Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Estudo das Propriedades Elétricas de Amostras de Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3

Wellington Viana da Silva

Orientador: Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta (IFUSP)

Prof. Dr. Eduardo Abramof (INPE)

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Unifei - Itajubá)

São Paulo

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Silva, Wellington Viana da

Estudo das propriedades elétricas de amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 .
São Paulo, 2019.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Propriedades dos sólidos; 2. Propriedades elétricas; 3. Telureto de bismuto; 4. Seleneto de bismuto; 5. Oscilações de Shubnikov-de Haas.

USP/IF/SBI-092/2019

University of São Paulo
Physics Institute

Study of the electrical properties of samples of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3

Wellington Viana da Silva

Supervisor: Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta

Dissertation submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta (IFUSP)

Prof. Dr. Eduardo Abramof (INPE)

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Unifei - Itajubá)

São Paulo
2019

Dedicatória

Este trabalho é dedicado às pessoas que, sem críticas e julgamentos, estendem suas mão ao próximo como forma de apoio. Em especial gostaria de homenagear meu avô Antônio (in memoriam), Maria Elici (mãe) e Cícero (pai) por terem me estendido suas mãos quando eu precisei, Janaína (irmã) e Larissa (minha esposa) por ser uma companheira maravilhosa que sempre tem me apoiado nos grandes desafios que enfrento. A vocês, meu eterno agradecimento, carinho e admiração.

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram e me incentivaram para a realização deste trabalho, particularmente:

Ao meu orientador Prof. Dr. Valmir Antônio Chitta, pela dedicação, paciência, cobranças, profissionalismo, pelos esclarecimentos de dúvidas, disponibilidade para discutir sobre a pesquisa, pela amizade e por sempre ter acreditado e me apoiado mesmo com as minhas dificuldades relativas às minhas atividades profissionais que me impediram muitas vezes de cumprir com as tarefas em tempo, muito obrigado.

Ao Dr. Xavier Pierre Marie Gratens, físico do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica pela ajuda com todas as medidas realizadas no laboratório e discussões sobre o tema.

Ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica que através do programa de Pós-Graduação em Física me proporcionou esta conquista.

Aos meus colegas do Instituto de Física da USP, que contribuíram direta ou indiretamente em algum momento do mestrado.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram em todos os momentos desta fase da minha vida.

À toda a minha família pelo apoio em todas as decisões e suporte emocional.

Aos meus chefes diretos do Santander por terem me liberado em algumas ocasiões para realização de medidas ou reuniões com o meu orientador e por entenderem a importância da pesquisa na minha vida.

Às pessoas da CPG pelo suporte na área administrativa.

Resumo

Isolantes topológicos são materiais que possuem estados eletrônicos metálicos de gap nulo na superfície, enquanto que o interior permanece isolante e com gap finito. No presente trabalho, foram estudadas as propriedades elétricas de quatro isolantes topológicos para verificar a existência de estados eletrônicos metálicos na superfície, sendo eles o Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Se}_3$ com $x = 0,0021$ e $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Te}_3$ com $x = 0,0051$. Os dois últimos foram dopados com gadolínio para verificar alterações nas propriedades elétricas com a introdução de uma impureza magnética. Os estudos foram realizados através de medidas de resistividade em função da temperatura e do campo magnético.

Das medidas de resistividade em função da temperatura, foi verificado que as amostras de seleneto, pura e dopada, são do tipo n, enquanto que as amostras de telureto são do tipo p, todas com concentração de portadores de bulk da ordem de 10^{18} cm^{-3} . De todos os resultados obtidos, a única diferença entre as amostras, puras e dopadas, é que a concentração de portadores das amostras dopadas é ligeiramente maior que das amostras puras. Nas medidas de magnetorresistência, por meio do estudo das oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH), verificou-se apenas uma frequência de oscilação nas amostras de seleneto, enquanto que para o telureto, foram observadas duas frequências, resultado da observação de spin splitting. Obteve-se a fase de Berry das oscilações de SdH, sendo que para todas as amostras, os resultados não possibilitaram concluir categoricamente o sistema eletrônico como trivial ou não-trivial. De todos os resultados obtidos, não foi possível verificar estados topológicos de superfície das medidas de magnetorresistência, isso devido a alta concentração de portadores de bulk que não possibilitou isolar efeitos de bulk e superfície.

Palavras-chave: Isolantes topológicos, telureto de bismuto, seleneto de bismuto, oscilações de Shubnikov-de Haas.

Abstract

Topological insulators are materials that have zero-gap metallic electronic states on the surface, while the bulk remains insulating and with a finite-gap. In the present work, the electrical properties of four topological insulators were studied to verify the existence of metallic electronic states on the surface, namely Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Se}_3$ with $x = 0,0021$ and $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Te}_3$ with $x = 0,0051$. The last two samples were gadolinium doped to verify possible changes in electrical properties with the introduction of a magnetic impurity. The studies were conducted through resistivity measurements as a function of temperature and magnetic field.

From the resistivity measurements as a function of temperature, it was verified that the pure and doped selenide samples are n-type, while the telluride samples are p-type, all with bulk carrier concentration of the order of 10^{18} cm^{-3} . Of all the obtained results, the only difference between pure and doped samples is that the carrier concentration of the doped samples is slightly higher than the pure samples. In the magnoresistance measurements, by studying the Shubnikov-de Haas (SdH) oscillations, only one oscillation frequency was observed in the selenide samples, while for the telluride, two frequencies were observed, resulting from the observation of spin splitting. The Berry phase was obtained from the SdH oscillations, and for all samples, the results did not make it possible to categorically conclude if the electronic system is trivial or non-trivial. From all the obtained results of the magnoresistance measurements, it was not possible to verify the conduction through the topological surface states due to the high concentration of bulk carriers that did not allow to isolate bulk from the surface effects.

Keywords: Topological insulators, bismuth telluride, bismuth selenide, Shubnikov-de Haas oscillations.

Sumário

1	Introdução	8
2	Fundamentos Teóricos	11
2.1	Condutores, Isolantes e Semicondutores	11
2.1.1	Condutores	12
2.1.2	Isolantes	13
2.1.3	Semicondutores	14
2.2	Efeito Hall	14
2.3	Condução Elétrica em Metais	16
2.3.1	Gás de Elétrons Livres	16
2.4	Bandas de Energia	18
2.5	Oscilações de Shubnikov-de Hass	21
2.6	Relação de resistividade residual	22
2.7	Telureto de Bismuto e Seleneto de Bismuto	23
3	Equipamentos e Procedimentos Experimentais	27
3.1	Características das Amostras	27
3.2	Medidas de Resistividade em Função da Temperatura	29
3.2.1	Técnica de van der Pauw	32
3.3	Medidas de Resistividade em Função do Campo Magnético	34
4	Resultado e Discussões	38
4.1	Medidas de Resistividade e Hall	38
4.1.1	Amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2GdSe_3	38
4.1.2	Amostras de Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3	43
4.2	Medidas de Magnetorresistência	48
4.2.1	Oscilações de Shubnikov-de Haas: Amostras Bi_2Se_3 e Bi_2GdSe_3	48
4.2.2	Oscilações de Shubnikov-de Haas: Amostras Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3	54
5	Conclusões	64
	Referências Bibliográficas	65

Lista de Figuras

- 2.1 Efeito Hall, com campo magnético aplicado no eixo z e os elétrons no sentido de x . Figura adaptada da referência [11]. 14
- 2.2 Possíveis arranjos para banda de energia de um sólido. a) **Condutor:** O gap de energia entre a banda de valência e de condução é nulo, portanto os elétrons podem ser excitados para níveis de energia mais próximos e possuem a banda de condução parcialmente preenchida. b) **Semicondutor:** Existe um gap de energia relativamente pequeno (menor que 2eV) entre as bandas de valência e condução. Neste caso, elétrons são excitados termicamente para a banda superior em temperaturas normais, deixando buracos na banda inferior. Exemplo de gap pequeno é o do silício de $\sim 1,1\text{eV}$. c) **Isolante:** O gap de energia é muito grande (superior a 2eV) entre as bandas de valência e de condução, se tornando muito difícil um elétron ser excitado para a banda de condução. Exemplo: o diamante com gap de $\sim 6\text{eV}$. Figura adaptada da referência [11]. 19
- 2.3 (a) Estrutura cristalina de Bi_2Te_3 . A linha vermelha representa uma célula unitária romboédrica. (b) Zona de Brillouin romboédrica de Bi_2Te_3 . A escala do desenho foi ampliada ao longo de ΓZ para ficar mais claro. As seis esferas laranjas representam as superfícies de Fermi no modelo de seis vales. A linha azul na forma de uma cavidade, representa a posição k medida dos espectros ARPES da banda de valência. Figura adaptada da referência [35] 24
- 2.4 Estrutura de banda de um isolante topológico. a) Ilustração da estrutura de bandas com os estados superficiais (linha verde e azul). b) Representação esquemática da estrutura eletrônica ideal para um isolante topológico, com as setas vermelhas representando a evolução da rotação do spin à medida que um elétron se move ao longo da superfície de Fermi. Figura adaptada da referência [4]. 25
- 2.5 Medidas ARPES realizadas para amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 . a) Resultado de medidas ARPES para o seleneto de bismuto mostrando a presença de estados eletrônicos de superfície com um cone de Dirac. A seta vermelha indica o ponto de Dirac. b) Resultado de medidas ARPES para o telureto de bismuto também observando a presença de estados eletrônicos de superfície com um cone de Dirac. A seta azul indica o ponto de Dirac. Figura adaptada das referências [4, 8]. 25

3.1	Ilustração do crescimento de amostras pelo método de Bridgman. Na figura nota-se um forno vertical com paredes com gradiente de temperatura separados por um isolante térmico. Internamente observa-se o crescimento em 3 fases distintas, considerando a primeira ampola como sendo o início do processo seguindo descendo com uma velocidade v suficientemente pequena para a cristalização do material ao passar pela temperatura de solidificação.	28
3.2	Ilustração da amostras com a indicação das medidas de comprimento (C), largura (L) e espessura (E).	29
3.3	Foto da amostra após ter sido realizado os contatos com solda de índio e fio de ouro no porta amostra.	29
3.4	a) Ilustração das amostras com contatos feitos nos vértices. b) Ilustração do painel de controle dividido em 3 partes: Amostra (A): configuração em que as amostras foram conectadas; Chave (C): uma chave que modifica a configuração das conexões e uma chave para mudar o tipo de medida, ou seja, R - Resistividade e H - Hall; Medidores (M): Conexão com os equipamentos de medição e geração de corrente. . . .	31
3.5	Equipamentos utilizados para a realização das medidas Hall. O equipamento gerador de campo magnético é composto por duas bobinas compostas por tubos de cobre enrolados e fixados com resina e dois polos concentradores de campo. O resfriamento das bobinas é realizado com água que passa por dentro dos tubos. Nota-se que o dedo frio com a amostra fica localizado entre os dois polos.	32
3.6	Placa condutora de espessura uniforme e contorno arbitrário. Os pontos de 1 a 4 são os contatos elétricos nas extremidades da placa. Figura adaptada da referência [45].	33
3.7	Relação entre os valores do parâmetro f e o parâmetro R_{nz} , sendo que $R_{nz} = \frac{R_{12,34}/R_{23,41}-1}{R_{12,34}/R_{23,41}+1}$, ou seja, depende das resistências $R_{12,34}$ e $R_{23,41}$. Figura adaptada da referência [45].	34
3.8	Esquema do criostato utilizado para medidas de resistividade em função do campo magnético. Figura adaptada da referência [46]. . . .	36
3.9	Ilustração do campo magnético passando pelas amostras estudadas, perpendicular às camadas quádruplas da estrutura cristalina.	37
4.1	Medidas de tensão e corrente nas temperaturas de 4K e 300K na amostra de Bi_2Se_3 . No canto inferior direito do primeiro gráfico é apresentada uma ilustração da amostra com os contatos nos vértices e ao lado uma legenda dos contatos realizados.	39

4.2	Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de seleneto de bismuto. No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 120K obtendo $n = 1,999 \pm 0,004$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3}	41
4.3	Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de seleneto de bismuto com gadolínio (Bi_2GdSe_3). No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 130K obtendo $n = 1,96 \pm 0,05$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3}	43
4.4	Medidas de tensão e corrente nas temperaturas de 4K e 300K na amostra de Bi_2Te_3 . No canto inferior direito do primeiro gráfico é apresentada uma ilustração da amostra com os contatos nos vértices e ao lado uma legenda dos contatos realizados.	44
4.5	Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de telureto de bismuto. No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 100K obtendo $n = 2,000 \pm 0,004$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3}	45
4.6	Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de telureto de bismuto com gadolínio (Bi_2GdTe_3). No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 165K obtendo $n = 1,90 \pm 0,02$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{19} cm^{-3}	47

4.7	Variação das resistividades ρ_{xx} (curva azul) e ρ_{xy} (curva vermelha) em função do campo magnético da amostra de Bi_2Se_3 na temperatura de 1,6K, e na curva ρ_{xx} foi feito um ajuste utilizando um polinômio quadrático para subtrair o background (curva laranja). No gráfico do canto superior esquerdo, observa-se a derivada da resistividade longitudinal em função do inverso do campo magnético, na qual fica aparente as oscilações de SdH. No gráfico do canto inferior direito, estão plotados valores de $1/B$ correspondentes aos máximos (pontos vermelhos) e mínimos (pontos azuis) da derivada de ρ_{xx} em função de B versus os índices (n) dos níveis de Landau.	49
4.8	Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,6K considerando $m^* = 0,16m_e$ para a amostra de Bi_2Se_3 . a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(448 \pm 3) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(159,14 \pm 0,08) \text{ T}$ e $(0,476 \pm 0,006)$ para μ_{2D} , B_{F2D} e γ_{2D} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(496 \pm 4) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(159,13 \pm 0,08) \text{ T}$ e $(0,477 \pm 0,006)$ para μ_{3D} , B_{F3D} e γ_{3D}	50
4.9	Variação das resistividades ρ_{xx} e ρ_{xy} em função do campo magnético da amostra Bi_2GdSe_3 na temperatura de 1,5K, com as oscilações de SdH evidentes à partir de $B = 9\text{T}$. No gráfico do canto superior esquerdo, estão plotados valores de B correspondentes aos máximos (pontos vermelhos) e mínimos (pontos azuis) da resistividade ρ_{xx} em função de B versus os índices (n) dos níveis de Landau.	52
4.10	Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,5K considerando $m^* = 0,16m_e$ para a amostra de Bi_2GdSe_3 . a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(498 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(161,06 \pm 0,03) \text{ T}$ e $(0,432 \pm 0,002)$ para μ_{2D} , B_{F2D} e γ_{2D} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(559 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(161,06 \pm 0,03) \text{ T}$ e $(0,432 \pm 0,002)$ para μ_{3D} , B_{F3D} e γ_{3D}	53
4.11	Variação das resistividades ρ_{xx} (curva azul) e ρ_{xy} (curva vermelha) em função do campo magnético da amostra Bi_2Te_3 na temperatura de 1,5K, com as oscilações de SdH evidentes à partir de $B = 4\text{T}$. Na curva ρ_{xx} foi feito um ajuste utilizando um polinômio quadrático para subtrair o background (curva laranja). No canto superior esquerdo, é mostrada a derivada da resistividade (ρ_{xx}) em relação a B , plotado com o inverso do campo magnético. No canto inferior direito, apresenta-se o ajuste dos níveis de Landau para obtenção da frequência das oscilações, neste caso a oscilação tem duas frequências.	55

