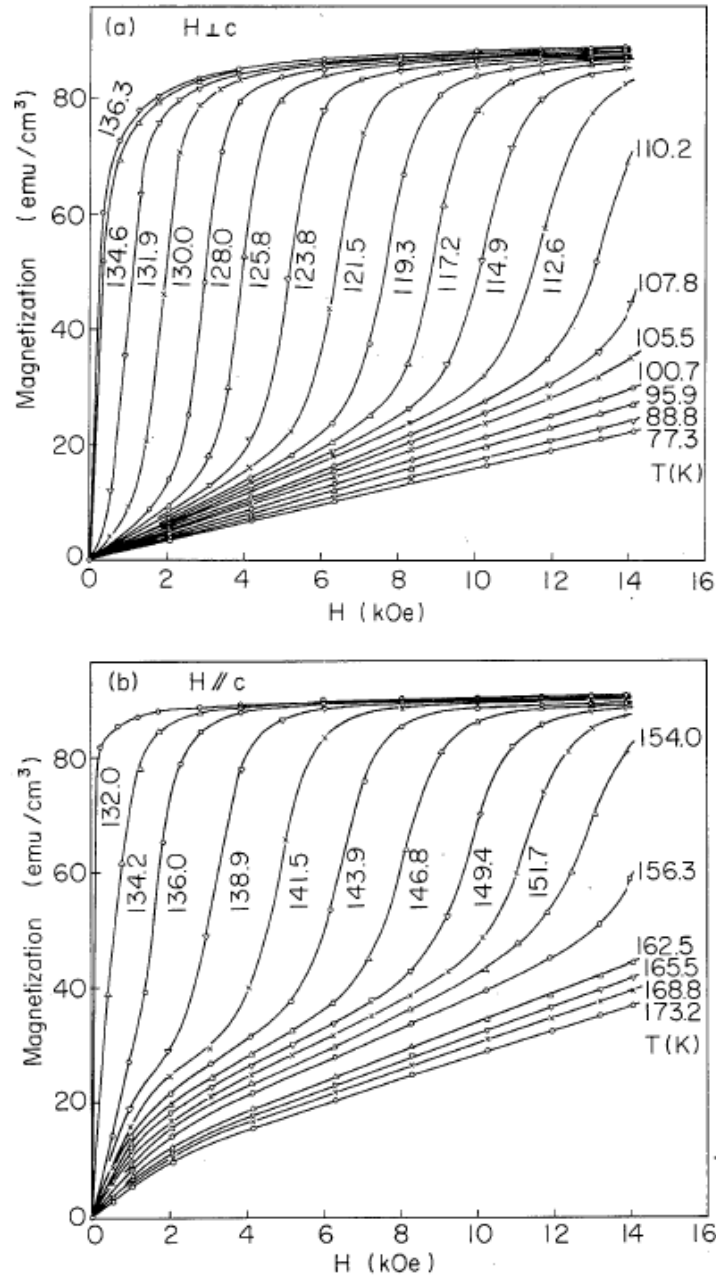


Figura 32: Curvas de magnetização inicial em varias temperaturas na direção (a) perpendicular e (b) paralela ao eixo c (KAMIMURA, 1977).

Na Figura 33, é mostrado a transição *spin-flop*, que é uma transição de fase magnética na qual os momentos magnéticos do material antiferromagnéticos se alinham abruptamente (90°) com de campo crítico aplicado (KAMIMURA, 1977).

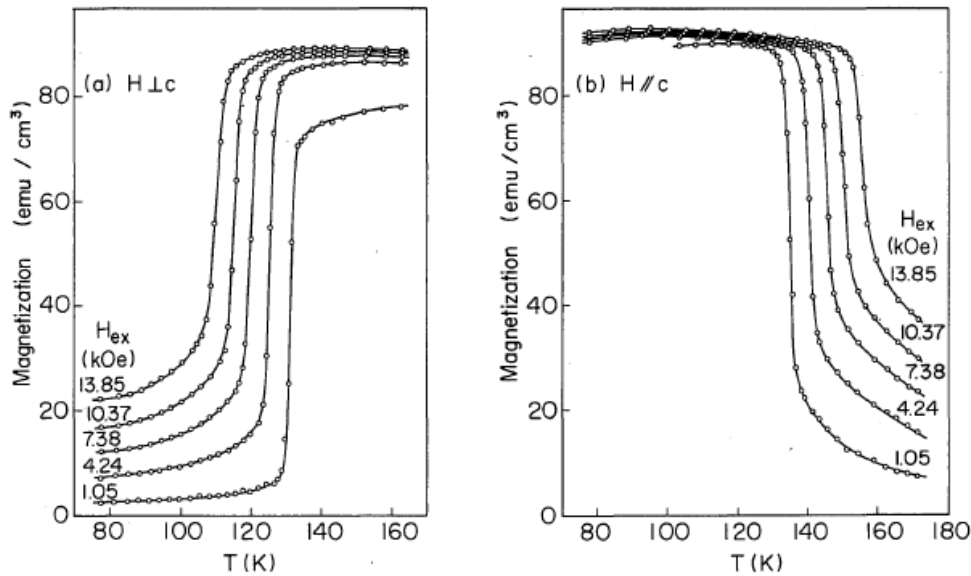


Figura 33: Curvas termomagnética nas direções (a) perpendicular e (b) paralela ao eixo c . H_{ex} é o campo externo (KAMIMURA, 1977);

A magnetização da amostra, com eixo $3c$, em vários campos aplicados é apresentada na Figura 34, na qual ocorre um pico em $(126 \pm 5) K$, com uma mudança abrupta na orientação do spin (BOUMFORD; MORRISH, 1974).

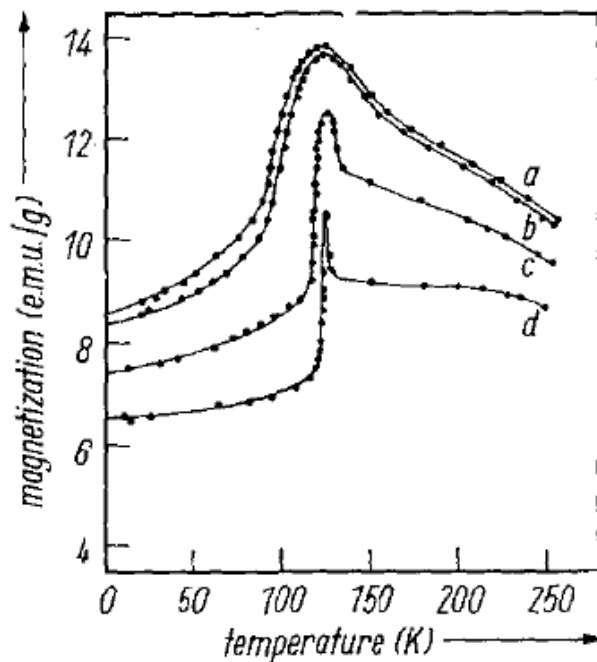


Figura 34: Magnetização em função da temperatura para uma amostra com uma superestrutura $3c$, em vários campos aplicados: (a) $H = 18$ kOe, (b) $H = 16$ kOe, (c) $H = 4$ kOe, (d) $H = 1$ kOe (BOUMFORD; MORRISH, 1974);

O ferrimagnetismo é observado em Fe_7Se_8 com composições próximas de $(0.10 \leq x \leq 0.16; 52.5$ a 54.3% de Se) com temperatura de Curie variando ligeiramente com a composição. No Fe_7Se_8 a transição ferrimagnética para a fase paramagnética é

observada em 453 K. As discontinuidades características nas curvas de magnetização de Fe_7Se_8 em superestruturas 3c e 4c são relacionadas com as rotações dos momentos magnéticos na direção cristalográfica (001) (TERZIEFF; KOMAREK, 1978).

Na composição hexagonal ferrimagnética de $0,10 \leq x \leq 0,16$ (52,5 a 54,3 %Se) a magnetização de saturação aumenta rapidamente para o valor máximo de 11,8 *emu/g* para o Fe_7Se_8 (TERZIEFF; KOMAREK, 1978).

E. Fe_3Se_4 - NiAs

A estrutura tipo NiAs é descrita por uma formula geral Fe_xSe_y , que pode ser mostrada como uma deformação monoclinica em Fe_3Se_4 (57.1% de Se) (SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979).

O Fe_3Se_4 apresenta duas transições: a primeira em 307 K foi descrita como um processo de ordenamento magnético e a segunda em 977 K causada por uma mudança ordem estrutural das vacâncias de ferro (SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979).

Em uma fase monoclinica com uma composição de Fe_3Se_4 (M-phase), ele se torna ferrimagnético em 314 K. Os íons de Fe e Se ocupam camadas alternadas ao longo do eixo-c. Em uma célula unitária de Fe_3Se_4 as lacunas de Fe surgem em todas as outras camada de Fe e o número de valência muda em relação as diferentes camadas. O ferrimagnetismo, então, provém de um arranjo ordenado de vacâncias de Fe (ZHANG et al., 2011).

Wang et al., relata um loop de histerese magnética para nanopartículas ferrimagnéticas de ferro *chalcogenide* (Fe_3Se_4), como pode ser observado na Figura 35a, a histerese ferrimagnéticas para nanopartículas com tamanho em torno de 100 nm, sintetizadas por método de solução química (WANG et al., 2012), as quais foram medidas em temperatura ambiente (RT) e em uma temperatura de 10K. Já na Figura 35b, são apresentadas as histereses magnéticas para os eixos paralelo e perpendicular, medidos em uma temperatura de 10 K, observa-se no inserte que o pico de difração é predominante em (020) (LONG et al., 2011).

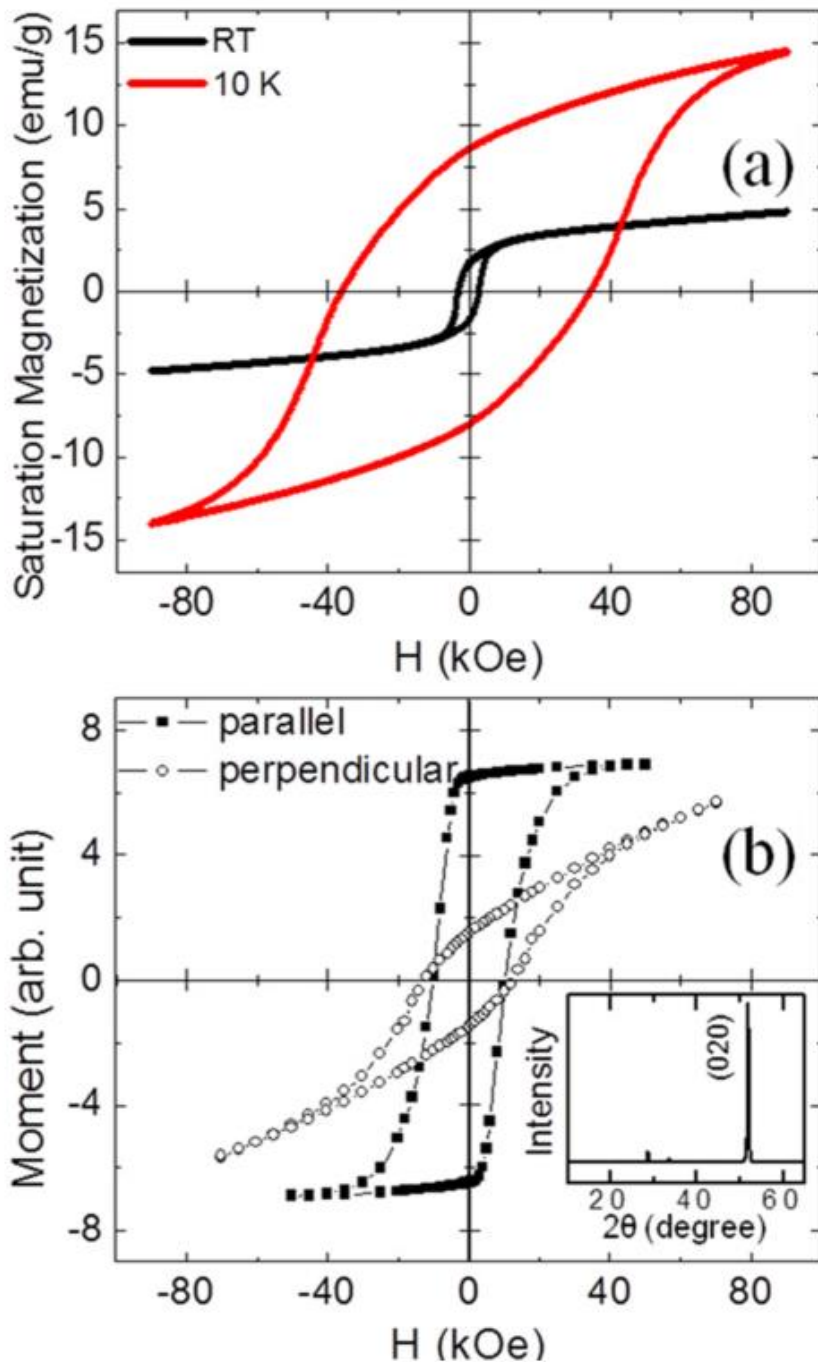


Figura 35: (a) Medida de histerese magnética para nanopartículas de Fe_3Se_4 perpendicular ao campo em 300 K e 10 K (b) Os ciclos de histerese de uma amostra em pó de Fe_3Se_4 parcialmente alinhada em um campo paralelo e perpendicular ao eixo fácil em uma temperatura de 10 K. No inserte é possível observar o pico de difração predominante em (020) (ZHANG et al., 2011) (LONG et al., 2011);

O Fe_3Se_4 apresenta valores de coercividade maiores que 40 kOe em 10 K, e para um valor de temperatura ambiente será de 4,0 kOe (ZHANG et al., 2011). Esta extraordinária coercividade gigante é originada da grande anisotropia magnetocristalina da estrutura monoclinica do Fe_3Se_4 que oferece vacâncias para o Fe . A constante

magnetocristalina de anisotropia é calculada a partir dos primeiros princípios tendo um valor de $1,2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ no eixo fácil (LONG et al., 2011).

F. $Fe_{1+\delta}Se$ - Tetragonal - PbO

A fase $Fe_{1+\delta}Se$ Tetragonal - PbO é supercondutora do Fe_xSe_y e a temperatura de transição supercondutora dependente criticamente de pequenas mudanças na estequiometria do Fe. As temperaturas mais elevadas de transição $T_c \sim 8,5 K$, são encontradas quando o composto é mais próximo da estequiometria com a fórmula $Fe_{1,01}Se$. Com a adição de um pouco mais de ferro, em uma composição $Fe_{1,02}Se$, o T_c cai para $5 K$. Para a composição de $Fe_{1,03}Se$ não se observa supercondutividade até $0,6 K$ (MCQUEEN et al., 2009)..

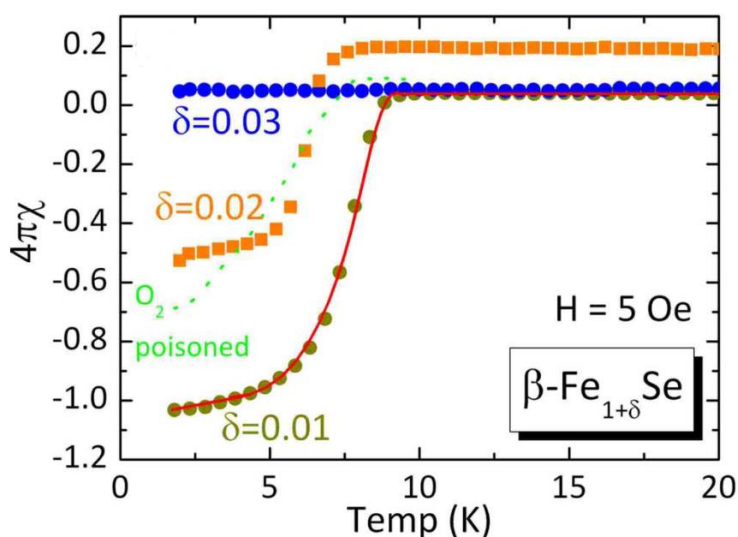


Figura 36: Transição supercondutora em FeSe - PbO (MCQUEEN et al., 2009);

A Figura 36 mostra a caracterização de uma transição supercondutora em uma medida de magnetização pela variação da temperatura em um campo aplicado de $5 Oe$. A supercondutividade no FeSe é estável em um limite que não compete diretamente com um estado magneticamente ordenado (MCQUEEN et al., 2009).

