Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas Programa de Pós-Graduação em Física



# **TESE DE DOUTORADO**

# Transição metal isolante do tipo Anderson-Mott no telúrio trigonal sob pressão

# Jaime Ferreira de Oliveira<sup>1</sup>

Orientadora: Elisa Baggio Saitovitch<sup>1</sup> Coorientador: Carsten Enderlein<sup>2</sup> <sup>1</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas <sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro

> Rio de janeiro-RJ junho de 2021

Dedico a minha companheira de aventuras Caroline Massami Oka.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Professora Dr. Elisa Baggio Saitovitch, por todo o suporte e aprendizado que foi me dado nesses 6 anos em que trabalhamos juntos. Obrigado por me oferecer oportunidades ímpares para minha formação juntamente com um ambiente favorável para pesquisa. Agradeço também pela paciência e por acreditar no meu potencial e nas minhas capacidades.

Agradeço ao meu coorientador, professor Dr. Carsten Enderlein, que, durante esses 6 anos, me proporcionou um ambiente de trabalho onde eu pude aprender física de uma forma leve e apaixonante. Obrigado por sempre me motivar e acreditar em mim muito mais do que eu mesmo. Obrigado por cada café que tomamos juntos em que pude aprender muito mais que física e pela paciência que sempre teve comigo.

A professora Dr. Magda Fontes, que me ensinou de forma muito didática a arte de montar células de pressão e me transmitiu parte da sua vasta experiência em medida de transporte elétrico e técnicas de baixas temperaturas.

Agradeço ao professor Dr. Marcello Barbosa pelas conversas e ensinamentos passados nesta última etapa do projeto de doutorado. Também agradeço pelos cálculos realizados para o telúrio, que enriqueceram muito o meu trabalho de doutorado.

Agradeço ao Dr. Stephen Rowley pela colaboração que tivemos nos últimos 6 anos e pela ótima recepção, científica e pessoal quando estive em Cambridge para meu doutorado sanduiche.

Agradeço ao professor Dr. Gilbert Lonzarich por aceitar me receber em Cambridge para cursar o meu Doutorado Sanduíche pelo programa Ciência Sem Fronteiras e pelas valiosas discussões realizadas durante esse tempo e em suas visitas ao CBPF.

Agradeço ao professor Dr. Marcos Moutinho pelos cálculos de DFT usados na tese.

Agradeço a minha companheira Caroline Oka, que nesses anos de doutorado foi quem sempre esteve ao meu lado para me acalmar nos momentos estressantes, me abraçar sempre que o ADR ficava temperamental e me acompanhar em minhas aventuras. Ela me deu todo o suporte que nem eu mesmo sabia que necessitava.

Aos meus pais, por sempre acreditarem nos meus estudos e possibilitarem que eu fosse a lugares em que nem eu mesmo imaginava que poderia ir.

Agradeço à família na qual eu nasci, que sempre foi um porto seguro e de onde muitas vezes tirei minhas energias para continuar. Agradeço também a família da minha esposa, que sempre me aceitou como parte dela.

Família não é só aquela onde nascemos, pois às vezes, laços de afeto fazem com que a gente seja adotado como um integrante de uma outra família como aconteceu comigo. Sou eternamente grato a essas pessoas que me acolherem nessa cidade cheia de gente, mas deserta. Obrigado Aroldo e Silvia por me mostrarem um amor lindo, Silvana e Mauricio por me adotarem como filho, Danielle como irmão. Meu muito obrigado a Melissa e Daniel pela amizade e companheirismo.

O doutorado me deu uma família que, feliz ou infelizmente, está hoje espalhada pelo mundo. Obrigado Patota por tornar minha caminhada nesses

anos mais leve graças aos seus exemplos. Eu não tenho palavras para expressar a importância de todos vocês na minha vida e só posso agradecer a amizade de vocês. Muito obrigado, Ana Barbara Cavalcante, Anna Paula Bacalhau, Arthur Scardua, Cinthya Blois, Claudia Buss, Josephine Rua, Maria Elidaiana Pereira e Vanessa Pacheco.

Nesses quatro anos também estive acompanhado de muitos amigos antigos e novos amigos, em especial gostaria de agradecer aos grupos de amigos Encontro 201, Fortalece aí e O Crã.

Em especial, agradeço ao Fabricio Borghi, por ser esse companheiro para todos os momentos e pela amizade que foi construída há muito tempo, mas somente recentemente se concretizou.

Agradeço aos meus amigos que fiz na Inglaterra durante meu doutorado sanduiche, tornando a Inglaterra minha casa nesses nove meses: Camila, Naiara, Andy, Alexandre e Ana Lu.

Agradeço aos meus colegas de sala Lucas, Matheus e Luana pelas conversa, risadas e as caminhadas até o metrô.

Durante meu doutorado tive ajuda de vários colegas do CBPF e agradeço a todos por isso. Um agradecimento especial para Isabel, Cynthia, Daniela, Mylena, Nei, Linneu, Andre, Mariela, Eder, Jade e Erick.

Agradeço a todos os funcionários do CBPF por possibilitar o progresso da ciência no Brasil e auxiliar de várias maneiras na minha pesquisa. Em especial à equipe da criogenia que foi sempre muito solícita e me ajudou em diversos momentos. Obrigado Anderson, Carlos e Cristal.

Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado e pela bolsa do Ciência Sem Fronteiras.

E é tão bonito quando a gente sente Que nunca está sozinho por mais que pense estar... *Gonzaguinha* 

#### RESUMO

O telúrio é um semicondutor com um gap quase direto de aproximadamente 330 meV sendo naturalmente dopado do tipo p, devido a vacâncias presentes em sua estrutura. O material à pressão ambiente, possui uma estrutura trigonal não centrossimétrica, e uma quiralidade devido a sua estrutura atômica organizada em espirais ao longo do eixo c. Por causa do forte acoplamento spin-órbita, a banda de valência mostra uma textura de spin radial, sendo uns dos motivos pelo qual o telúrio é um material muito promissor para aplicações. Sob pressão hidrostática, apresenta um comportamento de fechamento de gap, criando um cenário propenso para o aparecimento de fases topológicas não triviais, segundo cálculos teóricos. Nossas medidas de transporte elétrico sob pressão mostram uma transição de fase em torno de 17 kbar. A análise dos dados sugere uma transição de fase quântica, em baixas temperaturas, de um isolante de Anderson para um metal desordenado. Os dados e cálculos DFT sugerem que a transição Anderson-Mott é induzida por uma mudança do formato da banda de valência e assim acompanhada por uma transição de Lifshitz. Concluímos que a observações do estado fundamental de Anderson-Mott juntamente com a transição de fase quântica podem elucidar questões em aberto sobre o estado fundamental do telúrio e a existência de fases topológicos na faixa de pressão estudada.

#### ABSTRACT

Elemental tellurium is a semiconductor with a band gap size of 330 meV, which is naturally p-doped type, due to vacancy in its structure. It has a trigonal structure at ambient pressure, being non-centrosymmetric and exhibiting chirality due to its atomic arrangement organized in spirals chains along the c axis. These features lead to an uncommon spin texture of the valence band, which is one of the reasons, why tellurium is considered a promising material for future magnetoelectronic applications. Under hydrostatic pressure the gap size decreases, creating a scenario suitable to the appearance of non-trivial topological phases according to theoretical calculations. Our pressure-dependent transport measurements show a phase transition at 17 kbar. Data analysis indicates a low temperature quantum phase transition from an Anderson insulator to a disordered metal. Analysis of the critical exponents is consistent with a Lifshitz transition in which the Fermi level passes through the mobility edge leading to a Anderson-Mott transition. We conclude that the observation of the Anderson-Mott ground state with the quantum phase transition can help elucidate open questions about the ground state of tellurium and the possibility of the existence of topologically non-trivial phases.

	IN	10		
1	Asp	13		
	1.1	Tra	ansporte elétrico em semicondutores	13
	1.1	1.1	Dopantes em semicondutores	18
	1.2	Co	rreções quânticas no transporte elétrico	20
	1.2	2.1	Localização fraca	21
	1.2	2.2	Antilocalização fraca	25
	1.2	2.3	Correções quânticas e campos magnéticos	26
	1.3	Fa	ses quânticas da matéria	29
	1.3	3.1	Transições de fases quânticas	
	1.3	3.2	Estados localizados não triviais	31
	1.:	3.3	Transporte elétrico entre estados localizados	31
	1.:	3.4	Localização de Anderson	
			-	
	1.:	3.5	Localização de Mott	35
2	1.: O t	3.5 elúr	Localização de Mott	35
2	1.: O t 2.1	3.5 elúr Es	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar	35 39 39
2	1.: O t 2.1 2.2	3.5 elúr Es Es	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar	35 39 39 41
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai	3.5 elúr Es Es rte E	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental	35 39 41 45
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai 3.1	3.5 elúr Es Es rte E Me	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico	35 39 41 45 45
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai 3.1 3.2	3.5 elúr Es Es rte E Me	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico edidas de efeito Hall	
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai 3.1 3.2 3.3	3.5 elúr Es Es rte E Me Me	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico edidas de efeito Hall amostra monocristalina de telúrio	35 39 41 45 45 45 46 48
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai 3.1 3.2 3.3 3.4	3.5 elúr Es Es Me Me A a	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico edidas de efeito Hall amostra monocristalina de telúrio edidas sob Pressão	
2	1.: O t 2.1 2.2 Par 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5	3.5 elúr Es Es rte E Me A a Me Re	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico edidas de efeito Hall amostra monocristalina de telúrio edidas sob Pressão frigerador de desmagnetização adiabática	
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.5	3.5 elúr Es Es rte E Me A a Me Re 5.1	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico edidas de efeito Hall amostra monocristalina de telúrio edidas sob Pressão frigerador de desmagnetização adiabática Fundamentos da refrigeração magnética	
2	1.: O t 2.1 2.2 Pai 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.4 3.5 3.4	3.5 elúr Es Es rte E Me A a Me Re 5.1	Localização de Mott io elementar trutura cristalina do telúrio elementar trutura de bandas no telúrio elementar Experimental edidas de transporte elétrico edidas de efeito Hall amostra monocristalina de telúrio edidas sob Pressão frigerador de desmagnetização adiabática Fundamentos da refrigeração magnética Protocolo de medidas	

4	Re	Resultados		
	4.1	Temperatura crítica do chumbo	58	
	4.2	Medidas de efeito Hall	59	
	4.3	Curvas de resistividade		
	4.4	Gap de energia		
	4.5	Density Functional Theory - DFT		
	4.6	Transporte elétrico em baixas temperaturas	68	
	4.	6.1 Anomalias na condutividade	69	
	4.7	Magnetocondutividade	75	
5	Dis	scussão	78	
	5.1	Regime de Variable-Range Hopping	79	
	5.2	Saturação da condutividade em baixas temperaturas	82	
	5.3	Expoentes da fase metal desordenado	86	
	5.4	Comportamento crítico da condutividade	89	
	5.5	Correções quânticas sob campo magnético externo	90	
	5.6	Diagrama de fase	97	
	CONCLUSÔES			
	A	PÊNDICE A	108	
	A	PÊNDICE B	121	

# INTRODUÇÃO

O estudo de transições de fase tem sido um dos tópicos mais relevantes na física de matéria condensada por longos anos. A mudança de parâmetros externos induz uma mudança em parâmetros característicos do sistema, que pode dar origem a uma mudança de fase. Como acontece na transição do gelo para água liquida em que a estrutura cristalina é destruída devido ao aumento das flutuações térmicas com a temperatura. Entretanto, existe um tipo de transição que não é induzida por parâmetros térmicos, e acontece a zero temperatura recebendo o nome de transição de fase quântica. Nesse caso temos apenas parâmetros de controle não térmicos como pressão, campo magnético ou composição química. Assim, a transição é ocasionada por flutuações puramente quânticas que possuem sua origem no princípio de incerteza de Heisenberg.

O telúrio é um semicondutor com um pequeno gap de tamanho aproximado de 330 meV, naturalmente dopado do tipo *p*. A estrutura cristalina à pressão ambiente é do tipo trigonal, não centrossimétrica, apresentando propriedades quirais devido à disposição dos átomos em sua célula unitária. Já sua banda de valência apresenta dois máximos próximos ao ponto H da zona de Brillouin.

Recentemente o telúrio tem recebido muita atenção devido aos seguinte aspectos: possibilidade de apresentar nós de Weyl na banda de valência<sup>1</sup>, o comportamento anômalo da magnetorresistência atribuído ao efeito *Magnetochiral*<sup>2</sup>, suas propriedades termoelétricas<sup>3,4</sup>, além de possíveis aplicação na fabricação de transistores muito menores que os atuais a base de silicio<sup>5</sup>. Os estudos sobre a textura de spin sugerem que correntes elétricas possam induzir magnetização paralela e antiparalela à corrente em amostras 3D<sup>6</sup> sendo algo completamente novo para o telúrio.

Já é bem estabelecido que o gap semicondutor diminui sob pressão, com o formato da banda de valência deixando de ter dois máximos e passando a ter somente um máximo para pressões acima de 15 kbar<sup>7</sup>. Entretanto cálculos de *Density Functional Theory* (DFT) recentes sugerem o aparecimento de estados topológicos não triviais sob pressões abaixo de 30 kbar<sup>8,9</sup>. Porém, o estudo experimental de Shchennikov<sup>10</sup> do ano 2000 mostra resultados conflitantes com os cálculos dos trabalhos mencionados anteriormente, pois não apresentam nenhuma evidência do fechamento do gap antes da transição cristalina em 40 kbar. Já um novo estudo com oscilações quânticas apresenta intepretações mais consistentes com os estudo teóricos<sup>11</sup>.

O nosso trabalho consiste em um estudo do transporte elétrico sob pressão em uma amostra monocristalina de telúrio elementar de alta pureza. Observamos uma anomalia nas curvas de resistividade sob pressão na faixa de temperatura de 1 K, que acreditamos já ter sido reportada na literatura<sup>12</sup>. Porém, abaixo dessa temperatura, observamos um comportamento de *variable range hopping* (VRH). O valor da temperatura característica ( $T_0$ ) encontrado da ordem de 10 mK que é quatro ordens de magnitude menor do que de um semicondutor que apresenta transporte elétrico entre estados de Bohr. Um valor de  $T_0$  dessa ordem é típico de um isolante de Anderson com a localização acontecendo devido a interferências quânticas. Elétrons sob esse tipo de localização normalmente se encontram nos extremos das bandas e por causa disso a força de Coulomb, responsável pela localização de Mott, deixa de ser desprezível levando a um estado denominado "isolante de Anderson-Mott".

A uma pressão de 17.43 kbar, observamos uma transição de fase de um estado isolante para um metal desordenado. A transição acontece próxima à pressão em que a banda de valência muda seu formato passando de dois máximos para apenas um máximo. Devido à estados localizados de Anderson sabemos que o nível de Fermi está dentro da banda. A mudança da banda de valência induz uma transição de Lifshitz, que altera drasticamente a densidade de estados próximos ao nível de Fermi. Nesse cenário o nível de Fermi atravessa a energia que divide os estados localizados de banda com os estados dislocalizados (conhecida como *mobility edge*), fazendo aparecer uma transição de fase de um isolante de Anderson-Mott para um metal desordenado. Na região da transição observamos um comportamento crítico na condutividade de  $\sigma \propto T^{1/3}$ , um comportamento que é uma assinatura do regime crítico de Anderson-Mott.

As medidas sob campos magnéticos externos, realizadas em baixas temperaturas no telúrio apresentam uma magnetorresistência negativa típica do

regime de VRH. Porém, acima da pressão crítica o comportamento muda drasticamente e observamos magnetorresistência positiva que é atribuída a antilocalização fraca.

A descrição teórica em termos de interferências quânticas faz uma previsão de expoentes críticos experimentais consistentes com a transição de Anderson-Mott. Buscando entender melhor a transição, cálculos de DFT foram realizados, evidenciando a transição de Lifshitz, e dando suporte à hipótese da transição coincidir com o ponto crítico quântico de Anderson-Mott

Nosso estudo contribui para um melhor entendimento do estado fundamental do telúrio puro monocristalino. Temos um cenário único em que a pressão serve como o parâmetro de controle entre um estado isolante de Anderson-Mott e um estado metálico, devido a uma transição de Lifshitz subjacente. Devido aos efeitos de localização, a transição apresenta características diferentes de uma transição de Lifshitz pura<sup>13,14</sup>.

A organização desse trabalho está dividida em cinco partes com o primeiro capítulo apresentando alguns aspectos teóricos relevantes para o entendimento dos resultados obtidos em nossos experimentos.

O capítulo dois apresenta detalhes do material de estudo que é o telúrio, com uma revisão bibliográfica referente sua estrutura cristalina e estrutura de bandas de energia incluindo o efeito da pressão na sua estrutura.

No capítulo três apresentamos as técnicas experimentais empregadas para montagem do sistema de medidas e aquisição de dados, com uma discussão um pouco mais detalhada do funcionamento do criostato *adiabatic demagnetization refrigerator* (ADR) utilizado para realizar as medidas em função da temperatura.

Os capítulos quatro e cinco são dedicados a apresentação dos resultados e discussões, respectivamente.

Por fim temos dois apêndices, um abordando um estudo preliminar de amostras de telúrio dopadas com antimônio e outro tratando dos aspectos técnicos dos ajustes das curvas de magnetocondutividade na fase metálica.

### 1 ASPECTOS TEÓRICOS RELEVANTES PARA ESTE TRABALHO

Nesse primeiro capítulo da tese, vamos apresentar os fundamentos teóricos necessários para entender os fenômenos revelados nos nossos dados experimentais. Vamos abordar a teoria sobre semicondutores necessária para entender o transporte elétrico no telúrio em função da temperatura, juntamente com conceitos de localização. Estes são responsáveis pelos efeitos não triviais em baixas temperaturas, junto com a teoria de transição de fase quântica usada para entender a natureza da transição observada no telúrio com o aumento da pressão aplicada.

# 1.1 Transporte elétrico em semicondutores

Na maioria dos casos, metais e isolantes se distinguem quanto à existência (ou inexistência) de uma superfície de Fermi. Isso significa que o nível de Fermi em metais sempre estará posicionado dentro de uma banda, enquanto em isolantes, o nível de Fermi fica numa banda proibida (um gap). Esse é um dos critérios utilizados para classificar metais e isolantes, entretanto existem sistemas, como o que veremos mais adiante, nos quais este critério não é o bastante para descrever as suas características físicas. Aqui focamos em sistemas simples que podem ser entendidos na descrição de bandas (imagem da partícula única).

Quando um isolante tem um gap muito pequeno e ainda atua como um condutor, recebe o nome de semicondutor. Na Figura 1 a esquerda temos a representação de um metal, em que o nível de Fermi está no meio da banda, possuindo uma superfície de Fermi grande, fazendo com que o transporte elétrico não seja tão sensível a pequenas mudanças do nível de Fermi. Já para o Figura 1 a direita temos um isolante em que não possui superfície de Fermi, e nesse caso a densidade de estados é zero no nível de Fermi.



Figura 1 - Esquema simplificado da estrutura de bandas para metais (esquerda), semicondutor (meio) e isolante (direita). A diferença principal nesses três casos é a posição do nível de Fermi em relação as bandas de energia, em especial a distância entre as bandas no caso dos semicondutores e isolantes.

Na Figura 1 no centro, temos o caso intermediário entre um isolante e um metal, que é um semicondutor, no qual a banda logo abaixo do nível de Fermi recebe o nome de banda de valência e a banda logo acima do nível de Fermi recebe o nome de banda de condução. O gap semicondutor é definido como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência ( $E_V$ ) e o mínimo da banda de condução ( $E_C$ ). Pelo fato do nível de Fermi estar próximo à extremidade da banda ( $E_C$  ou  $E_V$ ), as propriedades de transporte elétrico vão ser muito sensíveis a mudança no nível de Fermi.

A mudança da posição do nível de Fermi pode acontecer através de dopagem ou pela aplicação de campos elétricos externos, sendo possível manipular semicondutores até eles se tornarem metálicos, com mudança da posição do nível de Fermi para dentro de uma banda.

Um semicondutor puro é usualmente chamado de intrínseco. Entretanto, semicondutores são muito sensíveis a impurezas e defeitos na rede cristalina, que podem exercer um papel fundamental na sua condutividade elétrica. As impurezas, sejam elas naturais da amostra (defeitos na estrutura cristalina) ou dopantes adicionados em sua composição, são responsáveis por adicionar elétrons (dopantes-*n*) ou buracos (dopantes-*p*) na amostra, assim modificando a densidade eletrônica.

Tipicamente, temos três regimes em um semicondutor para o transporte elétrico com relação a temperatura. Regime intrínseco, no qual a condutividade é dominada por cargas termicamente excitadas através do gap semicondutor. O regime saturado, no qual todas as cargas provenientes das impurezas estão ionizadas e o sistema tem sua densidade de carga máxima ("saturada"). Por fim o regime de congelamento das cargas (*freeze-out*), acontece em temperaturas suficientemente baixas nas quais as flutuações térmicas são fracas para excitar elétrons através do gap, porém ainda são capazes de excitar as cargas oriundas das impurezas do material.

Os semicondutores comumente possuem dois tipos de cargas que participam no transporte elétrico, os elétrons (n) e os buracos (p). A condutividade de um semicondutor com dois tipos de cargas, pode ser escrita em função da densidade de cargas e sua mobilidade das cargas da seguinte maneira:

$$\sigma = |e|(\mu_n n + \mu_p p) \tag{1}$$

Sendo respectivamente  $\mu_n \in \mu_p$  a mobilidade dos elétrons e dos buracos, e *e* a carga elementar do elétron, vamos considerar somente os portadores de cargas na parte parabólica das bandas.

No caso do regime intrínseco, as cargas livres são originadas unicamente de excitações térmicas dos elétrons da banda de valência para banda de condução. Em um semicondutor da mesma forma que em qualquer sólido, a ocupação das cargas respeita a estatística de Fermi, então temos:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_C(E) f(E, T) dE \qquad (2)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{\nu}} D_{\nu}(E) [1 - f(E, T)] dE$$
 (3)

As funções  $D_V(E)$  e  $D_C(E)$  são a densidade de estados para a banda de valência e a banda de condução, respectivamente e f(E,T) é a distribuição de Fermi. Assumindo bandas parabólica em que a massa efetiva é constante, temos:

$$D_{C}(E) = \frac{(2m_{n}^{*})^{3/2}}{2\pi^{2}\hbar^{3}}\sqrt{E - E_{C}}, \quad (E > E_{C})$$
(4)

$$D_{\rm v}(E) = \frac{\left(2m_p^*\right)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_{\rm V} - E}, \quad (E < E_{\rm v})$$
(5)



Figura 2 – a) Representação da função de Fermi f(E) e densidade de estados D(E) b) densidade de elétrons (n) e buracos (p) nas bandas de condução e valência para o caso em que a densidade de estados é diferente para cada banda.

Para o intervalo de energia  $E_v < E < E_c$  a integral vai ser zero. No regime intrínseco os elétrons livres na banda de condução vêm da banda de valência, então a concentração de buracos deve ser igual a concentração de elétrons livres. Na Figura 2 temos um exemplo em que a massa efetiva dos buracos e dos elétrons são diferentes, logo a densidade de estados  $D_V(E)$  e  $D_C(E)$  também são diferentes. Isso faz com que o nível de Fermi fique mais próximo de uma das bandas e não mais no meio do gap semicondutor como seria no caso de  $m_n^* = m_p^*$ .