4.12	Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,5K considerando $m^* = 0,09m_e$ para a amostra de Bi_2Te_3 . Conforme gráfico do canto superior esquerdo da figura 4.11, foi observado duas frequências de oscilação, e neste caso, o ajuste foi feito com a soma de duas equações de SdH. a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(2368 \pm 22) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(25,60 \pm 0,02) \text{ T}$ e $(0,246 \pm 0,002)$ para μ_1 , B_{F2D1} e γ_{2D1} , e $(546 \pm 5) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(45,1 \pm 0,1) \text{ T}$ e $(0,155 \pm 0,009)$ para μ_2 , B_{F2D2} e γ_{2D2} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(3061 \pm 5) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(25,89 \pm 0,02) \text{ T}$ e $(0,207 \pm 0,003)$ para μ_1 , B_{F3D1} e γ_{3D1} , e $(610 \pm 7) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(47,1 \pm 0,1) \text{ T}$ e $(0,461 \pm 0,009)$ para μ_2 , B_{F3D2} e γ_{3D2}	56
4.13	Variação das resistividades ρ_{xx} (curva azul) e ρ_{xy} (curva vermelha) em função do campo magnético da amostra Bi_2GdTe_3 na temperatura de 1,5K, com as oscilações de SdH evidentes à partir de $B = 3\text{T}$, e na curva ρ_{xx} foi feito um ajuste utilizando um polinômio quadrático para subtrair o background (curva laranja). No canto superior esquerdo, é mostrada a derivada da resistividade (ρ_{xx}) em função de B , plotado com o inverso do campo magnético. No canto inferior direito, estão plotados valores de $1/B$ correspondentes aos máximos (pontos vermelhos) e mínimos (pontos azuis) da derivada de ρ_{xx} em função de B versus os índices (n) dos níveis de Landau.	58
4.14	Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,5K considerando $m^* = 0,09m_e$ para a amostra de Bi_2GdTe_3 . Conforme gráfico do canto inferior direito da figura 4.13, foi observado duas frequências de oscilação, e neste caso, o ajuste foi feito com a soma de duas equações de SdH. a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(4048 \pm 59) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(25,3 \pm 2,4) \text{ T}$ e $(-0,026 \pm 0,005)$ para μ_1 , B_{F2D1} e γ_{2D1} , e $(1356 \pm 26) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(58,44 \pm 0,45) \text{ T}$ e $(0,026 \pm 0,004)$ para μ_2 , B_{F2D2} e γ_{2D2} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(4039 \pm 31) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(24,6 \pm 1,3) \text{ T}$ e $(0,543 \pm 0,133)$ para μ_1 , B_{F3D1} e γ_{3D1} , e $(1579 \pm 34) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(58,73 \pm 0,45) \text{ T}$ e $(-0,503 \pm 0,039)$ para μ_2 , B_{F3D2} e γ_{3D2}	59
4.15	Variação da derivada da resistividade ρ_{xy} em função do inverso do campo magnético das 4 amostra estudadas. As medidas de resistividade ρ_{xy} foram realizadas nas temperaturas de 1,6K para a amostra de Bi_2Se_3 e para as outras 3 amostras foram realizadas na temperatura de 1,5K.	62

Lista de Tabelas

2.1	Largura da Banda proibida ou gap (E_g) para alguns semicondutores. Fonte: Adaptado [14].	20
4.1	Resumo dos resultados obtidos das medidas de resistividade e Hall em função da temperatura para as 4 amostras estudadas.	48
4.2	Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.8) da amostra Bi_2Se_3 , onde nota-se que a correção é muito pequena.	51
4.3	Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.10) da amostra Bi_2GdSe_3 , onde nota-se também para esta amostra que a correção é muito pequena.	54
4.4	Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.12) da amostra Bi_2Te_3 , onde nota-se que a correção é muito pequena.	57
4.5	Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.14) da amostra Bi_2GdTe_3 . Observa-se que as correções são muito pequenas.	60
4.6	Resumo dos resultados obtidos das medidas Hall e de magnetorresistência das 4 amostras estudadas. Para as amostras de telureto, os resultados são apresentados apenas para a primeira banda. As medidas Hall foram realizadas à temperatura de 4K e as de magnetorresistência a 1,5K ou 1,6K.	63

Capítulo 1

Introdução

Com a evolução da tecnologia, a produção de dados tem se tornado exponencial, gerando a necessidade de velocidade no armazenamento, leitura e processamento das informações disponíveis. Neste sentido, a spintrônica tem ganhado cada vez mais atenção, pois explora as propriedades quânticas dos elétrons (spin) e faz uso do estado de suas cargas. Uma aplicação da spintrônica, são os semicondutores utilizados na criação de processadores quânticos que poderiam ter uma velocidade de processamento de até 1 milhão de vezes mais rápida do que os processadores convencionais, fazendo com que esses materiais semicondutores se tornassem foco de muitos pesquisadores [1, 2, 3]. Um dos materiais com as características necessárias para a fabricação destes processadores são conhecidos como Isolantes Topológicos (IT).

Os IT's estão entre as mais importantes descobertas recentes da física da matéria condensada e têm sido o principal foco de estudo de vários grupos teóricos e experimentais nos últimos anos, não só pela nova física envolvida, mas também pelo considerável potencial de aplicação no desenvolvimento da spintrônica [4, 5]. Nos IT's a interação dos elétrons com os átomos gera um forte efeito de acoplamento spin-órbita, dando origem a estados eletrônicos metálicos de gap nulo na superfície do material, enquanto que o bulk permanece isolante e com gap finito. Esses estados de superfície transportam uma corrente de spin pura e estão protegidos topologicamente, desde que a simetria de inversão temporal seja preservada. Essas características fazem dos isolantes topológicos uma das mais promissoras apostas no desenvolvimento de uma nova eletrônica baseada no spin dos portadores.

Em duas dimensões (2D), os isolantes topológicos são caracterizados pelo número topológico $\nu = 0, 1$, onde 0 corresponde ao isolante ordinário e 1 ao isolante topológico. O número ν é determinado a partir das funções de onda de Bloch que descrevem os estados eletrônicos do bulk. Assim, o isolante topológico é uma propri-

idade do bulk. Em três dimensões, existem quatro números topológicos ($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$), cada um podendo assumir os valores 0 e 1. O número ν_0 é o mais importante, pois permite distinguir entre um isolante topológico forte (STI, do inglês Strong Topological Insulator) e um isolante topológico fraco (WTI, do inglês Weak Topological Insulator). Se $\nu_0 = 1$, o sistema é um STI e os estados de superfície de gap nulo existem em todas as superfícies, independente dos detalhes da superfície. Se $\nu_0 = 0$, o sistema é definido como WTI onde os estados de gap nulo podem estar ausentes em algumas das superfícies. Para o STI, uma relação de dispersão típica para os estados de superfície é um cone de Dirac similar ao grafeno, material no qual foi previsto teoricamente pela primeira vez a existência de estados topológicos [6]. Até o momento vários materiais e experimentos têm sido propostos para se investigar os estados topológicos. Trabalhos teóricos mostraram a possibilidade dos materiais Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 serem isolantes topológicos [7], por isso são excelentes candidatos para a investigação experimental, que de fato, através de medidas ARPES (Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo) verificou-se a existência de um cone de Dirac, evidenciando estados topológicos de superfície [4, 8].

Até agora, a maioria dos IT's apresentam condução por bandas do bulk que tende a dominar o transporte elétrico. Além disso, os estados do bulk de um IT também apresentam forte efeito de acoplamento spin-órbita como os estados de superfície e, conseqüentemente, também devem exibir magneto-condutividade negativa [9]. Experimentalmente, as curvas de magneto-condutividade são uma mistura dos efeitos de localização/antilocalização adicionados aos efeitos clássicos (dependência quadrática da magneto-condutividade com o campo magnético). Além disso, o efeito clássico pode suprimir o efeito de localização fraca do bulk sendo necessário que esse termo seja cuidadosamente subtraído das curvas experimentais.

Dentro do contexto apresentado, o presente trabalho tem como objetivo evidenciar a existência de estados topológicos de superfície nas amostras Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 através das propriedades de magneto-transporte. Inicialmente foram feitas caracterizações elétricas dos materiais propostos, seguindo com o estudo das propriedades de transporte em altos campos magnéticos para evidenciar efeitos de magneto-resistência linear e oscilações de Shubnikov-de Haas.

Além da introdução, este trabalho é composto por mais 4 capítulos, iniciando no capítulo 2 com a apresentação de alguns fundamentos teóricos importantes para o entendimento das medidas realizadas e amostras estudadas, sendo eles: definições dos condutores, isolantes e semicondutores; efeito Hall com uma breve explicação do efeito e dedução das equações que permitem obter a mobilidade, concentração e tipo de portadores; o gás de elétrons livre que possibilita a obtenção da velocidade e

energia de Fermi; as bandas de energia descrevendo as características e propriedades de um semicondutor; no subtópico de oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH) são apresentados as equações que possibilitam analisar as oscilações observadas em altos campos magnéticos; uma breve definição da relação de resistividade residual (RRR) sendo uma ferramenta interessante para saber a pureza das amostras estudadas e; no último subtópico são apresentadas as propriedades dos materiais que são foco deste trabalho.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais adotados e os equipamentos utilizados para a realização das medidas propostas para obtenção das propriedades elétricas das amostras. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos das medidas realizadas e discutidos os comportamentos observados. Ambos os capítulos estão separados em dois subtópicos, o primeiro relacionado às medidas de resistividade em função da temperatura, e o segundo, com as medidas de resistividade em função do campo magnético.

No último capítulo são apresentadas as conclusões sobre os resultados e comportamentos obtidos.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentados alguns fundamentos teóricos que foram utilizados para a obtenção dos resultados deste trabalho. Iniciamos com uma definição dos condutores, isolantes e semicondutores, seguindo com as medidas Hall, importantes para a obtenção da concentração, mobilidade e tipo de portadores.

É feita uma breve explicação do gás de elétrons livres, com resultados matemáticos importantes que podem ser utilizados para obter algumas grandezas interessantes das amostras, por exemplo, a concentração de portadores do interior do material que podem ser calculados utilizando o resultado da frequência das oscilações de SdH, podendo também ser comparado com a densidade obtida através do efeito Hall. Ainda das oscilações de SdH, pode-se obter a mobilidade, velocidade e energia de Fermi.

Por fim, são apresentadas as propriedades básicas das amostras estudadas neste trabalho.

2.1 Condutores, Isolantes e Semicondutores

No geral, os materiais podem ser classificados como **condutores**, **não condutores** (ou **isolantes**) e **semicondutores**, baseado na facilidade que as cargas elétricas possuem de se mover no interior do material, sendo considerados alguns parâmetros para essa classificação, como a resistividade, condutividade, densidade de portadores e bandas de energia. Basicamente, os condutores são materiais em que as cargas elétricas se deslocam de maneira relativamente livre, sendo necessário aplicar uma tensão elétrica menor, quando comparado com os isolantes e semicondutores, para que haja condução, enquanto que os isolantes são materiais em que as cargas não conseguem se mover livremente. Os semicondutores são materiais que possuem propriedades intermediárias aos citados acima, podendo se comportar como um isolante

ou condutor, dependendo da temperatura e da dopagem.

2.1.1 Condutores

Os condutores são materiais que possuem uma grande quantidade de elétrons de valência que estão fracamente ligados aos átomos individuais e podem mover-se livremente dentro do condutor, tendo como grandes representantes dessa classe de materiais as substâncias metálicas.

Mesmo que o material condutor tenha uma grande quantidade de elétrons de valência, do ponto de vista clássico, a corrente elétrica só é produzida quando uma força externa atuar nos elétrons livres, por exemplo, quando um campo elétrico externo for aplicado. É importante lembrar que um condutor é, em geral, eletricamente neutro, ou seja, o número de elétrons livres de valência é equilibrado com o número equivalente de cargas positivas nos íons do material. As cargas positivas nos íons são fixas dentro da rede cristalina do condutor e não podem mover-se como elétrons livres. Somente os elétrons livres contribuem para a corrente elétrica nestes condutores quando um campo elétrico é aplicado no material [10].

No estudo da condução elétrica nos materiais, um resultado bastante significativo é a lei de Ohm estabelecida por G. S. Ohm (1789–1854) que afirma: “para um condutor metálico em temperatura ambiente, a razão entre a diferença de potencial (V) entre dois pontos pela corrente elétrica (I) produzida é constante” [10], sendo expressa como:

$$\frac{V}{I} = \text{constante} = R \quad (2.1)$$

A constante R, conhecida como resistência elétrica, é um dos parâmetros utilizados para classificar os condutores, sendo definida através da lei de Ohm. Um condutor é dito ôhmico quando para uma ampla faixa de valores de I e V esta lei é obedecida, ou seja, a relação entre I e V é linear e, em caso contrário, o condutor é dito não ôhmico quando a relação entre I e V é não linear.

Para explicar a resistência elétrica, lembremos que para um material em que as linhas de corrente que representam a densidade de corrente ($\vec{J}$) são uniformes ao longo de toda seção de reta, o campo elétrico ($\vec{E}$) e a densidade de corrente são iguais em todos os pontos, então a resistividade do material (ρ) é dada por:

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{\frac{V}{L}}{\frac{I}{A}} \quad (2.2)$$

Sendo:

$$E = \frac{V}{L} \quad (2.3)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.4)$$

$$\frac{V}{I} = R \quad (2.5)$$

Temos:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.6)$$

Sendo ρ uma propriedade microscópica do material expressa em Ohm.metro, L é o comprimento do material expresso em metro e A é a área efetiva em m^2 , por onde fluem os portadores de carga. Desta forma, a resistência elétrica é uma combinação de parâmetros geométricos e de propriedades intrínsecas do material. A resistividade de uma substância condutora depende da temperatura (T) a que ela é submetida, sendo expressa empiricamente como:

$$\rho(T) - \rho(T_0) = \rho_0 \alpha (T - T_0) \quad (2.7)$$

Onde $\rho(T)$ é a resistividade na temperatura T , $\rho(T_0)$ a resistividade elétrica na temperatura inicial T_0 , α o coeficiente térmico de resistividade (em $^{\circ}C^{-1}$ ou K^{-1}) e $T-T_0$ é a diferença de temperatura. Na maioria dos condutores, o coeficiente α é positivo, isto significa que a resistividade aumenta com a temperatura e, consequentemente a resistência elétrica destes materiais.

2.1.2 Isolantes

Os materiais isolantes elétricos, possuem uma pequena quantidade de elétrons de valência ou até nula, desta forma apresenta resistência elétrica muito alta. Assim, para uma tensão aplicada a um material isolante espera-se que, do ponto de vista teórico, temos:

$$\frac{V}{I} = R \rightarrow \infty \quad (2.8)$$

O que significa que a resistência elétrica deste material é muito grande, $R \rightarrow \infty$.

2.1.3 Semicondutores

Os semicondutores são geralmente classificados por terem uma resistividade elétrica à temperatura ambiente, com valores no intervalo de 10^{-2} até $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ e são fortemente dependentes da temperatura. Por exemplo, à temperaturas suficientemente baixas (próximas ao zero absoluto), semicondutores intrínsecos, ou seja, sem impurezas em sua estrutura, têm suas bandas eletrônicas completas e comportam-se como isolantes, enquanto que alguns semicondutores intrínsecos com gap de energia pequeno (por exemplo, Si com $E_g = 1,1 \text{ eV}$) à temperatura suficientemente elevada (temperatura ambiente - 300K), se comportam como condutores pois elétrons são termicamente excitados à banda de condução. Os dispositivos baseados em semicondutores incluem transistores, chaves, diodos, painéis fotovoltaicos, detectores e termistores, podendo ser usados como únicos circuitos ou como componentes de circuitos integrados. No tópico 2.4, Bandas de Energia, voltaremos a falar destes materiais apresentando algumas propriedades.