Além da dependência com relação as propriedades estequiométricas, outra condição que influencia na preparação é a temperatura de crescimento, de modo que para a preparação do $Fe_{1,01}Se$ é necessária uma temperatura de $300 - 330 ^\circ C$ (MCQUEEN et al., 2009).

G. Crescimento por MBE

Uma técnica que começou a ser empregada para a preparação de isolantes topológicos é a técnica de *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) que permite crescer filmes finos de Bi_2Se_3 com espessura controlada, até abaixo de uma única célula unitária. Essas nanoestruturas são essenciais para muitas das aplicações propostas em relação aos isolantes topológicos, em particular em spintrônica e outros campos.

As amostras que utilizamos nesse trabalho foram crescidas por MBE, Figura 37, no grupo de crescimento e propriedades de sistemas híbridos em filmes finos do Instituto de Nanociência de Paris – Université Pierre et Marie Curie – Sorbonne Universities.

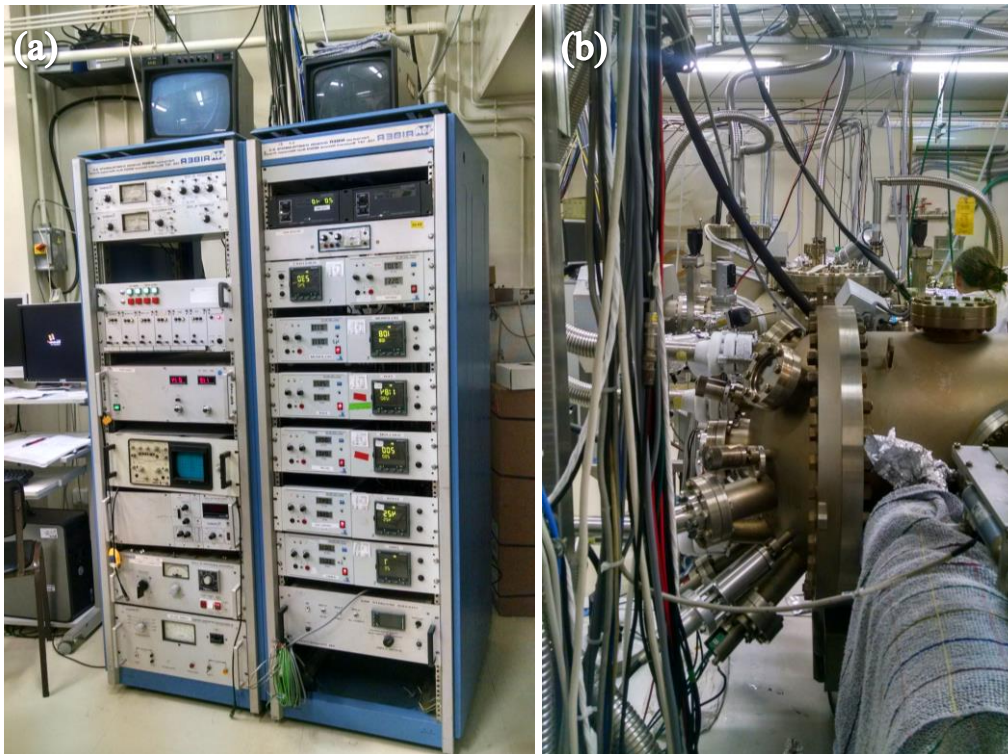


Figura 37: Dispositivo de (a) controle de temperatura e pressão e (b) câmara de crescimento das amostras por MBE;

No processo de fabricação das amostras o ambiente da câmara de crescimento é mantido em ultra-alto vácuo, Figura 38, em torno de 10^{-7} Torr, permitindo o crescimento de filmes epitaxiais de excelente qualidade e pureza (KNODLE; CHOW, 2001).

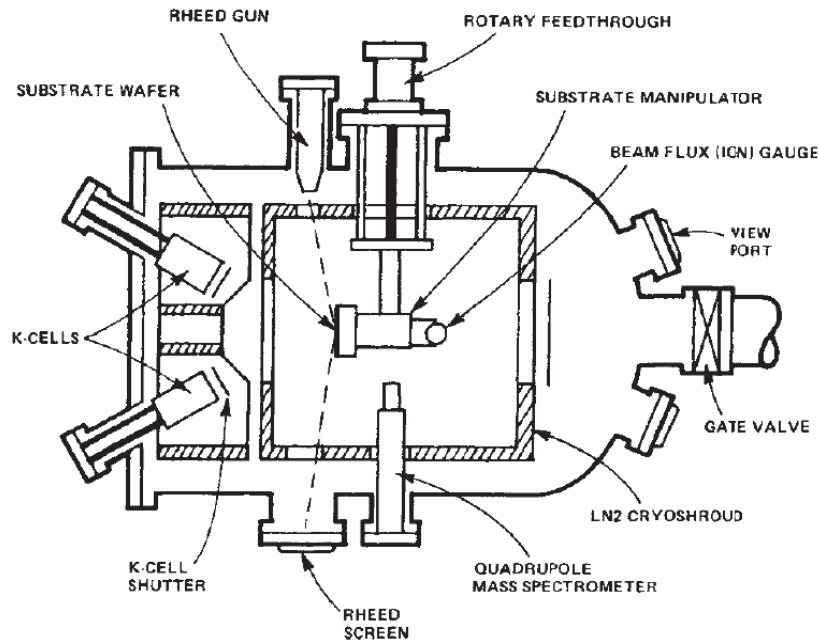


Figura 38: Seção transversal esquemática de uma câmara de MBE de crescimento típico (KNODLE; CHOW, 2001)

Neste sistema um elemento extremamente importante é a célula de efusão na qual ocorre a formação de feixe de vapor por evaporação. Deste modo, os feixes provenientes das células incidem no substrato e podem ser interrompidos no instante desejado por meio de obturadores que se encontram diante de cada célula, fazendo com que se tenha um rigoroso controle da espessura e estequiometria do filme que está sendo crescido.

Outro ponto importante é a temperatura que deve ser escolhida convenientemente para obter o filme epitaxial com as características desejadas. A temperatura escolhida precisa causar uma pressão de vapor no material suficiente para gerar um feixe molecular que seja interceptado na superfície do substrato (KNODLE; CHOW, 2001).

A taxa de crescimento no MBE é tipicamente baixa, $0,3$ a $1\mu\text{m}/\text{h}$, dependente do substrato e da temperatura. A baixa taxa de crescimento provoca um fenômeno de migração superficial que é imprescindível na formação de filmes cristalinos. Os obturadores eletromecânicos e controlados por computador respondem em intervalos de tempo menores que um segundo. Assim, é possível controlar o fluxo de material sobre o substrato de modo que a camada epitaxial possa ser crescida em nível de monocamada atômica.

O processo de crescimento por MBE do $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Fe}_x\text{Se}_y$, foi feito a partir da escolha do substrato, no caso, o GaAs(111) dopado positivamente (N+). O substrato que

é colado no “*ecram*” e levado à uma temperatura de aproximadamente 350 °C de forma lenta. Após atingir essa temperatura ela é diminuída para 285 °C e começar o processo de crescimento. Nesse caso utiliza-se uma temperatura de 108 °C na célula Se (T_{Se}) com uma pressão de 5 a 6 (10^{-7}) *mbar* e na célula de Bi com temperatura de 425 °C e pressão $8,6 \times 10^{-8}$ *mbar*. A temperatura da célula de Fe variou conforme a quantidade que foi depositada conforme especificado na Tabela 2. Nestas condições foram feitas o crescimento das amostras com a abertura dos obturadores das células de efusão por uma hora. Ao final do crescimento de cada amostra foi realizada uma deposição de *Au*(6 nm)/*ZnSe* (16 nm) para evitar a oxidação.

Tabela 2: Amostras investigadas no trabalho apresentadas pelo seu código, denotadas pela porcentagem de Fe depositada, espessura da amostra e temperatura na qual o Fe foi depositada, além da especificação da cola na qual o substrato foi fixado;

Amostra	% Fe	Espessura (nm)	T_{Fe} (°C)	Cola
320118	8	50	1280	<i>InGa</i>
320176	8	90	1280	–
320101	18	50	1360	<i>InGa</i>
320183	18	90	1360	–
320117	20	50	1370	<i>InGa</i>
320184	20	90	1370	–

Na Tabela 2 são apresentadas as amostras que foram investigadas neste trabalho, nas quais foram variadas as quantidades de *Fe* entre de 8% e 20% conforme a temperatura de deposição do mesmo. As amostras que tiveram o substrato fixadas com *InGa*, foram replicadas com o auxílio de uma fita adesiva ao invés destes materiais que apresentam comportamento supercondutor abaixo das temperaturas de 7 K e 3,4 K.

H. STM

As superfícies das amostras foram estudadas pela técnica de STM (Scanning Tunneling Microscope). A qual se baseia no efeito túnel para obter uma corrente entre uma ponta afiada e a amostra mediante a aplicação de uma tensão entre os dois, de modo que uma corrente pode ser detectada antes que a ponta e a amostra entre em contato. Esta corrente de tunelamento é mantida constante através de um processamento cíclico de alimentação elétrica que compara a corrente predefinida e a variação que ocorre, de acordo com a distância entre a ponta e a superfície da amostra, enquanto a ponta percorre uma região da superfície, ver Figura 39.

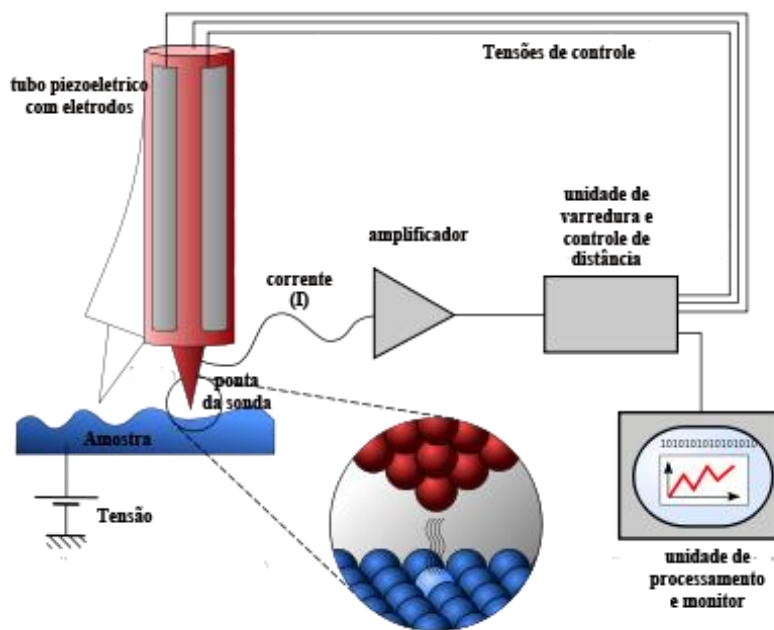


Figura 39: Esquema ilustrativo dos componentes de um STM;

Para realizar o procedimento uma tensão de polarização é aplicada e a ponta é levada até perto da amostra através de um controle manual que permite aproximar, de uma maneira grosseira, a ponta próxima da amostra. Este controle é desligado quando a ponta e a amostra estão suficientemente próximas. Então, o controle fino é feito entre a ponta com relação a superfície através do tubo piezoelétrico mantendo uma separação W entre a ponta e a amostra típica em torno de $4 - 7 \text{ \AA}$ em um espaço de $0,4 - 0,7 \text{ nm}$, que é a posição de equilíbrio entre a interação atrativa ($3 < W < 10 \text{ \AA}$) e a interação repulsiva $W < 3 \text{ \AA}$). Nesta situação a tensão de polarização irá provocar um tunelamento de elétrons entre a ponta e a amostra, criando uma corrente que pode ser medida. Depois que o efeito túnel é estabelecido, a posição da ponta com relação a

amostra pode ser variado no plano $x - y$ da amostra, e os dados são obtidos a partir das alterações da corrente. As alterações na altura da superfície e na densidade de estados causam mudanças na corrente que são mapeadas em imagens. A mudança na corrente pode ser medida com respeito à posição pode ser medido como a própria corrente ou como a altura z (C. JULIAN CHEN, 2008).

As amostras foram analisadas no STM, Figura 40, que estava interligado ao sistema onde a amostra era crescida através do MBE, de modo que as amostras continuaram em meio ao vácuo, sem contato com o meio externo.



Figura 40: Câmara de análise STM, presente na mesma linha que o MBE;

I. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy – ARPES

Uma outra técnica utilizada para estudar a superfície da amostra foi a espectroscopia fotoeletrônica com resolução angular (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy – ARPES). Em um metal, a medida de fotoemissão mapeia as velocidades dos elétrons que podem se mover livremente. Nos metais mais simples, tais como metais alcalinos, as velocidades dos elétrons não dependem da sua orientação, de modo que se obtém círculos no mapeamento.

Em física quântica, se tem mais interesse no momento, ou seja, a velocidade multiplicada pela massa, mas os mapas de velocidades permanecem sendo círculos. Em

uma representação gráfica da energia dos elétrons versus o seu momento, obtém-se uma parábola. Isto demonstra que a energia varia como o quadrado do momento dividido pela massa, sendo a parábola um gráfico da dispersão dos elétrons ou da banda metálica. A espectroscopia fotoeletrônica com resolução angular (ARPES) permite medir esta banda. Para isso, fótons que são as partículas que constituem a luz, fazem brilhar a superfície do metal.

Cada fóton, que deve possuir energia suficientemente grande, de modo que possa ejetar um elétron da superfície, provocando um efeito fotoelétrico. É possível reconstruir a forma da banda através da detecção da direção na qual os elétrons são ejetados e de sua energia.

Em alguns metais, a banda pode ser distorcida devido as diferentes interações que os elétrons se submetem, podendo ter uma forma menos acentuada como se os elétrons do metal fossem mais pesados. De modo que, as vezes a banda não é simétrica, como se os elétrons do metal fossem mais pesados e mais lentos apenas em certas direções, sendo estes chamados de metais anisotrópicos.

Observa-se inclusive que as diferentes famílias de elétrons possuem diferentes formas de banda. Por exemplo, em ferros supercondutores alguns dos elétrons são mais lentos em uma direção, enquanto outros são mais lentos em outra direção. Muitas vezes, esses metais particulares exibem propriedades elétricas ou magnéticas originais, como a supercondutividade de alta temperatura em supercondutores de ferro. A medida de espectroscopia fotoeletrônica com resolução angular permite determinar essas bandas metálicas, um fator chave para a sua compreensão.

Na prática os elétrons ejetados do material são recolhidos pelo detector hemisférico na qual as tensões da lente direcionam o elétron para uma placa multicanal bidimensional (energia e momento), como apresentado na Figura 41. A amostra e o detector são mantidos numa câmara de alto ultra vácuo (UHV) a fim de minimizar a contaminação da superfície. As fontes de luz são as radiações síncrotron em torno de 20 – 200 eV, descarga de Hélio plasma em torno de 20 eV, ou mais recentemente, os lasers modernos em torno de 7 – 11 eV (LEE et al., 2009).