Em uma grande faixa de temperatura a distribuição de Fermi possui uma largura ( $\sim 2k_BT$ ), menor que a largura típica do gap semicondutor ( *e.g.* Si= 1.12 eV<sup>15</sup> ou Ge=0.66 eV<sup>15</sup>), assim podemos aproximar a função de Fermi usando um decaimento exponencial.

$$\frac{1}{\exp\left[\frac{E-E_F}{k_BT}\right]+1} \sim \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_BT}\right) \ll 1 \quad \text{Para} \quad E-E_F \gg 2k_BT ,$$

 $T = 300 \text{ K} \rightarrow 2k_B T = 0.052 \text{ eV}$ 

Escrevendo a integral da Eq. (2) como:

$$n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{E_F/k_BT} \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E - E_C} \cdot e^{-E/k_BT} dE$$
(6)

Fazendo  $X = \frac{E_c - E_F}{k_B T}$ , podemos simplificar a integral, ficando com:

$$n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm F}}{k_B T}\right) \int_0^\infty X^{\frac{1}{2}} {\rm e}^{-X} {\rm d}X$$
(7)

Como  $\int_0^\infty X^{\frac{1}{2}} e^{-X} dX = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$ 

Resolvendo integral, e realizando o mesmo procedimento para o caso dos buracos, obtemos as seguintes expressões para  $n \in p$ :

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm F}}{k_B T}\right) = N_{eff}^{\rm C} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm F}}{k_B T}\right)$$
(8)

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) = N_{eff}^V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right)$$
(9)

O termo  $N_{eff}$  é chamado de densidade efetiva.

Desta maneira, podemos basicamente caracterizar o papel da banda de condutividade (ou valência) em função de apenas um nível de energia  $E_c$  ( $E_V$ ) e com  $N_{eff}^c$  ( $N_{eff}^V$ ), o número de elétrons (buracos) que vão participar do transporte elétrico.

Uma importante relação é obtida utilizando as Eq. ( 8 ) e Eq. ( 9 ), sendo  $\Delta = E_c - E_V$ :

$$np = N_{\rm eff}^{\rm C} N_{\rm eff}^{\rm V} {\rm e}^{\frac{-\Delta}{k_B T}} = 4 \left(\frac{k_{\rm B} T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \left(m_n^* m_p^*\right)^{3/2} {\rm e}^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$
(10)

A relação acima vai ser válida no caso em que o semicondutor seja caracterizado pelo seu gap, e as massas efetivas  $m_n^* e m_p^*$ , na banda de condução e na banda de valência, respectivamente. Desta maneira temos que a

densidade de elétrons e de buracos em função da temperatura vai respeitar a Lei de ação das massas.

No caso da fase intrínseca (n = p), a densidade de cargas vai ser descrita da seguinte maneira:

$$n_{i} = p_{i} = \sqrt{N_{\text{eff}}^{C} N_{\text{eff}}^{V}} e^{-\frac{\Delta}{2k_{B}T}} = 2\left(\frac{k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{3/2} \left(m_{n}^{*}m_{p}^{*}\right)^{3/4} e^{-\Delta/2k_{B}T}$$
(11)

Assim, a concentração de dopantes vai variar exponencialmente fazendo com que a condutividade tenha um comportamento fortemente dependente do gap semicondutor.

$$\sigma \sim e^{-\frac{\Delta}{2K_BT}} \tag{12}$$

Essa aproximação é válida para um semicondutor fracamente dopado, como é o caso de uma das amostras usadas nesse trabalho. Para uma dopagem muito maior, teremos um semicondutor degenerado e para isso é necessário fazer algumas modificações. A dopagem leva o nível de Fermi para dentro da banda de valência ou condução dependendo do tipo de dopantes. O nível de Fermi dentro da banda faz com que o sistema passe a apresentar comportamento metálico nas suas propriedades elétricas.

#### 1.1.1 Dopantes em semicondutores

Semicondutores podem ser crescidos com alto nível de pureza para as mais diversas aplicações, entretanto sua importância no mundo moderno vem da possibilidade de alterar suas propriedades elétricas e óticas através do controle do número e tipo de dopantes. Por isso, estudar o comportamento das impurezas presentes no material, por doping intencional ou por defeitos decorrentes do crescimento dos cristais (*e.g.* exemplo vacâncias) é tão importante.

Grande parte das amostras de semicondutores possuem algum nível de dopagem e ainda apresentam fase intrínseca à temperatura ambiente, porém em baixas temperaturas saímos da fase intrínseca onde os dopantes não são relevantes, para a fase extrínseca em que os dopantes têm um papel importante.

As impurezas eletricamente ativas nas amostras semicondutoras são responsáveis pelo aumento da densidade eletrônica de elétrons livres (n) ou a

densidade de buracos livres (p) do material. Quando uma impureza aumenta a densidade eletrônica através da doação de um elétron, recebe o nome de doadora e no caso de capturar (ou aceitar) um elétron criando assim um buraco, recebe o nome de aceitadora ou receptora.

Uma impureza doadora pode ser um átomo possuindo uma valência maior do que os átomos do sistema e uma impureza aceitadora pode ser a ausência de um átomo da rede que no processo de reorganização das ligações atômicas cria um buraco.

As impurezas vão apresentar níveis de energias diferentes do restante do sistema, por exemplo, no caso de uma impureza com a valência maior o elétron extra vai estar fracamente ligado com o núcleo do seu átomo doador. Assim, podemos descrever o elétron como orbitando uma carga positiva (ou "núcleo") de maneira análoga ao átomo de hidrogênio. O importante é saber qual é a energia necessária para dissociar o elétron do seu núcleo positivo e ficar livre para percorrer o cristal como um elétron livre. Os níveis de energia podem ser calculados a partir do modelo de Bohr:

$$E_{\rm n}^{\rm H} = \frac{m_{\rm e} e^4}{2(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{{\rm n}^2}$$
(13)

Onde  $m_e$  precisa ser substituída pela massa efetiva do elétron, sendo e a carga elementar,  $\varepsilon_r$  a constante dielétrica do sistema e  $\varepsilon_0$  é a permeabilidade no vácuo. No caso dos aceitadores podemos usar o mesmo raciocínio, porém nesse caso temos um núcleo negativo e um pósitron orbitando.

Então as impurezas terão níveis energia diferentes dos átomos do sistema em que os níveis de doadores são posicionados abaixo da banda de condução e os níveis de aceitadores acima da banda de valência.

# 1.2 Correções quânticas no transporte elétrico

O transporte elétrico em sólidos depende diretamente da trajetória dos elétrons em seu interior. Os espalhamentos devido a vibrações da rede ou imperfeiçoes na mesma vão influenciar os fenômenos do transporte elétrico do sólido. As impurezas, tanto as aceitadoras como doadoras, além de alterar a densidade de cargas, também criam centros de espalhamentos aumentando assim o valor da resistência elétrica. Os centros de espalhamentos além de efeitos triviais no transporte elétrico também são responsáveis por efeitos quânticos como veremos a seguir.

O transporte elétrico é baseado no movimento dos elétrons através dos sólidos. Entretanto esse movimento não acontece de forma livre ou linear, pois no processo de percorrer distâncias macroscópicas no interior do solido os elétrons sofrem espalhamentos sucessivos na maioria dos casos. Os espalhamentos podem acontecer de duas maneiras: espalhamento inelástico no qual o elétron perde energia no processo ou elástico em que o momento do elétron é conservado. O tempo no qual o elétron vai percorrer sem sofrer um desses tipos de espalhamentos é representado por um tempo de relaxação  $\tau_e$  para espalhamentos elásticos e  $\tau_{\varphi}$  para espalhamentos inelásticos. Em altas temperaturas  $\tau_e$  será muito maior que  $\tau_{\varphi}$  devido a existência de mais estados de energia acessíveis. Já em baixas temperaturas temos o caso inverso,  $\tau_{\varphi} > \tau_e$ . A frequência de espalhamentos é dada pelo inverso do tempo característico.



Figura 3 - Situação de múltiplos espalhamento com a presença de trajetórias fechadas.

Correções quânticas se tornam relevantes para o sistema quando temos:

$$\tau_e \ll \tau_{\varphi} \tag{14}$$

Nessa condição os espalhamentos elásticos são muito mais frequentes que os espalhamentos inelásticos. Os múltiplos espalhamentos criam um padrão caótico da função de onda dos elétrons (Figura 3), aumentando muito a probabilidade de trajetórias fechadas. Naturalmente uma trajetória fechada possui dois sentindo possibilitando assim a interferência entre dois caminhos com sentidos opostos.

Entretanto a teoria de Boltzmann não leva em conta a interação das funções de onda nesses caminhos, não considerando assim o efeito de *back-scattering* dos elétrons<sup>16</sup> sendo necessário introduzir correções. As correções quânticas são fundamentais para explicar dependências não triviais do transporte elétrico em baixas temperaturas, com campo magnético e com tamanho da amostra<sup>17</sup>.

#### 1.2.1 Localização fraca

As correções quânticas estão associadas à natureza ondulatória dos elétrons, que se manifesta durante o processo de difusão. Aqui assumiremos que estamos no regime degenerado, isso significa que  $T \ll E_f$ .

Consideramos um elétron, que no instante t = 0 está na origem do sistema de coordenadas  $r_0 = 0$  e que no processo de difusão, o deslocamento acontece com a velocidade de Fermi  $v_F$ , e com livre caminho médio  $l = v_F \tau_e$ . Após um tempo  $t \gg \tau$ , a probabilidade de encontrar o mesmo elétron no ponto rvai ser:

$$p(\mathbf{r},t) = (4\pi Dt)^{-d/2} e^{-r^2/4Dt},$$
  

$$r^2 = \sum_{1}^{d} x_i^2, \quad \int p(\mathbf{r},t) d\,\mathbf{r} = 1$$
(15)

Onde *d* é a dimensionalidade do espaço em que acontece a difusão e *D* é a constante de difusão definida como  $D = lv_F/2$ . A distribuição espacial  $\Delta r$  do eletron vai aumentar gradualmente com o tempo (Figura 4) da seguinte forma:

$$\Delta r \simeq \sqrt{Dt} \simeq l \sqrt{t/\tau_e} \simeq l \sqrt{N} \tag{16}$$



Figura 4 – Exemplo de possíveis trajetórias do elétron para diferentes tempos. [Ref. <sup>18</sup>]

Onde  $N = t/\tau_e$  é o número de passos do processo de difusão até o ponto *r* ou o número de colisões elásticas no tempo *t*.

As Eq. (15) e Eq. (16) descrevem a difusão clássica da partícula. Entretanto, o elétron possui suas propriedades ondulatórias que podem afetar de forma considerável a função  $p(\mathbf{r},t)$  nas proximidades de  $\mathbf{r}_0$ . Para mostrar isso, vamos considerar todas as trajetórias que formam um loop que têm origem em  $\mathbf{r}_0$  e agrupá-las em duplas com sentidos contrários do movimento do elétron (Figura 4). No caso clássico temos que a probabilidade de encontrar o elétron na origem depois de um tempo t, p(0,t), é a soma das probabilidades de chegar ao ponto  $\mathbf{r}_0$  para as duas trajetórias diferentes. Já para o caso quântico temos que a probabilidade será o quadrado da soma da magnitude das funções de onda.

Entretanto, a função de onda do elétron vai permanecer com sua fase somente até o instante  $t \approx \tau_{\varphi}$ . Assim se  $t < \tau_{\varphi}$  a probabilidade de encontrar o elétron na origem  $p(0, t < \tau_{\varphi})$  será o quadrado da soma da amplitude da função de onda.

Como as ondas se propagam no mesmo caminho e somente com a diferença de sentindo, enquanto o sistema permanecer em fase as ondas vão chegar à origem com a mesma amplitude.

Assim, existe uma diferença do caso quântico e clássico:

Caso clássico  $|A_1|^2 + |A_2|^2 = 2A^2$ Caso quântico  $|A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2|A_1A_2| = 4A^2$  (17) Portanto a probabilidade de encontrar o elétron na origem, p(0,t), vai ser o dobro no caso quântico devido à interferência das funções de onda, com a largura do pico dada pelo princípio de incerteza  $\delta r \simeq \lambda \simeq 1/k_{\rm F}$ , com  $\lambda$  sendo o comprimento de Broglie e  $k_F$  o vetor de onda de Fermi.



Figura 5 - Comportamento da função  $p(\mathbf{r}, t)$  em dois regimes de difusão distintos, com o pico para t<sub>1</sub> devido a interferência quântica [Ref <sup>18</sup>].

A maior probabilidade de encontrar o elétron na origem leva a correções na condutividade,  $\delta\sigma$  e recebe o nome de localização fraca.

O fenômeno da localização fraca possui um análogo mecânico que pode facilitar sua visualização, se pensarmos em um canal circular que possui uma conexão com um grande lago. Uma onda se propagando do lago em direção ao canal, na entrada vai se dividir em duas ondas parciais e, caso não sofram nem um tipo de atenuação durante a propagação no canal, vão se reencontrar na saída do canal e interferir de forma construtiva<sup>18</sup>. Assim teremos o caso no qual as amplitudes vão se somar.



Figura 6 - Análogo mecânico para localização fraca. Ref. 18

A área sob o pico da função  $p(\mathbf{r}, t)$ , vai depender de t. Para obter a correção relativa da condutividade,  $\delta\sigma/\sigma$ , temos que calcular a quantidade  $\delta\sigma$  adicionada para o tempo dt, na função  $p(\mathbf{r}, t)$ , e integrar em relação ao tempo. No caso d = 3, o volume no qual o elétron pode ser encontrado no momento t, será da ordem de  $(Dt)^{3/2}$ . Já o volume que um elétron pode ocupar e alcançar à origem em um tempo dt, será dado por  $\lambda^2 v_{\rm F} dt$ . A razão entre esses dois volumes corresponde ao número relativo de elétrons que vão "visitar" a origem no tempo dt. O tempo mínimo no qual um elétron pode retornar a origem será o mesmo tempo de um espalhamento elástico,  $\tau_e$ . O elétron, poderá participar do processo de interferência caso retorne em um tempo  $t < \tau_{\varphi}$ , assim a integral fica:

$$\frac{\delta\sigma_{3}}{\sigma} \simeq -\int_{\tau_{e}}^{\tau_{\varphi}} \frac{v_{F}\lambda^{2}dt}{(Dt)^{3/2}} \simeq -\frac{v_{F}\lambda^{2}}{D^{3/2}} \left(\frac{1}{\tau_{e}^{1/2}} - \frac{1}{\tau_{\varphi}^{1/2}}\right)$$
(18)  
$$= -(k_{F}^{2}l)^{-1} \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{L_{\varphi}}\right)$$

Em que  $L_{\varphi}$  será o comprimento de perda de fase dado por:

$$L_{\varphi} \simeq \sqrt{D\tau_{\varphi}} \tag{19}$$

Mesmo sabendo que  $L_{\varphi} < l$ , é justamente  $L_{\varphi}$  responsável pelo comportamento não trivial com a temperatura no transporte elétrico oriundo da localização fraca, pois  $\tau_{\varphi} \sim T^{-x}$ , diminuindo a condutividade conforme diminui a temperatura e divergindo com  $T \rightarrow 0$ .

#### 1.2.2 Antilocalização fraca

As propriedades ondulatórias são a base das correções quânticas, porém os elétrons possuem outras propriedades que influenciam nas correções quânticas tal como o spin. Em um processo de espalhamento, pode ocorrer um spin-flip devido acoplamento spin-órbita. Em vez de duas trajetórias de um elétron, vamos considerar a trajetória de dois elétrons se movendo juntos. A presença da interação spin-órbita não garante que todo espalhamento elástico seja acompanhado de *spin-flip*. No entanto, o tempo característico de *spin-flip* ( $\tau_{SO}$ ) é muito maior que o tempo de espalhamento elástico, ficando com a seguinte desigualdade  $\tau_{SO} \gg \tau_e$ . Como para  $T \to 0$  temos  $\tau_{\varphi} \to \infty$ , como é  $\tau_{SO}$ independe da temperatura, assim para temperaturas suficientemente baixas:

$$\tau_e \ll \tau_{SO} \ll \tau_{\varphi} \tag{20}$$

Devemos considerar a possibilidade de acontecer o processo de spin-flip, agora considerando dois elétrons em uma mesma trajetória se deslocando em sentidos opostos em vez de duas trajetórias como consideramos no caso de localização fraca. Agora no ponto r = 0, as correções devido a interferência quântica precisam levar em conta o spin e então considerar as possíveis configurações no caso de duas partículas idênticas. Desta forma teremos uma configuração de tripleto com spin 1, e singleto com spin total 0.

Na presença de um espalhamento devido a interação spin-orbita com tempo característico  $\tau_{SO} \ll \tau_{\varphi}$ , os estados de spin 1 vão se comportar diferente dos estados de spin 0. Os estados com spin 1 vão carregar as informações dos spins, até o tempo  $t < \tau_{SO}$ , no qual o elétron vai 'lembrar' da sua configuração de spin. Já os estados de spins 0 não carregam informação de spin e vão permanecer em fase para  $t < \tau_{\varphi}$  e com esses dois tempos podemos escrever a contribuição nas correções quânticas como<sup>19</sup>:

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} \sim -\int_{\tau_e}^{\tau_{\varphi}} \frac{\lambda^2 v dt}{(Dt)^{\frac{d}{2}}} \left(\frac{3}{2} e^{-\frac{t}{\tau_{so}}} - \frac{1}{2}\right) \simeq -\frac{v_F \lambda^2}{D^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{2} \tau_{so}^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \tau_{\varphi}^{-\frac{1}{2}} - \tau_e^{\frac{1}{2}}\right) \quad (21)$$

Se comparamos com as correções da localização fraca (Eq. (18)), um novo termo pode ser observado. A origem do novo termo vem da componente de tripleto da função de onda. Esse termo será relevante somente até o momento  $t < \tau_{SO}$ .

O sinal da correção vai depender da razão  $\tau_{SO}/\tau_{\varphi}$ , e que essa razão pode mudar com a temperatura, já que o termo  $\tau_{\varphi}$  depende da temperatura ( $\tau_{\varphi} \approx T^{-x}$ ) e, no caso limite  $\tau_{SO} \ll \tau_{\varphi}$ , a correção quântica vai contribuir positivamente com a condutividade e recebe a denominação antilocalização.

#### 1.2.3 Correções quânticas e campos magnéticos

O campo magnético é capaz de mudar a trajetória do elétron devido a ação da força de Lorentz. Por exemplo, se tivermos dois elétrons se movendo na mesma direção em sentidos opostos, um campo magnético aplicado normal a direção de deslocamento faz com que cada elétron seja desviado em sentidos opostos.

O ângulo no qual o movimento do elétron é desviado entre dois espalhamentos elásticos sob a influência de um campo magnético é dado pela razão entre o livre caminho médio e o raio de cíclotron (Raio de *Larmor*).

$$\frac{l}{r_g} = \Omega \tau_e \tag{22}$$

Onde que  $\Omega = eH/m$  é a frequência cíclotron.

Em sistemas com muitos centros de espalhamento, como ocorre em um metal desordenado, esperamos um valor pequeno para  $\tau_e$ . Assim, para campos moderados teremos  $\Omega \tau_e \ll 1$ . A diferença criada nos ângulos de espalhamento poderá ser desconsiderada em comparação a efeitos mais proeminentes.

Ainda considerando o caso do elétron se movendo ao longo de um loop, agora sob um campo magnético, existirá uma fase adicional na sua função de onda devido sua interação com o campo. Já no caso de dois elétrons se movendo em um loop em sentidos opostos, horário e anti-horário, quando retornarem a origem vão apresentar uma diferença de fase:

$$\varphi = (\Phi/\Phi_0) \tag{23}$$

Onde  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$  é o quantum de fluxo magnético e  $\Phi = HS$  o fluxo magnético total passando pela área S.

A área S é a projeção do loop no plano perpendicular ao campo magnético e será da ordem do quadrado da distância média r(t) percorrida pelo elétron no tempo t. Assim,

$$\varphi = \left(\frac{HS}{\Phi_0}\right) \simeq \frac{Hr^2}{\Phi_0} \simeq \frac{HDt}{\Phi_0}$$
(24)

Desta forma temos dois parâmetros que podem mudar a fase entre as duas funções de onda. O primeiro é o fluxo magnético através do loop S que é proporcional ao campo magnético e o segundo o tamanho do loop que é proporcional ao tempo percorrido para completar o loop.

Quando o valor de  $\varphi$  se aproxima de 1, começamos a ter interferências positivas e negativas ao mesmo tempo fazendo a média das contribuições passar a ser zero<sup>16</sup>. Como estamos trabalhando no regime de localização fraca não nos interessa tempos  $t > \tau_{\varphi}$ , pois acima do tempo  $\tau_{\varphi}$  já temos interferências destrutivas. Então precisamos rever os limites da Eq. (9), pois vamos ter um novo regime entre  $\tau_e$  e  $\tau_{\varphi}$ . Se assumimos  $\varphi = 1$  do lado direto da Eq. (24) e substituindo  $\tau_{\varphi}$  no tempo t, no lado direito, vamos encontrar o limite do valor no qual o valor do campo magnético é suficiente para destruir a localização fraca  $H_{\varphi}$ .

$$H_{\varphi} \approx \frac{\hbar}{2e} (D\tau_{\varphi})^{-1} \tag{25}$$

Escrevendo o coeficiente de difusão como  $D \simeq \varepsilon_F \tau_e/m$  e utilizando a frequência de cíclotron  $\Omega_{\varphi} = e\mu_0 H_{\varphi}/m$  no campo  $H_{\varphi}$ , obtemos da Eq. (25) a seguinte desigualdade:

$$\Omega_{\varphi}\tau_{e}\frac{2\varepsilon_{\mathrm{F}}\tau_{\varphi}}{h}\approx 1 \rightarrow \Omega_{\varphi}\tau\ll 1. \tag{26}$$

Mostrando que para o campo  $H_{\varphi}$ , a alteração da trajetória do elétron será desprezível.

Introduzindo o tempo característico magnético como:

$$\tau_H = \frac{\Phi_0}{HD} \approx \frac{r_H^2}{D} \approx \Omega^{-1} (k_F l)^{-1}$$
 (27)

Onde  $r_H = (h/2eH)^{1/2}$  é o comprimento característico magnético. Se  $\tau_e \ll \tau_{\varphi}$  ou se tivermos  $H \gg H_{\varphi}$ , o limite de integração da Eq. (18) vai mudar,  $\int_{\tau_e}^{\tau_{\varphi}} \rightarrow \int_{\tau_e}^{\tau_H} assim, a forma assintótica vai ficará como:$ 

$$0 < \frac{\delta\sigma(H)}{\sigma} - \frac{\delta\sigma(0)}{\sigma} \approx \left\{ -(k_{\rm F}^2 l)^{-1} \left[ \frac{1}{r_H} - \frac{1}{L_{\varphi}} \right] \quad (l \ll r_H \le L_{\varphi}) \qquad (28) \right\}$$

Importante observar que o efeito do campo magnético independe da direção do campo aplicado em relação à corrente aplicada. Entretanto possui uma forte dependência com a temperatura, que está contida no tempo  $L_{\varphi}$ .