2.2 Efeito Hall

Em 1879, Edwin H. Hall, que na época ainda era um aluno de doutorado, mostrou que os elétrons que se movem no interior de um fio de cobre podem ser desviados por um campo magnético. Tal fenômeno, ficou conhecido como efeito Hall [10, 11].

Na Figura (2.1), nota-se uma barra condutora com um campo elétrico ($\vec{E}$) aplicado na direção do eixo x em sentido contrário ao deslocamento dos elétrons. Na presença de um campo magnético ($\vec{B}$) aplicado no sentido do eixo z, de tal forma que os elétrons de uma corrente que passa no mesmo sentido do campo elétrico sofram a ação de um torque que produz um acúmulo de cargas na borda da placa, um campo elétrico transversal ($\vec{E}_H$) é gerado no sentido y.

Com todos estes campos aplicados à barra, duas forças são geradas na direção do eixo y, sendo uma delas a força elétrica ($\vec{F}_E$) gerada no sentido do eixo -y e a força do campo magnético ($\vec{F}_B$) gerada no sentido do eixo y.

Figura 2.1: Efeito Hall, com campo magnético aplicado no eixo z e os elétrons no sentido de x. Figura adaptada da referência [11].

Sendo $\vec{F}_E$ e $\vec{F}_B$, dados por:

$$\vec{F}_E = q\vec{E} \quad (2.9)$$

$$\vec{F}_B = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.10)$$

Lembrando que a densidade de corrente ($\vec{J}$) pode ser escrita como:

$$\vec{J} = nq\vec{v} \quad (2.11)$$

Chegará um momento em que a $\vec{F}_E$ e $\vec{F}_B$ entrarão em equilíbrio e a componente da corrente do eixo y será zero, desta forma $J_z = J_y = 0$, chegamos na equação:

$$E_y = \frac{J_x B_z}{nq} \quad (2.12)$$

Pela equação (2.4), temos:

$$E_y = \frac{IB}{Anq} \quad (2.13)$$

Levando em consideração a área da seção de reta dada por $A = Ld$ e sendo $E_y = E_H = \frac{V_H}{L}$, chegamos na equação de densidade de portadores, dada por:

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (2.14)$$

À partir desta equação, obtêm-se a expressão para a resistência R_{xy} :

$$R_{xy} = \frac{R_H}{d} B \quad (2.15)$$

Define-se o coeficiente de Hall dado por:

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (2.16)$$

Desta forma, o efeito Hall permite a obtenção de dois resultados importantes, o número de portadores e o tipo de portadores, ou seja, elétrons (se negativo) e lacunas (se positivo).

2.3 Condução Elétrica em Metais

2.3.1 Gás de Elétrons Livres

O modelo mais simples para os elétrons livres de um metal é considerá-los como um gás de partículas livres confinados em uma caixa cúbica. Sendo a equação de Schrödinger para uma partícula livre em 3 dimensões dada por:

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_k\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Os estados quânticos de uma partícula são estados de partículas livres, sendo a função de onda representada em 3 dimensões por:

$$\psi_k = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.18)$$

Onde o vetor de onda $\vec{k}$, tem três componentes: $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y} + k_z\hat{z}$. Na caixa cúbica de aresta L com vértices na origem, as soluções que satisfazem a estas condições de contorno são escritas por [11]:

$$\psi_n = A\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) \quad (2.19)$$

Com as restrições $k_x = n_x\frac{\pi}{L}$, $k_y = n_y\frac{\pi}{L}$, $k_z = n_z\frac{\pi}{L}$ (n_x , n_y e n_z são inteiros positivos). No entanto, a equação de onda (2.18) também satisfaz condições de contorno periódicas, dada por:

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (2.20)$$

$$\psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \quad (2.21)$$

$$\psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \quad (2.22)$$

Com soluções:

$$k_x = n_x\frac{2\pi}{L} \quad (2.23)$$

$$k_y = n_y\frac{2\pi}{L} \quad (2.24)$$

$$k_z = n_z\frac{2\pi}{L} \quad (2.25)$$

Onde n_x , n_y e n_z são números inteiros positivos, negativos ou zero.

Substituindo a equação (2.18) na (2.17), obtém-se as energias E_k das órbitas com autovetor $\vec{k}$, dadas por:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2.26)$$

Onde $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, sendo os números quânticos do problema as componentes de k .

Pode-se obter a velocidade da partícula no orbital $\vec{k}$, utilizando o operador quântico do momento linear, dado por $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, que aplicando na equação (2.18), temos:

$$\hat{p}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Assim, o autovalor do momento linear é $\hbar\vec{k}$, portanto a velocidade da partícula no orbital $\vec{k}$ é $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$.

Em um sistema de N elétrons livres, os orbitais ocupados podem ser representados como pontos dentro de uma esfera de volume $V=L^3$ no espaço recíproco. A energia na superfície da esfera é a energia de Fermi e o raio da esfera é k_F , denominado vetor de onda de Fermi. Logo:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (2.28)$$

Como já mencionado, obtém-se duas soluções para a equação (2.18), uma com espaçamento π/L , resultante da condição de estar confinada em uma caixa de aresta L e outra solução com espaçamento de $2\pi/L$, resultante das condições de periodicidade para cada componente e, nos valores possíveis de k_x , k_y e k_z . Analisando estas soluções no espaço recíproco, nota-se que para a primeira solução só é possível valores positivos dos k 's e, neste caso, preencheria apenas o octante em que as três componentes são positivas. Para a segunda solução, nota-se que o sinal dos k 's indica a direção que a onda se propaga e, portanto, representa estados distintos. Para esta solução, os pontos representativos preenchem os oito octantes do espaço recíproco e a densidade de pontos permitidos é $(\frac{2\pi}{L})^3$.

Assim, para a esfera no espaço recíproco, de acordo com o princípio de Pauli, no estado fundamental do sistema os N estados de mais baixa energia se encontram ocupados. Como existem dois estados eletrônicos diferentes associados a cada função de onda ψ_k , os estados ocupados contém $\frac{N}{2}$ pontos representativos de vetores de onda permitidos. Logo em uma esfera de volume $\frac{4\pi k_F^3}{3}$ o número de orbitais é:

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 \quad (2.29)$$

Sendo $n_b = \frac{N}{V}$, obtêm-se [11]:

$$n_b = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.30)$$

Para um gás de elétrons confinado em um sistema bi-dimensional (2D), aplicando-se o mesmo raciocínio para um círculo de raio k_F , com área de πk_F^2 , o número de orbitais é:

$$\frac{N}{2} = \frac{\pi k_F^2}{(2\pi/L)^2} = \frac{A}{4\pi} k_F^2 \quad (2.31)$$

Neste caso, $n_s = \frac{N}{A}$, obtêm-se [12]:

$$n_s = \frac{k_F^2}{2\pi} \quad (2.32)$$

Além do gás de elétrons livres que nos permite tirar vários resultados interessantes do comportamento do material, o modelo teórico do líquido de Fermi oferece uma metodologia para podermos tratar problemas de muitas partículas fortemente interagente em uma aproximação de uma partícula. Baber [13] mostrou que à baixas temperaturas a resistividade de metais variam com T^2 . Portanto, à partir de resultados experimentais de resistividade em função da temperatura, fazendo um ajuste utilizando a equação (2.33), é possível verificar se o material se comporta como um líquido de Fermi e como um metal.

$$\rho \propto T^n \quad (2.33)$$

2.4 Bandas de Energia

Um átomo é constituído por elétrons mais externos (elétrons de valência) ligados ao íon positivo correspondente ao átomo considerado sem esses elétrons. No caso de um sólido macroscópico, ou seja, quando há o agrupamento de um grande número de átomos, os elétrons de valência, perturbados pelos átomos vizinhos, acabam tornando-se mais ou menos livres para se mover pelo sólido inteiro. Se os níveis de energia são discretos num átomo isolado, no sólido, os níveis passam a formar bandas de energia (Figura 2.2), ou seja, um grande conjunto de níveis de energia pouco espaçados. Pelo princípio de exclusão de Pauli, o número de elétrons que podem

ocupar um certo nível de energia num átomo isolado é dois (spin para cima e spin para baixo). Entre uma banda e outra não existem níveis de energia possíveis de serem preenchidos pelos elétrons chamado de banda proibida [11].

Figura 2.2: Possíveis arranjos para banda de energia de um sólido. a) **Condutor:** O gap de energia entre a banda de valência e de condução é nulo, portanto os elétrons podem ser excitados para níveis de energia mais próximos e possuem a banda de condução parcialmente preenchida. b) **Semicondutor:** Existe um gap de energia relativamente pequeno (menor que 2eV) entre as bandas de valência e condução. Neste caso, elétrons são excitados termicamente para a banda superior em temperaturas normais, deixando buracos na banda inferior. Exemplo de gap pequeno é o do silício de $\sim 1,1\text{eV}$. c) **Isolante:** O gap de energia é muito grande (superior a 2eV) entre as bandas de valência e de condução, se tornando muito difícil um elétron ser excitado para a banda de condução. Exemplo: o diamante com gap de $\sim 6\text{eV}$. Figura adaptada da referência [11].

Conforme a Figura 2.2 os semicondutores são materiais que possuem um gap de energia relativamente pequeno entre a banda de valência e a banda de condução, sendo que à temperatura de 0K, para um semicondutor intrínseco, todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão desocupados. Conforme já mencionado anteriormente, os semicondutores tem uma forte dependência da temperatura, tendo uma resistividade maior a baixas tempe-

raturas e, ao passo que aumentando a temperatura, esta resistividade diminui. Este comportamento é contrário ao de um metal, por exemplo, que tem uma resistividade menor à baixas temperaturas e é crescente com o aumento de temperatura.

Os semicondutores são materiais interessantes de se trabalhar, pois suas propriedades podem ser alteradas pela adição de pequena quantidade de átomos diferentes do material base que forma o semicondutor, na qual são chamados de impurezas. Existe um grande número de materiais semicondutores, mas o semicondutor mais usado é o silício (Si) em virtude das várias propriedades apresentadas por este material [11]. No entanto, para aplicações específicas existem outros semicondutores com propriedades diferentes do Si, portanto se tornam úteis para a fabricação de dispositivos ópticos, detectores, dispositivos de alta frequência, termoacopladores e outros.

É interessante notar que cada material semicondutor tem a sua estrutura de banda específica, com parâmetros específicos como, por exemplo, de banda proibida (gap de energia), massa efetiva, estrutura direta ou indireta. Na Tabela 2.1 são apresentados valores de energia (E_g) da banda proibida (gap) para alguns materiais semicondutores, deixando claro que o gap é diferente para cada material sugerindo diferentes aplicações [11, 14].

Tabela 2.1: Largura da Banda proibida ou gap (E_g) para alguns semicondutores. Fonte: Adaptado [14].

Semicondutor	$E_g(\text{eV})$ (293K)	Semicondutor	$E_g(\text{eV})$ (293K)
Si	1,11	CdTe	1,44
Ge	0,67	CdTe	0,37
Te	0,33	InP	1,27
GaAs	1,35	CdSe	1,74
InSb	0,16	GaP	2,24
ZnS	3,54	PbTe	0,25
Bi ₂ Te ₃	0,21	Bi ₂ Se ₃	0,3

Semicondutores podem ser do tipo p ou n, na qual define-se p como sendo o número de portadores tipo lacunas (lacunas/cm³) e n como o número de portadores de elétrons (elétrons/cm³). Define-se ainda o número n_i como sendo a concentração de portadores de um material intrínseco, sendo que neste caso teremos $n_i = n = p$ [11, 14].

É importante ressaltar que massa efetiva de portadores é um conceito utilizado como ferramenta importante para o estudo destes materiais, pois através da massa efetiva do portador é possível usar leis semiclássicas no estudo dos materiais semicondutores. Portanto, a massa efetiva engloba os efeitos quânticos do potencial interno

da rede cristalina, sobre o portador. Definindo esta grandeza, é possível tratar os portadores como sendo partículas clássicas de massa igual à sua massa efetiva.

2.5 Oscilações de Shubnikov-de Hass

Em estudos de magnetorresistência, são realizadas medidas de resistividade elétrica em função do campo magnético a uma temperatura constante. No regime de altos campos, são observadas oscilações na resistividade longitudinal que estão relacionadas às oscilações de Shubnikov-de Hass. Este comportamento foi observado em muitos outros trabalhos [15, 16, 17], e correspondem aos estados de energia que as partículas carregadas ocupam, ou seja, os níveis de Landau (NL). Os vales das oscilações são estados totalmente preenchidos e os picos são estados semi preenchidos.

Sendo n o índice dos NL's, os valores de mínimo das oscilações da resistividade ρ_{xx} correspondem a números inteiros de n e os pontos de máximo a $n + 1/2$ [18]. No caso em que os pontos de máximo e mínimo são obtidos da derivada da resistividade em relação ao campo magnético, os valores de mínimo correspondem a $n + 1/4$ e os pontos de máximo a $n + 3/4$ [16].

À partir da equação semiclássica de quantização de Lifshitz-Onsager (2.34)[19, 20, 21], que relaciona os NL's das oscilações de SdH com a área da superfície de Fermi ($A = \pi k_F^2$), dada pelo vetor de onda Fermi k_F perpendicular ao campo magnético, pode-se extrair o tamanho da superfície de Fermi das oscilações de Shubnikov-de Haas e a sua forma através da dependência das oscilações com o ângulo entre o campo magnético e diferentes eixos do cristal.

$$2\pi(n + \gamma) = \pi k_F^2 \frac{\hbar}{eB} \quad (2.34)$$

O parâmetro γ é uma fase das oscilações de SdH dada por [19, 20, 21]:

$$\gamma = 0.5 - \frac{\Phi_B}{(2\pi)} - \delta \quad (2.35)$$

Na equação (2.35), o parâmetro Φ_B é a fase de Berry e o δ é a correção do deslocamento da fase, determinada de acordo com a dimensionalidade da superfície de Fermi.

A fase de Berry $\Phi_B = 0$, representa um sistema eletrônico com férmions não-relativísticos com dispersão de momento-energia parabólica, resultado comum em metais convencionais [22, 23, 24]. No entanto, $\Phi_B = \pi$, indica a existência de uma singularidade nas bandas de energia ligando duas bandas no caso de estados internos

(*bulk*) (3D) e um ponto de Dirac em estados de superfície (2D) [25, 26, 27].

O parâmetro δ na equação (2.35), tem o valor de $\delta = 0$ para superfície de Fermi 2D e $\delta = \pm 0,125$ para uma superfície de Fermi elipsoidal 3D, sendo (+) para elétrons e (-) para buracos [19].

Uma das formas para obter o fator γ experimentalmente é através do gráfico dos níveis de Landau em função do inverso do campo magnético (equação (2.34)). O valor de γ é igual ao ponto em que a extrapolação da curva acima cruza o eixo x, ou seja, $1/B = 0$.

Ainda da análise do gráfico dos níveis de Landau é possível obter o vetor de onda de Fermi k_F através da equação:

$$\frac{1}{B_F} = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{\pi k_F^2} \quad (2.36)$$

Onde B_F é a frequência das oscilações, $\hbar$ é a constante de Planck, e é a carga elétrica e πk_F^2 é a área da superfície de Fermi, como já mencionado anteriormente.