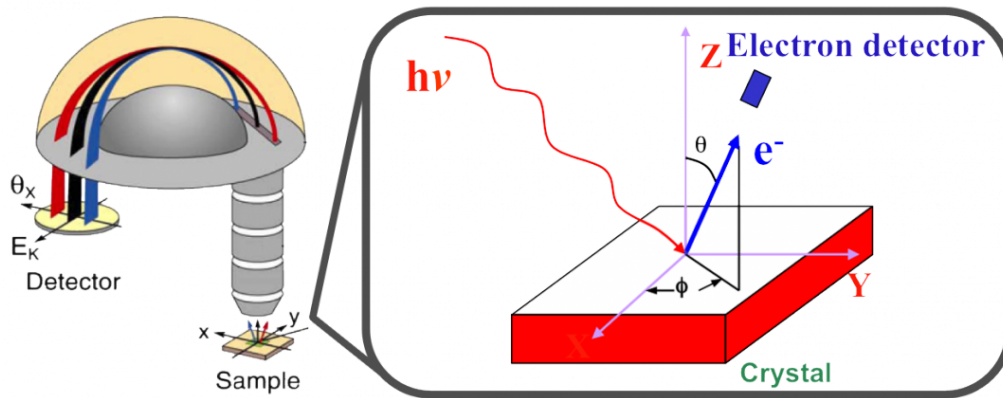


Figura 41: Esquema ilustrativo da ARPES (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003);

As medidas deste trabalho foram realizadas no linha de luz *Advanced PhotoEmission (APE)* do *Elettra Sinchrotrone* (Trieste, Itália), com energias de 50 eV e 60 eV, polarização linear na direção $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ em temperaturas de 77 K e 300K.

J. Transmission Electron Microscopy - TEM

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy - TEM) se estudou a estrutura cristalina das amostras. Utilizando um feixe de elétrons que é emitido em uma determinada direção com relação a uma amostra ultrafina de modo a interagir com a amostra enquanto a atravessa. Os elétrons que são transmitidos pela amostra interagem com ela de tal modo a formar uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem.

Este equipamento é esquematicamente mostrado na Figura 42, sendo fundamental para caracterização de materiais com relação a morfologia, identificar defeitos, a estrutura cristalina, relações de orientação entre as fases dentre outros.

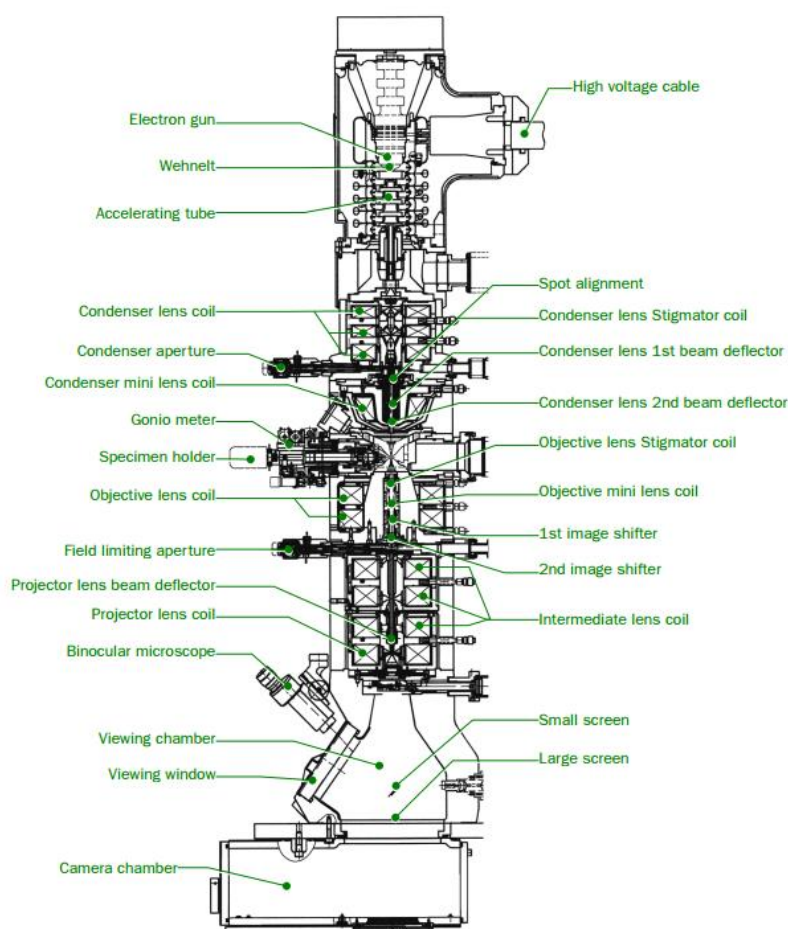


Figura 42: Esquema do TEM - JEOL (JEOL 2100, 2004);

A microscopia de transmissão de alta resolução possui um modo de formação de imagens que lhe permite a formação direta da estrutura atômica da amostra (SPENCE, 1988). A técnica também é conhecida como contraste de fases da TEM. Com este experimento é possível observar fases com resolução de cerca de 0,5 angstroms (KISIELOWSKI et al., 2008). Nesta escala se identifica átomos individuais de um cristal e os seus defeitos.

Um outro modo de análise por TEM é a espectroscopia por dispersão de energia ou microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada, no qual se analisa a distribuição de energia dos elétrons que saem da amostra, que resulta da interação do feixe incidente com a estrutura interna do material. A perda de energia que esses elétrons sofrem por espalhamento inelástico trazem informações valiosas com relação a composição química da amostra, estrutura eletrônica dos átomos, espessura do material, dentre outras características. Para analisar a perda de energia é utilizado um prisma magnético que ao ser combinado com diferentes filtros, além da câmera CCD , pode

apresentar um espectro em áreas selecionadas do material estudado. Com essa técnica observa-se a distribuição de um único elemento de interesse na amostra.

O espectro obtido pela perda de energia pode ser dividido em regiões específicas. O pico de perda zero (zero loss peak) corresponde ao feixe transmitido que não perdeu energia. Ao analisar o espectro correspondente identifica-se os elementos presentes e a sua quantificação.

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e microscopia eletrônica de transmissão com energias filtradas que utilizamos nesse trabalho foram realizadas usando um JEOL JEM 2100F equipado com um equipamento de emissão de campo em 200 kV e um espectrômetro Gatan GIF do Institut des NanoSciences de Paris – UPMC.

K. Difração de raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X (XRD) consiste em incidir um feixe de raios X sobre o material a ser analisado que permite fornecer informações a respeito da estrutura cristalina de um material, grupo espacial, orientação preferencial de crescimento e as fases cristalográficas presentes.

Quando os raios X incidem no átomo de uma estrutura se obtém a excitação dos elétrons pertencentes aos átomos e espalham o feixe. No caso de materiais cristalinos que possuem átomos regularmente espaçados entre si com distâncias equivalentes ao comprimento de onda do feixe incidente, observar-se o surgimento de interferências construtivas e destrutivas. Na Figura 43 é possível observar uma ilustração do fenômeno de difração de raios X em um material cristalino.

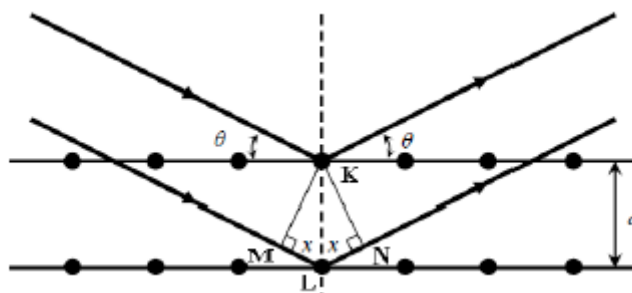


Figura 43: Ilustração do fenômeno da difração de raios X em um sistema cristalino;

Se a interferência é construtiva, a XRD pode ser descrita pela Lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (19)$$

na qual n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de Bragg.

As medidas de difração de raios X das nossas amostras foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku SmartLab no Institut des Nanosciences de Paris (INSP) da Université Pierre et Marie Curie, o qual possui um ânodo rotativo de cobre e um monocromador com duas reflexões de $Ge(220)$ permitindo selecionar o comprimento de onda correspondente a transição K_{α_1} do cobre $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

L. Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) também foi utilizada para caracterizar as amostras. A técnica de XAS é capaz de fornecer informações a respeito das transições eletrônicas dos níveis mais internos de um átomo através da excitação dos elétrons nos níveis $1s$ ou $2p$ pela absorção de raios X.

O espectro de absorção de raios X pode ser dividido em três regiões principais:

- Região de pré borda (pre-edge): transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, que ocorrem somente quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Estas transições possuem pouca probabilidade de ocorrer, deste modo produzem pequenas oscilações no espectro de absorção;
- Borda de absorção (edge): região na qual ocorre o aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;
- Transições para o estado contínuo: região de absorção na qual as energias são maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado contínuo, de modo que o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região pode ser subdividida em região de XANES (X-ray absorption near edge structure) que está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção, e a região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) que ocorre na faixa de 50 – 1000 eV acima da borda de absorção, apresentando oscilações mais suaves na absorção.

Para a realização das medidas XAS as amostras tiveram que ser afinadas por meio do processo de feixe de íons focalizados. A espectroscopia de absorção de raios X próxima da borda e a EXAFS na faixa espectral da borda *K* do Fe foram realizadas na linha de luz SAMBA do *Synchrotron* SOLEIL (St. Aubin, France). A intensidade de fluorescência *K* foi monitorada por um detector pixelado de germânio. O teor de *Fe* nas camadas epitaxiais de Bi_2Se_3 foram determinadas por medições de fluorescência e calibração utilizando o sinal de uma camada cristalina de Fe com espessura medida com precisão.

M. Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas usando o magnetômetro MPMS3 SQUID-VSM da Quantum Design, da UFSCar como ilustrado na Figura 44. O MPMS3 possui uma sensibilidade em torno de 10^{-8} emu. Este equipamento possui três possibilidades de medição: o modo DC, modo VSM e o modo de Suscetibilidade AC.

As medidas foram feitas usando o modo VSM (Vibrating Sample Magnetometer), o qual combinam os sensores SQUID com o modo de vibração da amostra com uma capacidade de atingir uma sensibilidade de 10^{-8} emu sem campo magnético aplicado e cerca de 8×10^{-8} emu em um campo magnético aplicado de 7 Tesla.

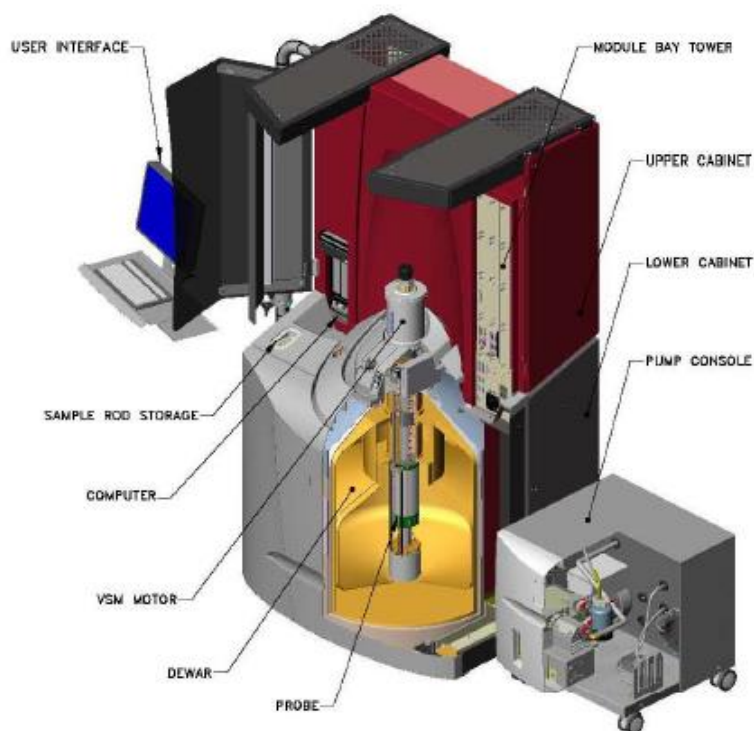


Figura 44: Esquema do MPMS SQUID – VSM (QUANTUM DESIGN, 2010b);

O controle de temperatura é feito através de uma câmara isolada por vácuo em que o hélio frio é aspirado através de uma válvula de fluxo variável. Com o objetivo do esfriamento da câmara da amostra o hélio é bombeado a temperaturas que podem chegar a $1,8\text{ K}$, como também podem chegar a 400 K devido aos aquecedores na câmara da amostra.

Foram feitas medidas em função da temperatura que variou de $1,8 - 400\text{ K}$ utilizando o protocolo ZFC (Zero-Field Cooling) e FC (Field Cooling). No primeiro caso a amostra é resfriada até a temperatura mínima sem campo magnético aplicado e, em seguida, o campo magnético é aplicado e a medida é feita com o aumento da temperatura. No segundo caso, a amostra é resfriada com o campo aplicado até baixas temperaturas (FCC - Field Cooled Colling) ou podem ser feitas da temperatura mínima até a máxima (FCW - Field Cooled Warming).

Outra medida feita com a variação da temperatura foi a medida de Termoremanência, na qual resfria-se a amostra com o campo aplicado e quando atinge baixas temperaturas o campo é desligado e a medida é realizada aumentando-se a temperatura de ($1,8\text{ K}$ até 400 K).

As medidas de variação do campo magnético aplicado foram feitas com uma temperatura fixada para se obter as curvas de histereses magnéticas com campos de até 7 T .

Resultados e Discussões

Devido a alta concentração de Fe nas amostras foi possível observar a segregação do Fe durante o crescimento dos filmes finos de Bi_2Se_3 , formando algumas regiões de Fe_xSe_y em todas amostras estudadas, como ilustrado esquematicamente na Figura 45. A superfície do Bi_2Se_3 se manteve inalterada.

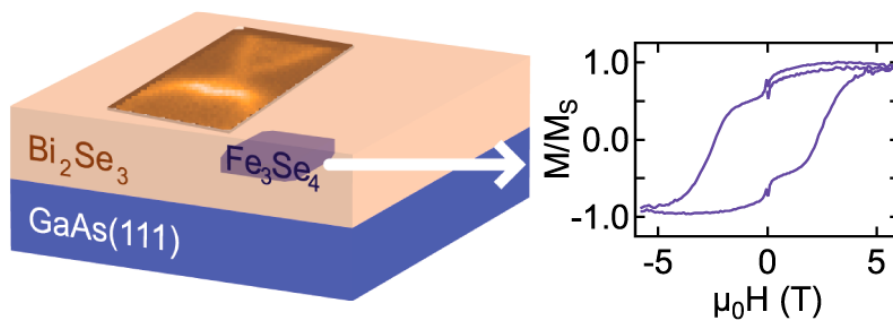


Figura 45: Ilustração da formação de Fe_xSe_y dentro do filme Bi_2Se_3 ;

A. Segregação de Fe durante o crescimento

Conforme apresentamos anteriormente, o processo de crescimento das nossas amostras levaram a formação de compostos de $FeSe$ no interior do filme de Bi_2Se_3 . Essa hipótese foi verificada a partir das imagens da seção transversal das amostras feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) com filtragem de energias, como mostrado nas Figura 46 e Figura 47. Com o mapeamento químico da amostra contendo 8% de Fe observamos a formação de fases ricas em ferro na forma de plaquetas, como pode ser visto na Figura 46b e Figura 46d, tendo essas regiões uma extensão lateral na ordem de aproximadamente 50 – 100 nm com espessura na ordem de 10 nm.