Figura 7 - Medidas de magnetorresistência para filmes Mg para diversas temperaturas na parte superior. Na parte inferior a variação de magnetorresistência com a temperatura filme de Mg com uma fina camada de Au depositada Ref. <sup>16</sup>

Experimentalmente podemos ver a destruição da localização fraca com o campo magnético, na Figura 7. Neste caso temos a localização fraca em um filme de Mg, em que a destruição pode ser vista de forma mais clara para baixas temperaturas, pois quanto menor a temperatura maior vai ser o limite superior da integral. Podemos ver também que conforme a temperatura diminui, a região com maior derivada é deslocada para baixos campos.

O processo de destruição da localização fraca é completado para o campo,  $H_{el}$  quando:

$$H_{\rm el} = \frac{h}{2el^2} \quad Para \quad \tau_H = \tau_e. \tag{29}$$

Para altos campos não temos localização fraca, porém, conforme o campo diminui e passa pelo valor  $H_{el}$ , as primeiras inferências voltam a acontecer para loop com uma área mínima *S*. Isso vai ocorrer para campos  $H \leq H_{el}$ . Se diminuirmos ainda mais o campo magnético temos que as interferências voltarão a acontecer para trajetórias com *S* ainda maiores (maior tempo para 28

concluir o loop), seguida do aumento da resistividade. Com o processo sendo finalizado quando o campo atingir o limite:

$$H_{\varphi} = \frac{h}{2eL_{\varphi}^2} P / \tau_H = \tau_{\varphi}$$
(30)

Desta forma, concluímos que a dependência com o campo magnético vai ocorrer no intervalo  $H_{\varphi} < H < H_{el}$ , no qual somente o limite inferior desse intervalo terá dependência com a temperatura.

No caso da anti-localização, consideremos a Figura 7, que apresenta uma comparação de medidas de magnetorresistência em função da temperatura de um filme de Mg com outro filme de Mg contendo uma camada de Au o qual introduz um forte espalhamento devido a interação spin-órbita. Comparando as curvas, observamos um mínimo local na resistividade em campo zero no filme com camada de Au, devido a presença da anti-localização.

A Eq. (27), mostra que o tempo caracteristico magnético vai ser proporcional ao campo ( $\tau_H \propto H^{-1}$ ), portanto com o aumento do campo magnético, o tempo  $\tau_H$  passa a ser comparável com o tempo característico  $\tau_{\varphi}$ mudando o limite superior da Eq.(11), fazendo com que a parte responsável pela anti-localização desapareça gradualmente até atingir o campo limite:

$$H_{SO} = \frac{h}{2eL_{SO}^2} \tag{31}$$

Quando  $\tau_H$  se torna comparável a  $\tau_{so}$ , o regime com anti-localização desaparece completamente. Como a temperatura afeta somente  $\tau_{\varphi}$ , a região em que acontece a anti-localização diminui com o aumento da temperatura e vai a zero para altas temperaturas.

# 1.3 Fases quânticas da matéria

A classificação dos materiais em metais e isolantes pode ser feita com base na estrutura de bandas de energia como apresentado anteriormente. Assim, o nível de Fermi dentro de uma banda caracteriza um metal e quando está entre bandas um isolante. Entretanto, essas definições são baseadas na ideia na qual elétrons se movimentam-se livremente pelo cristal sem incluir todas as interações possíveis, como os fenômenos discutidos na seção anterior. Na verdade, esses fenômenos podem dar origem a novos estados da matéria nos quais, por exemplo, um material metálico se torna isolante, por causa de efeitos de interferências quântica. Aspectos relevantes para o entendimento de processos desse tipo serão discutidos no decorrer desse capítulo antes de focalizarmos as propriedades do telúrio.

#### 1.3.1 Transições de fases quânticas

Isolantes e metais têm estados fundamentais diferentes: as excitações fundamentais num metal são fermiônicas (**e.g.** excitações de cargas livres) e as excitações fundamentais num isolante são bosônicas (**e.g.** vibrações de rede).

O estado fundamental define a física de um sistema à temperatura de zero Kelvin. A energia de um estado fundamental pode ser influenciada por parâmetros externos de controle (e.g. pressão ou campo magnético). Logicamente, as excitações fermiônicas num isolante têm uma energia maior do que o estado fundamental. Usando parâmetros externos de controle é possível diminuir a energia do estado fermiônico e/ou aumentar a energia do estado bosônico. Isso pode fazer com que o estado fermiônico passe a ser em algum momento o estado fundamental do sistema, através de uma transição de fase quântica (TFQ) de um isolante para um metal. A transição acontece quando o parâmetro de controle passa no ponto crítico quântico (PCQ) que define a transição.

Perto de um PCQ, quantidades físicas divergem ou desaparecem seguindo leis universais específicas para cada tipo de transição de fase<sup>20</sup>. Se *g* é a distância ao PCQ, por exemplo, o comprimento de correlação  $\xi$  diverge com

#### $\xi \propto |g|^{-\nu},$

v sendo o expoente crítico do comprimento de correlação. Enquanto, que o comportamento físico de sistemas perto de transições de fase clássicas é fortemente determinado por flutuações térmicas, no caso de TFQs, perto de zero kelvin, o comportamento crítico é determinado pelas flutuações quânticas. O entendimento da incerteza de Heisenberg nos mostra que as flutuações energéticas são diretamente conectadas com as flutuações no tempo. Isso é refletido no exponente dinâmico *z* que entra nas flutuações do tempo da relaxação  $\tau$ ,

$$\tau \propto |g|^{-\nu z}.$$

Na prática, esses exponentes críticos podem ser usados para determinar a natureza da transição estudada.

#### 1.3.2 Estados localizados não triviais

Para  $T \neq 0$  materiais isolantes conduzem corrente através de excitações térmicas. Somente em T = 0, quando o sistema está no seu estado fundamental, isolantes mostram uma condutividade zero e metais têm uma condutividade maior do que zero. Quando um metal se aproxima ao PCQ de uma transição metal isolante (TMI) contínua, a condutividade vai se aproximar continuamente para zero.

Um exemplo famoso de TMI que tem uma importância grande para nosso trabalho é a transição de Anderson na qual um material que seria um metal na imagem de partícula única vira um isolante por causa de defeitos na rede.

Um outro exemplo é a transição de Mott, na qual a energia de Coulomb entre as cargas passa a ser maior do que a energia de Fermi e os elétrons se localizam. Esse tipo de localização naturalmente ocorre nos pontos extremos das bandas, que também são mais suscetíveis para a localização de Anderson. Como esses dois tipos de localização são fortemente interligados e na prática precisamos incluir os dois efeitos para ter uma imagem completa de uma transição de Anderson real. Por esta razão, falamos de transições Anderson-Mott.

#### 1.3.3 Transporte elétrico entre estados localizados

Antes de discutir o comportamento crítico perto de TMI do tipo Mott-Anderson, vamos abordar o transporte elétrico somente para estados localizados. Isso significa que vamos considerar somente os estados abaixo da *mobility edge*, que é responsável por separar estados dislocalizados que ficam acima da energia  $E_{me}$  e os estados localizados abaixo de energia  $E_{me}$ .

Assumiremos que a função de onda dos estados localizados é representada por  $\psi$ , escrita como:

$$\psi \to f(r)e^{-r/\xi_L},\tag{32}$$

Com f(r) sendo uma função não divergente para  $r \to \infty$  e  $\xi$  sendo o raio de localização. No caso de um poço de potencial isotrópico em que o potencial é descrito como:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > a \\ -U_0, & r \le a \end{cases}$$
 (33)

a função de onda vai decair na região fora do poço com

$$\psi \propto \frac{1}{r} e^{-r/\xi_L}, \quad \xi_L = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E|}},$$
 (34)

com m sendo a massa do elétron e E a energia.

O transporte entre estados localizados só pode ocorrer através de processo de tunelamento, depende da superposição das funções de ondas das cargas. Como a amplitude das funções de onda decai exponencialmente, a probabilidade  $P(r_{ij})$  de tunelamento entre um sítio *i* a um sítio de *j*, vai depender da distância entre eles de forma exponencial. Desta forma:

$$P(r_{ij}) \propto e^{-r_{ij}/\xi_L} \tag{35}$$

A constante  $\xi_L$  é o comprimento de correlação.

Para que o tunelamento aconteça é preciso que o estado inicial no sítio *i* esteja ocupado ou seja, abaixo do nível de Fermi e o estado final no sítio *j* vazio, logo acima do nível de Fermi que está abaixo da *mobility edge* pois estamos considerando somente estados localizados. Esse processo vai depender também da energia dos dois estados, enquanto a frequência dos saltos terá um fator de Boltzman com a diferença de energia dos estados no numerador e assim podemos escrever a probabilidade de salto de sítio *i* para o sítio *j* da seguinte maneira:

$$P(r_{ij}, E_i, E_i) \propto e^{-2r_{ij}/\xi_L} e^{-(E_j - E_i)/k_B T}$$
 (36)

O fator dois na primeira exponencial vem da probabilidade de haver dois estados por sítio devido as duas orientações do spin do elétron.

A condutividade vai ser proporcional a soma de todas as probabilidades de salto possíveis dentro de uma esfera de raio *R*. Considerando que a probabilidade de um salto para um sítio com energia final fixa  $E_j$  e uma distribuição contínua de estados iniciais  $E_i$  possiveis. O salto dessa maneira vai acontecer dentro de uma esfera de raio R, com  $R > r_{ij}$ , caso tenhamos pelo menos um estado inicial com  $E_i < E_j$ , dentro da esfera.

Para realizar o cálculo da condutividade, assume-se que a densidade de estados entorno do nível de Fermi é constante,  $N(E_F)$ ~const. A condição para que tenhamos um estado inicial dentro da esfera de raio *R* pode ser escrita como:

$$\frac{4\pi}{3}R^3N(E_{\rm F})(E_j - E_i) > 1$$
 (37)

Assim ficamos com:

$$E < E_{max} = E_j - \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}$$
 (38)

Como a condutividade será proporcional a taxa de saltos:

$$\sigma \propto e^{-R/\xi_L} \int_{-\infty}^{E_{max}} e^{\frac{-(E_{\rm f}-E)}{k_B T}} dE \propto e^{-2R/\xi_L} e^{-3/(4\pi R^3 N(E_{\rm F})k_B T)}$$
(39)

Para R muito grande os saltos não acontecem, pois o primeiro termo que relaciona a superposição das funções vai a zero. O mesmo acontece no caso de R muito pequeno pois não teremos sítios dentro da esfera para receber o salto. A probabilidade vai ser máxima quando:

$$\frac{d}{dR} \left( 2R/\xi_L + \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) k_B T} \right) = 0$$
 (40)

Isso significa minimizar o argumento da exponencial em relação a *R*, assim ficamos com:

$$R_{minimo} = \left(\frac{9\xi_L}{8\pi N(E_F)k_bT}\right)^{1/4}$$
(41)

Substituindo  $R_{minimo}$  na Eq (39) ficamos com:

$$\sigma \propto e^{-(T_0/T)^{1/4}} \qquad T_0 = \frac{8^3}{9\pi k_B N(E_F)\xi_L^3}$$
 (42)

O comportamento da condutividade em função da temperatura, para esse caso em que temos saltos para diferentes níveis de energia recebe o nome de *variable-range hopping*, e foi primeiro descrito por Mott<sup>21</sup>.

#### 1.3.4 Localização de Anderson

Suponhamos uma rede de impurezas, com um elétron em que cada sítio possuindo energias diferentes, como em uma rede periódica de poços de potencial quadrados com diferentes níveis de energia com concentração  $N = a^d$  em que *a* é a periodicidade da rede, e *d* a dimensão.



Figura 8 - Arranjo periódicos de poços de potencial proposto por Anderson [ref <sup>18</sup>]

Os níveis dos poços de potencial estão contidos dentro de um intervalo de energia *W* com a densidade de estados sendo constantes nesse intervalo. Se consideramos o intervalo conforme a Figura 8.

$$\frac{\partial N}{\partial \varepsilon} = \begin{cases} \frac{N}{W} P / |\varepsilon| \le W/2 \\ 0 P / |\varepsilon| > W/2 \end{cases}$$
(43)

As funções de onda dos elétrons localizados nos poços se sobrepõem devido ao seu comportamento fora do poço ( $\exp(-r/a_B)$ ), sendo  $a_B$  o raio de Bohr. Se as distâncias entre os poços  $r_{ij}$  obedecem a relação  $a_B \gg r_{ij}$ , a integral de transferência do sistema pode ser escrita como:

$$J = \int \psi_i^* \widehat{H} \,\psi_j d^3 r \propto \exp(-r_{ij}/a_{\rm B}) \tag{44}$$

Anderson considerou um conjunto tridimensional de poços com uma dada periodicidade, chegando à conclusão que a simetria das funções de onda no estado fundamental vai depender do grau de desordem do sistema. As energias  $J \in W$  vão determinar o estado fundamental do sistema. Existe assim um valor crítico no qual acontece uma transição de fase para um isolante de Anderson, que é escrito da seguinte maneira:

$$\frac{J}{W} \ge \left(\frac{J}{W}\right)_{Critico}$$
(45)

Valendo a desigualdade acima, vão existir estados dislocalizados permitindo transporte do tipo metálico no sistema. Assim, o aumento de impurezas pode levar ao aparecimento de estados dislocalizados uma vez que gera valores menores para  $r_{ij}$ . No ponto crítico  $(J/W)_{crítico}$ , os estados dislocalizados começam a aparecer entorno de  $\varepsilon = 0$ . O aumento de J/W leva a um aumento do número de estados dislocalizados no sistema. A interpretação da razão J/W, pode ser feita como o parâmetro de corte necessário para que o elétron possa percolar pelo sistema.

Quando temos *J/W* menor que o valor crítico, e as funções de onda do elétron, são localizadas no nível de Fermi, o material é classificado como isolante de Anderson.

#### 1.3.5 Localização de Mott

Além de introduzir desordem, impurezas também pode induzir a localização de cargas. Para explicar isso, consideramos um sistema de estados localizados do tipo hidrogênio, de forma que fora do poço de potencial as funções de onda vão decair como

$$\psi \propto \frac{e^{-\frac{r}{a_B}}}{r} , \qquad (46)$$

com  $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{me^2}$  sendo o raio de Bohr. Naturalmente, da força de Coulomb podemos deduzir o raio de blindagem de Thomas-Fermi

$$r_{TF} = \left(\frac{4me^2 n^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}\right)^{-1/2} = \frac{1}{2} \left(a_B n^{-1/3}\right)^{1/2}$$
(47)

No caso de os elétrons serem localizados o comprimento que vai reger o sistema é o raio de Bohr  $a_B$ , e no caso não localizado seria substituído por  $r_{TF}$  na Eq. (46).

Na Eq. (47) podemos ver que quando a densidade de elétrons cresce, o comprimento de Thomas-Fermi diminui. Enquanto tivermos  $r_{TF} > a_b$ , a blindagem do sistema não é determinante, já que os elétrons estarão próximos

aos seus doadores (localizados) e o material será um isolante. Porém com o aumento de  $n^{1/3}$ , a desigualdade vai ser alterada para  $r_{TF} < a_B$ , o que significa que os elétrons não ficam mais perto de doadores (dislocalizados), e assim o material passa a ser um metal.

$$r_{TF} = a_{\rm B}, \quad \rightarrow \quad \frac{1}{2} \left( a_{\rm B} \, n_{\rm c}^{-1/3} \right)^{1/2} = a_{\rm B}, \qquad a_{\rm B} \, n_{\rm c}^{1/3} = 0.25 \qquad (48)$$

Então, para a densidade de carga crítica  $n_c$  é onde temos também o PCQ da transição metal isolante.

Esse modelo baseado em doadores do tipo hidrogênio é muito limitado. A situação muda fundamentalmente quando existe mais de um elétron por doador podendo haver superposição das funções de onda da mesma forma que no caso da localização de Anderson.

Considerando então mais de um elétron por doador e assumindo que o primeiro elétron tem energia  $E_0$ , para um segundo elétron ocupar esse mesmo nível terá que vencer a repulsão coulombiana. O segundo elétron deverá ter uma energia maior por um fator  $U \approx e^2/a_B$ , por causa da repulsão ao primeiro elétron.

Se os centros de impurezas possuírem densidade diferentes de zero, os dois níveis serão dispersados em 'minibandas', cada uma com nV níveis (V sendo o volume) devido a superposição das funções de onda com relação a disposição das impurezas.

Para uma dada densidade de cargas n, quando não ocorre a superposição das minibandas, todos os n estados da minibanda inferior serão preenchidos e todos os nV níveis da minibanda superior estarão vazios. Neste caso o sistema será um isolante com um gap.



Figura 9 – Transição de Mott segundo a teoria de Hubbard [ref. 18].
A largura da minibanda vai ser denominada  $\Delta E$  e pode ser calculada pela seguinte integral de transferência:

$$\Delta E \approx 2J \approx 2 \int \psi_i^* \widehat{H} \,\psi_j d^3 r \tag{49}$$

A integração é feita utilizando a Eq. (46) em sua forma assintótica, na qual a integral  $\int \psi_j^* \hat{H} \psi_j d^3 r$  vai determinar um nível não perturbado e será igual a  $E_o$ . Porém, no caso em que trocamos  $\psi_j^*$  por  $\psi_i^*$ , vai ocorrer que para todos os lugares em que o integrando não seja zero, a largura  $\Delta E$  vai diminuir por um fator  $\exp(-r_{ij}/a_B)$ , assim temos que:

$$\Delta E \approx 2J \approx 2 \int \psi_i^* \widehat{H} \psi_j d^3 r \approx 2E_0 \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a_{\rm B}}\right)$$

$$\approx 2E_0 \exp\left(-\frac{1}{a_{\rm B} n^{1/3}}\right)$$
(50)

O aumento da concentração de impurezas eletricamente ativas faz com que a largura da minibanda aumente até que para  $n_c$ , temos uma superposição das bandas que acontece para:

$$U \approx \Delta E \approx 2E_0 \exp\left(-\frac{1}{a_{\rm B} n^{1/3}}\right)$$
 (51)

Desde que  $U \cong E_0$ , e como ambas as quantidades são da ordem de  $e^2/\epsilon_r a_{\rm B}$ , o valor numérico da expressão acima será próximo de 0,25 conforme obtido na Eq. (48). Assim para  $n > n_c$  vamos ter um metal da mesma forma que teríamos no primeiro caso discutido anteriormente considerando somente um elétron por doador.

Foram apresentados dois tipos de transições metal-isolante. Agora vamos compará-las e considerando também as correções quânticas.

A transição de Anderson acontece devido à presença de desordem sendo muito bem descrita usando a aproximação de um elétron. Da mesma forma temos a localização fraca. Já para o caso da transição de Mott é a interação de Coulomb controlada pela blindagem eletrônica, na qual a desordem é pouco importante.

As afirmações acima, sugerem que podemos tratar as transições de Mott e a transição Anderson de forma não correlacionadas. Porém, na prática é algo diferente, pois separar e isolar somente um desses parâmetros de controle não é algo trivial. Uma, mudança de densidade de cargas em um material vem comumente acompanhada de uma mudança estequiométrica ou pela presença de impurezas. Por outro lado, alterar a desordem do sistema vai mudar também a blindagem eletrônica do mesmo. Assim, a melhor forma de entender a transição metal isolante é considerando como uma transição de Anderson-Mott<sup>22</sup>.

## 2 O TELÚRIO ELEMENTAR

O telúrio é um semicondutor com número atômico 52 pertencente à mesma família do oxigênio, enxofre, selênio e polônio, que recebem o nome de calcogênios. Na forma cristalina apresenta estrutura trigonal em pressão ambiente, sendo naturalmente dopado com dopantes do tipo p, devido a vacâncias que se formam no processo de preparação.

Recentemente, o telúrio e seus alótropos têm recebido grande atenção devido a trabalhos que sugerem a presença de nós de Weyl<sup>23</sup> na banda de valência apresentando anomalias nas curvas de magnetorresistência com uma dependência na direção do campo magnético aplicado<sup>2</sup>. Suas propriedades termoelétricas são outro ponto de grande interesse<sup>4,24</sup>, bem como aplicações em eletrônica, na base da construção de novas memorias<sup>25</sup> ou em nano transistores (~2 nm) abrindo a possibilidade de aumentar a capacidade de processamento<sup>5</sup>. Sua textura de spin também possibilita que uma corrente elétrica possa induzir uma magnetização no volume bulk<sup>6</sup> e junto com a quiralidade presente em sua estrutura abre novos caminhos para aplicações em eletrônica.

Nesse capítulo vamos descrever a estrutura cristalina e seu comportamento em função da pressão. Também apresentaremos a estrutura de bandas junto com seu comportamento sob pressão e seus efeitos no transporte elétrico do material em função da temperatura.

## 2.1 Estrutura cristalina do telúrio elementar

A estrutura cristalina do telúrio em pressão ambiente é trigonal com três átomos por célula unitária, porém ela é melhor descrita através de uma rede hexagonal<sup>26</sup> possuindo uma hélice de átomos em cada vértice do hexágono com mais uma hélice no centro como mostrado na Figura 10.

Esse arranjo dos átomos faz com que o telúrio possua uma estrutura quiral, com seus primeiros vizinhos sendo os átomos adjacentes (d<sub>1=</sub>2,86 Å) na

mesma espiral e os segundos vizinhos ( $d_{2=3,45}$  Å) os átomos nas espirais adjacentes no mesmo plano do mesmo<sup>26</sup>.



Figura 10 - Estrutura cristalina do telúrio. A esquerda a representação trigonal da estrutura mostrando o arranjo das hélices, no centro da figura temos uma representação das correntes helicoidais do telúrio e a esquerda uma visão superior da rede.

Tabela 1 -Parâmetros de rede para Te trigonal (Te I). Parâmetros a=b e c são mostrados na Figura 10, d1 e d2 são as distâncias para os primeiros vizinhos e segundo vizinhos respectivamente [ref <sup>26</sup>].

	а	С	dı	d2
Те	4,44 Å	5,91 Å	2,86 Å	3,45 Å

A forma com que cada átomo de telúrio faz ligações com seus primeiros vizinhos (átomos na mesma espiral têm ligação covalente) e seus segundos vizinhos (átomos coplanares nas espirais adjacentes têm ligação de Van der Waals) cria uma forte anisotropia no material<sup>27,28,29</sup>. Os coeficientes de dilatação térmica  $\alpha_{\perp}$  (perpendicular ao eixo c) e  $\alpha_{\parallel}$  (paralelo ao eixo c) são positivos e negativos, respectivamente<sup>27</sup>. Isto faz com que ao resfriar o telúrio, suas espirais de átomos ficam mais longas ocasionando um crescimento na direção do eixo c e aproximando as espirais na direção perpendicular a c.

A forte anisotropia do tensor de dilatação pode criar um grande problema para realizar medidas em função da temperatura em pressão ambiente<sup>27</sup>, pois

ela facilita a formação de rachaduras nas amostras rompendo os contatos elétricos ou alterando o valor de resistência nas medidas de transporte elétrico.



Figura 11 - Representação do movimento dos átomos da estrutura cristalina sob pressão ou temperatura. seta em vermelho indicando as direções da deformação.