Para analisar as oscilações de Shubnikov-de Hass, pode-se utilizar as fórmulas de Lifshitz-Kosevich para transporte em 2D [28] e 3D [29], dadas pelas equações (2.37) e (2.38), respectivamente. Através do ajuste dessas curvas, é possível determinar propriedades do material como a mobilidade elétrica, frequência das oscilações (B_F) e a fase de Berry.

$$\frac{\Delta\rho_{xx}(B)}{\rho_{xx}(0)} = A_{2D} \frac{FT/T_D}{\sinh(FT/T_D)} e^{(-F)} \cos[2\pi(B_{F2D}/B + \gamma_{2D})] \quad (2.37)$$

Onde A_{2D} é uma constante, $F = 2\pi^2 k_B T_D / (\hbar \omega_C)$, k_B é a constante de Boltzmann, T_D é a temperatura de Dingle, $\omega_C = eB/m^*$ é a frequência de ciclotron, m^* é a massa efetiva e γ_{2D} é a fase da oscilação em 2D.

$$\frac{\Delta\rho_{xx}(B)}{\rho_{xx}(0)} = A_{3D} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r \left(\frac{rFT}{T_D}\right) e^{(-rF)} \cos[2\pi(\frac{rB_{F3D}}{B} + \gamma_{3D})]}{(2rB_{F3D})^{1/2} \sinh(\frac{rFT}{T_D})} \times \cos\left(\frac{\pi r g m^*}{2m_e}\right) \quad (2.38)$$

Onde A_{3D} é uma constante, r é o número de harmônicos e γ_{3D} é a fase da oscilação em 3D.

2.6 Relação de resistividade residual

Resistividade residual, $\rho(T_0)$, é o valor da resistividade extrapolada para o zero absoluto (0K) e, portanto, defini-se a relação de resistividade residual (RRR) teórica

pela equação 2.39, sendo $\rho(T)$ correspondente ao valor da resistividade do material na temperatura ambiente. O valor de RRR serve como um índice de pureza e qualidade do material, uma vez que este valor pode variar bastante para um único material dependendo da quantidade de impurezas e outros defeitos. Um valor de $RRR \gg 0$ é associado a uma amostra pura [11].

$$RRR = \frac{\rho_{xx}(300K)}{\rho_{xx}(0)} \quad (2.39)$$

Para metais isentos de mecanismos de espalhamento, espera-se que $\rho(T_0) = 0$, o que causaria divergência na RRR. No entanto, geralmente os materiais possuem defeitos ou impurezas, estes atuam como fontes de dispersão contribuindo para um valor $\rho(T_0) > 0$, resultando em RRR menor. Mesmo não chegando à temperatura de 0K, $\rho(T_0)$ é utilizada como a resistividade à mais baixa temperatura possível.

Já no caso de materiais supercondutores, a RRR é calculada de maneira diferente porque $\rho(T_0) = 0$ abaixo da temperatura crítica (T_c), que pode ser significativamente acima de 0 K. Nesse caso, a RRR é calculada usando $\rho(T_0)$ logo acima da temperatura de transição supercondutora em vez de 0K.

2.7 Telureto de Bismuto e Seleneto de Bismuto

Os dois materiais estudados neste trabalho, ou seja, o Telureto de Bismuto e o Seleneto de Bismuto, durante algum tempo foram focos de pesquisas científicas devido ao grande interesse na alta eficiência termoelétrica que estes materiais apresentam [30, 31, 32]. Atualmente o foco está na existência de estados metálicos topologicamente protegidos localizados na superfície.

Ambos os materiais apresentam a mesma estrutura atômica básica, sendo do tipo romboédrica [33, 34] com cinco átomos por célula unitária (figura 2.3). A estrutura é uma sequência básica de empilhamento de camadas quintuplas (CQ's) formada pela sequência M-Bi-M-Bi-M, sendo M o átomo metálico (Se ou Te) alternado com as camadas de bismuto (Bi). O empilhamento é do tipo ABC, que implica a necessidade de três CQ's para a construção de uma célula unitária ou quinze camadas atômicas. Dentro de cada CQ a ligação intercamadas é bastante forte, do tipo covalente, mas entre cada CQ é bastante fraca, predominantemente do tipo Van der Waals.

Figura 2.3: (a) Estrutura cristalina de Bi_2Te_3 . A linha vermelha representa uma célula unitária romboédrica. (b) Zona de Brillouin romboédrica de Bi_2Te_3 . A escala do desenho foi ampliada ao longo de ΓZ para ficar mais claro. As seis esferas laranjas representam as superfícies de Fermi no modelo de seis vales. A linha azul na forma de uma cavidade, representa a posição k medida dos espectros ARPES da banda de valência. Figura adaptada da referência [35]

Através de estudos teóricos, foi previsto a presença de estados topológicos de superfície em isolantes topológicos [36, 37, 38]. Na Figura (2.4) imagem a), pode-se ver uma ilustração do modelo de bandas de energia do grafeno com spins se propagando em direções opostas através da banda de valência e a banda de condução. Como é conhecido, este comportamento se aplica também aos isolantes topológicos. Ainda na mesma Figura (2.4), agora observando a imagem b), nota-se uma representação esquemática da estrutura eletrônica de isolantes topológicos, sendo um cone de Dirac. À partir destas previsões teóricas, muitos pesquisadores realizaram medidas de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (do inglês *Angle-resolved photo-emission spectroscopy*, **ARPES**) para verificar experimentalmente a existência do cone de Dirac em materiais IT's. Como pode ser visto na Figura (2.5), foram observados um cone de Dirac para amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 . Este resultado indica a presença de estados topológicos superficiais e, portanto, concluiu-se que estes materiais são IT's. Medidas semelhantes foram realizadas por vários grupos de pesquisas que obtiveram resultados semelhantes [8, 39, 40, 41].

Figura 2.4: Estrutura de banda de um isolante topológico. a) Ilustração da estrutura de bandas com os estados superficiais (linha verde e azul). b) Representação esquemática da estrutura eletrônica ideal para um isolante topológico, com as setas vermelhas representando a evolução da rotação do spin à medida que um elétron se move ao longo da superfície de Fermi. Figura adaptada da referência [4].

Figura 2.5: Medidas ARPES realizadas para amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 . a) Resultado de medidas ARPES para o seleneto de bismuto mostrando a presença de estados eletrônicos de superfície com um cone de Dirac. A seta vermelha indica o ponto de Dirac. b) Resultado de medidas ARPES para o telureto de bismuto também observando a presença de estados eletrônicos de superfície com um cone de Dirac. A seta azul indica o ponto de Dirac. Figura adaptada das referências [4, 8].

Por último, é importante destacar que estes materiais apresentam um gap grande o suficiente para a sua utilização a temperatura ambiente (0,3 eV para o Bi_2Se_3 [4]

e 0,2 eV para o Bi_2Te_3 [39]), o que aumenta o potencial desses materiais para uso prático.

Ambos os materiais, Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , foram previstos como isolantes no interior do material, enquanto sua superfície apresentava estados metálicos condutores que são topologicamente protegidos. Tais propriedades, mostraram-se difíceis de serem provadas através de experiências de transporte, pois na maioria das amostras, o transporte de carga é dominado por uma alta condutividade volumétrica devido a portadores residuais decorrentes de autodopagem por defeitos pontuais no material, o que complica a identificação da contribuição da superfície para a condutividade.

O seleneto de bismuto na sua forma mais natural é tipo n em virtude da dopagem não intencional devido às vacâncias do Selênio, enquanto que o telureto de bismuto naturalmente é do tipo p , devido a uma alta energia de formação de vacâncias comparando os defeitos anti-sítio do Bi e Te durante o crescimento de cristais de telureto de bismuto, a dopagem durante o crescimento foi previsto para ser quase inteiramente determinado pelos defeitos anti-sítios.

Para este trabalho, além de utilizar amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , foram estudadas também amostras dopadas com gadolínio, todas crescidas pelo método de Bridgman [42]. As amostras dopadas são descritas como $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Se}_3$ com $x = 0,0021$ e $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Te}_3$ com $x = 0,0051$. Para simplificar a notação, vamos considerar daqui para frente estas amostras simplesmente como Bi_2GdSe_3 e Bi_2GdTe_3 .

Estudar as amostras dopadas com gadolínio tem por objetivo verificar se conseguimos resultados diferentes entre as amostras, puras e dopadas, uma vez que é previsto teóricamente que a introdução de uma impureza magnética deve quebrar a simetria de inversão temporal [3].

Capítulo 3

Equipamentos e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são apresentadas todas as técnicas experimentais utilizadas para fazer a caracterização elétrica dos materiais propostos. Inicialmente expondo algumas características das amostras utilizadas, seguindo mostrando os equipamentos utilizados para as medidas de resistividade em função da temperatura e por último mostrando os equipamentos utilizados para as medidas de resistividade em função do campo magnético.

3.1 Características das Amostras

Conforme foi mencionado no tópico 2.7 do capítulo 2, foram utilizadas 4 amostras para a realização deste trabalho, sendo elas o telureto de bismuto e seleneto de bismuto, ambas puras e dopadas com gadolínio. Todas as amostras foram crescidas utilizando a técnica de Bridgman que consiste na lenta passagem do material fundido por um forte gradiente de temperatura, contendo a temperatura de solidificação (T_s) do material. Utiliza-se uma ampola de quartzo terminada em ponta evacuada e selada, na qual o material é colocado dentro.

O material é fundido num forno vertical que possui uma região com uma temperatura cerca de 50 °C mais alta que a do seu ponto de solidificação. A ampola é abaixada com uma velocidade lenta fazendo com que sua ponta encontre a temperatura do ponto de solidificação e o material comece a se cristalizar, formando um único sítio de nucleação na ponta afilada da ampola. Seguindo com o deslocamento através do ponto de solidificação lentamente, a região líquida do material fica sujeita a grandes fluxos de convecção térmica, e lentamente forma-se o material cristalino

[42, 43]. Na figura (3.1) pode ser visto uma ilustração do processo de crescimento utilizando a técnica de Bridgman.

Figura 3.1: Ilustração do crescimento de amostras pelo método de Bridgman. Na figura nota-se um forno vertical com paredes com gradiente de temperatura separados por um isolante térmico. Internamente observa-se o crescimento em 3 fases distintas, considerando a primeira ampola como sendo o início do processo seguindo descendo com uma velocidade v suficientemente pequena para a cristalização do material ao passar pela temperatura de solidificação.

Como mencionado no capítulo anterior, a estrutura cristalina da amostra é constituída por 3 camadas quintuplas empilhadas n vezes até formar uma amostra. Para conseguir uma amostra com uma espessura (E) de aproximadamente 0,15mm, utilizou-se uma fita adesiva para retirar camadas do material, o que significa retirar várias camadas formadas por 15 camadas atômicas sempre sendo separadas na ligação fraca localizada entre as camadas quintuplas. Todas as amostras tinham aproximadamente o mesmo tamanho de 2mm x 2mm ($L \times C$), conforme ilustração da figura (3.2). Na figura (3.3) nota-se a amostra já fixada no porta amostras, com os contatos de solda de índio e fio de ouro já realizados. Todas as amostras medidas têm espessura da ordem de 0,15mm.

Figura 3.2: Ilustração da amostras com a indicação das medidas de comprimento (C), largura (L) e espessura (E).

Figura 3.3: Foto da amostra após ter sido realizado os contatos com solda de índio e fio de ouro no porta amostra.

3.2 Medidas de Resistividade em Função da Temperatura

Para fazer a caracterização elétrica dos materiais propostos, inicialmente foram realizadas medidas de $V \times I$ na temperatura ambiente ($T = 300K$) e em $T \sim 4K$ com o objetivo de verificar se os materiais se comportavam de forma ôhmica (2.1) e, conseqüentemente, obter a curva de resistividade em função da temperatura para

verificar o comportamento do material e o tipo de portador. A preparação do material consistiu em fazer contatos nos vértices das amostras, utilizando fio de ouro e solda de índio. A amostra foi fixada em um porta amostra adequado para conectar no equipamento de refrigeração e vácuo (dedo frio) possibilitando medidas até $\sim 4\text{K}$.

Na Figura 3.4 a), vemos uma ilustração dos contatos feitos na amostra. Na Figura 3.4 b), temos uma ilustração do painel de controle utilizado, composto por três partes: Amostra (A) - consiste em conectores para ligar a amostra; Chave (C) - consiste em dois botões de seleção, sendo o primeiro responsável por mudar a configuração dos contatos na amostra e o segundo responsável por escolher medidas de resistividade (R) (configuração xx) ou medidas Hall (H) (configuração xy); Medidores (M) - consiste em conectores para ligar o nanovoltímetro (versão 2182 Keithley) e a fonte de corrente (versão 220 Keithley).

Os contatos 1, 2, 3 e 4 da amostra foram ligados no painel nos conectores 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A chave de modificação de configuração foi montada de forma que ao selecionar R no tipo de medida e a configuração 1 no outro botão, a corrente entra pelo contato 1 e sai pelo contato 2 enquanto que a tensão é medida nos contatos 3 e 4. Ainda com a mesma seleção de R, selecionando a configuração 2, a corrente entra pelo contato 2 e sai pelo contato 3 enquanto que a tensão é medida nos contatos 4 e 1, o mesmo se repete para 3 e 4, ou seja, a corrente nos contatos 3 e 4 e tensão nos contatos 1 e 2 e corrente nos contatos 4 e 1 e tensão nos contatos 2 e 3, respectivamente. Selecionando H no tipo de medida e a configuração 1 no outro botão, a corrente entra pelo contato 1 e sai pelo contato 3 enquanto que a tensão é medida nos contatos 2 e 4. Ainda com a mesma seleção de H, selecionando a configuração 2, a corrente entra pelo contato 2 e sai pelo contato 4 enquanto que a tensão é medida nos contatos 3 e 1. Para esta medida não utiliza-se as configurações 3 e 4 na chave pois é o mesmo que as configurações 1 e 2, respectivamente.

Figura 3.4: a) Ilustração das amostras com contatos feitos nos vértices. b) Ilustração do painel de controle dividido em 3 partes: Amostra (A): configuração em que as amostras foram conectadas; Chave (C): uma chave que modifica a configuração das conexões e uma chave para mudar o tipo de medida, ou seja, R - Resistividade e H - Hall; Medidores (M): Conexão com os equipamentos de medição e geração de corrente.

Para as temperaturas $T = 300\text{K}$ e $T \sim 4\text{K}$, as medidas foram feitas variando a corrente da seguinte forma: Inicia-se com 5mA com corrente positiva indo até 50mA para a amostra de Bi_2Se_3 e 30mA para a amostra de Bi_2Te_3 com passo de 5mA até 10mA e de 10mA a partir deste valor. Inverte o sentido da corrente (negativa) repete o mesmo procedimento.

Para as medidas de resistividade, mobilidade e número de portadores em função da temperatura, foi utilizado uma corrente fixa de 40mA e 20mA para as amostras de seleneto (pura e dopada) e telureto (pura e dopada), respectivamente. Para as medidas de resistividade e Hall, foram utilizados os campos 0T e $0,4\text{T}$, sendo estes gerados por um equipamento da marca Varian, conforme Figura 3.5, composto por duas bobinas ligadas a uma fonte estabilizadora (modelo TCA 125-125DA1A). As medidas foram feitas da seguinte forma: de acordo com a amostra que foi medida, utilizou-se as grandezas definidas acima e a temperatura iniciou-se em 300K indo até a temperatura $\sim 4\text{K}$, com passo de 20K até 100K e passo de 10K abaixo dessa temperatura. Nestas medidas, foi utilizado o método de van der Pauw [44] e as análises foram realizadas no software Origin 2018.

Figura 3.5: Equipamentos utilizados para a realização das medidas Hall. O equipamento gerador de campo magnético é composto por duas bobinas compostas por tubos de cobre enrolados e fixados com resina e dois polos concentradores de campo. O resfriamento das bobinas é realizado com água que passa por dentro dos tubos. Nota-se que o dedo frio com a amostra fica localizado entre os dois polos.