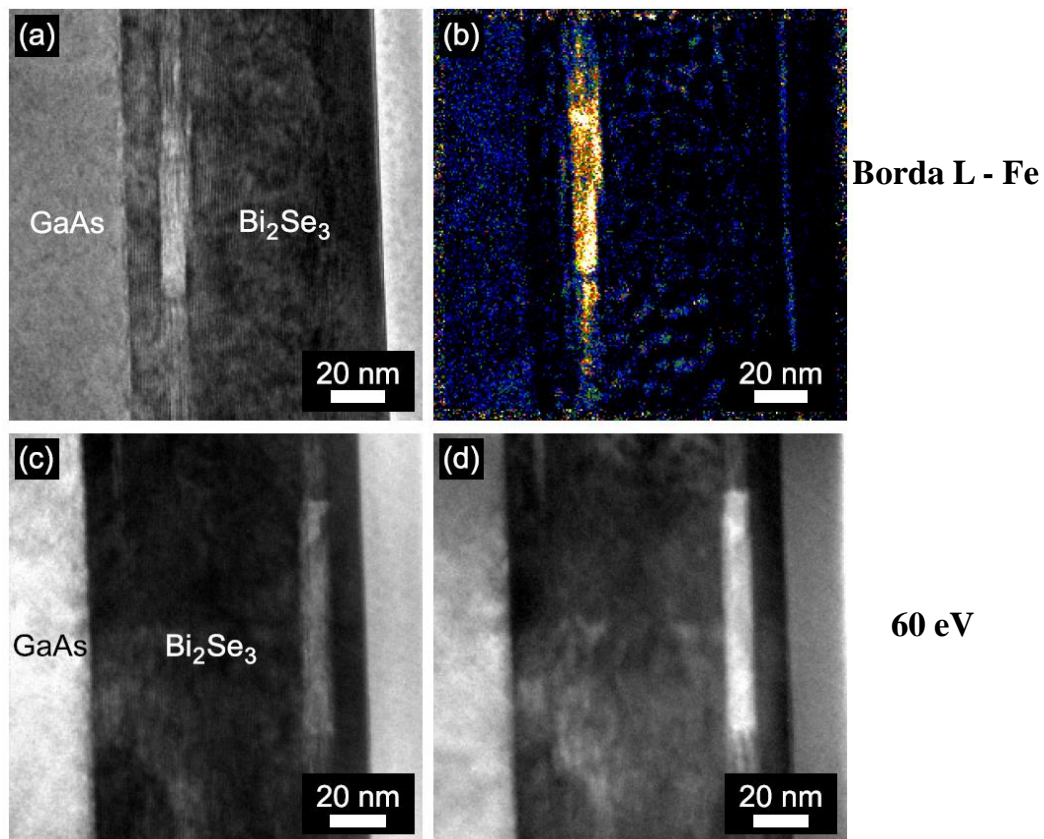


Figura 46: Segregação de fases por TEM em duas regiões diferentes, para uma amostra contendo 8% de Fe atômico; (a) e (c) evidenciam as fases com a filtragem de energia em (b) para a mesma região que (a) e em (d) para a mesma região que (c);

Essas segregações estão localizadas em diferentes profundidades no interior do filme de Bi_2Se_3 , ora próximo a superfície como no caso da Figura 46(d), ora mais próxima da interface com o substrato como no caso Figura 46(b).

Ao analisar as amostras contendo 18% de Fe atômico, Figura 47a, e com 20% de Fe atômico, na Figura 47c, ambas apresentam grandes regiões de segregações de ferro, evidenciado após a realização do mapeamento químico. Na Figura 47b é possível ver a mesma região observada na Figura 47a após a filtragem na borda L do Fe, o mesmo foi feito para a amostra com 20% de Fe atômico mostrado na Figura 47d.

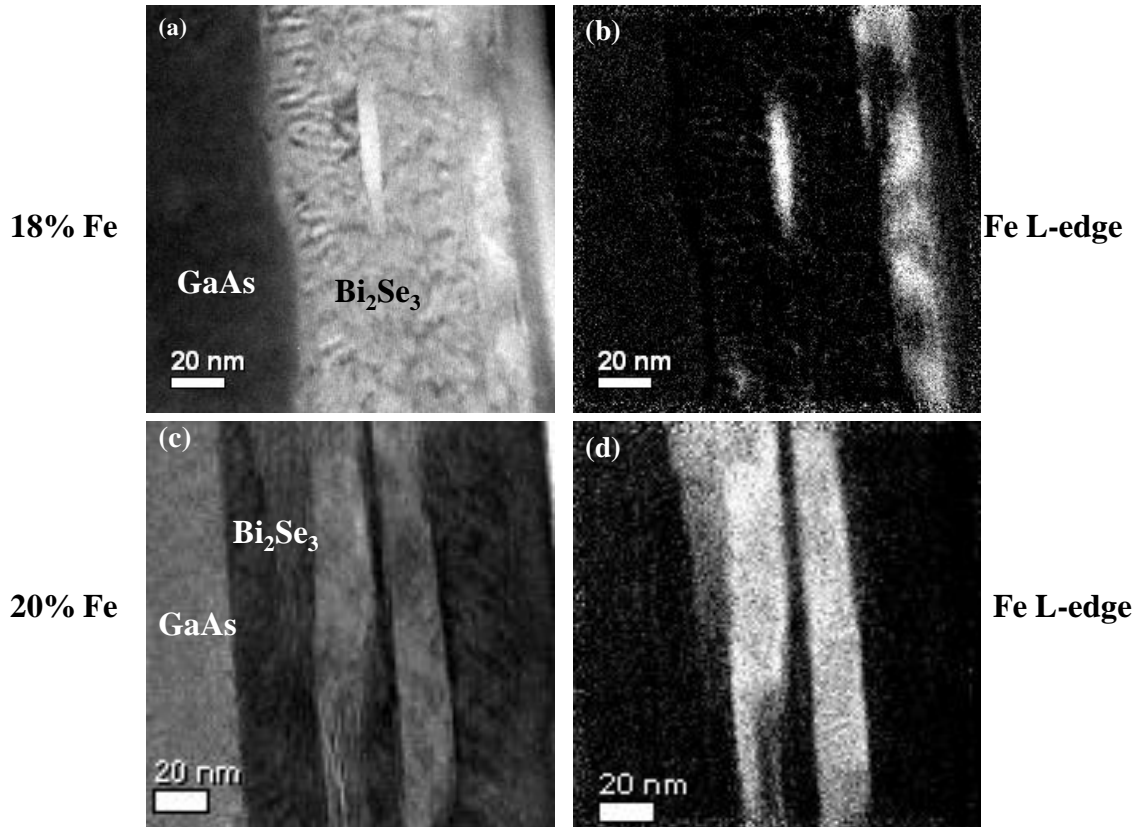


Figura 47: Imagens de TEM para amostras contendo (a) 18% de Fe e (b) após a filtragem na borda L do Fe, (c) 20% de Fe e (d) após a filtragem;

Como ocorreu para a amostra com 8% de Fe para as amostras contendo 18% e 20% de Fe a segregação das fases ricas em Fe ocorrem em diferentes profundidades. E as imagens obtidas levam a crer que há o aumento da segregação da região rica em Fe em função da concentração de Fe atômico depositado.

No processo de crescimento dos filmes por MBE o Fe, o Bi e o Se são co-evaporados à fluxos constantes o que pode ser a origem da formação destas fases segregadas ricas em Fe. Além disso, esse processo também levou a uma forte difusão do Fe na temperatura de crescimento escolhida, em particular em relação ao eixo de crescimento, o que levou a formação de plaquetas de Fe_xSe_y .

B. Determinação da estrutura cristalina

A fim de investigar o ambiente químico rico em Fe dentro do filme foi realizado espectroscopia de absorção de raios X na borda K. Na Figura 48a, o espectro de absorção das camadas epitaxiais dos cristais de Bi_2Se_3 com 20% de Fe atômico, após a absorção de raios X na borda K, quando comparado com o espectro de absorção de

uma folha de *Fe* metálico usado como referência. É preciso observar que estes dados foram adquiridos no modo de fluorescência para sondar todo o *Fe* presente no sistema sem se limitar a região de superfície ou abaixo da mesma. Foi observado que o espectro das fases ricas em *Fe* dentro do Bi_2Se_3 difere do *Fe* metálico, descartando a possibilidade de haver segregação dessa fase, ou seja, indicando a formação de um composto.

A Figura 48b mostra o espectro registrado na borda *K* da amostra com 8% de *Fe* também é distinto de um espectro de *Fe* metálico. Existem algumas diferenças entre os espectros quando o teor de *Fe* varia de modo que ao comparar os espectros da Figura 48a e da Figura 48b é notável que a função de pré-borda é mais acentuada no espectro da amostra com 8% de *Fe*. Isto é uma indicação que as composições das fases ricas em *Fe* mudam com relação ao teor de *Fe* total adicionado no sistema.

Uma determinação direta da fórmula e da estequiometria destas fases com relação aos dados de absorção de raios X não foram possíveis devido à falta de espectros de referência dos compostos de Fe_xSe_y . Porém, observou-se que o espectro da amostra contendo 8% de *Fe* tem características semelhantes ao espectro tetragonal do *FeSe* apresentados na literatura (CHEN et al., 2011).

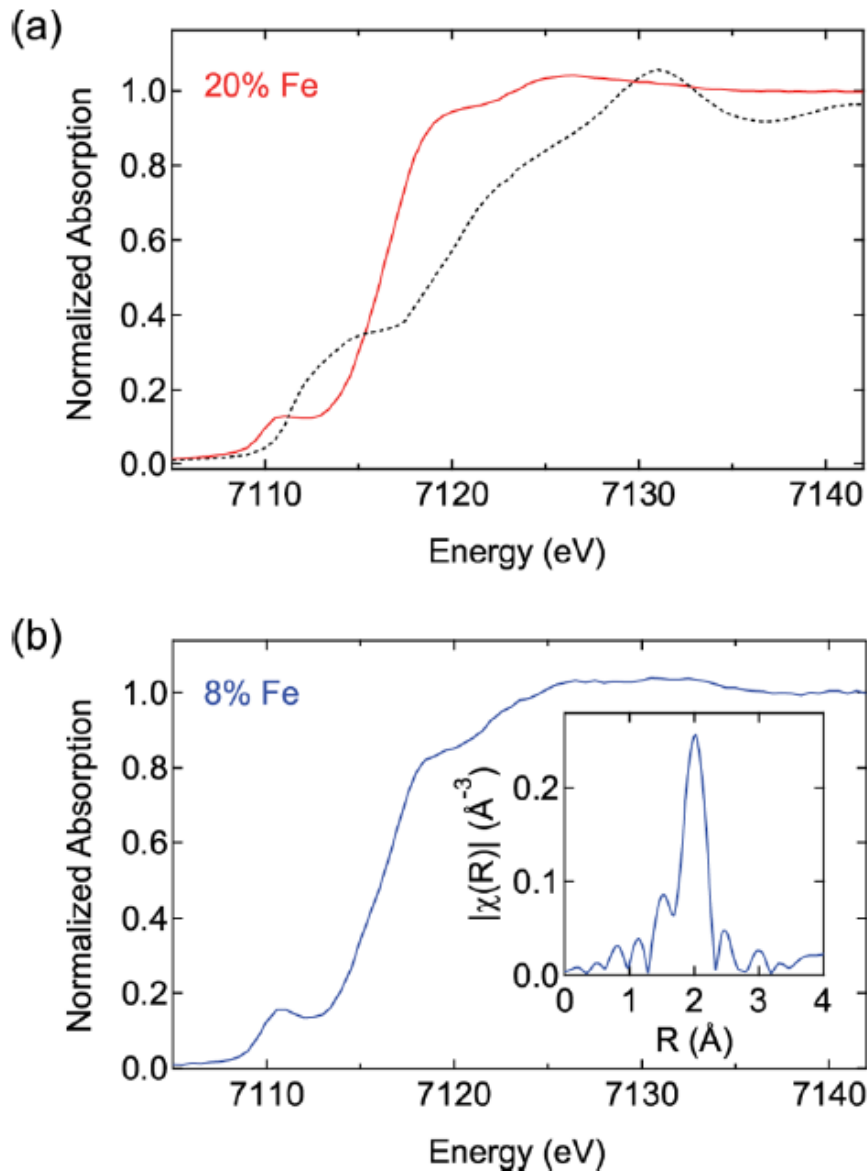


Figura 48: (a) Espectro de absorção de raios-x do $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$ da amostra contendo 20% de Fe atômico em sua composição (linha vermelha) e a referência para o Fe (linha pontilhada) na região de energia na borda K do Fe; (b) Espectro de uma amostra de $Bi_2Se_3/GaAs(111)$ com 8% Fe. No *insert*: Transformada de Fourier para a absorção prolongada de raios-x na estrutura fina da borda K do Fe.

A observação da presença de uma fase $Fe - Se$ nos levou a tentar compreender melhor as características desse sistema. Na Figura 49 é apresentado em uma ilustração das fases para o sistema Fe_xSe_y . Para $x = y$, o composto Fe_xSe_y pode se apresentar em duas estruturas cristalinas diferentes: uma na fase tetragonal do tipo PbO com $FeSe$ capaz de manter as vacâncias de Se (que será aqui representada como $FeSe_{1-\delta}$ sendo δ a quantidade de vacâncias do Se) e uma fase hexagonal do tipo $NiAs$ que será representada pela formula $FeSe_{1-\eta}$ com $\eta \geq 0$. No intervalo que vai de $0 - 0,33 \eta$,

desvios em relação estrutura da célula *NiAs* podem ocorrer, por exemplo, para $\eta = 0,143$ que corresponde ao Fe_7Se_8 .

A ordenação das vacâncias de *Fe* levam a formação de células unitárias com diferentes estruturas, tanto com parâmetros de rede $3c$ ou com $4c$ ao longo do eixo hexagonal (onde c é o parâmetro de rede da estrutura *NiAs* do tipo hexagonal simples) (SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979) (OKAMOTO, 1991). Com η próximo a $0,33$, se obtém a estrutura monoclinica do Fe_3Se_4 , que também pode ser vista como uma estrutura decorrente da *NiAs* pseudo-hexagonal com vacâncias de *Fe* dentro das múltiplas células do tipo *NiAs* (SCHUSTER; MIKLER; KOMAREK, 1979; OKAMOTO, 1991).

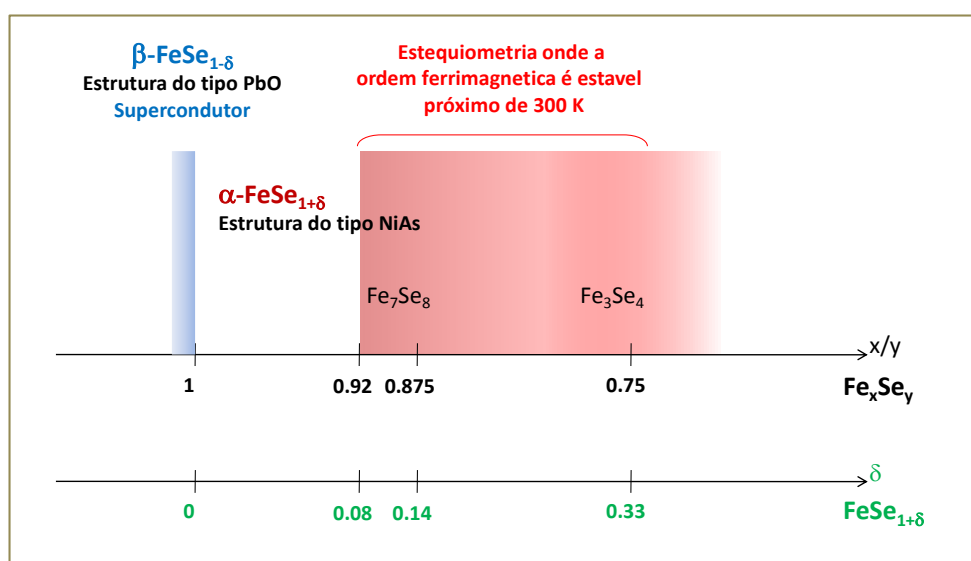


Figura 49: Estequiometria para FeSe exibindo a coexistência das fases FM e SC (TERZIEFF; KOMAREK, 1978).

A formação de fases secundárias é bastante interessante pois ela oferece a possibilidade de crescer sistemas multifuncionais que combinam as propriedades eletrônicas peculiares do Bi_2Se_3 e as propriedades físicas do Fe_xSe_y , o que implicam na ordem coletiva. O $FeSe_{1-\delta}$ tetragonal, que é capaz de exibir supercondutividade abaixo de uma $T_C = 8,5 K$ (HSU et al., 2008; HU et al., 2011; MCQUEEN et al., 2009; POMJAKUSHINA et al., 2009; WILLIAMS; MCQUEEN; CAVA, 2009). Além disso, um aumento da temperatura crítica foi demonstrado recentemente no caso de camadas epitaxiais de *FeSe* crescidos em $SrTiO_3(001)$ (SUN et al., 2014; ZHANG et al., 2014b). O $FeSe_{1-\delta}$ exibe ordenamento ferrimagnético em diferentes valores de δ , com temperatura crítica maior que a temperatura ambiente. No caso do Fe_3Se_4 a temperatura crítica é de $315 K$, enquanto para o Fe_7Se_8 é maior que $400 K$

(TERZIEFF; KOMAREK, 1978). Além disso, o Fe_3Se_4 é um composto com ferrimagnetismo duro e com uma grande anisotropia magnetocristalina à baixa temperatura (LONG et al., 2011; LYUBUTIN et al., 2014; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2011).