O efeito da pressão hidrostática na estrutura cristalina é parecido com o da temperatura, pois faz com que as espirais de átomos na mesma corrente aumentem e se aproximem<sup>30</sup> (Figura 11). Desta forma, a deformação resultante se assemelha uma pressão uniaxial no material<sup>30,31</sup>. Para pressões acima de 40 kbar temos uma transição de fase estrutural de uma fase trigonal (Te I) para uma fase monoclínica<sup>32</sup> (Te II).

### 2.2 Estrutura de bandas no telúrio elementar

O primeiro estudo quantitativo do gap do telúrio sob pressão foi feito por Bardeen em 1949<sup>33</sup>. A estrutura eletrônica foi estudada em vários trabalhos usando oscilações quânticas<sup>34–36</sup> realizados nos anos 70.

O gap semicondutor quase direto se localiza perto de ponto H da zona de Brillouin, com uma largura de aproximadamente de  $\Delta \sim 330$  meV. O topo da banda de valência e a parte de baixo da banda de condução apresentam um formato de uma corcunda de camelo devido aos dois máximos (mínimos)<sup>36,37</sup> em volta de um ponto de sela (Figura 12).



Figura 12 - A esquerda a primeira zona de Brillouin [Ref. 1]. Estrutura da banda de valência do Telúrio perto do ponto H [Ref. <sup>30</sup>].

O formato do máximo da banda de valência em pressão ambiente pode ser atribuído ao forte efeito spin-órbita do telúrio<sup>36</sup>. Junto com o formato peculiar da banda, o telúrio apresenta uma textura de spin radial<sup>6</sup> ao ponto H com o sentido dependendo da quiralidade da estrutura cristalina (Figura 13).



Figura 13 - Textura de spin em torno de ponto H para as duas quiralidade para o telúrio. [Ref. 6]

A banda de valência possui uma grande relevância devido aos dopantes do tipo-*p* decorrente das vacâncias presentes no telúrio. Medidas de oscilações quânticas de Shubnikov-de Haas sob pressão mostram uma mudança drástica no formato da banda de valência. O formado deixa de ter dois máximos e passa apresentar somente um máximo<sup>7</sup> (Figura 14), e esta mudança vem acompanhada de um aumento do acoplamento spin-órbita.



Figura 14 - Representação da mudança da banda de valência em função de pressão baseada no estudo de Anzin et al.<sup>7</sup>.

A pressão externa no telúrio induz uma diminuição do tamanho do gap, comportamento que foi mostrado em vários estudos experimentais da década de 70<sup>38–40</sup> para pressões até 12 kbar. Todos os trabalhos publicados concordam com um comportamento não linear no fechamento de gap com a pressão, entretanto, discordam fortemente sobre a função de ajuste proposta para descrever o comportamento do gap sob pressão. É importante ressaltar que os nossos resultados, abrangem um intervalo de pressão maior do que nos estudos anteriores como será mostrado no capítulo de resultados.

Um estudo teórico 2013 de Agapito *et al.*<sup>8</sup> sugere um fechamento de gap para pressões da ordem de 16 kbar<sup>8</sup>, baseado em cálculos de estrutura eletrônica. Um outro estudo teórico mais recente feito por Hirayama *et al.*<sup>9</sup> sugere, a partir de cálculos de primeiros princípios, a existência de pares de nós de Weyl, dando origem a um semimetal de Weyl sob pressão<sup>9</sup>.

Resultados mais recentes com medidas do gap semicondutor para pressões entre 10 e 40 kbar realizadas por Shchennikov<sup>10</sup>, em que o telúrio ainda está na fase Te I, não apresentam nenhuma evidência de um fechamento de gap induzido por pressão na fase Te I, o que é consistente com nossos resultados. Mais adiante veremos que nossos dados não mostram um fechamento de gap abaixo de pressões de 22 kbar. Resultados recentes apresentados por *Ideue et al.*<sup>11</sup> e *Rodriguez et al.*<sup>23</sup> dão suporte para fechamento de gap ainda na fase Te I porém com o aparecimento de um semimetal de Weyl para pressões na faixa de 30 a 40 kbar.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo, apresentamos as técnicas experimentais utilizadas para realização deste trabalho. Também descrevemos detalhadamente o funcionamento do criostato utilizado para atingir temperaturas abaixo de 1 K, com uma breve introdução sobre a técnica de refrigeração magnética.

### 3.1 Medidas de transporte elétrico

Medidas de transporte elétrico em materiais pode ser uma ferramenta poderosa para obter informações sobre suas propriedades físicas. Isto porque a resistência que os elétrons sofrem ao atravessar um material quando submetidos a uma diferença de potencial depende de diversos fatores como densidade eletrônica, qualidade do cristal entre muitos outros.

Existem formas diferentes de medir a resistência elétrica, por exemplo o tipo de corrente que vai passar através o material, que pode ser AC ou DC ou a maneira com aplicamos a diferença de potencial no material. Tanto para correntes AC como DC existem duas formas de colocar os contatos no material a ser estudado. Podemos usar duas pontas de prova ou quatro pontas de prova, sendo o segundo método mais preciso para medir pequenos valores de resistência, pois mede somente a resistência do material e desconsidera a resistência dos fios.



Figura 15 – Montagem dos contatos elétricos para o método de 4 pontas para medidas de resistividade.

Nossas medidas de resistividade foram feitas com o método de 4 pontas, utilizando para isso uma ponte de resistência Lakeshore 370, escolhida por possuir uma precisão muito boa para um grande faixa de resistência. Esse método usa quatro contatos elétricos, dois contatos nas extremidades da amostra para o injetar corrente (I+ e I-) e dois contatos entre os contatos de corrente para medir a tensão elétrica (V+ e V-) como mostrado na Figura 15 a), com corrente alternada (AC) no nosso caso.

Considerando a geometria apresentada na Figura 15 temos que a resistividade  $\rho$  pode ser calculada como:  $\rho = R \frac{LC}{d}$  sendo R a resistência medida na ponte de resistência,  $L \in C$  a largura e o comprimento respectivamente da seção reta da amostra e d a distância dos contatos de voltagem.

## 3.2 Medidas de efeito Hall

Medidas de transporte elétrico podem ser usadas também para obter densidade de cargas do material, através do efeito Hall. Quando aplicamos um campo magnético perpendicular a corrente aplicada, a força de Lorentz vai fazer com que tenhamos um acúmulo de cargas como mostrado na Figura 16.



Figura 16 – Montagem dos contatos para medida de efeito Hall.

Existem algumas formas diferentes de medir o efeito Hall e obter a densidade de cargas, porém nesse trabalho usamos somente a forma mais tradicional de medir o efeito hall como será descrito a seguir.

Nas nossas medidas posicionamos dois contatos de voltagem alinhados de forma perpendicular ao fluxo da corrente elétrica (I) como mostrado na Figura 16, um campo magnético é aplicado perpendicular ao plano dos contatos da amostra. A interação dos elétrons em movimento com o campo vai gerar um acúmulo de cargas nas laterais da amostra criando uma diferença de potencial entre as extremidades devido a força de Lorentz.



Figura 17 - Exemplo de curva de Vhall Vs H, para amostra ideal de com cargas livres de buracos.

A diferença de potencial nos contatos posicionados na lateral da amostra  $(V_{hall})$ , cujo valor é proporcional ao campo magnético.

$$V_{\text{hall}} = \frac{\text{IH}}{n\text{Ce}}$$

Sendo *n* a densidade de cargas, *e* a carga do elétron e C a espessura da amostra. Assim o coeficiente angular da curva de  $V_{hall}$  Vs H (Figura 17), pode ser escrito como:

$$b = -\frac{1}{nCe}$$
$$n = -\frac{1}{bCe}$$

As medidas de efeito Hall foram feitas no *DynaCool* que é PPMs cryofree fabricado pela empresa Quantum Design (QD) instalado no CBPF com recursos da FAPERJ. Foi utilizado o módulo para medidas de transporte elétrico ETO (*Electrical Transport Option*), aplicando um campo magnético entre -4 e 4 Tesla.

# 3.3 A amostra monocristalina de telúrio

A amostra utilizada nas medidas sob pressão foi adquirida da empresa *Princeton Scientific*, possuindo dimensões de 3x1x0,5mm<sup>3</sup> com a face (0001) polida, sendo um monocristal de alta pureza. Foi importante dispor de recursos de projetos da FAPERJ para adquirir esta amostra, pois em geral o telúrio apresenta dopagem natural devido a vacâncias que se formam no processo de crescimento do cristal. Isto foi minimizado nesta amostra justificando seu alto valor.

Outras amostras foram crescidas durante o trabalho de doutorado com o objetivo de realizar estudos complementares no telúrio elementar com diferentes níveis de vacâncias e dopagem com antimônio. As técnicas usadas para crescer os cristais e os resultados são apresentados no apêndice A.

# 3.4 Medidas sob Pressão

Para esse trabalho foi utilizada uma célula de pressão do tipo hidrostática (Figura 18) usando como meio de transmissão de pressão foi uma solução de fluido inerte (*Fluorinert*) de FC77 e FC70, ambos misturados em proporções iguais (1:1). Sua escolha se deve ao fato deste fluido ser um bom condutor de calor, possuir baixa compressibilidade e ser quimicamente inerte, não reagindo com nenhum componente da célula de pressão ou com a própria amostra.



Figura 18 - Esquema da célula de pressão. a) Parafuso; b) rolha; c) Corpo da célula; d) Pistão; e) Pastilha; f) Parafuso; g) Anéis; h) Copo; i) anel.

A amostra de Te foi posicionada na parte superior do porta amostra medindo, de forma a termos a configuração adequada para medir efeito Hall e magnetorresistência, como está apresentado na Figura 19.

Uma amostra de chumbo de alta pureza foi instalada junto à amostra de telúrio para ser utilizada como manômetro em baixas temperaturas (Figura 19) baseado no fato de que a variação da sua temperatura crítica supercondutora em função da pressão já é bem conhecida.



Figura 19 - Posicionamento das amostras no porta amostra. a) Amostra de chumbo e fio de magnânima b) amostra de Telúrio

A amostra de chumbo possui um formato em zig-zag para melhorar a relação sinal ruído, uma vez que dessa forma temos uma maior distância entre os contatos de voltagens. Também foi instalado um fio de manganina enrolado na base do porta amostra, para ser utilizado como manômetro à temperatura ambiente, já que é bem conhecida variação da resistência com a pressão, assim facilitando um maior controle nas trocas de pressão.

A célula de pressão foi fechada com auxílio de uma prensa hidráulica, inicialmente colocando uma pressão modesta com o intuito de evitar vazamentos. Na primeira medida em baixa temperatura obtivemos uma pressão de 7.28 kbar.

# 3.5 Refrigerador de desmagnetização adiabática

A refrigeração magnética foi proposta pela primeira vez em 1926 por P. Debye e W.F. Giuque de forma independente<sup>41</sup>, utilizando a entropia magnética de sais paramagnéticos. Porém somente em 1933 o primeiro refrigerador foi construído por W.F Giuque e D. P. MacDougall em Berkeley tendo como temperatura de base  $530 \text{ mK}^{42}$ . Hoje a temperatura de base para refrigeradores magnéticos é muito menor, podendo chegar até a 3 mk<sup>43</sup>.

As medidas em função da temperatura foram realizadas utilizando um sistema refrigeração magnética adiabática inglês de (no Adiabatic ADR) Demagnetization Refrigerator instalado no laboratório de Supercondutividade do CBPF tendo como temperatura de mínima de 50 mK, e em um sistema similar do Quantum Matter Group no Cavendish Laboratory da universidade de Cambridge. Aqui vamos descrever em detalhes somente o equipamento instalado no CBPF.



Figura 20 - Esquema simplificado do ADR, **a)** Inserte ADR dentro do tanque de He. **b)** esquema mostrando as principais partes utilizadas no processo de refrigeração do sistema.

A Figura 20 apresenta esquema do ADR que pode ser separado em três partes principais: placa de 4K, placa de 1K e placa de mK.

Para o ADR atingir as temperaturas de mK, é necessário inicialmente ser resfriado a temperaturas da ordem de 4K. No caso do ADR do CBPF, a haste é

inserida em um criostato de banho de He (dewar), que no seu interior possui duas bobinas supercondutoras (Figura 20), uma para magnetizar a pílula de sal paramagnético e outra para região da amostra. A haste do ADR possui na extremidade inferior uma *Inner Vacuum Chamber* (IVC), que serve para isolar os estágios de 1K (Placa de 1K) e mK (Placa de mk) do contato direto com o He líquido. O sistema geralmente é resfriado com ajuda de gás de troca colocado antes de inserir o IVC no banho, caso contrário o sistema poderia levar até 48 horas para atingir temperaturas próximas de 4K.

Olhando a Figura 20, de cima de para baixo, temos a placa de 4K, que possui uma conexão através de uma barra de cobre com o banho de He. Nessa placa é realizada a primeira ancoragem térmica dos fios que vem do topo da haste impedindo assim que calor vindo através dos dos fios possa ir para os estágios inferiores.

Ainda descendo na figura temos a placa de 1K, que atinge essa temperatura com ajuda do pote de 1K (1K *pot*) instalado na mesma. Um tubo conecta o 1k *pot* com o banho He, com uma impedância no caminho do tubo. O princípio de funcionamento consiste basicamente no bombeamento do pote de 1K usando uma bomba de vácuo.



Figura 21 – Diagrama da pressão de vapor para <sup>3</sup>He e <sup>4</sup>He [Ref.<sup>43</sup>].

A diminuição da pressão faz com que o He do banho sob uma pressão de 1 bar possa fluir pelo tubo passando pela impedância e chegando no 1K *pot* a uma temperatura inferior a 4.2 K, devido ao um processo de expansão livre. A temperatura final de equilibro do líquido presente no 1K *pot* depende da pressão interna (Figura 21) que é controlada por uma válvula agulha no seu topo.

O próximo estágio do ADR é a placa de mK, que é conectada à placa de 1K através de uma chave térmica e um suporte de G10 que dá a sustentação mecânica, porém é um mau condutor de calor. A conexão térmica é feita através de uma chave térmica *(heat switch)* que quando aberta faz com que a placa de mK fique termicamente isolada do resto do sistema podendo assim entrar no estado adiabático. A amostra é instalada na placa de mk e uma haste de cobre serve para manter a pílula de sal paramagnético longe da região da amostra de forma a evitar campos magnéticos indesejáveis na mesma.



Figura 22 - Foto do inserte do ADR instalado no CBPF.

A Figura 22 mostra a haste do ADR completa e um zoom na parte do IVC sem a capa, sendo possível visualizar melhor a ancoragem dos fios e os três estágios assim como a montagem da pílula de sal paramagnético na região da amostra.

3.5.1 Fundamentos da refrigeração magnética

A teoria do funcionamento da refrigeração magnética se baseia no uso de materiais paramagnéticos que através de um campo externo tem seus momentos magnéticos ordenados levando a um estado de menor entropia.

Para explicarmos o princípio de funcionamento do ADR devemos fazer algumas observações, que serão apresentadas a seguir.

Considerando que a energia de interação magnética dos íons ( $\epsilon \sim k_B \theta$ ), é muito menor do que  $k_B T$  para faixa de temperatura de aplicação do sal, sendo  $\theta$  a temperatura de ordenamento do material,  $k_B$  a constante de Boltzman e T a temperatura do sistema.

Com os íons no sal tendo momento magnético µ e momento angular total J, a entropia magnética por mol pode ser escrita como:

$$S = R\ln(2J + 1)$$

Sendo R a constante universal dos gases. Desta maneira o sal quando totalmente desordenado terá 2J +1 estados possíveis.



Figura 23 – Diagrama da entropia molar para sal CMN, com típico ciclo termodinâmico [Ref<sup>43</sup>].

Em temperaturas acima de  $\theta$ , a entropia do sistema diminui drasticamente quando submetido a um campo magnético em que a interação dos dipolos e o campo é muito maior que  $k_BT$ . Nessa condição temos o sistema ordenado ou parcialmente ordenado com a entropia menor do que o estado inicial sem campo.

Fazendo uso dessa explicação junto com a descrição de todos os estágios do ADR, vamos descrever como é realizado o ciclo termodinâmico para atingir temperaturas de mK.

O diagrama da Figura 23 mostra o ciclo termodinâmico para a refrigeração magnética. Inicialmente o sal paramagnético localizado na plataforma de mK, é conectado ao banho térmico (Placa de 1K) a uma temperatura  $T_i$ . Então se magnetiza isotermicamente o sal paramagnético aplicando um campo  $H_i(A \rightarrow B)$ . Com o campo aplicado, desconectamos a placa de mK da placa de 1K abrindo a chave térmica, e desmagnetizamos isentrópicamente (entropia constante) o sistema até um campo  $H_f < H_i$  ( $B \rightarrow C$ ). A temperatura de base será atingida, mas ocorre uma transmissão de calor externo de forma muito lenta por irradiação ou através dos fios. Todo o design do sistema é feito para minimizar esses efeitos, porém é impossível remover completamente o calor vindo de fora.

O sistema ADR é do tipo "*one shot*". Isso significa que depois que retiramos o campo magnético o sistema vai esquentar até chegar à temperatura T<sub>i</sub>. Após a desmagnetização o tempo que o sistema permanece na temperatura de base, recebe o nome de *"hold time"*, para temperatura em torno de 100 mK o *hold* time usual fica em torno de 24 horas.

Por isso o procedimento comum para o ADR é desmagnetizar sem zerar o campo magnético aplicado no sal paramagnético, e usando um sistema de PID e um *heater* para elevar a temperatura da amostra de forma controlada para realizar as medidas em função da temperatura.

#### 3.5.2 Protocolo de medidas

O mesmo protocolo foi usado nos dois ADR, do CBPF e da Universidade de Cambridge. Após a aplicação da pressão todos os contatos são verificados com o intuito de garantir que não ocorreu nenhum rompimento dos fios ou contatos da amostra de telúrio e da amostra de chumbo.

Se todos os contatos elétricos estiverem bem, a célula de pressão é instalada no ADR tomando muito cuidado para dar o torque ideal nos parafusos de fixação da célula de pressão para garantir um bom contato térmico. O IVC é fechado usando como selo um fio de índio que é esmagado no processo criando um ótimo selo criogênico.

O IVC é bombeado por aproximadamente 6 horas com uma bomba turbo molecular. Normalmente, após essa etapa, são realizados três procedimentos de purga utilizando gás He da própria evaporação do criostato mantendo o IVC com uma pressão de He de 0,1 mbar. Entretanto, como nossas medidas devem ser realizadas desde a temperatura ambiente até a temperatura de base, foi saltado o procedimento de purga e passando para a próxima etapa. Resfriar o sistema sem gás de troca possibilita obter dados confiáveis de medidas de transporte elétrico em função da temperatura.

A inserção da haste no criostato é realizada de forma lenta com duração média de duas horas evitando evaporar uma grande quantidade de He que pode aumentar a pressão do sistema de forma perigosa para sua integridade física.

Após o IVC termalizar completamente com o banho de He, é realizada a medida da transição supercondutora da amostra de Pb. Importante realizar essa medida neste estágio para evitar possíveis alterações da temperatura crítica pelo campo magnético aplicado nas medidas de magnetocondutância.

Depois de determinar a transição supercondutora do Pb, o 1K pot é ligado e se espera atingir temperaturas abaixo de 2.5 K antes de iniciar a magnetização da pílula de sal paramagnético. A velocidade de magnetização é controlada através da corrente aplicada na bobina, cujo valor usado é de 0.3 A/min com um campo máximo quando alcançamos 27 A.

O processo de magnetização aumenta a temperatura da placa de mk que no final do processo de magnetização atinge temperaturas entre 2,5 e 3 K. Então

é preciso esperar a placa de mk retornar a temperatura de base que fica em torno de 1.9 K. Com a temperatura estabilizada, é iniciado o processo de desmagnetização que consiste em abrir a chave térmica e desmagnetizar a bobina, retirando corrente elétrica em uma rampa de 1.35 A/min. A velocidade de desmagnetização da bobina vai influenciar na temperatura de base e depende das particularidades do sistema.

Estando o ADR na temperatura de base é acionada a rampa de aquecimento com ajuda de um heater e um sistema de PID através de um software ajustado para esse faixa de temperatura.

O procedimento para realizar as medidas de magnetocondutância à temperatura fixa abaixo de 2 K é muito parecido, entretanto quando é atingida a temperatura de interesse, se reduz ao mínimo possível a desmagnetização do ADR para conseguir um cooling power suficiente apenas para estabilizar a temperatura. Mas também foi usado o heater controlado pela uma ponte Lakeshore 370, para uma variação mais fina da temperatura.

# 3.6 Sistema de medida

Os instrumentos eletrônicos usados nas medidas no ADR são mostrados na Figura 24 formando um conjunto de equipamentos de medidas e computador equipado com software para aquisição e controle dos experimentos como é descrito a seguir.



Figura 24 – Foto do criostato junto com o sistema de medidas a esquerda e a direita esquema do sistema de medida simplificado.

O controle de temperatura do ADR é feito usando dois sensores de temperatura, que trabalham em faixas diferentes: um Cernox para faixa de 300 K a 0,4 K e um RuOx para medidas abaixo de 0,4 K. Para medir as resistências dos sensores e controlar o *heater* foi utilizada a mesma ponte de resistência da Lakeshore 370 juntamente com o programa de controle.

Para realizar as medidas de magnetorresistência foi utilizado um campo máximo de 550 mT aplicado paralelo ao eixo *c* e perpendicular a corrente aplicada, gerado por uma bobina supercondutora energizada por uma fonte de corrente TTI QPX 600, controlada pelo programa de aquisição de dados. A relação corrente vs campo magnético foi obtida através de calibrações prévias, feitas com auxílio de uma sonda Hall.

#### 4 RESULTADOS

Nesse capítulo são apresentados os resultados das medidas de transporte elétrico em função da temperatura obtidas para a amostra de telúrio sob diversos valores de pressão. Os dados são apresentados separados para diferentes regiões de temperatura com o objetivo de revelar o comportamento característico de cada faixa de temperatura.

É mostrado também o procedimento usado para determinar a pressão em baixas temperaturas, no interior na célula de pressão, utilizando uma amostra de chumbo. Os métodos de obtenção do gap semicondutor extraído da curva de resistividade no regime intrínseco são descritos.

Os dados relativos as medidas de transporte elétrico em baixas temperados são separados por faixas de pressão também. Finalizamos com a apresentação das curvas de magnetocondutividade para três temperaturas distintas para todos os pontos de pressão.

# 4.1 Temperatura crítica do chumbo

Como já foi mencionado, a pressão foi determinada usando a temperatura crítica supercondutora da amostra de Pb, a partir do ponto em que a curva de resistividade altera sua concavidade.



Figura 25 - Exemplo de como foi determinado o Tc supercondutor para amostra de Pb.

A amostra de Pb foi usada como manômetro de pressão pois está instalada próxima a amostra de telúrio assim deve estar submetida ao mesmo valor de pressão.

Para determinar esse ponto foi tomada a primeira derivada da curva como mostrado na Figura 25 e assumindo o ponto máximo da derivada como ponto crítico<sup>44</sup>. A determinação de pressão por este método foi realizada para todos os valores da pressão aplicada.

# 4.2 Medidas de efeito Hall

Na amostra montada na célula de pressão foram colocados contatos para realizar medidas de efeito Hall, porém infelizmente depois do primeiro resfriamento os contatos quebraram e não foi possível realizar novas medidas.



Figura 26 – Medidas de efeito Hall para as temperaturas 3, 60, 100 e 200 K.