3.2.1 Técnica de van der Pauw

Conforme mencionado no capítulo 2, a resistividade de um material pode ser obtido pela equação (2.6), ou seja, $\rho = \frac{RA}{L}$, sendo R é a resistência em Ohm, A a área efetiva em m^2 por onde fluem os portadores de carga e L é o comprimento da amostra em metros. Para a realização destas medidas, a resistência dos contatos na face do material, a qual é indefinida e incotrolável, se torna um obstáculo, sendo necessário utilizar a técnica de van der Pauw que permite medir a resistividade de um filme condutor de espessura uniforme h contornando efeitos de contato. Este método consiste em utilizar a expressão dada por:

$$\exp\left(\frac{-\pi h R_{12,34}}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi h R_{23,41}}{\rho}\right) = 1 \quad (3.1)$$

Onde $R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}}$ e $R_{23,41} = \frac{V_{41}}{I_{23}}$, são chamadas de resistência de transferência e definidas, por exemplo, como a relação entre os contatos 3 e 4 de tensão (V_{34}) e 1 e 2 de corrente (I_{12}) da figura 3.6.

Figura 3.6: Placa condutora de espessura uniforme e contorno arbitrário. Os pontos de 1 a 4 são os contatos elétricos nas extremidades da placa. Figura adaptada da referência [45].

A resistividade e o efeito Hall podem ser medidos desde que o contorno da amostra onde são realizados os contatos 1, 2, 3 e 4 tenha uma forma arbitrária e satisfaça as seguintes condições:

- a) Os contatos estão localizados na circunferência da amostra.
- b) Os contatos são suficientemente pequenos.
- c) A amostra é homogênea em espessura.
- d) A superfície da amostra é simplesmente conexa, ou seja, não tem furos.

Geralmente não é possível determinar a resistividade à partir da equação (3.1), mas pode ser obtida à partir da equação [44]:

$$\rho = \frac{\pi h}{\ln(2)} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f \quad (3.2)$$

Onde f é um fator que depende da relação $\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}$, conforme o gráfico da figura 3.7, sendo expresso pela equação (3.3).

$$\cosh \left[\left(\frac{R_{12,34}/R_{23,41} - 1}{R_{12,34}/R_{23,41} + 1} \right) \frac{\ln(2)}{f} \right] = \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln(2)}{f} \right) \quad (3.3)$$

Figura 3.7: Relação entre os valores do parâmetro f e o parâmetro R_{nz} , sendo que $R_{nz} = \frac{R_{12,34}/R_{23,41}-1}{R_{12,34}/R_{23,41}+1}$, ou seja, depende das resistências $R_{12,34}$ e $R_{23,41}$. Figura adaptada da referência [45].

A constante de Hall pode ser calculada à partir das resistências $R_{13,24} = \frac{V_{24}}{I_{13}}$ e $R_{24,13} = \frac{V_{13}}{I_{24}}$, conforme os contatos da figura 3.6, através da equação (3.4).

$$R_H = \frac{h}{B} \frac{R_{13,24} + R_{24,13}}{2} \quad (3.4)$$

Com as medidas de tensão e corrente realizadas seguindo o roteiro mencionado no tópico anterior, foi possível calcular 8 valores de resistência. Utilizando as equações (3.2) e (3.3), foi calculada a resistividade das amostras para cada temperatura medida. Com as medidas de tensão Hall e corrente, foi possível calcular os valores da resistência Hall que, neste caso, utilizando a equação (3.4) calculou-se a constante de Hall e, conseqüentemente, a concentração de portadores e mobilidade para cada temperatura medida.

3.3 Medidas de Resistividade em Função do Campo Magnético

Para a realização das medidas de magnetorresistência foi utilizado um criostato Cryogenics, conforme Figura 3.8, que consiste em um tubo de várias camadas para isolamento térmico e uma bobina que gera o campo magnético. Considerando as camadas do criostato de fora para dentro, inicialmente se tem uma camada de vácuo entre a parede externa do equipamento e o reservatório de hélio líquido (^4He), para o isolamento do compartimento em relação ao ambiente, diminuindo a troca térmica entre os dois meios. Em seguida, se tem mais uma camada de vácuo que isola o

compartimento onde a amostra é inserida do reservatório de ^4He , sendo que neste compartimento também é feito vácuo para possibilitar o atingimento da temperatura de $\sim 1,5\text{K}$. O compartimento possui um pequeno tubo no ponto mais baixo que conecta-se com o reservatório de ^4He , possibilitando a alimentação do compartimento da amostra com ^4He para mantê-la submersa no hélio, sendo que neste processo de alimentação, as medidas são cessadas para a realização do procedimento.

As amostras estudadas ficaram em média a 1,30m de profundidade em relação a tampa onde a sonda é fixada, sendo este o centro das bobinas utilizadas para gerar o campo magnético. A sonda consiste em uma haste de $\sim 1,7\text{m}$, sendo que em uma das extremidades ficam os porta amostras que suportam até 4 amostras. Neste mesmo local, é fixado um termômetro para medir a temperatura em que as amostras se encontram no momento das medidas. No outro extremo da sonda, fica um painel de conectores ligados às amostras. Neste painel, são conectados os equipamentos de medição de temperatura e tensão, e também por onde é inserida a corrente no sistema.

Figura 3.8: Esquema do criostato utilizado para medidas de resistividade em função do campo magnético. Figura adaptada da referência [46].

Para a realização das medidas, com exceção da amostra de Bi_2GdTe_3 onde foi utilizado uma corrente de 40mA, para todas as outras amostras foi utilizado uma corrente de 30mA e, no geral, as temperaturas utilizadas foram de 1,5K e 1,6K. O campo magnético, foi variado de 0-15T ou 0-14T em algumas medidas. Foram utilizados incrementos de corrente nas bobinas que geram o campo magnético de 0,028A/s até 10T, 0,01A/s de 10-12T e 0,005A/s acima de 12T, sendo que 6,94A corresponde a 1T. Os quatro equipamentos, ou seja, termômetro, gerador de corrente, medidor de tensão e gerador de campo magnético, foram conectados a um computador com um software desenvolvido no próprio laboratório do Instituto de

Física da USP, sendo que este software ao mesmo tempo que fazia a aquisição dos dados, plotava em tempo real o comportamento da resistência e temperatura em relação ao campo magnético. O software gerava um txt para cada aquisição de dados realizada, na qual foram analisadas no software Origin 2018.

Todas as medidas realizadas na presença do campo magnético, o campo foi inserido perpendicular à amostra, ou seja, $B \parallel c$ conforme Figura 3.9, onde c é o eixo perpendicular às camadas quintuplas da estrutura cristalina.

Figura 3.9: Ilustração do campo magnético passando pelas amostras estudadas, perpendicular às camadas quintuplas da estrutura cristalina.

Capítulo 4

Resultado e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das medidas de resistividade e Hall em função da temperatura e medidas de magnetorresistência, ou seja, medidas de resistividade longitudinal e perpendicular em função do campo magnético. Todas as medidas foram realizadas nas amostras de Bi_2Se_3 , Bi_2GdSe_3 , Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3 .

4.1 Medidas de Resistividade e Hall

4.1.1 Amostras de Bi_2Se_3 e Bi_2GdSe_3

Inicialmente foram realizadas medidas de corrente (I) e tensão (V) elétricas nas temperaturas 4K e 300K para a verificação do comportamento das amostras/contatos. O resultado dessas medidas para a amostra Bi_2Se_3 pode ser visto na Figura 4.1, na qual o comportamento $V \times I$ é linear nas duas temperaturas medidas até 50mA, conforme o esperado pela equação (2.1).

Figura 4.1: Medidas de tensão e corrente nas temperaturas de 4K e 300K na amostra de Bi_2Se_3 . No canto inferior direito do primeiro gráfico é apresentada uma ilustração da amostra com os contatos nos vértices e ao lado uma legenda dos contatos realizados.

Como foi obtido um comportamento ôhmico nas temperaturas 4K e 300K (Figura 4.1) assumiu-se que neste intervalo de temperatura o comportamento se mantém ôhmico para correntes até 50mA, e portanto, nas medidas de resistividade em função da temperatura não achou-se necessário novas verificações.

As medidas de resistividade e Hall foram realizadas de 4K a 300K, na qual utilizou-se o método de Van der Pauw para minimizar os efeitos de contato. Os resultados destas medidas para a amostra de Bi_2Se_3 podem ser vistos na Figura 4.2, na qual o gráfico principal indica que a amostra estudada apresenta um comportamento metálico com a resistividade aumentando com o aumento de temperatura, resultados similares foram observados na literatura [15, 47, 48]. Desta medida foi possível obter o RRR, conforme equação (2.39). Para o caso da amostra de seleneto de bismuto como não é possível medir $\rho_{xx}(0\text{K})$, utiliza-se o valor da resistividade medido a mais baixa temperatura ($T = 4\text{K}$), logo a equação (2.39) fica:

$$RRR = \frac{\rho_{xx}(300\text{K})}{\rho_{xx}(4\text{K})} \quad (4.1)$$

O valor encontrado para o seleneto de bismuto foi $RRR = 2$, indicando uma alta cristalinidade da amostra, de acordo com resultados encontrados em outros trabalhos [15, 19, 49, 50].

Ajustando $\rho \propto T^n$ (equação 2.33) no intervalo de temperatura de 4-120K, foi obtido o valor de $n = 1,999 \pm 0,004$ o que sugere um comportamento de líquido de Fermi.

À baixo campo magnético, a concentração de portadores (n_{Hall}) dada pela equação 2.16, deve ser corrigida considerando o fator de espalhamento de Hall (r) e o fator de anisotropia (a), ficando:

$$n_{Hall} = \frac{ra}{qR_H} \quad (4.2)$$

Onde $ra = 0,326$ para os portadores sendo elétrons [51].

No gráfico do canto inferior direito da Figura (4.2), nota-se o resultado obtido da concentração de portadores em função da temperatura, considerando a correção mencionada acima em que obteve-se um valor aproximadamente constante de $n_{3D}^{Hall} = 6,22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, concentração da mesma ordem de grandeza encontrada em outros trabalhos [15, 19, 49, 50]. Desta forma, verificamos que a amostra de Bi_2Se_3 é tipo n, sendo esperado este resultado pela dopagem não intencional devido as vacâncias do Se [15].

Calculando-se a mobilidade, obteve-se os resultados plotados no gráfico do canto superior esquerdo da Figura (4.2), em que, para $T = 4\text{K}$ obteve-se a mobilidade $\mu_H = 406 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

Figura 4.2: Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de seleneto de bismuto. No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 120K obtendo $n = 1,999 \pm 0,004$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} .

Para a amostra de Bi_2GdSe_3 também foram realizadas as medidas de $V \times I$ nas temperaturas 4K e 300K para verificar o comportamento da amostra/contato, encontrando um resultado semelhante ao da amostra Bi_2Se_3 , ou seja, um comportamento linear nas duas temperaturas medidas até 50mA, conforme o esperado pela equação (2.1). Desta forma, adotou-se o mesmo procedimento anterior, assumiu-se no intervalo de temperatura 4-300K que o comportamento se manteve para correntes até 50mA, e portanto, não achou-se necessário novas verificações ao realizar as medidas de resistividade.

No gráfico da Figura 4.3, estão representados os resultados das medidas de resis-

tividade e Hall realizadas nas temperaturas 4-300K. No gráfico principal, observa-se a variação da resistividade com a temperatura na qual verifica-se um comportamento metálico para a amostra, uma vez que a resistividade aumenta com o aumento da temperatura, semelhante ao encontrado para o Bi_2Se_3 . Para o intervalo de 4-130K também foi feito um ajuste de $\rho \propto T^n$ (equação (2.33)), conforme já mencionado anteriormente, na qual foi obtido $n = 1,96 \pm 0,05$ também sugerindo um comportamento de líquido de Fermi neste intervalo de temperatura. Ainda deste gráfico, obteve-se um RRR (equação (2.39)) de 1,7, valor um pouco menor que o encontrado para a amostra de seleneto de bismuto, mas ainda indicando uma alta cristalinidade da amostra.

Ainda na mesma Figura 4.3, estão plotados os resultados da mobilidade e concentração de portadores considerando a mesma correção utilizada para o Bi_2Se_3 . Nota-se no gráfico do canto superior esquerdo a representação do comportamento da mobilidade em função da temperatura, com uma variação conforme o esperado, ou seja, diminuindo com o aumento da temperatura. Para $T = 4\text{K}$ encontrou-se o valor de $\mu_H = 319 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ No gráfico do canto inferior direito, está o resultado do número de portadores em função da temperatura, também obteve-se um valor aproximadamente constante de $n_{3D}^{\text{Hall}} = 7,27 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ da mesma ordem de grandeza (10^{18}) encontrada na amostra Bi_2Se_3 e, assim como a amostra pura, o Bi_2GdSe_3 também é tipo n.

Figura 4.3: Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de seleneto de bismuto com gadolínio (Bi_2GdSe_3). No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 130K obtendo $n = 1,96 \pm 0,05$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} .

4.1.2 Amostras de Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3

Para o Bi_2Te_3 também foram realizadas as mesmas medidas de $V \times I$ com o mesmo objetivo já mencionado, ou seja, verificar o comportamento das amostras/contatos. Para esta amostra foi verificado um comportamento ôhmico nas temperaturas de 4K e 300K até correntes de 30mA, conforme Figura 4.4, e portanto, assumiu-se o mesmo comportamento no intervalo de temperatura para a realização das medidas de resistividade.

Figura 4.4: Medidas de tensão e corrente nas temperaturas de 4K e 300K na amostra de Bi_2Te_3 . No canto inferior direito do primeiro gráfico é apresentada uma ilustração da amostra com os contatos nos vértices e ao lado uma legenda dos contatos realizados.

Na Figura 4.5 é apresentado o resultado da medida de resistividade em função da temperatura da amostra de telureto de bismuto, na qual pode ser observado um comportamento metálico [16]. Ainda deste gráfico, foi obtido o valor de RRR (equação (2.39)) de aproximadamente 17, resultado similar ao observado na literatura [16, 52, 53], na qual com este valor geralmente significa uma excelente cristalinidade.

Ajustando a curva com $\rho \propto T^n$ (equação (2.33)) no intervalo de temperatura de 4K a 100K, obtém-se o valor de $n = 2,000 \pm 0,004$ o que sugere um comportamento de líquido de Fermi.

Considerando a correção para a mobilidade e concentração de portadores que, para o caso de portadores do tipo buraco, é $r_a = 0,514$ [54], nota-se no gráfico do canto superior esquerdo o comportamento da mobilidade em função da temperatura, na qual para $T = 4\text{K}$ temos $\mu_H = 2138 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. No gráfico do canto inferior direito, observa-se o comportamento constante da densidade de portadores em função da temperatura no valor de $p_{3D}^{\text{Hall}} = 3,60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ resultados semelhantes aos encontrados na literatura [16]. Desta forma, verificamos que a amostra de Bi_2Te_3 é tipo p.

Figura 4.5: Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de telureto de bismuto. No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 100K obtendo $n = 2,000 \pm 0,004$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{18} cm^{-3} .

Também foram realizadas as medidas de $V \times I$ nas temperaturas 4K e 300K para a amostra de Bi_2GdTe_3 para verificar o comportamento da amostra/contato. O resultado encontrado foi semelhante ao da amostra Bi_2Te_3 , ou seja, linear nas duas temperaturas medidas até 30mA, conforme o esperado pela equação (2.1). Igualmente aos procedimentos anteriores, assumiu-se no intervalo de temperatura 4-300K que o comportamento se manteve para correntes até 30mA, e portanto, não achou-se necessário novas verificações ao realizar as medidas de resistividade.