Para determinar a estrutura cristalográfica das regiões ricas em Fe identificadas por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas medidas de difração de raios X no INSP. Na Figura 50 podem ser observadas as varreduras ($\theta - 2\theta$) das amostras de $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$ contendo 20% de Fe, 18% de Fe e 8% de Fe. Foram identificados picos relacionados ao substrato, $GaAs(111)$, ao cristal de Bi_2Se_3 , e alguns outros picos adicionais que são indicados por retângulos em cinza e em preto na figura, que denotam a presença de compostos de Fe_xSe_y no sistema.

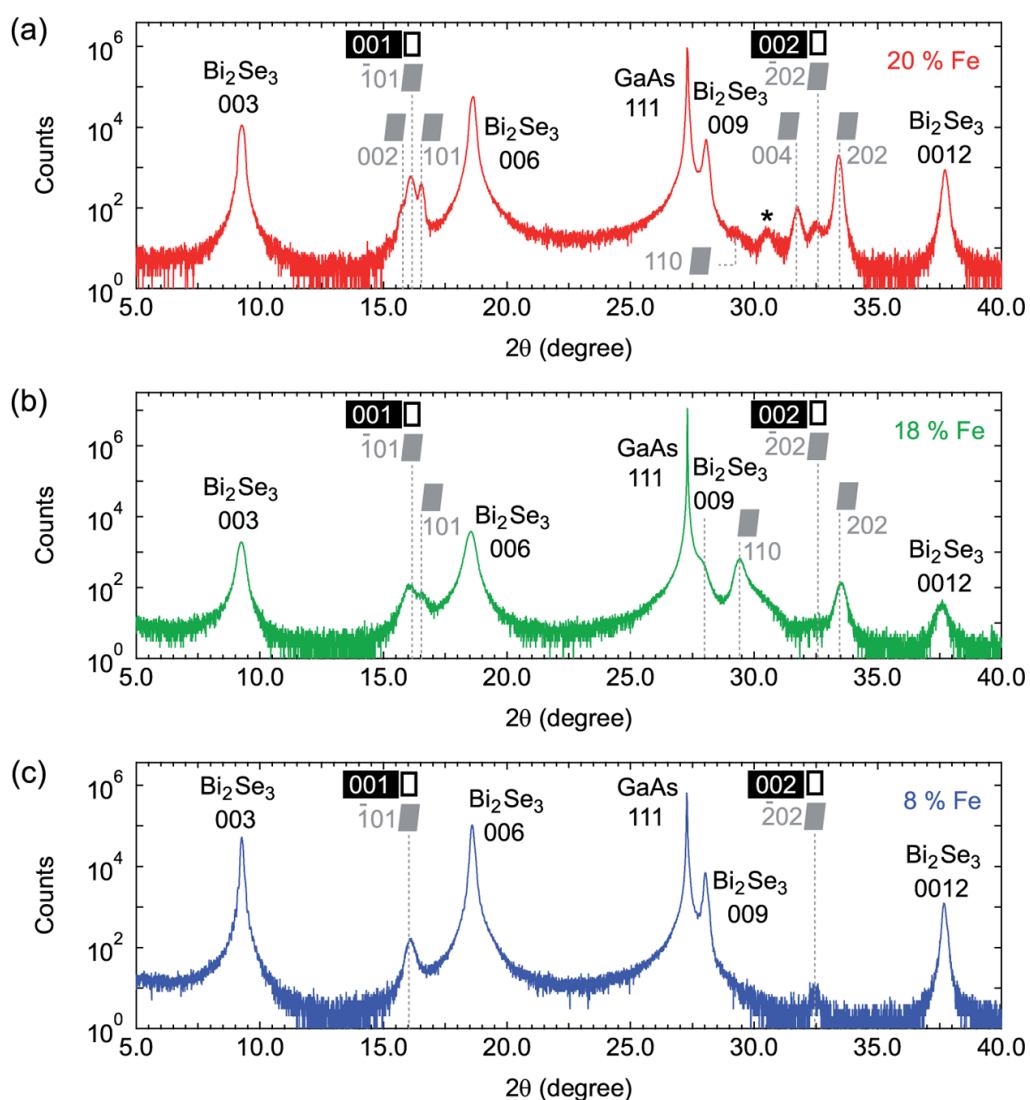


Figura 50: Medidas de raio x em uma varredura $\theta - 2\theta$ para o $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$ contendo (a) 20% de Fe; (b) 18% de Fe; 8% de Fe; retângulos em cinza denotam os picos do Fe_3Se_4 monoclinico e os retângulos em preto os picos do $FeSe$ do tipo PbO ; o asterisco localizado próximo a 31° indica um pico de possível $FeSe$ do tipo $NiAs$;

Os picos marcados por retângulos cinza foram indexados como os picos relacionados a presença de uma fase monoclinica com $a = 6,20 \text{ \AA}$, $b = 3,50 \text{ \AA}$, $c = 11,28 \text{ \AA}$ e $\beta = 91,8^\circ$. Tais valores são totalmente coerentes com os valores relatados na literatura para o composto monoclinico de Fe_3Se_4 . A detecção simultânea dos picos $\bar{1}01, 002, 101$ e 110 permitiram determinar de a , b , c e β de modo inequívoco, mostrando a presença do Fe_3Se_4 dentro do sistema $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$.

Além da presença do Fe_3Se_4 , outras fases do Fe_xSe_y não puderam ser totalmente excluídas da medida de difração de raios X. Na verdade, os picos de Bragg $\bar{l}0l$ do Fe_3Se_4 monoclinico com os parâmetros já mencionados estão localizados muito perto dos picos $00l$ do $FeSe$ do tipo PbO (identificados por retângulos em cinza na Figura 50). O parâmetro de rede encontrado para o eixo c do $FeSe$ do tipo PbO seria $5,51 \pm 0,01 \text{ \AA}$, que devem ser comparados com os valores encontrados na literatura para a fase tetragonal que é de $5,52 \text{ \AA}$. Dessa forma, podem coexistir compostos de Fe_3Se_4 e o $FeSe$ do tipo PbO na mesma amostra. Além disso, o pico fraco em $2\theta = 31^\circ$, marcado por um asterisco na Figura 50, pode ser indexado como 002 de $FeSe$ do tipo $NiAs$ com $c = 5,86 \text{ \AA}$, que concordam com os valores do parâmetro do eixo c relatado na literatura.

A partir da análise do padrão de difração foram detectadas a presença de várias fases do $FeSe$ nas amostras tais como: $FeSe$ do tipo PbO , $FeSe$ do tipo $NiAs$ e o Fe_3Se_4 monoclinico, indicando a existência de uma ampla variedade de estequiometria entre as espécies de $FeSe$. O $FeSe$ do tipo PbO é conhecido por ser estável em um sistema com uma pequena deficiência de Se , enquanto os outros compostos de $FeSe$ são deficientes de Fe .

A natureza das fases do Fe_xSe_y são melhor detalhadas por meio das medidas de EXAFS, como mostrado na Figura 48b. Para todas as amostras a análise revelou um único pico largo na transformada de Fourier da EXAFS que corresponde a primeira coordenada eletrônica do átomo. Para o caso do $Fe - Se$, a distância média observada para o sistema com 20% de Fe foi de $2,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Para a amostra com 8% de Fe foi observado uma distância de $2,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Estes valores devem ser comparados com os valores das distâncias esperados em compostos de $Fe - Se$: $2,79 \text{ \AA}$ no caso do $FeSe$ do tipo PbO (MARGADONNA et al., 2008) e $2,48 \text{ \AA}$ no caso do Fe_3Se_4 , que é um valor

médio dos comprimentos de ligação para o $Fe - Se$ com estrutura monoclinica. Deste modo, é possível afirmar que na amostra com 20% de Fe o valor medido se aproxima ao esperado para o Fe_3Se_4 , enquanto para a amostra com 8% de Fe se observa um valor semelhante ao do $FeSe$ com uma estrutura tetragonal.

Com estes resultados em combinação aos resultados obtidos por difração de raios X concluímos que quando se tem uma maior concentração de Fe as fases ricas em Fe são compostas principalmente por Fe_3Se_4 , com possíveis traços do $FeSe$ do tipo $NiAs$ e do tipo PbO . Quando se tem uma menor concentração de Fe se observa a fase o $FeSe$ do tipo PbO coexistindo com o Fe_3Se_4 monoclinico.

No que diz respeito a formação da estrutura do tipo PbO é preciso notar que um estudo recente relatou, após o recozimento da amostra, a formação de uma estrutura de $FeSe$ semelhante a estrutura tetragonal na superfície do cristal de Bi_2Se_3 (POLYAKOV et al., 2015).

Dessa forma, a amostra com 20% de Fe atômico possui as três estruturas mostradas na Figura 51: a fase Fe_3Se_4 monoclinico que se apresenta em maior quantidade; fases com estrutura $FeSe$ do tipo PbO e traços de estrutura $FeSe$ do tipo $NiAs$. Nas outras amostras com 18% de Fe e 8% de Fe só foram observadas as estruturas Fe_3Se_4 monoclinica e $FeSe$ Tetragonal como detectados pelas medidas de raios X na Figura 50.

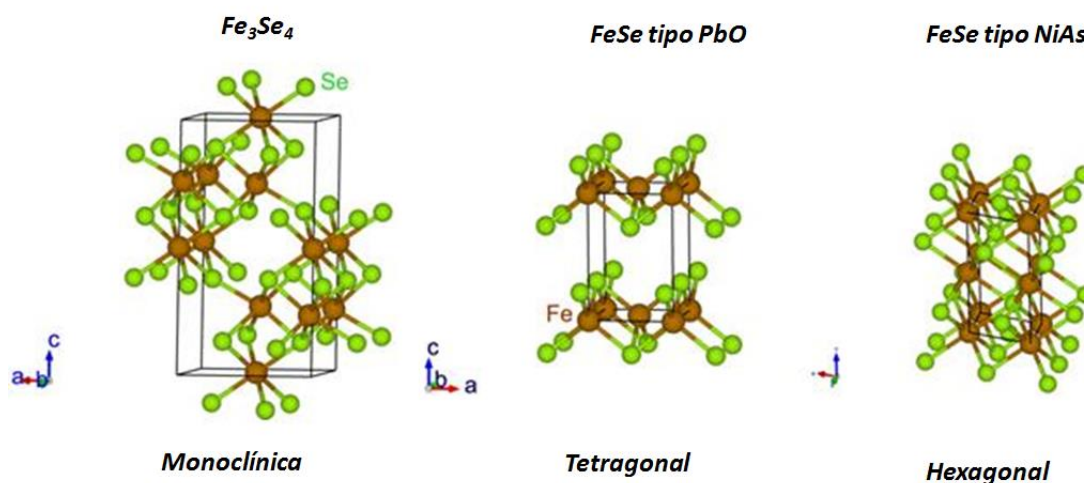


Figura 51: Estruturas das fases encontradas nas amostras;

Após a identificação das principais fases de Fe_xSe_y , presentes em nossas amostras e conhecendo a quantidade de átomos de Fe , foi possível determinar a fração de volume ocupado por estas plaquetas no sistema que determinamos como ξ . Para o

sistema contendo 8% de Fe atômico, se obtém uma fração de volume de $\xi = 4,6\%$ de Fe_xSe_y levando em conta o tamanho destes objetos, estima-se que a densidade das plaquetas é da ordem de 10^{15} cm^{-3} . Para o sistema com 20% de Fe , se chega a uma fração de volume de $\xi = 11,4\%$ de Fe_xSe_y , assumindo que a maioria das plaquetas de seleneto de ferro são Fe_3Se_4 .

C. Estudo das propriedades magnéticas

A presença do Fe_3Se_4 no sistema levou a apresentação de diferentes ordens magnética. Na Figura 52 são apresentadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para campos de até 7 T para a amostra com 20% de Fe em quatro temperaturas distintas ($T = 5 \text{ K}$, $T = 100 \text{ K}$, $T = 250 \text{ K}$, $T = 300 \text{ K}$). O campo magnético foi aplicado na direção paralela a superfície da amostra e todos os resultados aqui mostrados tiveram suas respostas diamagnéticas extraídas, ver Apêndice A, para melhor compreensão dos resultados magnéticos.

A Figura 52a mostra que para $T = 5 \text{ K}$ a amostra com 20% de Fe apresenta um H_C na ordem de $2,5 \text{ T}$, o que indica a presença de uma forte anisotropia magnética no sistema. A anisotropia de forma das plaquetas não explicam tal valor, pois os valores da magnetização de saturação (M_S) do seleneto de ferro ferromagnético não é alta o suficiente e a anisotropia de forma, é dada por $(1/2)\mu_0 M_S^2$, portanto, não sendo suficiente para explicar a coercividade medida.

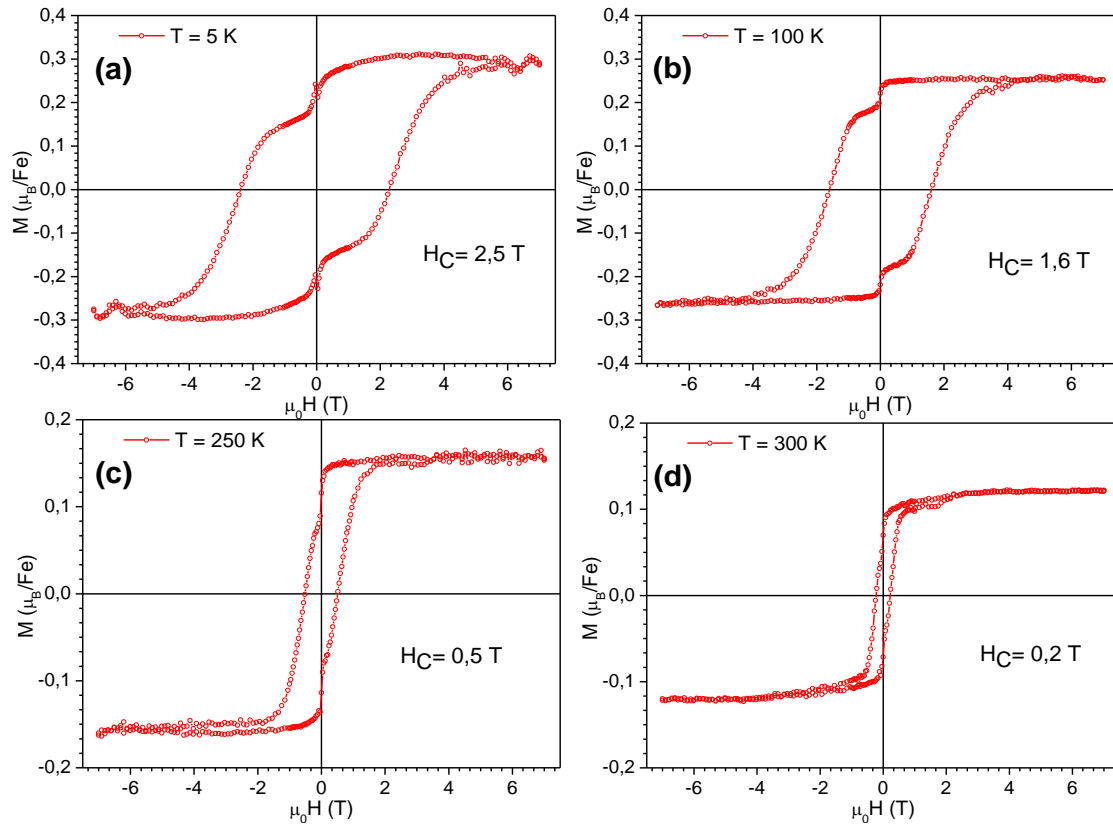


Figura 52: Magnetização em função da temperatura para a amostra com 20% de Fe : (a) $T = 5$ K; (b) $T = 100$ K; (c) $T = 250$ K; (d) $T = 300$ K;

Desse modo, a origem da anisotropia magnética é do tipo magnetocristalina. De fato, o Fe_3Se_4 é um composto que exhibe uma alta anisotropia magnetocristalina (prevista em $1,2 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$, e com valores medidos de $1,0 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ e $0,5 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ em nanopartículas) (LONG et al., 2011; LYUBUTIN et al., 2014; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2011).