Entretanto, durante a montagem da amostra, um pequeno pedaço se desprendeu e com ele foi possível realizar medidas de efeito Hall utilizando o criostato Dynacool com auxílio do opcional Electrical Transport Option (ETO), obtendo dados para diversas temperaturas, como mostrado na Figura 26.

Os dados da contidos na Figura 26 não apresentam a linearidade esperada para curvas de efeito Hall para baixos campos. O comportamento observado nas curvas é compatível com o fato de a tensão Hall ser diferentes de zero para campo nulo. Considerando que a parte simétrica vem da componente de magnetorresistência, fizemos um ajuste usando um polinômio de segundo grau. A parte antissimétrica do polinômio vai dar informação sobre a densidade de cargas.



Figura 27 - Comportamento da densidade de cargas do telúrio em função da temperatura em pressão ambiente.

Entretanto, é importante mencionar que não consideramos a interpretação dos dados de efeito Hall em termos da densidade de carga muito confiável, pois sistemas com um forte acoplamento spin-órbita podem mostrar efeito Hall anômalo<sup>45</sup>. Também assumimos que o efeito magnetoquiral é refletido nos dados de magnetorresistência como uma componente antissimétrica. Assim, a discussão a seguir tem que ser considerada como uma hipótese para explicar o comportamento observado no telúrio.

Em T = 3K a densidade de cargas é de  $1.27 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, que pode dar uma estimativa de distância média entre as vacâncias na ordem de 100 nm.

Como será discutido de maneira extensa nos próximos capítulos, os dados de resistividade e magnetorresistência em baixas temperaturas, indicam que o nível de Fermi está posicionado dentro da banda de valência. Consequentemente podemos assumir que os orbitais dos estados de vacâncias se superpõem. Considerando essa condição podemos estimar um limite inferior para constante dielétrica, usando o modelo de átomo de Bohr em que o raio é expresso como:

$$r = \frac{k\hbar^2}{e^2m} \Longrightarrow \frac{1}{k} = \frac{\hbar^2}{re^2m}$$

Com  $k = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ , sendo  $\epsilon_0$  a constante de permissividade do vácuo e  $\epsilon_r$ a constante dielétrica do meio, desta forma ficamos com:

$$\epsilon_r = \frac{r}{4\pi\epsilon_0} \frac{m\,e^2}{\hbar^2} \cong 2000$$

O valor da constante dielétrica encontrado é da ordem de 2000, que é completamente discrepante do descrito da literatura que reporta um valor de 54<sup>46</sup>, mesmo que nesse caso os dados tenham sido obtidos à temperatura ambiente. O baixo valor da constante dielétrica na literatura que pode indicar estados dislocalizados de aceitadores é algo bem conhecido.

O baixo valor é explicado com base nos trabalhos de Bresler *et al.*<sup>47</sup> e Von Klitzing *et al.*<sup>48</sup> que realizaram medidas de superfície de Fermi em amostras com densidade de cargas de  $3x10^{15}$  cm<sup>-3</sup> e na faixa de  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> respectivamente. Von Klitzing *et al.*<sup>48</sup> atribuíram os valores das medidas de superfície de Fermi a um acúmulo de cargas na superfície devido ao tratamento realizado na amostra. Os nossos dados sugerem fortemente que o sistema está próximo de uma transição de Anderson-Mott como será descrito nos próximos capítulos. Nesse caso, no regime de baixas temperaturas, esperamos uma divergência da constante dielétrica, que é consistente com a discrepância entre o valor medido em temperatura ambiente<sup>49</sup> da constante dielétrica e o valor obtido em baixas temperaturas nas nossas medidas.

É importante enfatizar novamente que os dados de efeito Hall obtidos com as amostras de telúrio crescidas durante este trabalho de tese não são confiáveis para obter a densidade de cargas (Apêndice A). Depois da realização de muitas medidas foi possível obter evidências sobre efeito Hall anômalo juntamente com uma dependência com o ângulo do campo magnético em relação a estrutura cristalina não trivial. Além disso resultados recentes obtidos por Rikken *et al.*<sup>2</sup> sugerem a existência de uma forte influência de um efeito magnetoelétrico não trivial no telúrio<sup>2</sup>.

# 4.3 Curvas de resistividade

Na Figura 28, podemos ver todas as curvas de resistividade em função de temperatura obtidas para diversas pressões, variando temperatura desde ambiente até a temperatura mínima de  $\sim 100$  mK.



Figura 28 - Curvas de resistividade em função da temperatura para todas as pressões com gráficos para P>17 kbar incluídos no inserte para melhor acompanhar os detalhes

Devido a diferentes problemas durante o processo de resfriamento tivemos algumas lacunas (intervalos de temperatura sem pontos de medidas). Entretanto, devido a posição dessas falhas não causaram problemas em nossas análises.

Abaixo do regime intrínseco, um semicondutor tem um regime extrínseco no qual o transporte é dominado pelas impurezas (ou vacâncias no caso do telúrio). Nesse regime geralmente pode ocorrer uma diminuição da derivada  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)$  em relação a fase intrínseca como pode ser observado entre 20K e 150K nas nossas medidas (Figura 29). Esse resultado concorda com a literatura para amostras nas quais a dopagem corresponde às vacâncias em baixa concentração presentes no cristal<sup>50,51</sup>.



Figura 29 - Curvas de resistividade em função da temperatura em escala logarítmica para melhor visualização.

É notável que na curva, com a pressão mais baixa, a resistividade em temperatura ambiente é de  $0,02 \ \Omega cm$  e em baixas temperaturas é  $3,50 \ \Omega cm$ . Assim, em comparação com a literatura<sup>50,51</sup>, a diferença na resistividade de duas ordens de magnitude encontrada nos permite assumir que nossa amostra tem um número relativamente baixo de vacâncias.

É comum que um semicondutor extrínseco em baixas temperaturas apresente um comportamento intrínseco, com o gap agora sendo entre a banda de valência e a banda de impureza em que  $\rho \propto \exp(\epsilon/k_B T)$ . Porém, não observamos esse comportamento de *freeze-out* no telúrio para baixas temperaturas. Em vez disso observamos uma anomalia em temperaturas abaixo de 2 K que altera o comportamento da resistividade como é apresentado na próxima seção.

# 4.4 Gap de energia

Os valores de gap foram obtidos utilizando as curvas de resistividade, aproveitando o fato de que para altas temperaturas o telúrio apresenta comportamento intrínseco,

$$\rho(T) = \rho_0 e^{\frac{E_g}{2k_B T}}$$

Com  $\rho_0$  sendo constante com dimensões de  $\Omega$ cm.

Dessa forma fazendo um gráfico  $\ln(\rho) vs \frac{1}{T}$ , na região de alta temperatura vamos ter uma reta cujo coeficiente angular será:

$$a = \frac{E_g}{2k_B}$$

A Figura 30 mostra como o coeficiente angular é obtido. Neste caso, a curva de resistividade converge para uma reta acima de 220 K e o coeficiente angular da reta será proporcional ao tamanho do gap. A temperatura onde a curva diverge da reta aumenta com a diminuição do gap.



Figura 30 - Gráfico de resistividade em função da temperatura representativo de  $\rho$  em escala logarítmico para obter gap semicondutor.

Como o gap nas nossas medidas está longe de fechar, podemos extrair o tamanho do gap para todas as pressões.

Na Figura 31, podemos ver todas as curvas da resistividade sob diferentes pressões para temperaturas acima de 100 K. As linhas tracejadas representam as retas utilizadas para obter o tamanho do gap. Podemos ver que o coeficiente angular diminui com o aumento da pressão e a temperatura na qual a curva de resistividade diverge da reta aumenta.



Figura 31 - Ajustes lineares para todas as curvas de p Vs T sob pressão



Figura 32 - Gap semicondutor em função pressão, círculos em azuis são os valores de gap obtidos através do método descrito acima As linhas tracejadas são estrapolações dos trabalhos de Koma et al.<sup>38</sup>, Anzine et al.<sup>39</sup> e Pine et al.<sup>40</sup> devidamente indicados pela legenda.

O tamanho do gap obtido dos dados como descrito acima, é mostrado em forma de pontos azuis na Figura 32.

Uma extrapolação de um ajuste linear dos nossos dados (tracejado laranja), sugere um fechamento de gap ainda na fase Te I (P< 40 kbar). Também na Figura 31, temos estudos históricos da década de 70<sup>38–40</sup> que sugerem uma diminuição do tamanho de gap de forma não linear. Por isso, testamos também um ajuste utilizando uma função polinomial de segundo grau. Naturalmente, um ajuste polinomial pode reproduzir os dados melhor do que um ajuste linear. Mas notamos que o nosso ajuste fica bem próximo daquele de Koma *et.al.*<sup>38</sup>. Nesse estudo os autores usaram o mesmo método, descrito anteriormente, para determinar o tamanho de gap.

Na Figura 32 também apresentamos dois resultados de experimentos que utilizaram medidas óticas, realizados por Pines *et al.*<sup>40</sup> e Anzin *et al.*<sup>39</sup> Os dois resultados em baixas pressões, são bem próximos dos nossos resultados e de Koma *et al.*<sup>38</sup> porém apresentam uma diferença de cerca de 50 meV em pressão ambiente. Os dados ficam totalmente discrepantes entre si para altas pressões (região de extrapolação dos dados experimentais). A grande diferença do gap em pressão ambiente pode estar relacionada à expansão térmica não usual do telúrio<sup>27</sup>, uma vez que as medidas óticas foram feitas a 300 K enquanto que as medidas de transporte elétrico foram realizadas sobre uma larga faixa de temperatura.

## 4.5 Density Functional Theory - DFT

A estrutura de bandas do telúrio muda sob pressão como já mencionado anteriormente. Para melhor entender este comportamento, foram realizados cálculos usando a teoria do funcional de densidade (DFT) pelo nosso colaborador Marcus Moutinho. Os cálculos foram feitos usando generalized gradient approximation (GGA) para o efeitos de exchange-correlation, com base no pacote QUANTUMESPRESSO<sup>52</sup> juntamente com um psudopotencial ultrasoft Perdew-Burke-Ernzerhof. Os cálculos foram realizados inicialmente relaxando as dimensões da célula unitária e as posições atômicas para a rede hexagonal, para cada pressão considerada usando um pseudo potencial relativístico para o telúrio, uma vez que o stress não linear não foi implementado para GGA no pacote QUANTUMESPRESSO.

Cálculos de DFT para o telúrio mostraram ser um desafio devido à interação entre forças tipo van der Waals e forças covalentes presentes neste material. Por exemplo, temos os trabalhos de Hirayama *et. all.*<sup>9</sup> e Agapito *et. all.*<sup>8</sup> cujo cálculos possuem várias divergências tanto na pressão na qual o gap fecha como no comportamento das bandas com a variação de pressão.



Figura 33 – **a**) e **b**) representação da estrutura atômica junto com os vetores da rede hexagonal,  $a_1 e a_2 0 e c e o parâmetro atômico u. c)$  Rede recíproca hexagonal com os eixos  $(b_1, b_2, b_3)$  e os vetores cartesianos  $(k_x, k_y, k_z)$ . **d**) - **f**) Gráfico bidimensional da banda de valência no plano  $k_x x k_y$  para três diferentes preções.  $P < P_c$  (**d**),  $P \approx P_c$  (**e**), e  $P > P_c$  (**f**). As setas brancas representam a textura de spin calculada e a linha preta representa o contorno da superfície de Fermi nesse plano para a uma densidade de cargas na ordem de  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. **g**)- **i**) gráficos da dispersão da banda de valência ao longo da direção K - H - K da zona de Brillouin para os mesmo pontos de pressão. A linha tracejada em preto representa a energia de Fermi para os mesmo pontos de pressão que as figuras ao lado.

Os nossos dados sugerem que o nível de Fermi está posicionado no máximo da banda de valência em baixas temperaturas. Por isso, o desaparecimento dos dois máximos da banda de valência coincide com uma transição de Lifshitz. Então, focamos no comportamento qualitativo do máximo da banda de valência e por isso consideramos somente a estrutura de bandas e

dessa forma não trabalhamos com a rede relaxada em pressão ambiente. Assim, as pressões associadas com os cálculos não concordam diretamente com as pressões físicas usadas neste trabalho.

Os resultados apresentados na Figura 33, foram obtidos com relaxamento da estrutura da rede de Bravais, num primeiro momento sem efeito spin-órbita, variando a pressão alvo de -20 kbar a +20 kbar. Usamos um passo de 5 kbar, para obter os parâmetros de rede planares e não planares a e c juntamente com o parâmetro interno da rede  $u_1$  com os átomos da célula unitária posicionados em (u, 0, 0), (0, u, 1/3) e (-u; -u, 2/3). Então foi adicionado o acoplamento spin-órbita, usando um cálculo auto consistente para um conjunto de parâmetros geométricos, a fim de calcular a estrutura da banda de valência Figura 33 b)-d) e textura de spin bidimensional (Figura 33 f)-h)). Podemos ver que para uma pressão equivalente de  $-20 \, kbar$ , se reproduz muito bem a estrutura de corcunda de camelo da banda de valência ao longo da direção K - H - K da zona de Brillouin<sup>8</sup> (Figura 33 c)), possuindo um mínimo no ponto H. Já para a pressão equivalente a 10 kbar, constatamos que o formato de corcunda de camelo desaparece completamente apresentando somente um máximo como uma corcunda de dromedário como visto na Figura 33 i). Nós assumimos que a transição de corcunda de camelo para dromedário acontece para uma pressão equivalente de - 5 kbar, em que ainda temos um pequeno mínimo local em torno do ponto H Figura 33 h).

## 4.6 Transporte elétrico em baixas temperaturas

Nessa seção vamos apresentar o comportamento do transporte elétrico em baixas temperaturas fazendo uma mudança na apresentação dos dados. A partir dessa seção os resultados serão apresentados mostrando a condutividade que facilitará as análises e comparação com a teoria. A condutividade é o inverso da resistividade:

$$\sigma = 1/\rho$$

A condutividade em baixas temperaturas é marcada pelo aparecimento de duas anomalias. As temperaturas em que ocorrem as anomalias, recebem as seguintes nomenclaturas Ta1 e Ta2. Outro fenômeno observado é uma saturação da condutividade para um valor  $\delta\sigma$  em temperaturas muito baixas. O comportamento da condutividade entre as anomalias e a saturação muda com a pressão, sendo de VRH ( $\sigma \propto e^{-T^{-1/4}}$ ) para P < 16 kbar,  $\sigma \propto T^{1/3}$  no regime crítico e de  $\sigma \propto \sqrt{T}$  para P > 17 kbar.

Nas próximas seções vamos apresentar de uma forma detalhada os resultados para cada regime de pressão.

#### 4.6.1 Anomalias na condutividade

Nós observamos duas anomalias em baixas temperaturas, (T < 2K) que associamos com as temperaturas  $T_{a1}$  e  $T_{a2}$  mostradas Figura 34, Figura 35 e Figura 37. Abaixo da  $T_{a1}$  observamos um comportamento diferente do esperado para um semicondutor na condutividade que podemos associar com a transição de fase quântica mencionada na introdução, que será discutida nos próximos capítulos. Acreditamos que a primeira anomalia ( $T_{a1}$ ), já foi reportada na literatura por Takita *et al.*<sup>12</sup> para amostras de telúrio puro com baixa densidade de cargas (~10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>). O modelo proposto por Takita, para explicar o aparecimento da anomalia, considera a presença de dois tipos de portadores de carga no sistema, um associado à banda de valência e outro a uma banda abaixo da banda de valência, descrita como se fosse uma banda de impurezas.

O maior problema desse modelo é justamente a existência da banda de impurezas abaixo da banda de valência do telúrio, cuja origem estaria nas vacâncias do sistema. Desta forma se esperaria que amostras puras de telúrio não tivessem bandas de impurezas acima da banda de valência, porém estudos posteriores mostram a existência de níveis de aceitadores acima da banda de valência mesmo para amostras de telúrio consideradas puras<sup>53</sup>.

O regime de *freeze-out* que seria o esperado em baixas temperaturas, associado com a mudança do nível de Fermi para uma posição entre a banda de impureza e a banda de valência, não foi observado nas nossas medidas. Por isso podemos assumir que os estados de vacâncias são hibridizados com a banda de valência em baixas temperaturas e desta forma não observamos um *freeze-out*.

Nas Figura 34, Figura 35 e Figura 37, podemos ver as curvas de condutividade entre 1K e 2K. As anomalias são marcadas com setas devidamente legendadas. O aumento da pressão aplicada faz com que a anomalia associada a  $T_{a1}$  se desloque para temperaturas mais altas, ficando menos pronunciada. Acima de 18,34 kbar não é mais possível determinar a sua posição.





Já a anomalia associada a  $T_{a2}$  aparece somente a partir de pressão de 16,22 kbar, também se desloca para a direita com o aumento da pressão aplicada. Assim como a primeira anomalia, acima de 19 kbar não é mais possível determinar sua posição.



Figura 35 - Curvas de condutividades em baixas temperaturas próximas a temperatura da primeira anomalia e segunda anomalia.



Figura 37 - Curvas de condutividades em baixas temperaturas e comportamento das temperaturas  $T_{a1}$  e  $T_{a2}$ .

O comportamento da condutividade sempre muda abaixo da temperatura  $T_{a1}$ , como veremos a seguir. O aparecimento da segunda anomalia vem associado a uma outra mudança do comportamento da condutividade abaixo de  $T_{a1}$ . A seguir vamos discutir cada um desses comportamentos em detalhes.



Figura 36 – Gráficos das curvas de condutividade normalizados apresentando o comportamento de VRH abaixo das anomalias.

Na Figura 36 apresentamos um gráfico do logaritmo da condutividade em função de  $T^{1/4}$  onde as curvas foram normalizadas para poder apresentar seu comportamento em conjunto. Esse modo de apresentar os dados nos dará uma reta na região em que as curvas de condutividade apresentarem comportamento

de VRH. Assim, abaixo de  $T_{a1}$  e acima da temperatura de saturação (que será discutida mais a frente), podemos observar comportamento de VRH, para P < 16 kbar. A saturação pode ser observada no desvio das curvas da Figura 36 das linhas tracejadas, que acontece para temperaturas mais baixas conforme a pressão aplicada aumenta na faixa em que P < 16 kbar.

No regime de VRH usamos a Eq. ( 25 ) para obter as seguintes grandezas,  $\sigma_{vrh}$  e  $T_0$ .

$$\sigma(T) = \sigma_{vrh} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right]$$
(52)

Os valores de  $T_0$  ( $T_0 \sim 10 \text{ mK}$ ) que encontramos são até cinco vezes menores em ordem de magnitude do que o encontrado na literatura em semicondutores dopados, nos quais o tunelamento acontece entre estados de aceitadores ou de doadores<sup>54–57</sup>. Isso mostra que o processo de tunelamento, no nosso caso, acontece entre estados localizados de Anderson como já foram reportados em outros trabalhos<sup>54–57</sup> que também apresentam valores baixos de  $T_0$ . Assim, assumimos que a anomalia pode ser associada com o nível de Fermi entrando nas bordas da banda de valência que apresentam estados localizados. Essa ideia está de acordo com a interpretação de Takita *et al.*<sup>12</sup> e com os dados de Averkiev *et. at.*<sup>58</sup> que apresentam uma pequena anomalia na condutividade em temperatura próximas àquelas que encontramos em nossas medidas. Entretanto no último caso, as amostras apresentam um comportamento metálico devido ao maior nível de dopagem.
A pressão faz com que o valor de  $T_{a1}$  aumente linearmente, o que é consistente com a ideia de que a largura de banda aumenta também linearmente com a pressão. Sendo assim consistente com a possibilidade da entrada do nível de Fermi na banda de valência.



Figura 38 – Medidas de condutividade em função da temperatura com campo aplicado para pressão de 13,81 kbar.

Na Figura 38, temos curvas de condutividade em função da temperatura com campo aplicado paralelo a direção do eixo c. A anomalia fica menos pronunciada com o aumento da intensidade do campo aplicado e deixando de ser visível para campos acima de 153 mT. Esse comportamento corrobora com a ideia do nível de Fermi entrar na banda pois, o campo magnético aplicado paralelo ao eixo *c* altera a posição dos dois máximos de energia<sup>53</sup>. Nessa situal temos que a posição do nível de Fermi em relação a banda de energia em relação as bandas de energia é alterada.

A segunda anomalia ( $T_{a2}$ ) aparece somente a partir da medida em 16.22 kbar, que está na região em que se espera a mudança da banda de valência de dois máximos para somente um máximo<sup>7</sup>. Em especial no ponto experimental de 16.22 kbar (Figura 39) temos um comportamento da condutividade abaixo de  $T_{a2}$  de  $T^{1/3}$ , que é característico de um regime crítico para uma transição de Anderson-Mott<sup>59</sup> que vamos discutir mais à frente.



Figura 39 - Gráfico da  $\sigma$  Vs  $T^{1/3}$ , na região do comportamento crítico.

Para pressões acima de 16 kbar, não observamos mais o comportamento de VRH. O comportamento abaixo de  $T_{a2}$  passa a ser proporcional a  $\sqrt{T}$ , uma dependência que é a assinatura de um estado de metal desordenado<sup>60</sup>. Atribuímos a  $T_{a2}$  a passagem do potencial químico através *mobility edge* levando ao comportamento de metal desordenado que é descrito por<sup>60</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 + m \cdot \sqrt{T} \tag{53}$$

Na Figura 40, temos a condutividade normalizada para o valor da condutividade em 0,5K e em função de  $T^{0.5}$ . Desta forma, podemos ver que as curvas possuem um comportamento linear abaixo de  $T_{a1}$  que muda em baixas temperaturas conforme observamos no desvio com as linhas tracejadas. O aumento de pressão faz com que o desvio se desloque para temperaturas mais baixas.



Figura 40 – Comportamento da condutividade para fase metálica em baixas temperaturas. Em tracejado temos o ajuste linear.

Infelizmente por dificuldades experimentais não obtivemos dados para temperaturas abaixo de 0.25 K para as curvas de 21,24 kbar e 22.24 kbar. Não conseguimos assim a saturação marcada pelo desvio da reta tracejada.

## 4.7 Magnetocondutividade

Na Figura 41, temos todas as curvas de magnetocondutividade (MC) em que os gráficos na mesma coluna possuem a mesma temperatura e as linhas separa diferentes regimes com relação a pressão (legenda a direita). As curvas na primeira linha (P < 16 kbar) não apresentam uma grande mudança no comportamento exceto pela presença de um pequeno mínimo indicado no gráfico a), que acreditamos ter origem em um efeito de antilocalização fraca devido ao acoplamento spin órbita. A ausência do mínimo nas medidas em temperaturas mais altas (b) e (c) é consistente com a interpretação em termos do efeito de antilocalização fraca.



Figura 41 - Curvas de magnetocondutividade divididas em três temperaturas diferentes e com as curvas separadas para melhor visualização em função da grande alteração de escala para P > 17 kbar.

Os gráficos da linha II apresentam uma nítida diferença da linha I, pois mostram MC negativa para baixos campos muito mais intensa no caso **d**) e **e**) que desaparece para temperatura de 2K como vemos no gráfico **f**). A MC negativa é atribuída a presença de antilocalização fraca,

Na linha III temos um efeito de antilocalização fraca mais intenso que mesmo para temperaturas de 2K ainda se faz presente nas curvas. A grande diferença de comportamento da última linha é atribuída à passagem do material pelo limite de loffe–Regel que será discutido mais à frente.