No gráfico da Figura 4.6, estão representados os resultados das medidas de resistividade e Hall realizadas nas temperaturas 4-300K. No gráfico principal, nota-se

que a variação da resistividade com a temperatura tem o comportamento esperado para um material metálico, ou seja, a resistividade aumentando com o aumento da temperatura. Para o intervalo de 4-165K foi feito o mesmo ajuste realizado anteriormente ($\rho \propto T^n$ (equação (2.33))), obtendo $n = 1,90 \pm 0,02$ também sugerindo um comportamento de líquido de Fermi neste intervalo de temperatura. Foi obtido também o RRR (equação (2.39)) de aproximadamente 18, assim como para o telureto de bismuto, este resultado indica uma excelente cristalinidade da amostra.

Na Figura 4.6, nota-se no gráfico do canto superior esquerdo a representação do comportamento da mobilidade em função da temperatura, na qual observa-se que a mobilidade diminui com o aumento da temperatura, conforme o esperado. Para $T = 4K$ obteve-se o valor de mobilidade $\mu_H = 1118 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, metade do valor obtido para a amostra pura (telureto de bismuto). No gráfico do canto inferior direito, está o resultado da densidade de portadores em função da temperatura, também obtendo um valor aproximadamente constante de $p_{3D}^{Hall} = 1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ da mesma ordem de grandeza obtida para amostra Bi_2Te_3 (10^{18}) e, assim como a amostra pura, o Bi_2GdTe_3 é tipo p. Para esta amostra também foi feita a mesma correção realizada para a amostra de Bi_2Te_3 , ou seja, $ra = 0,514$.

Figura 4.6: Medidas de resistividade em função da temperatura e Efeito Hall da amostra de telureto de bismuto com gadolínio (Bi_2GdTe_3). No gráfico principal os resultados da resistividade em função da temperatura (pontos azuis) com um ajuste de ordem n entre as temperaturas de 4K a 165K obtendo $n = 1,90 \pm 0,02$ (linha vermelha). No gráfico do canto superior esquerdo está o resultado do comportamento da mobilidade em função da temperatura e no gráfico do canto inferior direito o comportamento da densidade de portadores da amostra, encontrando uma densidade de portadores da ordem de 10^{19} cm^{-3} .

Em resumo, inicialmente foi verificado que as 4 amostras estudadas apresentaram um comportamento ôhmico, desta forma, medindo a resistividade em função da temperatura (4-300K), verificou-se que as 4 amostras apresentaram um comportamento metálico e que sob baixas temperaturas pode-se esperar um comportamento de líquido de Fermi. Quanto aos resultados das medidas Hall, verificou-se que as amostras com gadolínio apresentaram maior concentração de portadores e mobilidade um pouco menor que as amostras puras. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos das medidas de resistividade e Hall em função da temperatura para as 4 amostras estudadas.

	Bi₂Se₃	Bi₂GdSe₃	Bi₂Te₃	Bi₂GdTe₃
RRR	2	1,7	17	18
n - ajuste $\rho \propto T^n$	1,999	1,960	2,000	1,900
Mobilidade (cm ² /V.s)	406	319	2138	1118
Concentração (cm ⁻³)	6,22x10 ¹⁸	7,27x10 ¹⁸	3,60x10 ¹⁸	1,2x10 ¹⁹

4.2 Medidas de Magnetorresistência

4.2.1 Oscilações de Shubnikov-de Haas: Amostras Bi₂Se₃ e Bi₂GdSe₃

Para a amostra de seleneto de bismuto, na Figura 4.7 são apresentados os resultados das medidas de resistividade, longitudinal (ρ_{xx}) e perpendicular (ρ_{xy}), em função do campo magnético perpendicular à amostra a uma temperatura constante de 1,6K. Observa-se que o comportamento da resistividade ρ_{xx} apresenta oscilações à partir de 11T. Este comportamento da resistividade longitudinal foi observado em muitos outros trabalhos [15, 19, 49, 50] e, conforme já mencionado no subtópico 2.5, correspondem aos estados de energia que as partículas carregadas ocupam, ou seja, os níveis de Landau (NL), onde os vales são estados totalmente preenchidos e os picos são estados semi preenchidos.

No canto inferior direito da Figura 4.7, observa-se o gráfico dos pontos máximos e mínimos da derivada da resistividade longitudinal em função do campo magnético, onde os quadrados azuis são os pontos de mínimo e os círculos vermelhos os pontos de máximo. Com estes pontos plotados, conforme mencionado no subtópico 2.5 para a derivada da resistividade em relação ao campo magnético, os pontos de mínimo e máximo são dados por $n + 1/4$ e $n + 3/4$, respectivamente, onde n é um número inteiro. Fazendo um ajuste linear obteve-se a frequência de $B_F = 159\text{T}$.

Figura 4.7: Variação das resistividades ρ_{xx} (curva azul) e ρ_{xy} (curva vermelha) em função do campo magnético da amostra de Bi_2Se_3 na temperatura de 1,6K, e na curva ρ_{xx} foi feito um ajuste utilizando um polinômio quadrático para subtrair o background (curva laranja). No gráfico do canto superior esquerdo, observa-se a derivada da resistividade longitudinal em função do inverso do campo magnético, na qual fica aparente as oscilações de SdH. No gráfico do canto inferior direito, estão plotados valores de $1/B$ correspondentes aos máximos (pontos vermelhos) e mínimos (pontos azuis) da derivada de ρ_{xx} em função de B versus os índices (n) dos níveis de Landau.

Da frequência das oscilações de SdH, B_F , podemos obter o vetor de onda de Fermi, na qual utilizando a equação 2.36 ($1/B_F = 2\pi e/\hbar\pi k_F^2$) e a frequência das oscilações ($B_F = 159\text{T}$) da amostra de seleneto de bismuto, obtém-se $k_F = 0,07 \text{ \AA}^{-1}$. Supondo que este valor corresponde a superfície de Fermi 2D, então obtém-se a densidade de portadores pela equação (2.32), $n_s = k_F^2/2\pi = 7,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, no entanto, supondo uma superfície de Fermi 3D, obtém-se uma densidade de portadores do bulk pela equação (2.30), $n_b = k_F^3/3\pi^2 = 1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Utilizando a massa efetiva $m^* = 0,16m_e$ [19] e o vetor de onda de Fermi, pode-se calcular a velocidade de Fermi v_F usando $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$. Para o seleneto de bismuto

encontrou-se a velocidade de $v_F = 5,0 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$, semelhante ao encontrado em outro trabalho [19]. Sabendo que a energia de Fermi é dada por $E_F = \frac{m^* v_F^2}{2}$ ou utilizando a equação $E_F = (\hbar e / m^*) B_F$ que pode ser obtido pela frequência das oscilações, obtém-se o valor de $E_F = 115 \text{ meV}$.

Figura 4.8: Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,6K considerando $m^* = 0,16m_e$ para a amostra de Bi_2Se_3 . a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(448 \pm 3) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(159,14 \pm 0,08) \text{ T}$ e $(0,476 \pm 0,006)$ para μ_{2D} , B_{F2D} e γ_{2D} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(496 \pm 4) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(159,13 \pm 0,08) \text{ T}$ e $(0,477 \pm 0,006)$ para μ_{3D} , B_{F3D} e γ_{3D} .

Para fazer o ajuste da curva de resistividade em função do campo magnético em 2D (equação 2.37), foi subtraído o background da magnetorresistência, conforme pode ser visto a curva laranja na Figura (4.7), e ainda foi somada, às equações 2.37 e 2.38, uma equação quadrática ($a + cB + dB^2$) para considerar o background que pode ter sobrado (Tabela 4.2). O ajuste 2D pode ser visto no gráfico a) da Figura (4.8), obtendo uma mobilidade de $\mu_{SdH}^{2D} = 448 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Ainda na mesma, o gráfico b) traz o ajuste em 3D (equação 2.38) utilizando a mesma técnica mencionada anteriormente, ou seja, subtrair background e somar uma função quadrática, obteve-se a mobilidade $\mu_{SdH}^{3D} = 496 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

No caso dos dois ajustes, 2D e 3D, as frequências das oscilações obtidas estão de acordo com o frequência encontrada através do ajuste dos NLS, na qual para 2D encontrou-se um valor de $B_{F2D} = 159,14 \text{ T}$ e para 3D o valor de $B_{F3D} = 159,13 \text{ T}$, de acordo com resultados encontrados em outro trabalho [19].

Outro resultado que obteve-se dos ajustes 2D e 3D das oscilações de SdH foi a fase de Berry, sendo calculada pela equação 2.35 ($\gamma = 0.5 - \Phi_B/2\pi - \delta$). Para o caso de superfície de Fermi 2D, com $\delta = 0$ e $\gamma = 0,476 \pm 0,006$ obtido do ajuste,

encontrou-se o valor de $\Phi_{B2D} = (0,05 \pm 0,01)\pi$. No caso 3D, com $\delta = +0,125$ e $\gamma = 0,477 \pm 0,006$ do ajuste, encontrou-se uma fase de Berry de $\Phi_{B3D} = (-0,20 \pm 0,01)\pi$.

Tabela 4.2: Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.8) da amostra Bi_2Se_3 , onde nota-se que a correção é muito pequena.

Bi_2Se_3	a	b (T^{-1})	c (T^{-2})
2D	$(751 \pm 2) \times 10^{-7}$	$(115 \pm 1) \times 10^{-7}$	$(440 \pm 4) \times 10^{-9}$
3D	$(770 \pm 6) \times 10^{-7}$	$(115 \pm 1) \times 10^{-7}$	$(440 \pm 4) \times 10^{-9}$

Realizando as mesmas análises para a amostra de seleneto de bismuto com gadolínio, inicialmente observa-se na Figura 4.9 a variação da resistividade ρ_{xx} e ρ_{xy} em função do campo magnético. Nota-se que as oscilações da resistividade ρ_{xx} estão evidentes à partir de 9T. Ainda na mesma figura, nota-se no canto superior esquerdo o gráfico dos pontos máximos e mínimos da resistividade longitudinal em função do campo magnético, novamente sendo os quadrados azuis os pontos de mínimo e os círculos vermelhos os pontos de máximo da curva ρ_{xx} . Utilizando o mesmo procedimento mencionado para o Bi_2Se_3 obteve-se a frequência de $B_F = 160\text{T}$.

Figura 4.9: Variação das resistividades ρ_{xx} e ρ_{xy} em função do campo magnético da amostra Bi_2GdSe_3 na temperatura de 1,5K, com as oscilações de SdH evidentes à partir de $B = 9\text{T}$. No gráfico do canto superior esquerdo, estão plotados valores de B correspondentes aos máximos (pontos vermelhos) e mínimos (pontos azuis) da resistividade ρ_{xx} em função de B versus os índices (n) dos níveis de Landau.

Calculando o vetor de onda de Fermi utilizando a equação 2.36 e a frequência das oscilações ($B_F = 160\text{T}$) obtido do ajuste dos NLs, conforme Figura 4.9, obtém-se $k_F = 0,07 \text{ \AA}^{-1}$. Supondo que este valor corresponde a superfície de Fermi 2D obtém-se a densidade de portadores (equação (2.32)) $n_s = 7,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, no entanto, supondo uma superfície de Fermi 3D, obtém-se uma densidade de portadores do bulk (equação (2.30)) $n_b = 1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Utilizando a massa efetiva $m^* = 0,16m_e$, mesma utilizada para a amostra de Bi_2Se_3 e o vetor de onda de Fermi calculado acima, obteve-se a velocidade de Fermi $v_F = 5,1 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$. Calculando a energia de Fermi pela equação $E_F = (\hbar e/m^*)B_F$, obteve-se o valor de $E_F = 116 \text{ meV}$.

Figura 4.10: Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,5K considerando $m^* = 0,16m_e$ para a amostra de Bi_2GdSe_3 . a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(498 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(161,06 \pm 0,03) \text{ T}$ e $(0,432 \pm 0,002)$ para μ_{2D} , B_{F2D} e γ_{2D} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(559 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $(161,06 \pm 0,03) \text{ T}$ e $(0,432 \pm 0,002)$ para μ_{3D} , B_{F3D} e γ_{3D} .

Para fazer os ajustes da curva de resistividade em função do campo magnético em 2D (equação 2.37) e 3D (equação 2.38), foi subtraído o background da magnetorresistência, que no caso desta amostra foi uma reta com valor constante, e foi somada uma equação quadrática ($a+cB+dB^2$) para considerar o background que pode ter sobrado (Tabela 4.3). Os ajustes de 2D e 3D podem ser vistos, respectivamente, nos gráficos a) e b) da Figura (4.10), obtendo uma mobilidade de $\mu_{SdH}^{2D} = 498 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para o 2D e $\mu_{SdH}^{3D} = 559 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para o 3D. Os resultados obtidos para 2D e 3D são bem semelhantes.

A frequência das oscilações para os dois ajustes, 2D e 3D, foram idênticas ao valor de $B_F = 161,06 \text{ T}$, estando de acordo com o valor encontrado através do ajuste dos NLs. Também foi obtido a fase de Berry dos ajustes 2D e 3D, sendo calculada pela equação 2.35. Conforme já mencionado anteriormente, para o caso de superfície de Fermi 2D o valor de δ é 0 e com $\gamma = 0,432 \pm 0,002$ obtido do ajuste, encontrou-se o valor de $\Phi_{B2D} = (0,136 \pm 0,004)\pi$. No caso 3D, com $\delta = +0,125$ e $\gamma = 0,432 \pm 0,002$ do ajuste, encontrou-se uma fase de Berry de $\Phi_{B3D} = (-0,114 \pm 0,004)\pi$.

Tabela 4.3: Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.10) da amostra Bi_2GdSe_3 , onde nota-se também para esta amostra que a correção é muito pequena.

Bi_2GdSe_3	a	b (T^{-1})	c (T^{-2})
2D	$(432 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(12 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(109 \pm 9) \times 10^{-6}$
3D	$(129 \pm 2) \times 10^{-4}$	$(243 \pm 22) \times 10^{-4}$	$(117 \pm 9) \times 10^{-6}$

4.2.2 Oscilações de Shubnikov-de Haas: Amostras Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3

Para a amostra de telureto de bismuto, na Figura 4.11 são apresentados os resultados das medidas de resistividade, longitudinal e perpendicular, em função do campo magnético perpendicular à amostra a uma temperatura constante de 1,5K. O interessante é que para esta amostra, as oscilações nas medidas de ρ_{xx} não são tão aparentes quanto foi observado para as amostras de seleneto, no entanto pode ser observado no gráfico do canto superior esquerdo da Figura 4.11 a derivada da resistividade longitudinal em função do campo magnético plotado com o inverso do campo, onde fica evidente que existem oscilações nas medidas de ρ_{xx} abaixo de 0,28 T^{-1} , ou seja, à partir de 3,6T. Este comportamento da resistividade longitudinal foi observado em outro trabalho [16], porém no gráfico do canto inferior direito da Figura 4.11 observa-se que as oscilações possuem duas frequências.

Realizando os mesmos procedimentos utilizados para o seleneto, ou seja, plotar os pontos de mínimos e máximos da derivada da resistividade longitudinal em função dos NLs, considerando a explicação do subtópico 2.5 que diz que para a derivada da resistividade em relação ao campo magnético, os pontos de mínimo e máximo são dados por $n + 1/4$ e $n + 3/4$, respectivamente, onde n é um número inteiro, pode-se obter a frequência das oscilações de SdH. Observa-se no canto inferior direito da Figura 4.11, os pontos mínimo (quadrados azuis) e máximos (círculos vermelhos) da derivada da resistividade longitudinal em função do campo magnético. Como comentado, foram observadas duas frequências e, portanto, foram feitos dois ajustes lineares obtendo as frequências $B_{F1} = 24,1\text{T}$ e $B_{F2} = 50,9\text{T}$.