Como a fase monoclinica do Fe_3Se_4 foi detectada por difração de raios X, é natural atribuir a resposta magnética dura para esta estrutura. Este fato é confirmado pela magnetização medida em $T = 250 \text{ K}$, na qual podemos observar na Figura 52c, que a magnetização de saturação diminui em um fator 2 e o campo coercivo diminui de $\sim 2,5 \text{ T}$ para $\sim 0,5 \text{ T}$. O mesmo pode ser observado para medida em $T = 300 \text{ K}$, na qual o H_c observado é de $\sim 0,2 \text{ T}$. Estes resultados são completamente coerente com as características do composto Fe_3Se_4 que apresenta $T_c = 314 \text{ K}$ e uma anisotropia uniaxial variando com M_s^3 e caindo para valores muito menores quando se aproxima da temperatura ambiente (WANG et al., 2012) do que quando comparado ao seu alto valor em baixa temperatura.

Embora o valor da coercividade encontrado seja menor que o relatado para nanopartículas (4 T) (WANG et al., 2012), ainda é bastante alto. Possíveis razões para a redução de tais valores podem estar na (i) natureza compósita do sistema que induz algum distúrbio, levando à uma menor anisotropia magnetocristalina, e (ii) a tensão dentro das plaquetas de Fe_3Se_4 incorporadas, que induz uma contribuição magnetoelástica na anisotropia magnética.

As curvas de magnetização apresentadas na Figura 52 mostram duas inflexões próximo de $\mu_0 H = 0$. Essa forma pouco comum pode ser entendida como resultado da contribuição de dois ciclos distintos, um duro (predominante) e um ciclo mole, que seria proveniente da presença de outra fase distinta do Fe_3Se_4 .

Na Figura 53 são apresentadas medidas de magnetização em função da temperatura, utilizando-se o protocolo *zero field cooling* (ZFC - preto) e *field cooling* (FC - vermelho) no range de $T = 1,8 K$ à $T = 400 K$, para a amostra com 20% de Fe . As medidas foram realizadas com campos de $\mu_0 H = 0,01 T$ em (a) e $\mu_0 H = 1 T$.

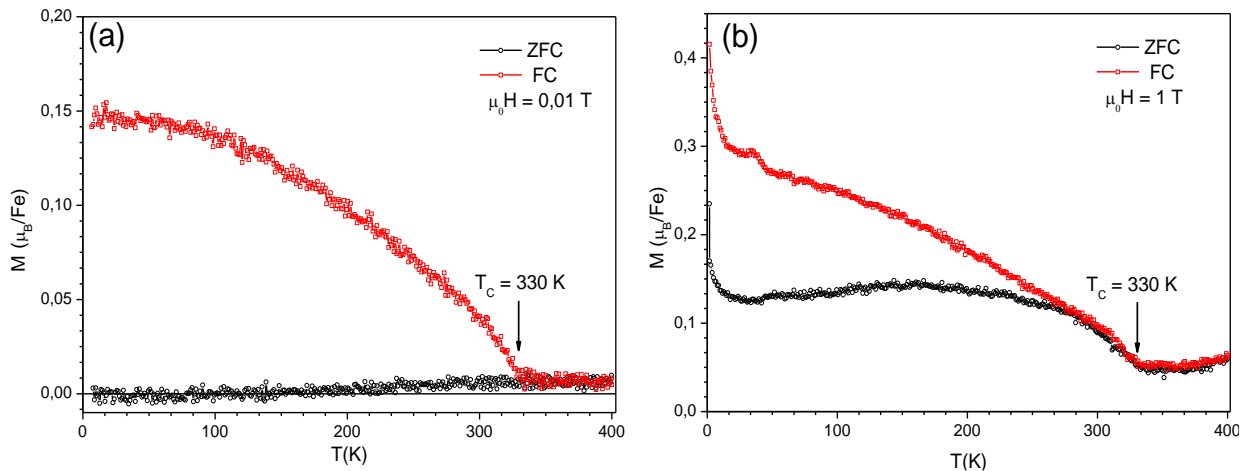


Figura 53: Medidas da magnetização em função da temperatura em um campo aplicado constante (a) 0,01 T e (b) 1 T, nas quais os pontos em preto é a medida de ZFC e em vermelho a FC;

Os resultados mostram que para o campo aplicado de $\mu_0 H = 0,01 T$, Figura 53

Figura 53a, a curva ZFC apresenta um pequeno crescimento da magnetização, devido ao fato que o campo é muito menor do que o campo de saturação. A curva FC a magnetização apresenta o comportamento típico de um sistema com ordenamento ferrimagnético. De fato, as curvas se diferenciam na temperatura de $T_c = 330 K$. Para um campo aplicado de 1 T, Figura 53b, a temperatura de transição de fase se torna mais evidente, confirmando o comportamento ferrimagnético da amostra.

Na Figura 54 é apresentada uma medida de termorremanência para a amostra contendo 20% de Fe . A medida foi realizada com o seguinte procedimento: A amostra foi aquecida até 400 K e foi aplicado um campo magnético de 7 T . Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura de $T = 1,8\text{ K}$ e o campo foi zerado. Na sequência foi medida a magnetização remanente em função da temperatura até 400 K e foi confirmado $T_c = 330\text{ K}$. Esta temperatura é ligeiramente maior que o valor observado para amostras *bulk* de Fe_3Se_4 . Isto pode ser explicado devido à presença de $FeSe$ do tipo *NiAs* com estrutura hexagonal, que apresenta um valor de T_c maior, como é sugerido nas medidas de difração apresentada na Figura 50, e responsável pela resposta mais suave, inflexões apresentadas em torno de $\mu_0 H = 0$, no ciclo de histerese magnética, Figura 52.

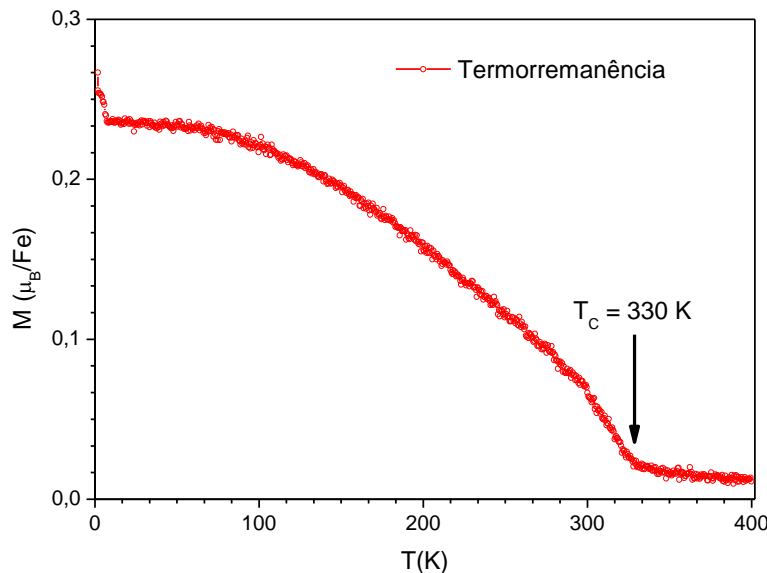


Figura 54: Medida de termorremanência para a amostra contendo 20% de Fe , na qual se aplicou um campo de 7 T em 400 K e resfriou-se a amostra a temperatura até $1,8\text{ K}$. O campo foi retirado e realizou-se a medida até atingir a temperatura de 400 K ;

Para a amostra contendo 18% de Fe ,

Figura 55, são apresentadas as medidas de magnetização versus campo magnético aplicado em temperaturas de 10 K e 250 K . Na medida em $T = 10\text{ K}$ se observa uma coercividade em torno de $2,5\text{ T}$, mas não foi observada saturação da magnetização para campos de até 7 T . Para medida realizada em 250 K foi observado um campo coercivo de $0,7\text{ T}$ e uma saturação de $0,07\ \mu_B$.

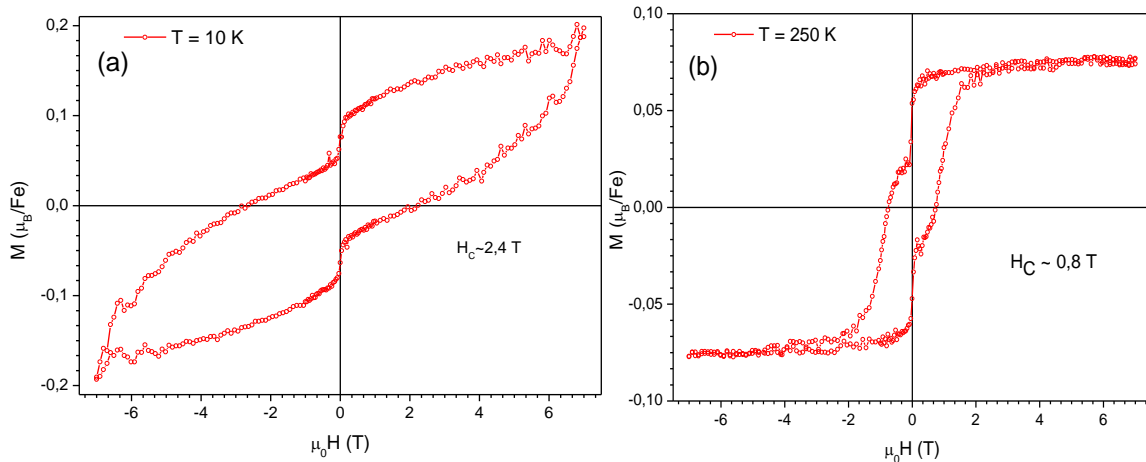


Figura 55: Magnetização em função do campo magnético para amostra com 18% de Fe (a) 10 K e (b) 250 K;

A amostra com 18% de *Fe* apresenta uma anisotropia magnética um pouco maior que a amostra contendo 20% de *Fe*, supostamente devido ao fato de apresentar menor quantidade de fases secundárias de *FeSe*, sendo o Fe_3Se_4 responsável por tal resposta magnética.

Na Figura 56, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura com um campo aplicado de 1 T. Nesta medida se observa que as curvas ZFC e FC são coincidentes até cerca de 270 K, temperatura na qual se observa uma anomalia em ambas as curvas, semelhante ao observado para nanopartículas de Fe_3Se_4 (LYUBUTIN et al., 2014).

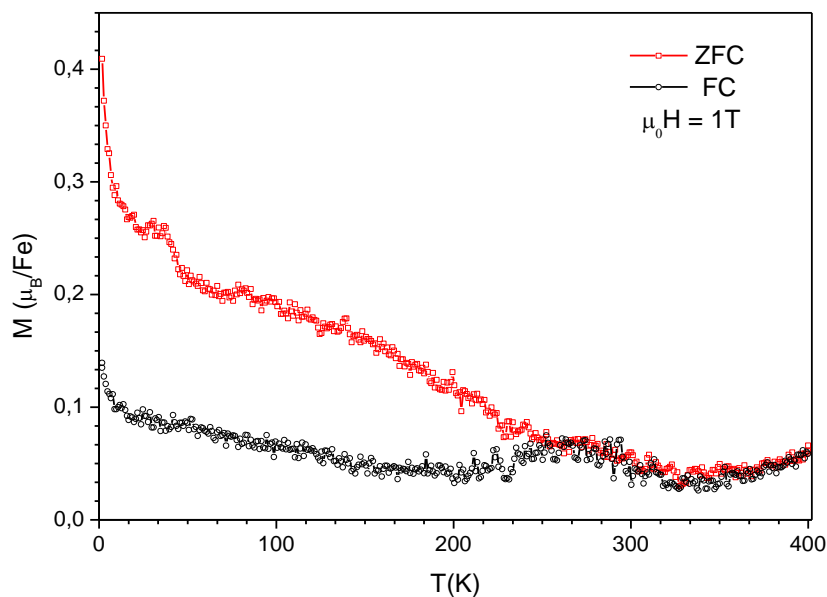


Figura 56: Magnetização versus temperatura para a amostra contendo 18% de Fe;

Ao realizar uma medida de termorremanência para a amostra contendo 18% de *Fe*, Figura 57, com o mesmo procedimento utilizado anteriormente, se observa a temperatura crítica $T_C = 315\text{ K}$, na qual a magnetização se torna constante até 400 *K*.

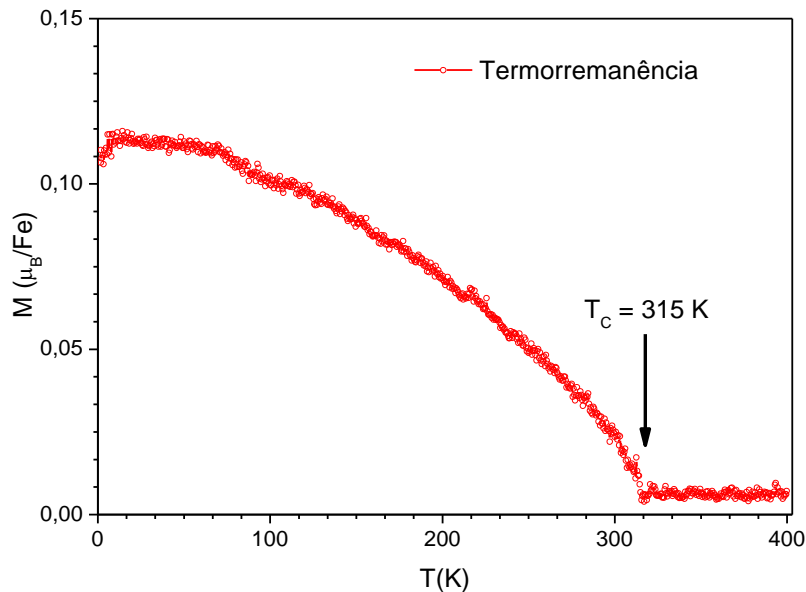


Figura 57: Medida de termorremanência, na qual foi observado o T_C de 315 *K*, típica do Fe_3Se_4 ;

Para a amostra contendo 18% de *Fe* nenhuma outra espécie magnética diferente da estrutura do Fe_3Se_4 monoclinica e possíveis fases de *FeSe* com estrutura tetragonal foram detectadas por difração de raios X. Com a medida apresentada na Figura 57, determinou-se $T_C = 315\text{ K}$, apresentando uma excelente concordância com a temperatura crítica da fase num volume puro de Fe_3Se_4 (ZHANG et al., 2011).

A Figura 58 apresenta os resultados de magnetização com função do campo magnético aplicado para a amostra com 8% de *Fe* nas temperaturas de 1,8 *K* e 200 *K*. Os resultados mostram que para baixas temperaturas a anisotropia magnética diminui.

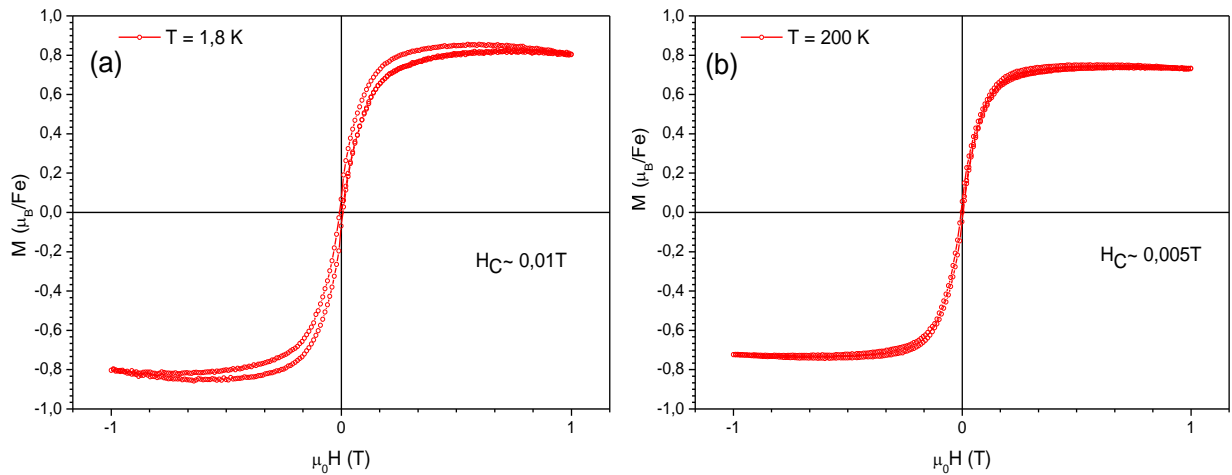


Figura 58: Magnetização como função do campo magnético para amostra com em medidas de 8% de Fe em (a) $T = 1,8$ K e (b) $T = 200$ K;

Para a amostra contendo 8% de *Fe* se observou menores valores de anisotropia, o que era esperado, devido ao fato de que a amostra apresenta menor quantidade de fases magnéticas duras.