O comportamento de antilocalização mais pronunciado nas linhas II e III está de acordo com a nossa interpretação de que acima de uma pressão crítica possuímos uma fase metálica. Pois, na fase metálica o transporte de cargas deslocalizadas é mais suscetível a interferências.



Figura 42 - Curvas de magnetocondutividade para pressão de 22,05 kbar em diversas temperaturas.

Para a pressão de 22.05 kbar realizamos medidas em diversas temperaturas para estudar a evolução da antilocalização fraca que são apresentadas na Figura 42, onde podemos ver que o valor mínimo da MC diminui em modulo conforme o aumento da temperatura, como já era esperado para o efeito de antilocalização fraca. Como a contribuição devido ao efeito spin-órbita não possui dependência com a temperatura, será possível obter informação do comportamento do comprimento de decoerência  $\tau_{\varphi}$ , como veremos mais à frente.

#### 5 DISCUSSÃO

Nesse capítulo vamos discutir os nossos resultados baseados nas análises dos dados apresentadas capítulo anterior. Em especial a descrição da transição quântica juntamente com o regime crítico na vizinhança do ponto crítico quântico.

Os principais parâmetros obtidos através dos ajustes dos nossos dados são o pré-fator  $\sigma_{vrh}$  e a temperatura de Mott  $T_0$  do regime de VRH, os pré-fatores da magnetocondutividade, a diferença entre a condutividade extrapolada para zero kelvin e a condutividade de saturação  $\delta\sigma$ , e *m* e  $\sigma_0$  oriundos dos efeitos de interferência quântica na fase metálica.

As análises das grandezas mencionadas acima nos levaram a uma pressão crítica de 17,43 kbar. Todas as grandezas possuem algum tipo de divergência ou vão a zero para essa pressão crítica. Todas as análises dos dados apresentadas são consistentes com um cenário no qual o sistema mostra uma transição isolante metal de Anderson-Mott de um isolante de Anderson para um metal desordenado.

A maioria dos estudos experimentais utilizam a dopagem como parâmetro de controle<sup>61</sup> da transição metal isolante, entretanto nosso caso é diferente. Usamos pressão como parâmetro de controle que além da transição de Anderson-Mott, acreditamos que induz uma transição de Lifshitz<sup>62</sup> como obtido nos cálculos de DFT. Nesse cenário, o nível de Fermi se desloca para abaixo da *mobility edge* criando um ponto crítico quântico de Anderson-Mott.

A pressão induz uma mudança no formato da banda de valência<sup>7</sup>, dando origem a um ponto de sela na banda, que quando o nível de Fermi passa por esse ponto temos a transição de Lifshitz. A grande diferença de densidade de estados faz com o que nível de Fermi passe pela mobility edge na região da transição de Lifshitz. Essa interpretação está de acordo com os nossos cálculos de DFT e o comportamento crítico da condutividade. Por isso nomeamos a transição como Transição de Lifshitz-Anderson-Mott (TLAM).

O comportamento crítico característico de uma transição de Anderson-Mott observado juntamente com o comportamento de interferência quântica presente dos dois lados da transição, nos levou a escolher o modelo de scaling de uma transição de Anderson-Mott em d = 3 com magnetos de campo aleatório<sup>22</sup> para determinamos os expoentes críticos da transição.

Os expoentes críticos da transição foram obtidos usando os dados dos ajustes do comportamento isolante, crítico e o estado metálico, juntamente com os dados de magnetocondutividade. Assim, conseguimos caracterizar toda a transição e propor um diagrama de fase para a transição metal isolante no telúrio induzida pela pressão.

## 5.1 Regime de Variable-Range Hopping

A primeira fase a ser discutida é a isolante em baixas temperaturas para  $P < P_c$ , em que temos todos os elétrons fortemente localizados e suas funções de onda decaem para fora dos estados até uma distância da ordem de  $\xi_L$ , como apresentado no capítulo de cargas localizadas. A dependência da condutividade com a temperatura segue o comportamento explicitado na Eq. (52). Na seção 1.3.3 que discutimos sobre VRH, introduzimos a forma explicita do fator  $T_0$  presente no expoente da condutividade no regime de VRH não deduzimos a versão explicita do fator  $\sigma_{vrh}$ , que é deduzido no trabalho de Mott<sup>21</sup>. Assim temos,

$$\sigma_{vrh}(\overline{r}) = e^2 N(E_F) \nu_{ph} \overline{r}^2 \qquad T_0(\xi_L) = \frac{8^3}{9\pi k_B N(E_F) \xi_L^3}, \qquad (54)$$

sendo  $v_{ph}$  uma constante ligada a densidade de fônons<sup>21,63</sup> e  $\overline{r}$  a distância ideal de *hopping*.

Na Figura 43 e Figura 44, apresentamos os dados de  $\sigma_{vrh}$  e  $T_0$ , respectivamente, obtidos através de ajustes das curvas de condutividade no regime de VRH. Na pressão crítica de 17,43 kbar o coeficiente  $\sigma_{vrh}$  diverge com  $|P - P_c|^{-\mu}$  e a temperatura de Mott  $T_0$  desaparece com  $|P - P_c|^{\nu_z}$ . As escolhas das nomenclaturas  $\nu_z$  e  $\mu$ , ficarão mais claras nas próximas seções. Os valores obtidos dos ajustes são  $\mu = 2/3$  e de  $\nu_z = 1$ .



Figura 43 - Pré-fator em função da temperatura e ajuste do expoente crítico



Figura 44 – Temperatura de Mott em função da pressão e ajuste do expoente crítico

Olhando para a Eq. (54) podemos ver que o comportamento crítico de  $T_0$ deve ser governado pela divergência do comprimento de correlação  $\xi_L$ , que diverge naturalmente com  $|P - P_c|^{\nu}$ . Desta forma temos  $T_0 \sim 1/\xi_L^3$ , que corresponde a um valor de  $\nu = 1/3$ . Esse valor seria baixo demais para uma transição de Anderson-Mott<sup>64</sup>. A razão da discrepância vem do fato de que em nosso caso a transição de Anderson-Mott é induzida por uma transição de Lifshitz, na qual duas bolsas (*pockets*) da superfície de Fermi se unem ao longo do eixo z (como apresentado na Figura 33). As flutuações quânticas nesse caso ocorrem somente ao longo do eixo z.

Mais especificamente, podemos assumir que a função de onda das cargas apresenta uma anisotropia do tipo,

$$\psi(x, y, z) \sim \exp\left\{-\sqrt{\frac{x^2 + y^2}{\xi_{xy}^2} + \frac{z^2}{\xi_z^2}}\right\}$$
 (55)

o que significa que o comprimento de correlação<sup>65</sup>  $\xi_L^3 \rightarrow \xi_{xy}^2 \xi_z$ , deve ser substituído na expressão de  $T_o$ .

Baseado nessas considerações,

$$\xi_z \sim |P - P_c|^{-\nu_z} \tag{56}$$

Como  $\xi_{xy}$  não diverge nessa transição de Lifshitz, podemos deduzir que  $v_z = 1$ . Encontramos então um v efetivo, se assumimos  $\xi_L = (\xi_{xy}^2 \xi_z)^{1/3}$ . Dessa forma o expoente crítico<sup>65</sup>,  $\xi_L \sim |P - P_C|^{-\nu}$ , referente ao comprimento de correlação terá a seguinte relação  $v = v_z/3 = 1/3$ .

Esse resultado é importante quando analisamos a divergência de  $\sigma_{vrh}$ . Como podemos ver na Eq. (54),  $\sigma_{vrh}$  depende do quadrado da distância ideal de *hopping* ( $\bar{r}$ ). Devemos assumir que a distância ideal de *hopping* diverge com  $\xi_L$ . Assim,

$$\sigma_{vrh} \sim \overline{r}^2 \sim |P - P_c|^{-2/3} \tag{57}$$

Um outra grandeza importante que diverge com o quadrado do comprimento de correlação é a susceptibilidade elétrica<sup>61,66</sup>,  $\chi = \epsilon_r - 1$  (com  $\epsilon_r$  sendo novamente a constante dielétrica do material). Perto do ponto crítico quântico, isso significa que,

$$\sigma_{vrh} \propto \chi \propto \epsilon_r \tag{58}$$

Assim, podemos ver como a divergência de  $\sigma_{vrh}$  está associada com a divergência da constante dielétrica do meio,  $\epsilon_r$  e assim com o comportamento do raio de Bohr. Esse fato concorda com nossas estimativas feitas na seção de medidas de efeito hall, em que supomos um raio de Bohr (que diverge com  $\epsilon_r$ ) extremamente grande nas nossas amostras. Isso é consistente com a proximidade da transição de Anderson-Mott

### 5.2 Saturação da condutividade em baixas temperaturas

Nos dois lados da transição os comportamentos de VRH e de  $\sigma(T) \propto \sqrt{T}$ , não são observados para  $T \rightarrow 0$ . Em vez disso, observamos em todas as medidas uma saturação da condutividade nos limites de baixas temperaturas. O comportamento mencionado pode ser visto na Figura 45, na qual as retas mostram o comportamento esperado nos regimes de VRH e metal desordenado respectivamente. Entretanto, podemos ver que as curvas de condutividade não seguem as retas em baixas temperaturas e em vez disso mostram claramente uma saturação.



Figura 45 – Curvas de condutividade em função da temperatura para o regime isolante (VRH) a esquerda e metal desordenado a direita na região de temperatura em que ocorre a saturação. As retas pontilhadas extrapoladas para zero kelvin mostram o desvio do comportamento de VRH e metal desordenado em baixas temperaturas nos respectivos gráficos.

Efeitos de saturação da condutividade devido a deslocalização dos elétrons por causa da interação spin-órbita como será descrito a seguir, podem acontecer devido a fatores intrínsecos do sistema. Entretanto, a saturação também pode acontecer devido a problemas experimentais como um acoplamento térmico ruim ou problemas de self-*heating* na amostra. Por isso, repetimos a medida para a mesma pressão utilizando valores de correntes diferentes para verificar a hipótese de *self-heating* e alteramos a frequência de trabalho das pontes de resistência. Também reinstalamos a célula de pressão,

verificando todas as conexões térmicas. Em ambos os casos não observamos mudança de comportamento, mostrando que não era um artefato da medida.

No nosso caso, o efeito de deslocalização é o responsável pela saturação observada devido ao um fenômeno de interferências quânticas. A saturação possui a mesma origem dos dois lados da transição, contudo chegamos em expressões diferentes para cada lado, porém equivalentes como vamos ver no final desta seção.

Tanto na fase isolante como na fase metálica, pode se associar um tempo caraterístico  $\tau_{SO}$  com o tempo de relaxação spin-orbita. Esse tempo compete com o tempo de perda de fase  $\tau_{\varphi}$  que é essencial para a ocorrência de interferências quânticas. O comprimento de relaxação spin-orbita  $L_{SO} = \sqrt{D\tau_{SO}}$ , (com *D* sendo novamente a constante de difusão) torna-se um limite natural para o comprimento de perda de fase  $L_{\varphi} = \sqrt{D\tau_{\varphi}(T)}$  em baixas temperaturas, que determina o comprimento caraterístico associado com a localização por interferências quânticas. Pois o acoplamento spin-orbita é independente da temperatura. Isso significa que em temperaturas baixas o acoplamento spin-orbita forma o principal canal de condução.

Agora, perto do ponto crítico quântico, todos os comprimentos caraterísticos divergem com o mesmo exponente  $L_{\varphi} \sim L_{SO} \sim \xi_L$ . Assim, aproveitando o mesmo raciocínio como em secção 1.3.3, podemos escrever a condutividade em zero Kelvin como,

$$\sigma \propto \sigma_{SO} \exp{\{L_{SO}/\xi_L\}}.$$
 (59)

Isso leva diretamente uma saturação da condutividade para temperaturas ultrabaixas.

As considerações acima sugerem que o acoplamento spin-orbita diminui a *mobility edge*<sup>67</sup>, alterando a condição ideal de *hopping* ( $\bar{r}$ ) de VRH, em que  $\sigma_{SO} \propto \sigma_{vrh}$ , e o comprimento caraterístico associado com o pre-fator se torna  $L_{SO}$  e não a distância ideal de hopping. Então devido as correções quânticas presentes em baixas temperaturas, a saturação da condutividade do lado esquerdo da transição:

$$\delta\sigma_{-}(T \to 0) = \sigma_{vrh}(L_{so}^2) \tag{60}$$

Isso significa de forma trivial que  $\delta \sigma_{-}$  deve mostrar o mesmo comportamento de divergência que  $\sigma_{vrh}$  com o expoente crítico  $\mu = 2/3$ . Como apresentado na Figura 46, temos o comportamento esperado para saturação.



Figura 46 - Comportamento de saturação em função da pressão para todos os regimes. A linha tracejada em vermelho representa o comportamento crítico para cada região. O círculo em azul marca o ponto  $P = 16.22 \ kbar$ , que se encontra no regime crítico.

No outro lado da transição ( $P > P_c$ ), o telúrio tem o comportamento de um metal desordenado, abaixo da  $T_{a2}$  como mencionamos anteriormente, com o comportamento característico da condutividade.

$$\sigma(T) = \sigma_0 + m\sqrt{T} \tag{61}$$

Em zero Kelvin, a condutividade é dada por  $\sigma_0$ , que pode ser obtido na Figura 40 simplesmente da intercepção da reta com o eixo y. Entretanto o comportamento observado nas nossas medidas, apresentam um valor maior do que o esperado pela extrapolação da reta a  $T \rightarrow 0$ . Esse comportamento é compatível com metais desordenados com forte acoplamento spin-órbita, pois em baixas temperaturas o mecanismo de quebra de fase passa a ser dominado pelo tempo de relaxação de spin-órbita<sup>68</sup>, que similar ao lado isolante, domina o transporte quando o tempo de perda de fase  $\tau_{\varphi}$  é maior que  $\tau_{SO}$ .

Então, em baixas temperaturas o acoplamento spin-órbita cria um canal de condutividade, que próximo a transição é maior que o canal normal de um metal desordenado<sup>69</sup>,

$$\delta\sigma_+(T \to 0) = \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{L_{so}} \tag{62}$$

Com a correção quântica dominada pelo comprimento de correlação de spin-órbita<sup>17</sup>,  $\xi_{MD} \sim L_{so} \sim \sqrt{D\tau_{so}}$ , com  $\xi_{MD}$  sendo o comprimento de correlação do lado metálico.

Algo notável é que as Eq. (60) e Eq. (62) implicam que os expoentes críticos de  $\delta\sigma$  são completamente diferentes nos dois lados da transição. A razão fundamental para esse fenômeno foi demonstrada por Gotz<sup>70</sup> de forma formal. Entretanto, aqui podemos discutir esse ponto para o nosso sistema em específico.

Sabemos que no lado isolante o comprimento de localização escala de forma quadrática  $\xi_L^2$ , como mostrado na Eq. (57) onde a saturação pode ser expressa como  $\delta \sigma_- \propto \sigma_{vrh} \sim \xi_L^2$  conforme nos aproximamos de  $P_c$  pela esquerda.

Entretanto no outro lado da transição temos a divergência do comprimento de correlação, que entra na saturação do lado metálico como  $\delta \sigma_+ \sim \xi_{MD}^{-1}$ , na medida que nos aproximamos pela direita a  $P_c$ . Isso significa que  $\delta \sigma_-$  e  $\delta \sigma_+$  são relacionados da seguinte maneira,

$$\delta\sigma_{-}(P \to P_c^{-}) \propto \frac{1}{\delta\sigma_{+}^2(P \to P_c^{+})} \tag{63}$$

Olhando para essa relação constatamos que os expoentes críticos precisam ser o mesmo para os dois lados. Sabemos já que  $\xi_L$ , diverge com  $\nu_- = 1/3$ , então precisamos que os dois tenham o mesmo comportamento de divergência para assim, respeitar a universalidade do sistema, logo:

$$\xi_{MD} \sim |P - P_c|^{-\nu_+}$$

onde  $v_{+} = v_{-} = 1/3$  como no caso isolante temos uma dependência quadrática  $\delta \sigma_{-} \propto \sigma_{vrh} \sim |P - P_{c}|^{\mu}$ , desta maneira  $\mu = 2v_{+} = 2/3$ . Esse comportamento de deslocalização é valido em toda fase isolante, passando pela parte crítica e excedendo a fase metálica até o atingir o limite te loffe-Regel,  $k_{F}l = 1$ , sendo *l* o livre caminho médio do elétron no regime metálico difusivo. Então nesse caso  $\sigma_0 = (e^2/\hbar)(k_F l)^2/l$ , passando para outro tipo de transporte com o *scaling* não sendo mais governado por  $\xi_{MD}$ .

### 5.3 Expoentes da fase metal desordenado

O próximo parâmetro que vamos analisar da fase metálica é o pré-fator m da Eq. (61), que na proximidade de  $P_c$  vai a zero como mostrado Figura 47. Esse comportamento é atribuído à competição entre energia de troca e a contribuição de Hartree na condutividade que varia com a pressão.

O processo de difusão dos elétrons em um metal desordenado é descrito no trabalho de Altshuler *et al.* <sup>69</sup> através de interferências quânticas utilizando teoria de perturbação. Para calcular o pré-fator *m* foram considerados os seguintes pontos: desordem do sistema, a anisotropia e uma contribuição de banda de energia contendo múltiplos vales. Para o caso do telúrio, temos que considerar a anisotropia do sistema e o fato de possuir múltiplos vales. Isso leva, de acordo com Altshuler,

$$m = 0.915 \times S_0 \times \left(\frac{e^2}{\hbar}\right) \left(\frac{1}{4\pi^2}\right) \left(\lambda^{(j=0)} - \frac{3}{2} \gamma \lambda^{(j=1)}\right) \sqrt{\frac{1}{\hbar D}}$$
(64)

em que  $\lambda^{(j=0)} = 4/d$  é a contribuição de troca dos pares elétron-buraco na configuração de singleto para j = 0, e

$$\lambda^{(j=1)} = \frac{32}{d(d-2)} \frac{1 + \frac{1}{4}dF - (1 + \frac{1}{2}F)^{d/2}}{F}$$

a contribuição de multipleto para os casos d = 3, com  $F = 2 \ln(1 + x) / x$ , com  $x = 4k_F^2/\kappa^2$  ( $\kappa$  é o vetor de onda de Thomas Fermi), em resumo temos a soma das três contribuições para energia de Hatree devido às componentes do canal de tripleto dos elétrons/buracos com spin total j = 1, com cada uma com peso<sup>69</sup> ½ (O coeficiente 3/2 vem da multiplicidade de  $m_j = 2j + 1$ ).

Já o fator  $S_0$  vem da anisotropia de vale<sup>71</sup> na banda de energia. Os efeitos restantes como espalhamentos intra-vale, anisotropias na constante dielétrica ou a interação spin-órbita, são capazes de modificar somente termo de Hartree na contribuição de multipleto, fazendo com que o termo de troca ( $\lambda^{(j=0)}$ ) seja mais robusto e ficando inalterado. Por esse motivo, todas essas contribuições extras

são agrupadas em um único parâmetro de renormalização,  $\gamma < 1$ , para a contribuição de Hartree<sup>69</sup>.

Para o telúrio puro só observamos o caso  $m(P > P_c) > 0$  assim, temos que o parâmetro de troca é maior que o termo de Hartree ( $\lambda^{(j=0)} > \lambda^{(j=1)}$ ). Para determinar como a divergência de m vai acontecer precisamos encontrar quais as condições necessárias para  $m \to 0$ . O ponto de sela da superfície de Fermi é onde m desaparece  $m(P \to P_c) \to 0$ , que implica em:

$$\lambda^{(j=0)} - \frac{3}{2} \gamma \lambda^{(j=1)} (P \to P_c) = 0$$
 (65)

Para que isso aconteça é necessário que:

$$k_F(P \rightarrow P_c) \rightarrow 0$$
 ou  $x(P \rightarrow P_c) \rightarrow 0$ 

Que é exatamente onde temos *F* máximo. Se fizermos  $\gamma = (8/9)(\lambda^{(j=1)}(P \rightarrow P_c))^{-1}$ , e expandirmos *m* em torno de x = 0, obtemos:

$$m(P-P_c) \sim k_F^2/\kappa^2$$

Desta forma é possível ver o comportamento divergente do pré-fator próximo a transição e assim determinar o expoente crítico apropriado. Considerando  $k_F \sim 1/\xi_{MD}$  e o fato de no telúrio temos o expoente  $\nu = 1/3$ , *m* vai escalar com a pressão da seguinte maneira:

$$m \sim k_F^2 \sim \frac{1}{\xi_{MD}^2} \sim |P - P_c|^{\frac{2}{3}}$$
 (66)



Figura 47 - Comportamento crítico para pré fator m com a pressão. Tracejado me vermelho representa o comportamento crítico para  $\zeta = 2/3$ , com o tracejado preto marcando o loffe-Regel regime.

Isso é razoavelmente bem reproduzido nos dados apresentados na Figura 47.



Figura 48 - Comportamento crítico para  $\sigma_0$  com a pressão. Tracejado me vermelho representa o comportamento crítico para  $v_+ = 1/3$ , com o tracejado preto marcando o loffe-Regel regime.

A constante  $\sigma_0$  da fase metálica obtida através da extrapolação do comportamento metálico até zero kelvin, possui divergência da constante que é

dada por  $\sigma = \left(\frac{e^2}{\hbar}\right) \xi_{MD}^{-1}$ . Como discutido anteriormente  $\xi_{MD}$  diverge com o expoente  $\nu_+ = 1/3$ , comportamento que pode ser observado na Figura 48. Entretanto o comportamento muda quando atingimos o limite de loffe–Regel, no qual  $\delta \sigma_+$  também não possui mais o scaling governado pelo comprimento de correlação  $\xi_{MD}$ .

### 5.4 Comportamento crítico da condutividade

Condutividade em zero Kelvin no ponto crítico é associada com os comprimentos caraterísticos  $\xi_{MD}$  e  $L_{\varphi}$ . Assim podemos escrever a condutividade como,

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar} \xi_{MD}^{-1} + \frac{e^2}{\hbar} L_{\varphi}^{-1}, \sigma > 0$$
 (67)

Longe do ponto crítico as correções quânticas são menos relevantes e o termo de difusão *D* é independente da temperatura, entretanto próximo a  $P_c$  o primeiro termo da Eq. (67) decresce rapidamente. O processo de difusão próximo a  $P_c$  começa sofrer efeitos das mesmas flutuações que afetam as correções quânticas ( $L_{\varphi} = \sqrt{\hbar D/T}$ ) e assim adquirindo uma dependência com a temperatura.

A dependência da temperatura da constante de difusão é representada com a relação de Einstein,  $\sigma(T) = e^2 N(E_F) D(T)$ , em que  $N(E_F)$  é a densidade eletrônica no nível de Fermi. Isso leva ao sistema de equações:

$$\begin{cases} \sigma(T) = \frac{e^2}{\hbar} \left( \frac{1}{\xi_{MD}} + \sqrt{\frac{T}{\hbar D(T)}} \right) \\ \sigma(T) = e^2 N(E_F) D(T) \end{cases}$$
(68)

Assumindo que perto da transição  $\xi_{MD}$  é muito maior do que  $L_{\varphi}$ , temos que,

$$\sigma(T) = \alpha + \beta T^{\frac{1}{3}} \tag{69}$$

Assim, obtemos um comportamento crítico em que  $\sigma \propto T^{1/3}$ , que é observado na transição de Anderson-Mott.