Figura 4.11: Variação das resistividades ρ_{xx} (curva azul) e ρ_{xy} (curva vermelha) em função do campo magnético da amostra Bi_2Te_3 na temperatura de 1,5K, com as oscilações de SdH evidentes à partir de $B = 4\text{T}$. Na curva ρ_{xx} foi feito um ajuste utilizando um polinômio quadrático para subtrair o background (curva laranja). No canto superior esquerdo, é mostrada a derivada da resistividade (ρ_{xx}) em relação a B , plotado com o inverso do campo magnético. No canto inferior direito, apresenta-se o ajuste dos níveis de Landau para obtenção da frequência das oscilações, neste caso a oscilação tem duas frequências.

À partir da equação 2.36 ($1/B_F = 2\pi e/\hbar k_F^2$) e das frequências das oscilações ($B_{F1} = 24,1\text{T}$ e $B_{F2} = 50,9,4\text{T}$) da amostra de telureto de bismuto, obtém-se $k_{F1} = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$ e $k_{F2} = 0,047 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente. Supondo que este valor corresponde a superfície de Fermi 2D, então obtém-se a densidade de portadores (equação (2.32)) $n_{s1} = k_F^2/2\pi = 1,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $n_{s2} = 2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e, portanto, $n_s = n_{s1} + n_{s2} = 3,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Supondo uma superfície de Fermi 3D, obtém-se uma densidade de portadores do bulk (equação (2.30)) $n_{b1} = k_F^3/3\pi^2 = 6,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $n_{b2} = 2,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e, portanto, $n_b = n_{b1} + n_{b2} = 2,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Utilizando a massa efetiva $m^* = 0,09m_e$ [36] e o vetor de onda de Fermi, pode-se

calcular a velocidade de Fermi v_F usando $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$. Para o telureto de bismuto encontrou-se a velocidade de $v_{F1} = 3,5 \times 10^5 \text{ms}^{-1}$ e $v_{F2} = 6,0 \times 10^5 \text{ms}^{-1}$. Sabendo que a energia de Fermi é dada pela equação $E_F = (\hbar e/m^*)B_F$ que pode ser obtido pela frequência das oscilações, neste caso, teremos $E_{F1} = 31 \text{meV}$ e $E_{F2} = 92 \text{meV}$.

Figura 4.12: Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,5K considerando $m^* = 0,09m_e$ para a amostra de Bi_2Te_3 . Conforme gráfico do canto superior esquerdo da figura 4.11, foi observado duas frequências de oscilação, e neste caso, o ajuste foi feito com a soma de duas equações de SdH. a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(2368 \pm 22) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(25,60 \pm 0,02) \text{T}$ e $(0,246 \pm 0,002)$ para μ_1 , B_{F2D1} e γ_{2D1} , e $(546 \pm 5) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(45,1 \pm 0,1) \text{T}$ e $(0,155 \pm 0,009)$ para μ_2 , B_{F2D2} e γ_{2D2} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(3061 \pm 5) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(25,89 \pm 0,02) \text{T}$ e $(0,207 \pm 0,003)$ para μ_1 , B_{F3D1} e γ_{3D1} , e $(610 \pm 7) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(47,1 \pm 0,1) \text{T}$ e $(0,461 \pm 0,009)$ para μ_2 , B_{F3D2} e γ_{3D2} .

Como foram obtidos duas frequências de oscilação, o ajuste foi feito com a soma de duas equações de Lifshitz-Kosevich para transporte em 2D (equação 2.37) para fazer o ajuste da curva de resistividade em função do campo magnético. Além disso, foi subtraído o background da magnetorresistência, conforme pode ser visto na Figura (4.11) (curva laranja), e ainda foi somada uma equação quadrática ($a+cB+dB^2$) para considerar o background que pode ter sobrado (Tabela 4.4). O ajuste pode ser visto no gráfico a) da Figura (4.12), obtendo duas mobilidades, $\mu_{SdH1}^{2D} = 2368 \text{cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_{SdH2}^{2D} = 546 \text{cm}^2/\text{V.s}$. Ainda na mesma figura, o gráfico b) traz o ajuste em 3D (equação 2.38), na qual foi realizado o mesmo procedimento mencionado acima para o 2D, ou seja, somado duas equações para considerar as duas frequências que foram observadas e, utilizando a mesma técnica mencionada anteriormente, ou seja, subtrair background e somar uma função quadrada, obteve-se as mobilidades $\mu_{SdH1}^{3D} = 3061 \text{cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_{SdH2}^{3D} = 610 \text{cm}^2/\text{V.s}$.

No caso dos dois ajustes, 2D e 3D, as frequências das oscilações obtidas estão próximas às frequências encontradas através do ajuste dos NLs, sendo $B_{F2D1} = 25,6\text{T}$ e $B_{F2D2} = 45,1\text{T}$ para o 2D e $B_{F3D1} = 25,9\text{T}$ e $B_{F3D2} = 47,1\text{T}$ para o 3D.

Com os valores de γ obtidos dos ajustes 2D e 3D, pode-se calcular a fase de Berry (equação 2.35). Para o caso de superfície de Fermi 2D, com $\delta = 0$ e $\gamma_{2D1} = -0,026 \pm 0,005$ obtido do ajuste, encontrou-se o valor de $\Phi_{B2D1} = (1,05 \pm 0,01)\pi$, enquanto que com $\gamma_{2D2} = 0,26 \pm 0,004$, encontrou-se o valor de $\Phi_{B2D2} = (0,948 \pm 0,008)\pi$. No caso 3D, com $\delta = -0,125$ e $\gamma_{3D1} = 0,543 \pm 0,133$ do ajuste, encontrou-se uma fase de Berry de $\Phi_{B3D1} = (0,2 \pm 0,3)\pi$, enquanto que com $\gamma_{3D2} = -0,503 \pm 0,039$, obteve-se uma fase de Berry de $\Phi_{B3D2} = (2,3 \pm 0,08)\pi$.

Tabela 4.4: Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.12) da amostra Bi_2Te_3 , onde nota-se que a correção é muito pequena.

Bi_2Te_3	a	b (T^{-1})	c (T^{-2})
2D	$(64 \pm 7) \times 10^{-7}$	$(-1,3 \pm 0,7) \times 10^{-7}$	$(-10 \pm 1) \times 10^{-8}$
3D	$(-36 \pm 9) \times 10^{-7}$	$(-29 \pm 2) \times 10^{-7}$	$(-29 \pm 1) \times 10^{-8}$

Realizando as mesmas análises para a amostra de telureto de bismuto com gadolínio medidas à temperatura constante de $1,5\text{K}$, inicialmente observa-se na Figura 4.13 a variação da resistividade ρ_{xx} e ρ_{xy} em função do campo magnético. Nota-se que as oscilações da resistividade ρ_{xx} estão evidentes à partir de $3,1\text{T}$. Assim como a amostra de Bi_2Te_3 , para obter os pontos de mínimo e máximo das oscilações foi necessário fazer a derivada da curva, conforme gráfico do canto superior esquerdo da Figura 4.13, e também observou-se duas frequências de oscilação. Plotando esses pontos em função dos NL's e fazendo um ajuste linear para cada frequência, conforme gráfico do canto inferior direito da mesma figura, onde os pontos de mínimo (quadrados azuis) e máximo (círculos vermelhos) são dados por $n + 1/4$ e $n + 3/4$, respectivamente, sendo n um número inteiro (subtópico 2.5), obteve-se as frequências $B_{F1} = 27,2\text{T}$ e $B_{F2} = 56,6\text{T}$.

Figura 4.13: Variação das resistividades ρ_{xx} (curva azul) e ρ_{xy} (curva vermelha) em função do campo magnético da amostra Bi_2GdTe_3 na temperatura de 1,5K, com as oscilações de SdH evidentes à partir de $B = 3\text{T}$, e na curva ρ_{xx} foi feito um ajuste utilizando um polinômio quadrático para subtrair o background (curva laranja). No canto superior esquerdo, é mostrada a derivada da resistividade (ρ_{xx}) em função de B , plotado com o inverso do campo magnético. No canto inferior direito, estão plotados valores de $1/B$ correspondentes aos máximos (pontos vermelhos) e mínimos (pontos azuis) da derivada de ρ_{xx} em função de B versus os índices (n) dos níveis de Landau.

Utilizando a equação 2.36 e as frequências das oscilações ($B_{F1} = 27,2\text{T}$ e $B_{F2} = 56,6\text{T}$) da amostra de telureto de bismuto com gadolínio, pode-se obter os vetores de onda, $k_{F1} = 0,029 \text{ \AA}^{-1}$ e $k_{F2} = 0,042 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente. Supondo que este valor corresponde a superfície de Fermi 2D, então obtêm-se a densidade de portadores (equação (2.32)) $n_{s1} = k_F^2/2\pi = 1,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $n_{s2} = 2,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e, portanto, $n_s = n_{s1} + n_{s2} = 4,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Supondo uma superfície de Fermi 3D, obtêm-se uma densidade de portadores do bulk (equação (2.30)) $n_{b1} = k_F^3/3\pi^2 = 8,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $n_{b2} = 2,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e, portanto, $n_b = n_{b1} + n_{b2} = 3,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Utilizando a massa efetiva $m^* = 0,09m_e$, mesma utilizada para amostra de

telureto de bismuto [16], e o vetor de onda de Fermi, pode-se calcular a velocidade de Fermi v_F usando $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$ e, portanto, encontrou-se a velocidade de $v_{F1} = 3,7 \times 10^5 \text{ms}^{-1}$ e $v_{F2} = 5,3 \times 10^5 \text{ms}^{-1}$. Pela equação da energia de fermi ($E_F = (\hbar e/m^*)B_F$) obtém-se as energias $E_{F1} = 35 \text{meV}$ e $E_{F2} = 73 \text{meV}$.

Figura 4.14: Ajuste das oscilações de Shubnikov-de Haas em magnetorresistividade a 1,5K considerando $m^* = 0,09m_e$ para a amostra de Bi_2GdTe_3 . Conforme gráfico do canto inferior direito da figura 4.13, foi observado duas frequências de oscilação, e neste caso, o ajuste foi feito com a soma de duas equações de SdH. a) Ajuste realizado considerando transporte em 2D, obtendo os valores de $(4048 \pm 59) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(25,3 \pm 2,4) \text{T}$ e $(-0,026 \pm 0,005)$ para μ_1 , B_{F2D1} e γ_{2D1} , e $(1356 \pm 26) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(58,44 \pm 0,45) \text{T}$ e $(0,026 \pm 0,004)$ para μ_2 , B_{F2D2} e γ_{2D2} . b) Ajuste realizado considerando transporte em 3D, obtendo os valores de $(4039 \pm 31) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(24,6 \pm 1,3) \text{T}$ e $(0,543 \pm 0,133)$ para μ_1 , B_{F3D1} e γ_{3D1} , e $(1579 \pm 34) \text{cm}^2/\text{V.s}$, $(58,73 \pm 0,45) \text{T}$ e $(-0,503 \pm 0,039)$ para μ_2 , B_{F3D2} e γ_{3D2} .

Foram realizados os mesmos procedimentos da amostra Bi_2Te_3 , ou seja, devido às duas frequências de oscilação, o ajuste foi feito com a soma de duas equações de Lifshitz-Kosevich para transporte em 2D (equação 2.37) para fazer o ajuste da curva de resistividade em função do campo magnético. Além disso, foi subtraído o background da magnetorresistência, conforme pode ser visto na Figura (4.13) (curva laranja), e ainda foi somada uma equação quadrática ($a + cB + dB^2$) para considerar o background que pode ter sobrado (Tabela 4.5). O ajuste pode ser visto no gráfico a) da Figura (4.14), obtendo duas mobilidades, $\mu_{SdH1}^{2D} = 4048 \text{cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_{SdH2}^{2D} = 1356 \text{cm}^2/\text{V.s}$. Ainda na mesma figura, o gráfico b) traz o ajuste em 3D (equação 2.38), tendo sido realizado o mesmo procedimento mencionado acima para o 2D, obteve-se as mobilidades $\mu_{SdH1}^{3D} = 4039 \text{cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_{SdH2}^{3D} = 1579 \text{cm}^2/\text{V.s}$.

Nota-se também para esta amostra, que tanto para o ajuste 2D quanto para o 3D, as frequências das oscilações obtidas estão próximas às obtidas através do ajuste

dos NLs, sendo $B_{F2D1} = 25,3\text{T}$ e $B_{F2D2} = 58,4\text{T}$ para o 2D e $B_{F3D1} = 24,6\text{T}$ e $B_{F3D2} = 58,7\text{T}$ para o 3D.

Com os valores de γ obtidos dos ajustes 2D e 3D, pode-se calcular a fase de Berry (equação 2.35). Para o caso de superfície de Fermi 2D, com $\delta = 0$ e $\gamma_{2D1} = 0,246 \pm 0,002$ obtido do ajuste, encontrou-se o valor de $\Phi_{B2D1} = (0,254 \pm 0,004)\pi$, enquanto que com $\gamma_{2D2} = 0,155 \pm 0,009$, encontrou-se o valor de $\Phi_{B2D2} = (0,35 \pm 0,02)\pi$. No caso 3D, com $\delta = -0,125$ e $\gamma_{3D1} = 0,207 \pm 0,003$ do ajuste, encontrou-se uma fase de Berry de $\Phi_{B3D1} = (0,836 \pm 0,006)\pi$, enquanto que com $\gamma_{3D2} = 0,461 \pm 0,009$, obteve-se uma fase de Berry de $\Phi_{B3D2} = (0,33 \pm 0,02)\pi$.

Tabela 4.5: Valores obtidos da equação $a+cB+dB^2$ somada às equações de Lifshitz-Kosevich 2D e 3D para considerar o background que pode ter sobrado nas curvas da Figura (4.14) da amostra Bi_2GdTe_3 . Observa-se que as correções são muito pequenas.

Bi_2Te_3	a	b (T^{-1})	c (T^{-2})
2D	$(5 \pm 7)\text{x}10^{-5}$	$(0,8 \pm 1,5)\text{x}10^{-6}$	$(3 \pm 7)\text{x}10^{-7}$
3D	$(4 \pm 4)\text{x}10^{-5}$	$(5 \pm 8)\text{x}10^{-6}$	$(1 \pm 4)\text{x}10^{-7}$

Nos subtópicos 4.2.1 e 4.2.2, foram descritos os resultados obtidos das medidas de magnetorresistência das amostras de Bi_2Se_3 , Bi_2GdSe_3 , Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3 , respectivamente. Foi visto que, no geral, a maioria dos resultados obtidos para as amostras puras são muito similares aos resultados das amostras dopadas. Assim, a dopagem com gadolínio pouco interferiu com as propriedades elétricas das amostras, a não ser contribuir com o aumento da concentração de portadores e diminuição da mobilidade.

Embora tenham sido realizados ajustes de SdH para 2D e 3D para verificar o comportamento em ambas as dimensões, acredita-se que as amostras tenham uma superfície de Fermi 3D, uma vez que muitos trabalhos têm mostrado este resultado através da verificação da dependência angular da frequência das oscilações SdH obtidas da resistividade perpendicular, ou seja, $B \parallel c$ [40, 47, 49, 57, 58]. Portanto, todos os resultados comparativos descritos abaixo estão levando em consideração o ajuste 3D.

Para as duas amostras com seleneto, pura e dopada, observou-se que a frequência das oscilações obtida através do ajuste no gráfico dos níveis de Landau e do ajuste das oscilações de SdH em 3D deram muito semelhantes, não tendo uma variação maior que 0,6%. Quanto a concentração de portadores, comparando o resultado obtido das medidas Hall e das oscilações de SdH do *bulk*, observou-se que em ambos os casos, os valores encontrados são da mesma ordem de grandeza ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

No caso da mobilidade, para a amostra de Bi_2Se_3 , também deram compatíveis os resultados da medida Hall e dos ajustes das oscilações SdH em 3D com uma diferença menor que 10%. No caso do Bi_2GdSe_3 , os resultados não deram tão parecidos quanto a amostra pura, no entanto, ainda assim são da mesma ordem de grandeza.