A partir das medidas de magnetização e a calibração da quantidade de *Fe*, foi possível avaliar o momento magnético médio por íons de *Fe* no sistema, como mostrado no Apêndice B. Foi obtido valores entre 0,26 e 0,32 μ_B/Fe para o conjunto de amostras explorados. Tais valores são bastante coerentes com a ordem ferrimagnética dos íons de *Fe* e com os valores relatados na literatura para o Fe_3Se_4 (LONG et al., 2011).

A possível presença da fase do *FeSe* tetragonal no sistema, mais notavelmente no sistema com menor quantidade de *Fe*, naturalmente levanta a questão da existência de uma fase supercondutora. Contudo, as medidas magnéticas realizadas não mostraram evidência clara de uma transição de fase supercondutora à baixa temperatura. Isto pode ser devido ao fato de o intervalo estequiométrico da supercondutividade no *FeSe* ser muito estreito, o que corresponde a uma ligeira deficiência de *Se* (MCQUEEN et al., 2009). Outra possibilidade que explica a ausência da supercondutividade é a proximidade com o Fe_3Se_4 monoclinico, composto com ordenamentos magnéticos, que podem levar a destruição da fase supercondutora.

D. Estudo das propriedades topológicas de superfície

A estrutura compósita da amostra pode provocar uma influência sobre os estados de superfície topológico do Bi_2Se_3 . Portanto, foram estudadas as propriedades eletrônicas de superfície das amostras dopadas com *Fe*. Na Figura 59 a superfície típica

do Bi_2Se_3 é apresentada por uma medida de STM para uma amostra contendo 8% de Fe . A imagem mostra grandes superfícies lisas separadas por uma altura de $0,9\text{ nm}$, que é a altura esperada para a estrutura cristalina do Bi_2Se_3 , que é composto por quintuplas camadas ao longo do eixo c . O inserte na Figura 59, mostra a estrutura hexagonal da superfície do Bi_2Se_3 . Estes resultados mostram que a introdução de Fe no Bi_2Se_3 não perturba a superfície da amostra.

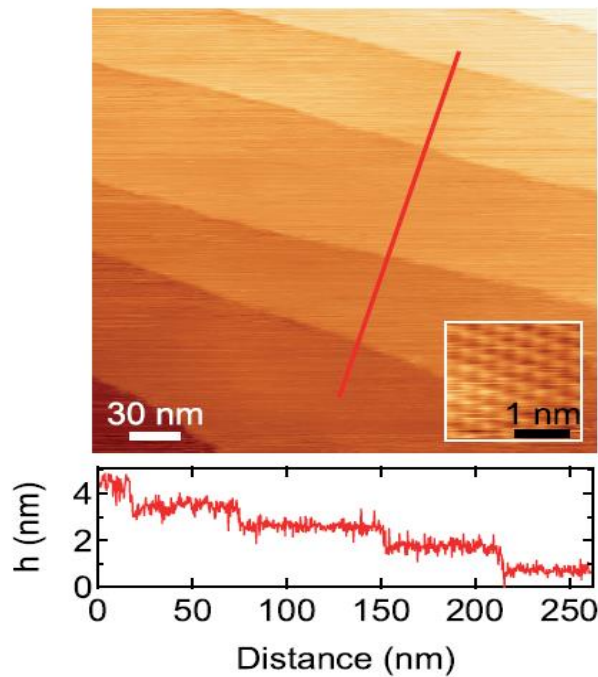


Figura 59: Amostra com 8% de Fe estudada por STM, onde é possível observar a superfície típica do Bi_2Se_3 com degraus de $\sim 0,9\text{ nm}$ e, no inserte, a estrutura hexagonal da superfície do seleneto de bismuto;

A Figura 60 mostra uma imagem adquirida por Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (TEM) de uma seção transversal da mesma amostra analisada na Figura 59 (8% de Fe). Nesta imagem não é notada nenhuma presença de outra fase além do Bi_2Se_3 na superfície e mesmo com uma profundidade de alguns nanômetros abaixo da superfície.

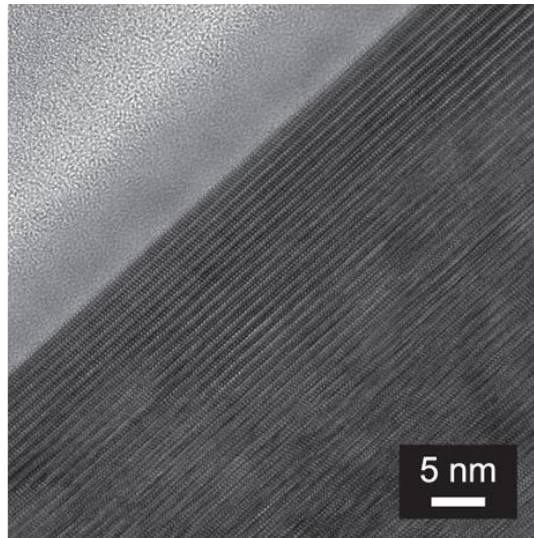


Figura 60: Imagem de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução adquirida na seção transversal do GaAs no eixo geométrico [110], onde na parte mais escura é possível observar os planos cristalinos do Bi_2Se_3 ;

A persistência do estado de superfície topológico foi verificado no sistema $Fe_xSe_y:Bi_2Se_3/GaAs(111)$ por Espectroscopia de Foto Emissão de Ângulo Resolvido (ARPES), Figura 61, para uma amostra contendo 8% de Fe . As características da estrutura eletrônica de bandas em torno do nível de Fermi do Bi_2Se_3 estão presentes. O cone de Dirac apresenta um estado topológico com um ponto de Dirac localizado em aproximadamente $0,42 eV$, abaixo do nível de Fermi. As bandas do *bulk* são caracterizadas por uma inversão na dispersão na região da energia de ligação entre $0,6 eV$ e $0,8 eV$. Tais características foram observadas também no Bi_2Se_3 puro, com medidas utilizando os mesmo parâmetros utilizados nesta (EDDRIEF et al., 2014; VIDAL et al., 2013). Isto mostra que a estrutura de bandas, em particular, o cone de Dirac do estado topológico superficial não é afetado pela presença do Fe no sistema.

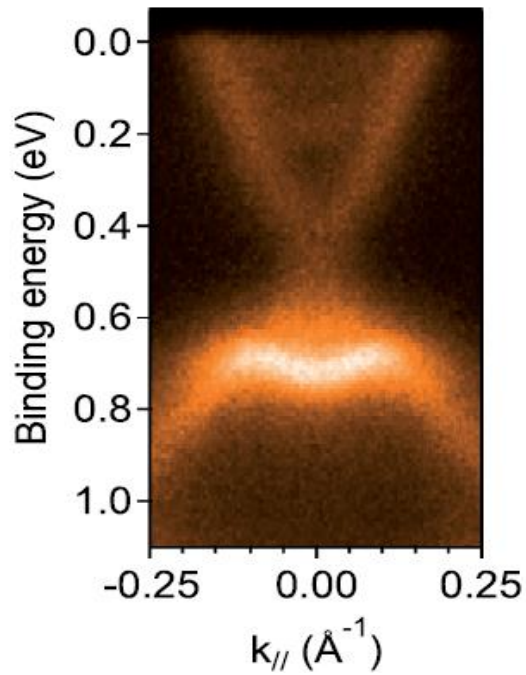


Figura 61: Cone de Dirac é observado em uma medida de ARPES para a amostra contendo 8% de Fe adquirida com energia de fótons de 60 eV numa polarização linear ao longo da direção $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ em uma temperatura $T = 77 K$;

O mesmo resultado também foi observado para uma amostra contendo 20% de Fe, como mostra a Figura 62, ou seja, a presença do Cone de Dirac.

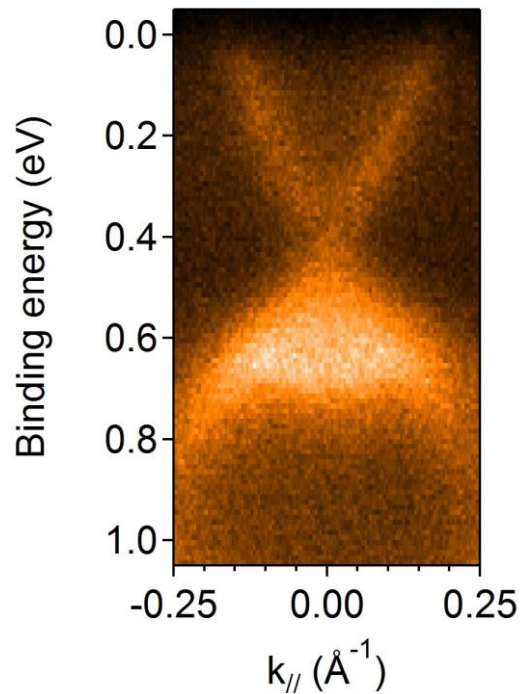


Figura 62: Medida de ARPES em uma amostra contendo 20% de Fe continua apresentando o cone de Dirac, adquirida com energia de fótons de 50 eV numa polarização linear ao longo da direção $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ em uma temperatura $T = 300 K$;

É interessante observar que mesmo com uma porcentagem de 20% de Fe na composição não é possível observar qualquer alteração quando se faz medidas de ARPES na superfície do composto, como pode ser observado na Figura 62. O resultado foi obtido utilizando fótons com energia de 50 eV e polarização linear ao longo da direção $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$, na temperatura de 300 K . Embora a abertura de um pequeno espaço em torno do ponto de Dirac não poder ser completamente excluído nestas medidas a resolução de energia de 6 meV do espectrômetro estabelece um limite superior para tal lacuna.

Deve-se observar que as medidas são globais: o tamanho do feixe é de $50 \times 100\ \mu\text{m}^2$ e não permite investigar áreas com uma resolução espacial comparável ao tamanho das segregações. Além disso, dado a densidade e as dimensões das plaquetas e o fato de que a magnetização remanente se situa no plano, a fração de superfície que é suscetível a apresentar uma perturbação na estrutura eletrônica é pequena. Deste modo, é possível afirmar que as medidas das propriedades eletrônicas são uma média da superfície, de forma que, qualquer perturbação relacionada a um efeito de proximidade esta fora da resolução dos experimentos realizados. Contudo, é possível ressaltar que a observação do estado de superfície de Dirac constitui ainda um resultado importante, sendo um pré-requisito para novos estudos sobre os possíveis efeitos da proximidade em uma escala local. Tais estudos podem ser previstos usando o STM nas imediações das plaquetas ou interfaces do Isolante Topológico, a fim de explorar possíveis efeitos de proximidade magnética ou para controlar o possível surgimento da supercondutividade topológica.

V - Conclusões gerais e perspectivas

Nesta tese foram investigados filmes finos de amostras de Bi_2Se_3 crescidos epitaxialmente por feixe molecular (MBE), sobre um substrato de $GaAs(111)$, com diferentes quantidades de Fe (8%, 18% e 20%). Os resultados mostram que a introdução de Fe levou a formação de compostos nanoestruturais de Fe_xSe_y . Essas amostras permitiram combinar as propriedades eletrônicas peculiares de um isolante topológico com uma ordem magnética.

Dentre as fases de Fe_xSe_y formadas durante o crescimento, a fase monoclinica do Fe_3Se_4 foi claramente identificada através das medidas estruturais, e confirmadas através das medidas magnéticas que apresentaram alta anisotropia magnética, típica do Fe_3Se_4 , confirmando-a como a fase dominante. Uma outra fase, com uma estrutura tetragonal do tipo PbO também foi observada em todos os filmes, mas com maior proporcionalidade no filme com 8% de Fe .

O fato de se formarem compostos magnéticos no interior do Bi_2Se_3 e ainda manter-se as características de isolante topológico na amostra, como evidenciado pela persistência do cone de Dirac na superfície, se mostra como a principal contribuição dessa tese. Apesar de que, o grande desafio foi a identificação precisa das fases segregadas no interior do Bi_2Se_3 , a qual necessitou a utilização de diversas técnicas experimentais como difração de raios X, absorção de raios X, microscopia de transmissão e medidas magnéticas. Esta última, foi de fundamental importância para o procedimento experimental realizado, uma vez que as amostras apresentaram momentos magnéticos muito baixos, devido as pequenas quantidades Fe_xSe_y presente nas amostras. A utilização do magnetômetro SQUID-VSM foi de fundamental importância para obtenção desses resultados, pois no magnetômetro SQUID convencional não havia resolução suficiente para a detecção das fases magnéticas.

Os resultados aqui apresentados sugerem caminhos para o crescimento de nanocompósitos ferrimagnéticos com isolantes topológicos. Os nanocompósitos Fe_3Se_4/Bi_2Se_3 podem oferecer interessantes e fundamentais interações entre o transporte de superfície em isolantes topológicos, levando a efeitos de polarização de spin. Além disso, abrem também a perspectiva em relação aos estudos dos efeitos de proximidade, em que o material em contato com o isolante topológico induz o surgimento de uma nova propriedade na interface. Tais desafios, se tornam importantes

e relevantes para a continuidade em trabalhos futuros dessa importante classe de materiais.

Apêndice A

Extração do diamagnetismo

Todas as amostras tiveram seu diamagnetismo extraído conforme a ilustração da Figura 63, de modo que:

$$M_f = M_i - (\text{slope}) * H \quad (20)$$

Onde M_f é a magnetização após a subtração do diamagnetismo, $M_i = m/v$ é a magnetização inicial dada pela razão do momento magnético m e o volume da amostra v , H é o campo magnético aplicado e o *slope* é o coeficiente angular da reta.

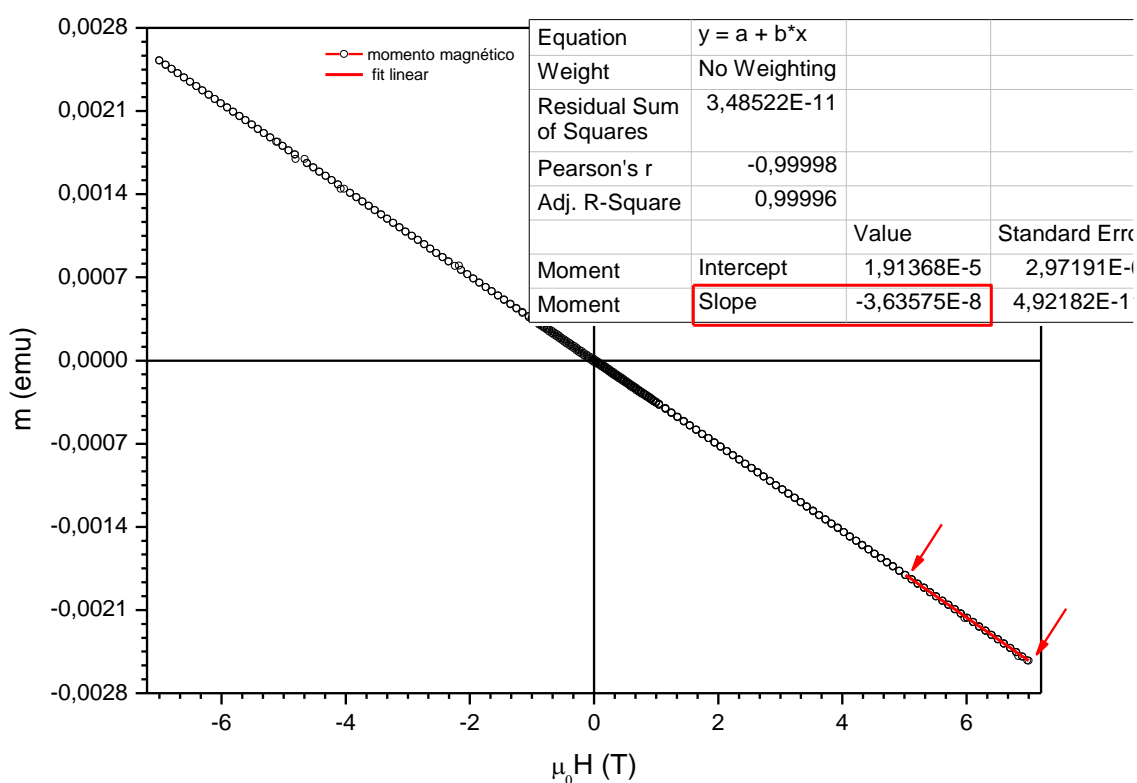


Figura 63: Ilustração do *fit* para extração diamagnetismo;

Apêndice B

Cálculo do momento magnético médio por íons de *Fe*

O momento magnético médio por íons de *Fe* nas amostras medidas foram encontrados a partir de:

$$\mu_B/Fe = (MS_{Fe} \cdot MS_A)/(A_{Fe} \cdot H_{Fe}) \quad (21)$$

onde MS_{Fe} é a magnetização de saturação do *Fe* ($\sim 2,25\mu_B$), MS_A é a magnetização da amostra, A_{Fe} é a área de *Fe* ($1\text{ nm} \sim 170e^{-6}\text{ emu/cm}^2$) e H_{Fe} é a altura de *Fe* na amostra. Sendo

$$MS_A = m (\text{emu})/c_{squid} \cdot A_A (\text{cm}^2) \quad (22)$$

de modo que m é o momento magnético da amostra, c_{squid} é a constante de correção do momento magnético do SQUID-VSM para filmes finos (QUANTUM DESIGN, 2010a) em relação a posição medida e A_A é a área da amostra.