O fato de observamos o comportamento caraterístico para transições de Anderson-Mott para pressão de 16.22 *kbar*, torna nossa interpretação dos dados mais robusta fortalecendo nosso modelo para a TLAM.

# 5.5 Correções quânticas sob campo magnético externo

Efeitos relacionados com interferência quântica podem ser facilmente identificados sob campos magnéticos externos. Isso é particularmente importante quando discutimos uma transição de Anderson-Mott. Um campo magnético externo influencia diretamente a fase da função de onda dos elétrons adquirida por caminhos diferentes. Assim afeta fortemente a as correções na magnetocondutividade.

Na fase isolante, as correções quânticas, em especial a localização fraca, vão alterar as condições de *hopping* dos elétrons, afetando assim a taxa de saltos como discutido nos trabalhos de Entin-Wohlman *et al.*<sup>72</sup> e Sivan *et al.*<sup>73</sup>.

Nesses trabalhos eles consideram o efeito da localização fraca sobre os processos de *hopping*, e como a destruição da localização fraca vai alterar o comportamento de VRH. Os autores mostram que para baixos campos a magnetocondutividade apresenta um comportamento quadrático,

$$\delta\sigma_{-}(H) \sim BH^2 \tag{70}$$

em que próximo a transição<sup>72</sup>  $B(P \to P_C) \sim \left(\frac{T_0}{T}\right)^{-(2d+1)/(d+1)}$ . Então podemos deduzir o exponente crítico da constante *B* levando em conta que  $T_0 \sim \xi_L^{-3}$ , teremos assim:

$$B \sim \xi_L^{\frac{3(2d+1)}{d+1}} \sim |P - P_c^-|^{-3\nu \frac{(2d+1)}{d+1}}, \qquad (71)$$

que em nosso caso, com d = 3 e v = 1/3 (como introduzido na secção 5.1), um exponente crítico de 7/4.



Figura 49 - Magnetocondutividade para  $P < P_c$ , em T=2K As curvas tracejadas são os ajustes  $\sigma \propto BH^2$ 

As curvas de magnetocondutividade em baixas temperaturas, apresentam valores negativo na fase isolante, para campos magnéticos extremamente baixos (abaixo de 30 mT). Isso pode ser identificado na Figura 41 sinalizado com uma seta. A magnetocondutividade negativa tem origem no acoplamento spinorbita e assim caracteriza a antilocalização fraca, que se torna relevante em temperaturas extremamente baixas. Isso significa que para a verificação do os comportamento previsto na Eq. ( 71 ), usamos dados de magnetocondutividade obtidos em 2 K, nos quais a antilocalização fraca não é aparente. Os ajustes feitos na faixa de campos abaixo de 70 mT podem ser vistos na Figura 49.

A divergência de *B*, prevista com um expoente crítico de 7/4, concorda bem com os dados, como mostrado em Figura 50.



Figura 50 – Pré-fator *B* da magnetocondutividade para  $P < P_c$ .

No regime metálico, naturalmente efeitos de interferências quânticas se tornam mais relevantes. No trabalho seminal de Kawabata, a teoria para descrever sistemas desse tipo foi extensivamente elaborada<sup>71</sup>.

No caso de um sistema na presença de interação spin-órbita a correção na magnetocondutividade por causa de interferências quânticas se torna,

$$\delta\sigma_{+}(H) \sim \frac{e^{2}}{\hbar} \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{eH}{\hbar}\right)^{\frac{d}{2}-1} \left\{ \frac{3}{2} f_{d} \left(\frac{H}{H_{SO}}\right) - \frac{1}{2} f_{d} \left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right) \right\}$$
(72)

Onde  $H_{\varphi} = \left(\frac{\hbar c}{4eD}\right) \tau_{\varphi}^{-1}$  e  $H_{SO} = \left(\frac{\hbar c}{4eD}\right) (\tau_{\varphi}^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{SO}^{-1})$ , representam os campos associados com localização fraca e antilocalização fraca por causa de acoplamento spin-órbita, respectivamente. Naturalmente, *c* representa a velocidade de luz no vácuo. Sendo  $f_d$  funções caraterísticas que representam a difusão de cargas que é descrita no trabalho de Kawabata<sup>71</sup> e no caso d = 3,

$$f_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 2\left(n+1+\frac{1}{x}\right)^{1/2} - 2\left(x+\frac{1}{x}\right)^{1/2} - \left(n+\frac{1}{2}+\frac{1}{x}\right)^{-1/2} \right\}$$

No caso do telúrio, a anisotropia cristalina influencia fortemente o processo de espalhamentos e a trajetória dos elétrons. Essas contribuições levaram Averkiev *et al.* <sup>58</sup> a propor uma substituição na Eq. (72) que inclui os efeitos mencionados:

$$-\frac{1}{2}f_d\left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right) \to f_d\left(\frac{H}{H_{\gamma}}\right) + \frac{1}{2}f_d\left(\frac{H}{H_{\gamma}}\right) - \frac{1}{2}f_d\left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right)$$
(73)

As novas quantidades introduzidas na mudança proposta consideram o espalhamento elásticos intra-vales e intervales, considerando o caso específico de telúrio. Especificamente  $H_{\gamma}$  é o campo associado com processos de perda da fase que ocorrem com transições intervales enquanto  $H_{\nu}$  é associado a processos de perda de fase tanto transições intervale e transições intra-vale. Desta forma temos que  $H_{\gamma}$  e  $H_{\nu}$  são correlacionados com suas forma explicitas apresentados no trabalho de Averkiev *et al.*<sup>58</sup>. Os ajustes foram feitos utilizando a substituição da Eq. (73) na Eq. (72) com ajuda de algumas simplificações como descrita em detalhes no Apêndice B.



Figura 51 – Curvas de magnetocondutividade para  $P > 16 \, kbar$ , com as linhas tracejas representam os ajustes.

Os ajustes utilizando a expressão de Kawabata com as correções propostas por Averkiev<sup>58</sup> podem ser vistos na Figura 51 em que os dados são ajustados de forma satisfatória.

Podemos ver dois comportamentos para  $P > P_c$ , as curvas próximas ao ponto crítico apresentam um formato diferente das curvas mais distantes que estão acima do limite de loffe-Regel.



Figura 52 - Parâmetros obtidos através do ajuste do gráfico da Figura 51 em três temperaturas 0.5 K, 1.0 K, 2.0 K. Com todos os insertes dos gráficos em escala logarítmica evidenciando a grande oscilação dos parâmetros  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\gamma}$ .

O comportamento apresentado na Figura 52, mostra uma grande oscilação dos valores dos coeficientes  $H_{SO}$ ,  $H_{\gamma}$  e  $H_{\nu}$  com pressão e temperatura. O coeficiente  $H_{SO}$  tem uma grande oscilação provavelmente devido a proximidade com a transição. Já nos outros dois parâmetros as oscilações vêm de um problema na função de ajuste na qual os parâmetros possuem uma correlação alta entre si, que impede obter seus valores de forma precisa. Acima do limite de loffe-Regel obtemos resultados mais consistentes para os campos

 $H_{\varphi}$  e  $H_{SO}$ . Entretanto, os resultados em função somente da temperatura mostram um comportamento claro do campo  $H_{\varphi}$  como discutiremos a seguir.



Figura 53 – Curvas de magnetocondutividade para diversas temperaturas em 22.04 kbar

As componentes intra-vale e intervale, não se alteram fortemente com a temperatura como a contribuição  $H_{\varphi}$ . Então, realizamos medidas de magnetocondutividade em diversas temperaturas para mapear o comportamento de  $H_{\varphi}$ , que apresenta uma conexão com  $\tau_{\varphi}$ . As curvas de magnetocondutividade para a pressão de 22.05 kbar em diversas temperaturas podem ser vistas na Figura 53 junto com os ajustes. Os resultados para os campos  $H_{SO}$ , $H_{\varphi}$ , $H_{\nu}$ , $H_{\gamma}$  em função da temperatura são apresentados na Figura 54.

Os resultados para os campos  $H_{\nu}$ ,  $H_{\gamma}$  continua não mostrando nenhum comportamento claro. Observamos somente uma grande variação dos seus valores pelo motivo já mencionando anteriormente que é a grande correlação entre eles.

Já o campo  $H_{so}$  que está associado com o acoplamento spin-órbita permanece constante demonstrando a independência do tempo de relaxamento de spin-órbita com a temperatura como mencionado anteriormente.



Figura 54 – a) comportamento do campo  $H_{\gamma}$  em função da temperatura com um inserte dos mesmos dados agora em escala logarítmica no eixo y b) comportamento do campo  $H_{\nu}$  em função da temperatura com um inserte dos mesmos dados agora em escala logarítmica no eixo y c) comportamento do campo  $H_{SO}$ , com a linha tracejada como referência. d) comportamento do campo em função da temperatura em vermelho representação um ajuste linear

Encontramos um comportamento linear com a temperatura para  $H_{\varphi}(T)$ como esperado, decorrente das flutuações térmicas, em que assumimos:

$$H_{\varphi}(T) = A_{\varphi}T$$

O comportamento linear de  $H_{\varphi}$  nos mostra que temos  $\tau_{\varphi} \propto T^{-1}$  como já foi discutido anteriormente e de acordo com o esperado para o nosso modelo da transição a TLAM.

# 5.6 Diagrama de fase

A análise do comportamento das grandezas obtidas através dos ajustes das curvas de condutividade em função da temperatura e as curvas de magnetocondutividade permitiu propor um diagrama de fase para a transição de Lifshitz-Anderson-Mott no telúrio que pode ser visualizado na Figura 55.



Figura 55 - Diagrama de fase para transição de TLAM. Os pontos pretos representam as anomalias, em especial a área roxa representa a região semicondutora. Em laranja temos a fase isolante de Anderson-Mott (AI). Na região em azul são os regimes em quais elétrons estão deslocalizados devido ao efeito spin orbita (MSO) que dominam o transporte. Em vermelho temos a fase de metal desordenado e no meio em verde a fase crítica.

No diagrama de fase sugerido os pontos na linha tracejada são associados a primeira anomalia  $T_{a1}$  e os pontos pretos mais baixos, associados com a segunda anomalia  $T_{a2}$ , simbolizam a entrada e saída do regime crítico.

O fato de que a localização de Anderson sempre afeta os finais das bandas é o motivo pelo qual temos a curvatura do regime crítico. Quando diminuímos a temperatura, acima da pressão crítica, o nível de Fermi sempre passa primeiro por estados localizados do tipo Anderson e depois pela *mobility edge.* 

### CONCLUSÔES

Nesse trabalho estudamos propriedades de transporte elétrico do telúrio ultrapuro sob pressão desde temperatura ambiente até temperaturas na faixa de mK. Nossos resultados foram obtidos utilizando pressão hidrostática e como meio transferências de pressão *Fluorinert*. Além dos estudos em função da pressão e temperatura também foram realizadas medidas de transporte elétrico sob influência de campo magnético externo.

Os nossos resultados do comportamento do transporte elétrico em altas temperaturas nos permitiram extrair o tamanho do gap semicondutor em função da pressão. Conseguimos mostrar que o gap diminui conforme aplicamos pressão, entretanto, não fecha para pressões abaixo de 22 kbar. Os dados esclarecem o comportamento do gap acima de 14 kbar, que foi ponto de discussão nos trabalhos de Koma *et al.*<sup>38</sup> Pines *et al.*<sup>40</sup> e Anzin *et al.*<sup>39</sup>, pois nossos dados são os primeiros nessa faixa de pressão. Também foi excluída a possibilidade de uma transição de fase topológica como sugerida por Hirayama *et al.*<sup>9</sup> e Agapito *et al.*<sup>8</sup>

Uma questão importante que devemos mencionar são os resultados mais recentes publicado por Ideu *et al.*<sup>11</sup> que apresentam três transições em faixas distintas de pressão usando de medidas de oscilações quânticas. Uma transição em 5 kbar, outra na faixa dos nossos experimentos e outra acima de 20 kbar. Os nossos dados excluem a possibilidade de um semimetal de Weyl, entretanto não invalida as medidas realizada por eles. No contexto de tudo que aprendemos com nossas medidas, é provável que a amostra deles possua muito menos vacâncias do que a nossa amostra. Sendo assim, a transição em 5 kbar poderia estar associada a um aumento do raio de *Bohr* sob pressão levando a uma transição de um isolante de bandas para um isolante de Anderson, enquanto a transição de 20 kbar, pode ser a mesma transição que observamos.

Infelizmente não foi possível realizar medidas de efeito Hall sob pressão, pois os contatos se quebraram, mas realizamos medidas de efeito Hall em pressão ambiente com um pedaço da mesma amostra. Os dados sugerem um valor de densidade de cargas em baixas temperaturas de  $1,27 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>.

Os resultados dos experimentos sob pressão em baixa temperatura apresentaram dados inéditos, pois identificamos o comportamento de VRH abaixo de uma temperatura associada com uma anomalia na condutividade  $(T_{a1})$ . Uma segunda anomalia  $(T_{a2})$  foi observada juntamente com  $T_{a1}$  para pressões acima de 16 kbar. O comportamento de VRH está presente para pressões abaixo de 16 kbar, acima dessa pressão e abaixo de  $T_{a2}$  observamos um comportamento diferente que é associado a uma fase de metal desordenado. A exceção está na curva de 16,22 kbar que possui um comportamento diferente que está associado ao comportamento crítico de um transição metal-isolante do tipo Anderson-Mott.

A primeira anomalia observada marca a temperatura abaixo da qual temos o comportamento de VRH, e é deslocada pela pressão para valores mais altos. Associamos a primeira anomalia com a entrada do potencial químico na cauda de estados localizados de Anderson-Mott da banda de valência e acreditamos que é a mesma anomalia descrita por Takita *el al.*<sup>12</sup>. Foi observado que a anomalia some para campos acima de 153 mT, atribuímos este desaparecimento ao fato de que o campo magnético altera os máximos da banda de valência e assim alterando a maneira com que o potencial químico entra na banda.

A segunda anomalia foi atribuída à passagem do potencial químico através da *mobility edge* levando o sistema para uma fase metálica. O comportamento de metal desordenado para pressões acima de 17 kbar, em temperaturas abaixo da segunda anomalia também apresenta uma saturação nas curvas de condutividade da mesma forma que na fase isolante.

Desta forma já ficou claro que temos uma transição isolante-metal induzida por pressão. Os nossos dados mostram várias quantidades divergindo ou desaparecendo em torno de uma pressão crítica de 17,43 kbar, caracterizando uma transição quântica do tipo de Anderson-Mott. Entretanto o comportamento dos comprimentos de correlação é entendido a partir dos resultados de DFT que mostram que temos uma transição de Lifshitz que coincide com a mudança do formato da banda de valência. Os resultados de DFT mostram assim que temos somente a divergência do comprimento de

correlação na direção do eixo z. Por isso, chamamos a transição de Lifshitz-Anderson-Mott(TLAM).

Os resultados de magnetocondutividade confirmam a presença de correções quânticas no telúrio, sendo fundamentais para correlacionar os nossos dados com a transição metal isolante. As curvas do lado isolante mostram uma pequena assinatura de antilocalisação que está associada a um forte acoplamento spin-orbita que possibilita ver pequenos mínimos locais em baixos campos. Já do lado metálico temos um efeito muito mais pronunciado como já se era esperado. Esses resultados foram fundamentais para auxiliar na montagem do diagrama de fase para a TLAM. Além disso foi possível extrair o parâmetro de  $H_{\varphi}$  em função da temperatura que está associado ao comprimento de perda de fase  $\tau_{\varphi}$ , contribuindo para a explicação da saturação observada em ultrabaixas temperaturas em toda faixa de pressão das medidas.

A saturação está associada com uma deslocalização devido ao efeito spin-órbita, que conforme nos aproximamos do ponto crítico, se torna mais fraco. A região de saturação foi estimada no diagrama de fase na faixa azul que desaparece próximo ao ponto crítico quântico.

Nossos dados juntamente com toda a interpretação teórica possibilitou a total caracterização da transição isolante metal no telúrio ultrapuro. Observamos uma transição do tipo Anderson-Mott juntamente com uma transição de Lifshitz, que faz a TLAM algo inédito que e ajuda a explicar alguns pontos conflitantes na literatura. Por exemplo, temos que próximo a TLAM o ponto crítico quântico leva a uma divergência da constante dielétrica criando assim uma superfície de Fermi mesmo para temperaturas ultrabaixas. Isso parece resolver as inconsistência em resultados anteriores de oscilações quânticas<sup>47,48</sup> que atribuem as oscilações somente a estados de superfície.

Finalmente, acreditamos que a observação e a explicação da fase de Anderson-Mott no telúrio mudam nossa visão do comportamento em baixas temperaturas para esse material elementar. Criando assim entendimento da física básica desse material ímpar e que pode abrir novas portas em aplicações futuras em dispositivos quânticos.

#### REFERENCIAS

- Zhang, N. *et al.* Magnetotransport signatures of Weyl physics and discrete scale invariance in the elemental semiconductor tellurium. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, (2020).
- 2. Rikken, G. L. J. A. & Avarvari, N. Strong electrical magnetochiral anisotropy in tellurium. *Phys. Rev. B* **99**, 1–4 (2019).
- Lin, S. *et al.* Tellurium as a high-performance elemental thermoelectric. *Nat. Commun.* 7, 1–6 (2016).
- Gao, Z., Liu, G. & Ren, J. High Thermoelectric Performance in Two-Dimensional Tellurium: An Ab Initio Study. ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 40702–40709 (2018).
- Qin, J. K. *et al.* Raman response and transport properties of tellurium atomic chains encapsulated in nanotubes. *Nat. Electron.* 3, 141–147 (2020).
- Furukawa, T., Shimokawa, Y., Kobayashi, K. & Itou, T. Observation of current-induced bulk magnetization in elemental tellurium. *Nat. Commun.* 8, 954 (2017).
- Anzin, V. B. *et al.* Transformation of tellurium valence band induced by hydrostatic pressure. *Phys. Status Solidi* 48, 531–540 (1971).
- Agapito, L. A., Kioussis, N., Goddard, W. A. & Ong, N. P. Novel family of chiral-based topological insulators: Elemental tellurium under strain. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 1–5 (2013).
- Hirayama, M., Okugawa, R., Ishibashi, S., Murakami, S. & Miyake, T. Weyl Node and Spin Texture in Trigonal Tellurium and Selenium. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 206401 (2015).
- 10. Shchennikov, V. V. Magnetoresistance and thermopower of tellurium at high pressures up to 30 GPa. *Phys. Solid State* **42**, 641–647 (2000).
- 11. Ideue, T. et al. Pressure-induced topological phase transition in

noncentrosymmetric elemental tellurium. (2019) doi:10.1073/pnas.1905524116.

- Takita, K., Hagiwara, T. & Tanaka, S. Galvanomagnetic Effects in p-Type Tellurium at low Temperatures. I. *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 1469–1478 (1971).
- Enderlein, C. *et al.* Anomaly close to an electronic topological semimetalinsulator transition in elemental fcc-Yb under pressure. *J. Appl. Phys.* **114**, 143711 (2013).
- 14. Xiang, Z. J. *et al.* Pressure-Induced Electronic Transition in Black Phosphorus. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 186403 (2015).
- 15. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-48933-9.
- 16. Bergmann, G. Weak localization in thin films. *Phys. Scr.* **1986**, 99 (1986).
- 17. Altshuler, B. L. & Aronov, A. G. Electron–Electron Interaction In Disordered Conductors. in 1–153 (1985). doi:10.1016/B978-0-444-86916-6.50007-7.
- Gantmakher, V. F. & Man, L. I. *Electrons and Disorder in Solids*. (Oxford University Press, 2005). doi:10.1093/acprof:oso/9780198567561.001.0001.
- Abrikosov, A. A. & Abrikossov, A. A. Fundamentals of the Theory of Metals. (1988).
- 20. Continentino, M. Quantum Scaling in Many-Body Systems. (2017).
- Mott, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philos. Mag.* 19, 835– 852 (1969).
- Belitz, D. & Kirkpatrick, T. R. The Anderson-Mott transition. *Rev. Mod. Phys.* 66, 261–380 (1994).
- Rodriguez, D. *et al.* Two Linear Regimes in Optical Conductivity of a Type-I Weyl Semimetal: The Case of Elemental Tellurium. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 136402 (2020).

- Chen, S. *et al.* Synergetic effect of interface barrier and doping on the thermoelectric transport properties of tellurium. *J. Mater. Sci.* 55, 8642– 8650 (2020).
- 25. Allegra Mario (Monza, I. Chalcogenide-based memory architecture. (2020).
- Asendorf, R. H. Space Group of Tellurium and Selenium. J. Chem. Phys. 27, 11–16 (1957).
- Ibach, H. & Ruin, E. Thermal Expansion of Tellurium. *Phys. status solidi* 41, 719–724 (1970).
- Bammes, P., Klucker, R., Koch, E. E. & Tuomi, T. Anisotropy of the dielectric constants of trigonal selenium and tellurium between 3 and 30 eV. *Phys. Status Solidi* 49, 561–570 (1972).
- 29. Weidmann, E. J. & Anderson, J. C. Structure and growth of oriented tellurium thin films. *Thin Solid Films* **7**, 265–276 (1971).
- Keller, R., Holzapfel, W. B. & Schulz, H. Effect of pressure on the atom positions in Se and Te. *Phys. Rev. B* 16, 4404–4412 (1977).
- Hanasaki, N. *et al.* Mott-Anderson Transition Controlled by a Magnetic Field in Pyrochlore Molybdate. *Phys. Rev. Lett.* 96, 116403 (2006).
- Aoki, K., Shimomura, O. & Minomura, S. Crystal structure of the highpressure phase of tellurium. *Journal of the Physical Society of Japan* vol. 48 551–556 (1980).
- Bardeen, J. Pressure Change of Resistance of Tellurium. *Phys. Rev.* 75, 1777–1778 (1949).
- Hoerstel, W., Kusnick, D. & Spitzer, M. High-field transport and low-field mobility in tellurium single crystals. *Phys. Status Solidi* 60, 213–221 (1973).
- Englert, T., von Klitzing, K., Silbermann, R. & Landwehr, G. Influence of the Surface on the Galvanomagnetic Properties of Tellurium. *Phys. Status Solidi* 81, 119–127 (1977).
- Guthmann, C. & Thuillier, J. M. Fermi Surface of Tellurium. *Phys. status* solidi 38, 635–642 (1970).