Ainda para as amostras de seleneto, pura e dopada, o resultado da fase de Berry em 3D indica ser um sistema eletrônico trivial com valores mais próximas de 0. No entanto, nenhum dos resultados é base para afirmar categoricamente se o sistema é trivial ou não.

No caso das amostras de telureto, pura e dopada, observou-se duas frequências de oscilação, onde fica claro que $B_{F2} \approx 2B_{F1}$. Na literatura são dadas duas explicações possíveis para este resultado, a primeira é que B_{F1} está relacionada com a ocupação de uma segunda sub-banda da banda de valência [59]. A segunda explicação fala que B_{F2} está relacionada com a abertura de spin dos níveis de Landau (spin splitting) [60]. Como $B_{F2} \approx 2B_{F1}$, isso nos leva a concluir que o que estamos observando é o spin splitting. Além disso, $B_{F1} \approx 25\text{T}$ é um valor similar ao encontrado em trabalhos da literatura onde não é observado o spin splitting [16, 61].

Observou-se que a frequência das oscilações obtida através do ajuste no gráfico dos níveis de Landau e do ajuste das oscilações de SdH em 3D também deram muito semelhantes, não tendo uma variação maior que 12%.

Comparando as frequências obtidas do ajuste feito no gráfico dos níveis de Landau e do ajuste realizado das oscilações de SdH em 3D, tanto para a amostra pura quanto para a amostra dopada, os resultados de B_{F1} e B_{F2} são muito semelhantes, não tendo uma variação maior que 14%. Quanto a concentração de portadores, observou-se que nas medidas Hall, obteve-se valores da ordem de 10^{18} cm^{-3} para a amostra, pura e a dopada, que estão de acordo com os resultados encontrados das oscilações de SdH. Também foi observado que a mobilidade Hall, para amostra de Bi_2Te_3 , é bem parecido com o resultado encontrado para a primeira banda. Para o Bi_2GdTe_3 , encontrou-se uma mobilidade Hall de aproximadamente 4 vezes menor que a mobilidade encontrada pelo ajuste das oscilações de SdH para a primeira banda. Esta divergência pode ser um efeito do ajuste realizado, uma vez que foram encontradas dificuldades em ajustar uma curva, 2D e 3D, para todo o intervalo de campo magnético (Figura (4.14)). Através de um ajuste em 3D apenas entre o intervalo de campo 5,1-8T, ou seja, baixo campo, obteve-se uma mobilidade de $\mu_{\text{SdH}}^{3D} = 1280 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ sendo apenas 14% maior que o valor observado no efeito Hall.

No caso da fase de Berry para a amostra de telureto pura, o resultado 3D indica ser um sistema eletrônico trivial com valor mais próximo de 0, enquanto que para a amostra de telureto dopada, o resultado encontrado está mais próximos de π

indicando ser um sistema não trivial. No entanto, nenhum dos resultados é base para afirmar categoricamente se o sistema é trivial ou não.

Observa-se nas curvas ρ_{xy} algumas oscilações similares às presentes nas curvas de ρ_{xx} . Na Figura (4.15), nota-se que as oscilações das resistividades longitudinal e perpendicular tem os picos e vales praticamente nos mesmos valores de $(1/B)/(1/B_F)$, indicando que há uma mistura entre as componentes da resistividade e também possíveis problemas de contato. Outra coisa interessante que podemos observar nos gráficos da mesma figura, é que para as amostras de Bi_2GdSe_3 , Bi_2Te_3 e Bi_2GdTe_3 , o mínimo das oscilações estão em $n + 3/4$, o que indica um $\gamma = 0,5$ e, portanto, uma fase de Berry igual a 0. Olhando o gráfico da amostra Bi_2Se_3 , observa-se que os vales se encontram em $n + 1/4$, indicando um $\gamma = 0$ e, portanto, uma fase de Berry igual a π , mas novamente difícil de se afirmar algo categoricamente.

Figura 4.15: Variação da derivada da resistividade ρ_{xy} em função do inverso do campo magnético das 4 amostra estudadas. As medidas de resistividade ρ_{xy} foram realizadas nas temperaturas de 1,6K para a amostra de Bi_2Se_3 e para as outras 3 amostras foram realizadas na temperatura de 1,5K.

A Tabela 4.1, apresenta um resumo dos resultados Hall e de magnetorresistência

obtidos para as 4 amostras estudadas neste trabalho, onde foi considerado apenas os resultados referentes à primeira banda para as amostras de telureto, pura e dopada.

Tabela 4.6: Resumo dos resultados obtidos das medidas Hall e de magnetorresistência das 4 amostras estudadas. Para as amostras de telureto, os resultados são apresentados apenas para a primeira banda. As medidas Hall foram realizadas à temperatura de 4K e as de magnetorresistência a 1,5K ou 1,6K.

	Bi₂Se₃	Bi₂GdSe₃	Bi₂Te₃	Bi₂GdTe₃
Mobilidade Hall(cm ² /V.s)	406	319	2138	1118
Concentração Hall (cm ⁻³)	6,22x10 ¹⁸	7,27x10 ¹⁸	3,60x10 ¹⁸	1,2x10 ¹⁹
Frequência NLs (T)	159	160	24,1 e 50,9	27,2 e 56,6
Vetor de onda (Å ⁻¹)	0,07	0,07	0,027	0,029
Concentração n _s (cm ⁻²)	7,7x10 ¹²	7,7x10 ¹²	3,7x10 ¹²	4,1x10 ¹²
Concentração n _b (cm ⁻³)	1,1x10 ¹⁹	1,1x10 ¹⁹	2,8x10 ¹⁸	3,2 x10 ¹⁸
Veloc. de Fermi (ms ⁻¹)	5,0x10 ⁵	5,1x10 ⁵	3,5x10 ⁵	3,7x10 ⁵
Energia de Fermi (meV)	115	116	31	35
Mobil. SdH 2D (cm ² /Vs)	448	498	2368	4048
Mobil. SdH 3D (cm ² /Vs)	496	559	2396	1280
Frequência SdH 2D (T)	159,14	161,06	25,6	25,3
Frequência SdH 3D (T)	159,13	161,06	25,9	24,6
Fase de Berry SdH 2D	0,05π	0,136π	1,05π	0,254π
Fase de Berry SdH 3D	-0,20π	-0,114π	0,2π	0,836π

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram estudados os materiais Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 , e os mesmos dopados com gadolínio, $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Se}_3$ com $x = 0,0021$ e $\text{Bi}_{(2(1-x))}\text{Gd}_{(2x)}\text{Te}_3$ com $x = 0,0051$. Observou-se que a dopagem pouco interferiu nas propriedades elétricas, a não ser contribuir com o aumento da concentração de portadores e a diminuição da mobilidade. As amostras de seleneto foram comprovadas como sendo do tipo n, enquanto que as amostras de telureto são do tipo p, todas com concentração de portadores da ordem $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, resultados estes encontrados à partir de medidas Hall e de magnetorresistência (oscilações de Shubnikov-de Haas). Para as 4 amostras foram observadas oscilações à alto campo magnético, sendo que para as amostras de seleneto, pura e dopada, foi observado apenas uma frequência de oscilação da ordem de $B_F \sim 160\text{T}$, enquanto que para as amostras de telureto, foram observadas duas frequências de oscilação, sendo $B_{F2} \approx 2B_{F1}$ tanto para o material puro quanto para o dopado, sendo este resultado a observação do spin splitting [59]. Através de ajuste das equações de Lifshitz-Onsager (2D e 3D) nos resultados experimentais de resistividade em função do campo magnético, foi possível obter resultados de mobilidade, frequência de oscilação e fase de Berry. Embora o estudo tenha sido realizado em 2D e 3D, pela literatura acredita-se que a superfície de Fermi é 3D uma vez que tenha sido observado estados de condução de bulk. Neste caso, os resultados de mobilidade encontrados das medidas Hall e das oscilações de SdH deram semelhantes, obtendo divergência apenas para a amostra de telureto dopada, provavelmente resultado da dificuldade encontrada em obter um ajuste de qualidade que contemplasse todo o intervalo de campo, no entanto, ao ajustar apenas o intervalo de campo baixo, ou seja, intervalo relacionado com a menor frequência de oscilação, os valores Hall e SdH deram compatíveis. No caso das frequências das oscilações, os resultados encontrados do ajuste dos níveis de Landau e dos ajustes

das oscilações de SdH foram muito próximos, sendo que para esta grandeza o ajuste não interferiu no resultado. Para a fase de Berry, não foi possível uma conclusão que categorizasse o sistema eletrônico como trivial ou não-trivial.

Diante de todos os resultados apresentandos não foi possível concluir que o material possui estados superficiais de condução através de medidas de magnetorresistência, embora isso já tenha sido comprovado teoricamente e experimentalmente através de medidas ARPES. O principal motivo é devido à alta concentração de portadores no interior do material, não possibilitando isolar os efeitos de bulk e de superfície. Como proposta para pesquisas futuras, seria interessante estudar amostras com uma concentração de portadores menor afim de conseguir isolar efeitos superficiais e de bulk, e amostras dopadas com metais de transição ou outras terras raras com momentos magnéticos para se tentar evidenciar a quebra de simetria temporal.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Brumfiel. Nature **466**, 7304 (2010).
- [2] C. Nayak, S. H. Simon et al. Rev. Mod. Phys. **80**, 1083 (2008).
- [3] X.-L. Qi, S.-C. Zhang. Phys. Today **63**, 33 (2010).
- [4] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [5] X.-L. Qi and S.-C. Zhang. Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
- [6] C. L. Kane and E. J. Mele. Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).
- [7] H. Zhang et al. Nature Physics **5**, 438 (2009).
- [8] L. V. Yashina, J. S.-Barriga et al. ACS Nano **30**, 20 (2013).
- [9] H.-Z. Lu and S.-Q. Shen. Phys. Rev B **84**, 125138 (2011).
- [10] D. Halliday, R. Resnick e J. Walker. Fundamentos de Física 3: Eletromagnetismo. 9ª edição. Editora LTC. Rio de Janeiro – RJ. (1996).
- [11] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 8ª edition. John Wiley and Sons, Inc. (2005).
- [12] J. H. Davies. The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction. Cambridge University Press (1997).
- [13] W. G. Baber. Proc. R. Soc. Lond. A **158**, 383 (1937).
- [14] P. A. Tipler and R. A. Llewellyn. Modern Physics. 6a edition. W. H. Freeman and Company New York, (2012).
- [15] H. Cao, J. Tian, I. Miotkowski et al. Phys. Rev. Lett. **108** 216803 (2012).
- [16] S. Barua et al. J. Phys: Condens. Matter **27**, 015601 (2015).

- [17] Z. Ren , A. A. Taskin et al. Phys. Rev. B **82** 241306 (2010).
- [18] A. A. Taskin and Y. Ando. Phys. Rev. B **84**, 035301 (2011).
- [19] M .Busch, O. Chiatti et al. Scientific Reports **8**, 485 (2018)
- [20] L. Onsager. Philos. Mag. **43**, 1006 (1952).
- [21] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii. Statistical Physics. Pergamon Press, Oxford (1986).
- [22] G. P. Mikitik and Yu. V. Sharlai. Phys. Rev. Lett. **82**, 2147 (1999).
- [23] J. Zak. Phys. Rev. Lett. **62**, 2747 (1989).
- [24] D. Xiao, M. C. Chang and Q. Niu. Rev. Mod. Phys. **82**, 1957 (2010).
- [25] K. S. Novoselov et al. Nature **438**, 197 (2005)
- [26] L. P. He et al. Phys. Rev. Lett. **113**, 246402 (2014).
- [27] G. Zheng et al. Phys. Rev. B **93**, 115414 (2016).
- [28] H. Tang, D. Liang et al. ACS Nano **5**, 7510 (2011).
- [29] J. Hajdu and G. Landwehr. Quantum Transport in Semiconductors in High Magnetic Fields. Topics in Applied Physics Vol. 57, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [30] H. J. Goldsmith. Thermoelectric Refrigeration, Plenum, New York (1964).
- [31] A. F. Ioffe; Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London (1957).
- [32] V. B. Nascimento, et al. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **104**, 99 (1999).
- [33] R. W. G. Wyckoff. Crystal Structures vol. 2, J. Wiley and Sons, New York (1964).
- [34] F. Hulliger. Structural Chemistry of Layer-Type Phases, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1976).
- [35] H.-J. Noh, H. Koh, S.-J. Oh et al. EPL **81**, 57006 (2008).
- [36] L. Fu, C. L. Kane and E. J. Mele. Phys. Rev. Lett. **98**, 106803 (2007).

- [37] J. E. Moore and L. Balents. Phys. Rev. B **75**, 121306(R) (2007).
- [38] R. Roy. Phys. Rev. B **79**, 195322 (2009).
- [39] Y. L. Chen, J. G. Analytis et al. Science **325**, 178 (2009).
- [40] J. G. Analytis, J.-H. Chu, et al. Physical Review B **81**, 205407 (2010).
- [41] P.-Yu Chuang, S.-H. Su, et al. RSC Advances, **8** (2018).
- [42] F. Marhoun. Tese de doutorado: Elaboration, optimization and characterization of thin films of thermoelectric material Bi₂Te₃ on different substrates. Application to a fabrication of pressure sensor. Université des sciences et techniques de Montpellier 2 (1997).
- [43] P. W. Bridgman. Proc. of the American Academy of Arts and Sciences **60**, 305 (1925)
- [44] L. J. van der Pauw. Philips Technical Review. **20**, 220 (1958/1959).
- [45] R. Robert e S. M. Berleze. Revista Brasileira de Ensino de Física **20**, 15 (2007).
- [46] D. Qu. Tese de doutorado: Transport studies of topological Insulators. Princeton University (2011).
- [47] K. Eto, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa and Y. Ando. Phys. Rev. B **81**, 195309 (2010).
- [48] N. P. Butch, K. Kirshenbaum et al. Phys. Rev. B **81**, 241301 (2010).
- [49] O. Chiatti et al. Scientific Reports **6**, 27483 (2016).
- [50] M. Petrushevsky et al. Physical Review B **86**, 045131 (2012).
- [51] J. R. Drabble, R. D. Groves and R. Wolfe, Proc. Phys. Soc. London **71**, 430 (1958).
- [52] Y. S. Hor, D. Qu, N. P. Ong and R. J. Cava. J. Phys.: Condens. Matter **22**, 375801 (2010).
- [53] M. Koyano, J. Tanaka, K. Suekuni and T. Ariga. J. Electron. Mater. **41**, 1317 (2012).
- [54] J. R. Drabble. Proc. Phys. Soc. London **72**, 380 (1958).

- [55] X. Wang, Y. Du, S. Dou and C. Zhang: Phys. Rev. Lett. **108**, 266806 (2012).
- [56] H. He, B. Li, H. Liu, X. Guo, Z. Wang, M. Xie and J. Wang. Appl. Phys. Lett. **100**, 032105 (2012).
- [57] G. R. Hyde, H. A. Beale, I. L. Spain and J. A. Woollam. Journal Phys. Chem. Solids **35**, 1719 (1974).
- [58] H. C. Köhler. Phys. Stat. Sol. (b) **58**, 91 (1973).
- [59] V.A. Kulbachinskii et al. Journal of Solid State Chemistry **193**, 47 (2012).
- [60] C. W. Rischau, B. Leridon et al. Physical Review B **88**, 205207 (2013).
- [61] D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava and N. P. Ong. Science **329**, 821 (2010).