Bibliografia

BEENAKKER, C. W. J. W. J. Search for Majorana fermions in superconductors. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 4, n. April 2012, p. 15, 8 dez. 2011.

BISWAS, R. R.; BALATSKY, A. V. Impurity-induced states on the surface of three-dimensional topological insulators. **Physical Review B**, v. 81, n. 23, p. 233405, 24 jun. 2010.

BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2001.

BOUMFORD, C.; MORRISH, A. H. Magnetic properties of the iron selenide Fe₇Se₈. **Physica Status Solidi (a)**, v. 22, n. 2, p. 435–444, 16 abr. 1974.

BURKOV, A. A.; BALENTS, L. Weyl Semimetal in a Topological Insulator Multilayer. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 12, p. 127205, 16 set. 2011.

BURKOV, A. A.; HOOK, M. D.; BALENTS, L. Topological nodal semimetals. **Physical Review B**, v. 84, n. 23, p. 235126, 20 dez. 2011.

C. JULIAN CHEN. **Introduction to Scanning Tunneling Microscopy**. 2. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2008.

CHANG, J. et al. Intrinsic and extrinsic perturbations on the topological insulator Bi₂Se₃ surface states. p. 9, 13 dez. 2010.

CHEN, C. L. et al. X-ray absorption spectroscopy investigation of the electronic structure of superconducting FeSe x single crystals. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 93, n. 4, p. 47003, 1 fev. 2011.

CHEN, Y. L. et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃. **Science (New York, N.Y.)**, v. 325, n. 5937, p. 178–81, 10 jul. 2009.

CHEN, Y. L. et al. Massive Dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. **Science (New York, N.Y.)**, v. 329, n. 5992, p. 659–62, 6 ago. 2010.

CHOI, J. et al. Magnetic properties of Mn-doped Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃. **physica status solidi (b)**, v. 241, n. 7, p. 1541–1544, jun. 2004.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2010.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

DAMASCELLI, A.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, n. 2, p. 473–541, 17 abr. 2003.

EDDRIEF, M. et al. Low-temperature Raman fingerprints for few-quintuple layer topological insulator Bi₂Se₃ films epitaxied on GaAs. **Nanotechnology**, v. 25, n. 24, p. 245701, 20 jun. 2014.

FAN, Y. et al. Magnetization switching through giant spin-orbit torque in a magnetically doped topological insulator heterostructure. **Nature materials**, v. 13, n. 7, p. 699–704, jul. 2014.

FU, L.; KANE, C. Topological insulators with inversion symmetry. **Physical Review B**, v. 76, n. 4, p. 045302, jul. 2007.

FU, L.; KANE, C. Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 9, p. 096407, mar. 2008.

FU, L.; KANE, C. L. Probing Neutral Majorana Fermion Edge Modes with Charge Transport. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 21, p. 216403, 28 maio 2009.

FU, L.; KANE, C.; MELE, E. Topological Insulators in Three Dimensions. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 10, p. 106803, mar. 2007.

GARATE, I.; FRANZ, M. Inverse Spin-Galvanic Effect in the Interface between a Topological Insulator and a Ferromagnet. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 14, p. 146802, abr. 2010.

HAAZEN, P. P. J. et al. Ferromagnetism in thin-film Cr-doped topological insulator Bi₂Se₃. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 8, p. 082404, 23 fev. 2012.

HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 4, p. 3045–3067, nov. 2010.

HOR, Y. S. et al. Development of ferromagnetism in the doped topological insulator Bi_{2-*x*}Mn_{*x*}Te₃. **Physical Review B**, v. 81, n. 19, p. 195203, 6 maio 2010.

HSIEH, D. et al. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. **Nature**, v. 452, n. 7190, p. 970–4, 24 abr. 2008.

HSIEH, D. et al. Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. **Science (New York, N.Y.)**, v. 323, n. 5916, p. 919–22, 13 fev. 2009a.

HSIEH, D. et al. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac

transport regime. **Nature**, v. 460, n. 7259, p. 1101–5, 27 ago. 2009b.

HSIEH, D. et al. Observation of Time-Reversal-Protected Single-Dirac-Cone Topological-Insulator States in Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 14, p. 146401, set. 2009c.

HSU, F.-C. et al. Superconductivity in the PbO-type structure alpha-FeSe. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 38, p. 14262–4, 23 set. 2008.

HU, R. et al. Synthesis, crystal structure, and magnetism of β -Fe_{1.00(2)}Se_{1.00(3)} single crystals. **Physical Review B**, v. 83, n. 22, p. 224502, jun. 2011.

JEOL 2100. **Operation Manual Manual Transmission electron microscopy**. [s.l: s.n.].

JI, H. et al. Bulk intergrowth of a topological insulator with a room-temperature ferromagnet. **Physical Review B**, v. 85, n. 16, p. 165313, abr. 2012.

JOSE LLORET; ALICIA FORMENT. **Dominios - Wikimedia Commons**. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dominios.png>>. Acesso em: 7 mar. 2016.

KAMIMURA, T. On the Spin Axis Transition in Fe₇Se₈ (3 c). **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 43, n. 5, p. 1594–1599, 15 nov. 1977.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 14, p. 146802, set. 2005a.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 22, p. 226801, nov. 2005b.

KANE, C.; MOORE, J. Topological insulators. **Physics World**, n. February, p. 32–36, 2011.

KISIELOWSKI, C. et al. Detection of single atoms and buried defects in three dimensions by aberration-corrected electron microscope with 0.5-Å information limit. **Microscopy and microanalysis: the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada**, v. 14, n. 5, p. 469–77, 1 out. 2008.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [s.l: s.n.].

KNODLE, W.; CHOW, R. Molecular beam epitaxy: Equipment and practice. In: **Thin Film Deposition Processes and Technologies**. Waltham, USA: Elsevier Ltd, 2001.

LANG, M. et al. Proximity induced high-temperature magnetic order in topological insulator--ferrimagnetic insulator heterostructure. **Nano letters**, v. 14, n. 6, p. 3459–65, 11 jun. 2014.

LAW, K. T.; LEE, P. A.; NG, T. K. Majorana Fermion Induced Resonant Andreev Reflection. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 23, p. 237001, 2 dez. 2009.

LEE, W. S. et al. A brief update of angle-resolved photoemission spectroscopy on a correlated electron system. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 21, n. 16, p. 164217, 22 abr. 2009.

LIU, Q. et al. Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 15, p. 156603, abr. 2009.

LIU, W. et al. Enhancing magnetic ordering in Cr-doped Bi₂Se₃ using high-TC ferrimagnetic insulator. **Nano letters**, v. 15, n. 1, p. 764–9, 14 jan. 2015a.

LIU, W. et al. Atomic-Scale Magnetism of Cr-Doped Bi₂Se₃ Thin Film Topological Insulators. **ACS nano**, v. 9, n. 10, p. 10237–43, 27 out. 2015b.

LONG, G. et al. Magnetic anisotropy and coercivity of Fe₃Se₄ nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 20, p. 202103, 2011.

LYUBUTIN, I. S. et al. Structural, magnetic, and electronic properties of iron selenide Fe₆₋₇Se₈ nanoparticles obtained by thermal decomposition in high-temperature organic solvents. **The Journal of chemical physics**, v. 141, n. 4, p. 044704, 28 jul. 2014.

MARGADONNA, S. et al. Crystal structure of the new FeSe(1-x) superconductor. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 43, p. 5607–9, 21 nov. 2008.

MCQUEEN, T. M. et al. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe_{1+δ}Se. **Physical Review B**, v. 79, n. 1, p. 014522, jan. 2009.

MELLNIK, A. R. et al. Spin-transfer torque generated by a topological insulator. **Nature**, v. 511, n. 7510, p. 449–451, 23 jul. 2014.

MOORE, J.; BALENTS, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. **Physical Review B**, v. 75, n. 12, p. 121306, mar. 2007.

MOORE, J. E. The birth of topological insulators. **Nature**, v. 464, n. 7286, p. 194–8, 11 mar. 2010.

OKAMOTO, H. The fese (iron-selenium) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, n. 3, p. 383–389, jun. 1991.

OKAZAKI, A.; HIRAKAWA, K. Structural Study of Iron Selenides FeSe_x. I

Ordered Arrangement of Defects of Fe Atoms. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 11, n. 9, p. 930–936, 15 set. 1956.

POLYAKOV, A. et al. Surface alloying and iron selenide formation in Fe/Bi₂Se₃ (0001) observed by x-ray absorption fine structure experiments. **Physical Review B**, v. 92, n. 4, p. 045423, 22 jul. 2015.

POMJAKUSHINA, E. et al. Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor FeSe_{1-x}. **Physical Review B**, v. 80, n. 2, p. 024517, jul. 2009.

QI, X.-L. et al. Inducing a magnetic monopole with topological surface States. **Science (New York, N.Y.)**, v. 323, n. 5918, p. 1184–7, 27 fev. 2009.

QI, X.-L.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. **Physical Review B**, v. 78, n. 19, p. 195424, nov. 2008.

QUANTUM DESIGN. **Accuracy of the Reported Moment: Sample Shape Effects**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.qd-india.com/PDF/1500-015.pdf>.

QUANTUM DESIGN, I. **Magnetic Property Measurement System (MPMS® 3)**. San Diego: [s.n.].

ROUSHAN, P. et al. Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. **Nature**, v. 460, n. 7259, p. 1106–9, 27 ago. 2009.

ROY, R. Z₂ classification of quantum spin Hall systems: An approach using time-reversal invariance. **Physical Review B**, v. 79, n. 19, p. 195321, 21 maio 2009.

SCHOLZ, M. R. et al. Tolerance of Topological Surface States towards Magnetic Moments: Fe on Bi₂Se₃. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 25, p. 256810, jun. 2012.

SCHOLZ, M. R. et al. Intact Dirac cone of Bi₂Te₃ covered with a monolayer Fe. **physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters**, v. 7, n. 1-2, p. 139–141, 10 fev. 2013.

SCHUSTER, W.; MIKLER, H.; KOMAREK, K. L. Transition metal-chalcogen systems, VII.: The iron-selenium phase diagram. **Monatshefte für Chemie**, v. 110, n. 5, p. 1153–1170, 1979.

SERADJEH, B.; MOORE, J. E.; FRANZ, M. Exciton Condensation and Charge Fractionalization in a Topological Insulator Film. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 6, p. 066402, 7 ago. 2009.

SHUN-QING SHEN. **Topological Insulators: Dirac Equation in Condensed Matters**. Hong Kong: Springer, 2012.

SKOMSKI, R. **Simple models of magnetism**. Oxford; New York: Oxford

University Press, 2008.

SPALDIN, N. **Magnetic Materials: Fundamentals and applications**. [s.l: s.n.].

SPENCE, J. C. H. **Experimental high-resolution electron microscopy**. [s.l: s.n.].

SUN, Y. et al. High temperature superconducting FeSe films on SrTiO₃ substrates. **Scientific reports**, v. 4, p. 6040, 12 jan. 2014.

TERZIEFF, P.; KOMAREK, K. L. The antiferromagnetic and ferrimagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure. **Monatshefte für Chemie**, v. 109, n. 5, p. 1037–1047, 1978.

TSE, W.-K.; MACDONALD, A. H. Giant Magneto-Optical Kerr Effect and Universal Faraday Effect in Thin-Film Topological Insulators. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 5, p. 057401, 26 jul. 2010.

VIDAL, F. et al. Photon energy dependence of circular dichroism in angle-resolved photoemission spectroscopy of Bi₂Se₃ Dirac states. **Physical Review B**, v. 88, n. 24, p. 241410, 26 dez. 2013.

VOBORNİK, I. et al. Magnetic proximity effect as a pathway to spintronic applications of topological insulators. **Nano letters**, v. 11, n. 10, p. 4079–82, 12 out. 2011.

VON BARDELEBEN, H. J. et al. Ferromagnetism in Bi₂Se₃:Mn epitaxial layers. **Physical Review B**, v. 88, n. 7, p. 075149, ago. 2013.

WANG, J. et al. Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in iron chalcogenide Fe(3)Se(4): Excellent agreement with theories. **Journal of applied physics**, v. 112, n. 10, p. 103905, 15 nov. 2012.

WILLIAMS, A. J.; MCQUEEN, T. M.; CAVA, R. J. The stoichiometry of FeSe. **Solid State Communications**, v. 149, n. 37-38, p. 1507–1509, out. 2009.

WRAY, L. A. et al. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations. **Nature Physics**, v. 7, n. 1, p. 32–37, 12 dez. 2010.

XIA, Y. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 398–402, 10 maio 2009.

YE, M. et al. Quasiparticle interference on the surface of Bi₂Se₃ induced by cobalt adatom in the absence of ferromagnetic ordering. **Physical Review B**, v. 85, n. 20, p. 205317, maio 2012.

YU, R. et al. Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological

insulators. **Science (New York, N.Y.)**, v. 329, n. 5987, p. 61–4, 2 jul. 2010.

ZENG, Z. et al. Molecular beam epitaxial growth of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ topological insulators on GaAs (111) substrates: a potential route to fabricate topological insulator p-n junction. **AIP Advances**, v. 3, n. 7, p. 072112, 1 jul. 2013.

ZHANG, H. et al. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 438–442, 10 maio 2009.

ZHANG, H. et al. Fe₃Se₄ Nanostructures with Giant Coercivity Synthesized by Solution Chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 16, p. 3769–3774, 23 ago. 2011.

ZHANG, M. et al. Ferromagnetism on a paramagnetic host background in cobalt-doped Bi₂Se₃ topological insulator. **Chinese Physics B**, v. 23, n. 7, p. 076104, 2 jul. 2014a.

ZHANG, W.-H. et al. Direct Observation of High-Temperature Superconductivity in One-Unit-Cell FeSe Films. **Chinese Physics Letters**, v. 31, n. 1, p. 017401, 21 jan. 2014b.

ZHAO, Y. et al. Demonstration of surface transport in a hybrid Bi₂Se₃/Bi₂Te₃ heterostructure. **Scientific reports**, v. 3, p. 3060, 28 jan. 2013.

ZHAO, Y. et al. Crossover from 3D to 2D quantum transport in Bi₂Se₃/In₂Se₃ superlattices. **Nano letters**, v. 14, n. 9, p. 5244–9, 10 set. 2014.