- Shinno, H., Yoshizaki, R., Tanaka, S., Doi, T. & Kamimura, H. Conduction Band Structure of Tellurium. *J. Phys. Soc. Japan* 35, 525–533 (1973).
- Koma, A., Tani, T. & Tanaka, S. Electrical Properties of Tellurium under Hydrostatic Pressure. I. Effects on Its Effective Mass and Energy Gap. *Phys. status solidi* 66, 669–677 (1974).
- Anzin, V. B., Eremets, M. I., Kosichkin, Y. V, Nadezhdinskii, A. I. & Shirokov, A. M. Measurement of the energy gap in tellurium under pressure. *Phys. Status Solidi* 42, 385–390 (1977).
- Pine, A. S., Menyuk, N. & Dresselhaus, G. Laser emission study of the pressure dependence of the energy gap in tellurium. *Solid State Commun.* 31, 187–191 (1979).
- 41. Zemansky, M. W. Temperatures Very Low and Very High.
- Giauque, W. F. & MacDougall, D. P. Attainment of temperatures below 1°absolute by demagnetization of Gd2(SO4)38H2O [12]. *Phys. Rev.* 43, 768 (1933).
- 43. Pobell, F. *Matter and Methods at Low Temperatures*. (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- Jennings, L. D. & Swenson, C. a. Effects of pressure on the superconducting transition temperatures of Sn, In, Ta, TI, and Hg. *Phys. Rev.* **112**, 31–43 (1958).
- Nagaosa, N., Sinova, J., Onoda, S., MacDonald, A. H. & Ong, N. P. Anomalous Hall effect. *Rev. Mod. Phys.* 82, 1539–1592 (2010).
- Thanh, D. Effective mass approximation for acceptors in tellurium. Solid State Commun. 9, 631–634 (1971).
- Bresler, M. S., Veselago, V. G., Kosichkin, Y. V & Pikus, G. E. Energy Scheme of the Tellurium Valence Band. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **30**, 1479–1494 (1970).
- von Klitzing, K. & Landwehr, G. Surface quantum states in tellurium. Solid State Commun. 9, 2201–2205 (1971).

- Becker, W., Fuhs, W. & Stuke, J. Influence of hydrostatic pressure on the electrical conductivity of tellurium single crystals. *Phys. Status Solidi* 44, 147–154 (1971).
- 50. Skadron, P. & Johnson, V. A. Anisotropy and Annealing Behavior in Extrinsic Single-Crystal Tellurium. *J. Appl. Phys.* **37**, 1912–1917 (1966).
- 51. Fischer, G., White, G. K. & Woods, S. B. Thermal and Electrical Resistivity of Tellurium at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **106**, 480–483 (1957).
- Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21, (2009).
- Lyapin, S. G. *et al.* Shallow acceptor states in tellurium in high magnetic fields under hydrostatic pressure. *Semicond. Sci. Technol.* 4, 271–272 (1989).
- 54. Delahaye, J., Brison, J. P. & Berger, C. Evidence for Variable Range Hopping Conductivity in the Ordered Quasicrystal i -AIPdRe. (1998).
- 55. Sefat, A. S. *et al.* Anderson-Mott transition induced by hole doping in Nd 1
  x TiO 3. 1–13 (2006) doi:10.1103/PhysRevB.74.104419.
- 56. Ying, T. *et al.* Anderson localization of electrons in single crystals : Li x Fe7 Se 8. 4–11 (2016).
- Tiwari, A., Jin, C., Narayan, J. & Park, M. Electrical transport in ZnO1-δ films: Transition from band-gap insulator to Anderson localized insulator. *J. Appl. Phys.* 96, 3827–3830 (2004).
- Averkiev, N. S., Berezovets, V. A., Farbshtein, I. I. & Maruha, C. Antilocalization in 3D tellurium and the role of intervalley scattering in the 'frozen' phonon mode. *Solid State Commun.* **147**, 46–48 (2008).
- Waffenschmidt, S., Pfleiderer, C. & Löhneysen, H. V. Critical behavior of the conductivity of Si:P at the metal-insulator transition under uniaxial stress. *Phys. Rev. Lett.* 83, 3005–3008 (1999).
- 60. Al'Tshuler, B. & Aronov, A. Contribution to the theory of disordered metals

in strongly doped semiconductors. Sov. J. Exp. Theor. Phys. 50, 968 (1979).

- 61. Rosenbaum, T. F. *et al.* Metal-insulator transition in a doped semiconductor. *Phys. Rev. B* **27**, 7509–7523 (1983).
- Lifshitz, I. M. Anomalies of electron characteristics of a metal in the high pressure region. Sov. Phys. JETP 11, 1130–1135 (1960).
- Ambegaokar, V., Halperin, B. I. & Langer, J. S. Hopping conductivity in disordered systems. *Phys. Rev. B* 4, 2612–2620 (1971).
- Belitz, D. & Kirkpatrick, T. R. Order parameter description of the Anderson-Mott transition. *Z. Phys. B* 526, 513–526 (1995).
- Shklovskii, B. I. & Efros, A. L. Variable-Range Hopping Conduction. in *Electronic Properties of Doped Semiconductors* 202–227 (Springer Berlin Heidelberg, 1984). doi:10.1007/978-3-662-02403-4\_9.
- Rosenbaum, T. F. The Disordered Insulator: Electron Glasses and Crystals. in *Localization and Metal-Insulator Transitions* (eds. Fritzsche, H. & Adler, D.) 1–8 (Springer US, 1985). doi:10.1007/978-1-4613-2517-8\_1.
- Schmeltzer, D. & Kaveh, M. Anderson transition in the presence of the spinorbit interaction: A crossover calculation. *Phys. Rev. B* 36, 6698–6700 (1987).
- Kaveh, M. & Mott, N. F. Effect of Spin-Orbit Interaction on the Metal-Insulator Transition in Doped Silicon. *Philos. Mag. Lett.* 56, 97–102 (1987).
- Altshuler, B. L. & Aronov, A. G. Electron–Electron Interaction In Disordered Conductors. 1–153 (1985) doi:10.1016/b978-0-444-86916-6.50007-7.
- Gotze, W. A theory for the conductivity of a fermion gas moving in a strong three-dimensional random potential. *J. Phys. C Solid State Phys.* 12, 1279– 1296 (1979).
- 71. Kawabata, A. Theory of Negative Magnetoresistance I. Application to Heavily Doped Semiconductors. *J. Phys. Soc. Japan* **49**, 628–637 (1980).
- 72. Entin-Wohlman, O., Imry, Y. & Sivan, U. Orbital magnetoconductance in

the variable-range-hopping regime. Phys. Rev. B 40, 8342-8348 (1989).

- 73. Sivan, U., Entin-Wohlman, O. & Imry, Y. Orbital magnetoconductance in the variable-range hopping regime. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1566–1569 (1988).
- Tanaka, Y. *et al.* Determination of the absolute chirality of tellurium using resonant diffraction with circularly polarized x-rays. *J. Phys. Condens. Matter* 24, 159501 (2012).
- 75. Baxter, D. V *et al.* Fitting to magnetoresistance under weak localization in three dimensions To cite this version : HAL Id : jpa-00211024. (1989).

## **APÊNDICE A** – ESTUDO DE PROPRIEDADES QUIRAIS DO TELÚRIO

Durante a realização das medidas sob pressão na amostra de telúrio, adquirida da Princeton Scientific, preparamos amostras de telúrio pelo método de resfriamento lento. O objetivo dessa parte do trabalho foi de dominar a técnica de crescimento de amostras de telúrio com diferentes níveis de vacâncias, incluindo a dopagem com antimônio, para estudar propriedades eletromagnéticas de amostras puras e metalizadas sob pressão ambiente.

Durante a revisão bibliográfica do projeto de doutorado, foram encontrados relatos na literatura sobre efeitos decorrentes da quiralidade muito interessantes no telúrio, cujo estudo podia ser adicionado à proposta inicial. Isso inclui, por exemplo, a possibilidade de uma corrente elétrica aplicada paralela ao eixo *c* criar uma magnetização paralela ou antiparalela a esta corrente devido a textura de spin<sup>6</sup> mencionada no capitulo de bandas de energia do telúrio. Isto está relacionado com a quiralidade da estrutura cristalina do telúrio que pode ser responsável por uma componente antissimétrica na magnetorresistênica como mostrado por Rikken<sup>2</sup> em amostras de telúrio puro. Como amostras dopadas apresentam mais buracos na banda de valência poderiam apresentar o efeito ampliado. Com base nesta possibilidade realizamos medidas de efeito Hall e da magnetorresistência no CBPF com resultados novos que serão apresentados mais adiante.

Esses experimentos mostraram fenômenos de magnetorresistência surpreendentes e para tentar correlacionar a quiralidade das amostras com os efeitos observados, submetemos um projeto para realizar medidas de ressonância de raio-x com luz circularmente polarizada na linha I16 no sincrotron Diamond situado em Oxford na Inglaterra. A escolha do local para realizar o experimento se deve ao fato de que a técnica para determinar a quiralidade havia sido desenvolvida neste laboratório em amostra de telúrio<sup>74</sup>.

Além disso, as amostras crescidas por nós permitiram o estudo de um fenômeno que dificulta o trabalho com esse material: amostras de telúrio são extremamente quebradiças e por causa da anisotropia do coeficiente de expansão, muitas vezes durante experimentos é necessário abrir as células de
pressão abertas porque as amostras quebram ou os contatos soltam sob tensões térmicas.

#### **2 PARTE EXPERIMENTAL**

#### 2.1 Crescimento de amostras

As amostras foram crescidas no CBPF foram feitas através da técnica de resfriamento lento que consiste basicamente em aquecer o material a uma temperatura um pouco acima da sua temperatura de fusão de 449,5°C e resfriálo lentamente de forma controlada.

Para produzir as amostras de telúrio, primeiro foi feita a moagem de telúrio puro (99,999%), comprado da empresa *Sigma Aldrich*, em um gral de ágata juntamente com antimônio puro da empresa Alfa Aesar no caso de amostras dopadas. O antimônio foi usado em uma concentração nominal de 0.01% misturado ao telúrio e macerado em um gral de ágata para homogeneizar. O processo seguinte foi igual para todas as amostras, independente da dopagem. O material foi transferido para um tubo de quartzo onde foi retirado todo ar e feito um processo de lavagem com argônio ultrapuro buscando obter uma atmosfera inerte. Por fim, o tubo foi evacuado completamente e selado com auxílio de um maçarico de acetileno.



Figura 56 - Exemplo de rampa de temperatura utilizada no crescimento das amostras de Te. 1) Aquecimento do forno até atingir 470 c<sup>o</sup>; 2) Forno permanece a temperatura de 470 por 5 horas, garantindo completa fusão da amostra; 3) Rampa de temperatura para cristalização

O crescimento da amostra é realizado em um forno Carbolite CWF 1200, com uma rampa de temperatura como mostrada na Figura 56. A taxa de resfriamento é um importante parâmetro de controle (fase 3), que vai influenciar na qualidade e no tamanho dos cristais. A taxa de resfriamento na fase 3 com melhor resultado foi de 3 graus por hora.



Figura 57 - Amostra Te produzida por resfriamento lento

Os cristais obtidos possuem o formato de agulhas com o maior comprimento correspondente ao eixo c (Figura 57).

# 2.2 Estudo de quebra de cristais durante medidas em função de temperatura

Motivado pelo problema mencionados anteriormente, referente a quebra de cristais durante o resfriamento, foi feito um estudo utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). O objetivo foi tentar quantificar a quebra dos cristais nas medidas de transporte elétrico em função da temperatura e talvez achar um método pra minimizar este processo.



Figura 58 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de telúrio puro. As imagens a) e b) para mesma amostra antes e depois do resfriamento respectivamente. As imagens c) e d) são de outra amostra antes e depois do resfriamento respectivamente.

Para esse estudo foram feitas imagens de amostras antes e depois de um ciclo térmico que consistiu em levar a amostra até 5K com uma taxa constante de resfriamento e subsequentemente aquecimento. Foram usadas diferentes taxas de resfriamento para determinar sua influência no aparecimento de defeitos nos cristais.

Na Figura 58 podemos ver imagens antes e depois do ciclo térmico para duas amostras diferentes com tipos diferentes de defeitos. Na Figura 58 **a)** temos um defeito antes de realizarmos o resfriamento da amostra enquanto, na Figura 58 **b)** podemos ver o mesmo defeito após o ciclo térmico.

Além do fato de que conseguimos observar uma mudança clara em um defeito, mostrado para outra amostra na Figura c) e d), não foi possível observar muitas diferenças entre as amostras antes e depois dos ciclos. A estatística com dois defeitos é pobre demais para tirar informações definidas desse estudo.

#### 2.3 Sistema para as medidas de transporte

Medidas de transporte foram realizadas no criostato Dynacool, utilizando dois opcionais: ETO e o *Horizontal Rotator*. O uso dos opcionais nos permitiu obter informações suplementares sobre a fase e quadratura no caso do ETO e o *Horizontal Rotator* foi usado para alterar o ângulo entre a amostra e o campo magnético. Os dados de transporte foram obtidos usando a técnica de 4 pontas mencionada no capítulo experimental.

No estudo de propriedades magnetoquiral, as medidas de transporte elétricas foram realizadas com a corrente elétrica paralela ao eixo *c*, nos quais o



Figura 59 - Exemplo de rotação dos eixos da amostra.

ângulo entre o campo e os eixos cristalinos foram alterados de duas maneiras (ZZ e XY vide Figura 59) também variando a intensidade de campo e a temperatura em alguns casos.

A primeira configuração é com o campo magnético fixo em uma direção e a amostra é rotacionada de forma a alterar o ângulo entre o eixo z e a campo magnético na rotação ZZ. A segunda é rotacionando a amostra em torno do eixo z que altera o ângulo entra os eixos x e y e o campo magnético realizando a rotação XY como podemos ver na Figura 59.

Uma parte das medidas foi realizada a 300 K e os experimentos envolvendo baixas temperaturas foram um desafio adicional no caso do telúrio devido à forte anisotropia nos coeficientes de dilatação<sup>27</sup>, que facilita o aparecimento de rachaduras nas amostras com o ciclo térmico. Para contornar esse problema realizamos o encapsulamento de algumas amostras usando Stycast, entretanto isso impossibilitou realização de outro tipo de medidas nestas mesmas amostras.

#### 2.4 Medidas de raio-x ressonante com luz circularmente polarizada

A técnica usada para determinar o quiralidade do telúrio foi descrita e validada no trabalho de Tanaka Y. *et. al.*<sup>74</sup> utilizando difração de raio-x com luz polarizada com energia próxima da borda de absorção do telúrio. A técnica em questão se baseia no fato de que próximo a banda de absorção do material temos uma forte dependência do espalhamento de raio-x com a polarização da luz.

O procedimento experimental consiste em encontrar o ângulo  $\theta$  de difração para os planos 001 e 002 do telúrio que não são equivalentes devido a quiralidade da estrutura. Então realizamos um escaneamento do ângulo azimutal da amostra que vai apresentar uma dependência senoidal da intensidade de espalhamento em que a fase dependerá da quiralidade da amostra Figura 60





Sabendo a polarização da luz (horário ou anti-horário) e a fase da senoide, será possível determinar a quiralidade da amostra medido o resultado para os planos 001 e 002.

As medidas foram realizadas em dezembro de 2019 junto com Frederico Alabarse pesquisador no Elettra em Trieste e supervisionada pelo responsável da linha Steve Collins.

#### RESULTADOS

Obtivemos dados para diversas amostras de telúrio preparadas no CBPF, dopadas com antimônio e não dopadas, mas com diferentes níveis de vacâncias. Os resultados mostram comportamentos distintos entre amostras de mesma composição química oriundas do mesmo processo de crescimento e mesmo batch.

Como nossos dados ainda estão sob análise vamos apresentar aqui nesse apêndice somente gráficos representativos dos principais resultados obtidos. Os dados serão comentados usando nosso entendimento atual da questão considerando algumas hipóteses.

#### MAGNETORRESISTÊNCIA

As primeiras medidas de magnetorresistência (MR) mostraram curvas com forte componente anti-simétrica (significa  $\rho_{MR}(B) \neq \rho_{MR}(-B)$ , sendo  $\rho_{MR}$  a magnetorresistênica e *B* o campo aplicado). Entretanto, o efeito de anti-simetria não é igual em todas as amostras como pode ser observada na Figura 61. Temos curvas de MR longitudinal (o eixo c das amostras é alinhado com a corrente que fica paralela ao campo externo) para T=300K, que não apresentam uma simetria em relação ao eixo y como podemos ver nas extremidades das curvas (*R*(*H*)  $\neq$ *R*(-*H*)). Além disso, a componente antissimétrica parece ser diferente para cada amostra.

A origem da componente antissimétrica (AS) na magnetorresistência pode ser a quiralidade das amostras. Isso fica particularmente claro se consideremos que uma corrente DC ao longo do eixo c do telúrio induz um campo paralelo ou antiparalelo. Um campo externo teria que compensar esse campo induzido para chegar no ponto de simetria das curvas de MR. No nosso caso, um fenômeno desse tipo não pode ser considerado porque usamos corrente AC, que só daria para ser observado na voltagem quadrada. Esta foi analisada também sem conseguir qualquer componente anti-simétrica, Uma outra explicação para uma componente anti-simétrica nas medidas de MR seria uma resposta Hall clássica, devido a um possível desalinhamento dos contatos que por sua vez deveria variar de forma linear com o campo.



Figura 61 – Medidas de MR para diversas amostras em 300 K

Uma análise preliminar foi realizada usando um polinômio de segundo grau como função de ajuste, sem êxito como podemos observar na Figura 62. Outro ponto a considerar é que uma resposta hall seria dada somente por buracos ou elétrons, sendo igual para todas as amostras do mesmo processo de crescimento. O fato é componente anti-simétrica em algumas amostras é muito grande sendo suficiente para excluir que o efeito tenha origem numa contribuição de Hall clássica devido ao desalinhamento dos contatos.



Figura 62 - Curva de MR longitudinal com ajuste polinomial



Figura 63 - Curvas de MR em função do ângulo rotação ZZ

Entretanto, o resultado que ajudou a mudar nosso entendimento sobre a anti-simetria foi das medidas de MR nas quais variamos o ângulo do campo aplicado em relação ao eixo *c* das amostras. Mudamos a posição da amostra para medir MR longitudinal, depois para transversal, depois para longitudinal com direção contrário, até chegar na posição original.

Os dados na Figura 63 mostram uma forte anti-simetria no caso em que temos uma configuração de MR transversal (ângulo de 90<sup>o</sup>/-90<sup>o</sup>). Entretanto a curva de 45<sup>o</sup> apresenta um comportamento intermediário, mostrando uma dependência da anti-simetria com o ângulo entre o campo e o eixo c da amostra.

Buscando entender a dependência da MR com o ângulo entre o campo magnético e o eixo C, realizamos medidas fixando a intensidade do campo e rotacionando a amostra de 0 a 360 graus. Como vemos nos resultados para amostras S015 na Figura 64, a dependência com o ângulo também mostra uma variação com a temperatura.



Figura 64 - MR em função do angulo para várias temperaturas

Até aqui só apresentamos medidas em que o ângulo entre o eixo c e o campo magnético foram alterados. Entretanto rotacionar a amostra em torno do eixo c (XY) foi o que nos mostrou dados mais intrigantes, como podemos ver na Figura 66.

A componente antissimétrica das curvas apresenta uma forte mudança com o ângulo do campo magnético como vemos na Figura 65. A escolha dos ângulos na Figura 65 foi feita tentando encontrar alguma influência de simetria das amostras nas medidas.



Figura 66 - MR transversal (XY) em função da temperatura.



Figura 65 - MR transversal (XY) para diversos ângulos.

### CONCLUSÃO

O nosso entendimento sobre o efeito de anti-simetria presentes nas medidas de MR transversal no telúrio está em uma fase inicial, porém já descartamos efeitos triviais como o efeito hall devido a um possível desalinhamento dos contatos.

Nossos resultados ainda estão em fase de análise e precisaremos de mais tempo para organizar os dados para poder confrontar com nosso modelo. Será importante ainda estabelecer se a simetria da amostra assim como a quiralidade estão diretamente correlacionadas com os efeitos observados.

Estamos diante de um fenômeno que não apresenta uma simetria com a rede cristalina. Essa nova simetria poderia estar associada a fase topológicas do sistema ou efeitos mais exóticos.

O nosso plano é terminar de analisar os dados e verificar possíveis fases topológicas, efeitos de tamanho finito das amostras e propriedades magnéticas. Verificando essas possibilidades nos modelos teóricos que estamos desenvolvendo.

## APÊNDICE B – FUNÇÃO DE AJUSTES PARA CURVAS DE MAGNETOCONDUTIVIDADE NA FASE METÁLICA

No trabalho seminal de Kawabata, a teoria para descrever efeitos de interferências quânticas em semicondutores dopados foi extensivamente elaborada<sup>71</sup>.

No caso de um sistema na presença de interação spin-órbita a correção na magnetocondutividade por causa de interferências quânticas se torna,

$$\delta\sigma_{+}(H) \sim \frac{e^{2}}{\hbar} \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{eH}{\hbar}\right)^{\frac{d}{2}-1} \left\{ \frac{3}{2} f_{d} \left(\frac{H}{H_{SO}}\right) - \frac{1}{2} f_{d} \left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right) \right\}$$
(74)

Em que  $H_{\varphi} = \left(\frac{\hbar c}{4eD}\right)\tau_{\varphi}^{-1}$  e  $H_{SO} = \left(\frac{\hbar c}{4eD}\right)(\tau_{\varphi}^{-1} + \frac{4}{3}\tau_{S.O}^{-1})$ , representam os campos associados com localização fraca e antilocalização fraca por causa de acoplamento spin-órbita, respectivamente. Naturalmente, *c* representa a velocidade de luz no vácuo. Sendo  $f_d$  funções caraterísticas que representam a difusão cargas que é descrita no trabalho de Kawabata<sup>71</sup> e no caso d = 3,

$$f_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 2\left(n+1+\frac{1}{x}\right)^{1/2} - 2\left(x+\frac{1}{x}\right)^{1/2} - \left(n+\frac{1}{2}+\frac{1}{x}\right)^{-1/2} \right\}$$

O trabalho anterior para amostras de telúrio realizado por Averkiev et al. <sup>58</sup>, mostra que a magnetocondutividade é melhor ajustada quando separamos a campo de perda de fase dos processos intervale, que substituímos na Eq. (72)

$$-\frac{1}{2}f_d\left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right) \to f_d\left(\frac{H}{H_{\nu}}\right) + \frac{1}{2}f_d\left(\frac{H}{H_{\gamma}}\right) - \frac{1}{2}f_d\left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right)$$
(75)

Além disso aproximamos75:

$$f_{3}(x) \approx 2 \left[ \sqrt{2 + \frac{1}{x}} - \sqrt{\frac{1}{x}} \right] - \left[ \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \right)^{-\frac{1}{2}} + \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{x} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] + \frac{1}{48} \left( 2.03 + \frac{1}{x} \right)^{-3/2}$$
(76)

Desta forma a função final de ajusta ficou como:

$$\delta\sigma_{+}(H) = \frac{e^{2}}{\hbar} \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{eH}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{3}{2}f_{3}\left(\frac{H}{H_{so}}\right) - f_{3}\left(\frac{H}{H_{v}}\right) + \frac{1}{2}f_{d}\left(\frac{H}{H_{v}}\right) - \frac{1}{2}f_{d}\left(\frac{H}{H_{\varphi}}\right)\right\}$$
(77)

$$f_{3}\left(\frac{H}{H_{i}}\right) = 2\left[\sqrt{2 + \frac{1}{H_{i}}} - \sqrt{\frac{1}{H_{i}}}\right] - \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{H_{i}}\right)^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{H_{i}}\right)^{-\frac{1}{2}}\right] + \frac{1}{48}\left(2.03 + \frac{1}{H_{i}}\right)^{-\frac{3}{2}}, i = SO, v, \gamma, \varphi$$

Como podemos ver temos uma expressão demasiadamente grande, mas graça ao poder computacional disponível nos dias de hoje foi possível realizar os ajustes dos dados.