



BRUNO CURY CAMARGO

Efeitos quânticos em semimetais de Dirac e heteroestruturas relacionadas.

Campinas, 2014.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATTAGIN

BRUNO CURY CAMARGO

Efeitos quânticos em semimetais de Dirac e heteroestruturas relacionadas.

Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exigidos à
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch

Este exemplar corresponde à versão final
da tese de doutorado defendida pelo aluno
Bruno Cury Camargo e orientada pelo
Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to the supervisor Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch, is positioned below the text.

Campinas, 2014.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

C14e Camargo, Bruno Cury, 1988-
Efeitos quânticos em semimetais de Dirac e heteroestruturas relacionadas /
Bruno Cury Camargo. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Grafita. 2. Férmions. 3. Interfaces (Ciências físicas). 4.
Supercondutividade. 5. Grafeno. 6. Antimônio. I. Kopelevitch, Iakov
Veniaminovitch, 1959-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Quantum effects in Dirac semimetals and related heterostructures

Palavras-chave em inglês:

Graphite

Fermions

Interfaces (Physical sciences)

Superconductivity

Graphene

Antimony

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Iakov Veniaminovitch Kopelevitch [Orientador]

Paulo Pureur Neto

Carlos Alberto Moreira dos Santos

Pascoal José Giglio Pagliuso

Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún

Data de defesa: 13-06-2014

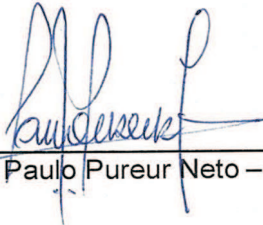
Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **BRUNO CURY CAMARGO** – RA: **059318** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13 / 06 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch
Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Paulo Pureur Neto – IF/UFRGS



Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos – EEL/USP



Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso – DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún – DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Neste trabalho serão apresentados os principais resultados obtidos pelo autor no decorrer de seu doutorado. Os sistemas estudados eram compostos por grafite, grafeno, antimônio e interfaces de grafite/silício.

Uma das partes do trabalho consistiu no estudo de efeitos de desordem estrutural sobre oscilações quânticas em grafite. O estudo revelou que a mosaicidade da grafite estudada, largamente utilizada para se determinar a qualidade de amostras de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), não apresenta correlação com a amplitude das oscilações quânticas no material. Ao invés disso, os experimentos mostraram uma clara correlação entre a rugosidade superficial, a mobilidade eletrônica média e a amplitude do efeito de Haas van Alphen no material. Os resultados indicam que deformações da superfície da grafite afetam fortemente a mobilidade eletrônica do material (reduzindo a amplitude de oscilações quânticas) sem reduzir sua anisotropia. No trabalho, também é discutida a possibilidade de que as oscilações quânticas em grafite estejam relacionadas com a existência de interfaces bem definidas na estrutura interna do material.

Também foram estudadas propriedades de transporte elétrico interplanar em grafite no limite ultraquântico. Medidas de magnetorresistência interplanar para campos magnéticos de até 60 T acusaram a ocorrência de uma região de magnetorresistência positiva seguida de magnetorresistência negativa (MRN) para campos magnéticos suficientemente altos. O efeito persistia até temperatura ambiente. Ele é explicado considerando-se o tunelamento de férmions de Dirac entre níveis fundamentais de Landau de planos de grafeno adjacentes dentro da grafite [1]. A região de MRN é mais

pronunciada em grafites com menor mosaicidade, o que sugere que o alargamento de níveis de Landau seja responsável pela magnetorresistência positiva observada nas medidas ao longo do eixo c da grafite.

Além disso, experimentos de magnetorresistência interplanar com campos magnéticos orientados paralelamente à direção dos planos da grafite apresentaram indícios de que o material se torna mais tridimensional com a redução da temperatura. Os resultados sugerem que a integral de overlap interplanar em grafite possui valor $\gamma_1 < 7$ meV. Esse valor é muito inferior àqueles reportados na literatura considerando-se o modelo mais bem aceito para grafite, segundo o qual $\gamma_1 \approx 380$ meV [2].

Nesta tese também são apresentados resultados inéditos obtidos pelo autor relacionados a efeito Hall quântico em grafeno crescido epitaxialmente sobre substratos de carbeto de silício, efeitos de desordem estrutural sobre as propriedades de transporte elétrico basal da grafite, supercondutividade em heteroestruturas de grafite e silício e supercondutividade em compósitos de antimônio-ouro.

Abstract

In this thesis, experimental results obtained by the author during his PhD will be presented. The work consisted on the study of electrical and magnetic properties of Dirac semimetals and related heterostructures. Namely: graphite, graphene, graphite/silicon interfaces and antimony.

Part of the work about graphite consisted on the study of the effects of structural disorder on the quantum oscillations in the material. Experimental results in the literature widely regard the mosaic spread in graphite as a good disorder parameter. However, in the present work, we report that the mosaicity of graphite samples does not correlate with their quantum oscillations' amplitude. Experiments have revealed a clear relation of surface roughness to the electronic mobility and the amplitude of the deHaas van Alphen effect in the material. The possibility that quantum oscillations in graphite are affected by the presence of sharp interfaces within its stacking structure is also discussed.

We have also studied out-of-plane magnetoresistance properties in ultraquantum graphite. Experiments performed at magnetic fields $B//c$ up to 60 T have shown the occurrence of positive c -axis magnetoresistance followed by a region of negative magnetoresistance (NMR). The NMR persists up to room temperature and has been explained in terms of the tunneling of electrons between zero-energy Landau levels (LL's) of adjacent graphitic layers. The NMR is more evident in samples with low mosaicity, suggesting the positive c -axis magnetoresistance is induced by means of broadening of LL's by disorder. In addition, c -axis magnetoresistance measurements with magnetic fields perpendicular to c -axis ($B \perp c$) suggest that our samples undergo

a 2D to 3D transition with the reduction of temperature. Based on our results, we estimate a value for the interplane hopping energy parameter $\gamma_1 < 7$ meV. This value is at odds with the most accepted model for graphite, for which $\gamma_1 \approx 380$ meV.

In this thesis, we also present unpublished results on the occurrence of quantum Hall effect in graphene grown epitaxially in silicon carbide substrates, on the effects of structural disorder in the basal electric properties of graphite and on superconductivity in graphite-silicon interfaces and antimony-gold alloys.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Quantização de Landau	1
1.1.1	Espectro de Landau para partículas de Schroedinger	1
1.1.2	Espectro de Landau para partículas de Dirac	5
1.1.3	Efeitos de Haas van Alphen e Shubnikov de Haas	11
1.1.4	Efeito Hall quântico	17
1.2	Magnetorresistência em condutores	26
1.2.1	Magnetorresistência clássica	26
1.2.2	Magnetorresistência quântica	31
1.3	Magnetorresistência negativa	33
1.3.1	Localização fraca de elétrons	33
1.3.2	Magnetorresistência negativa - outros mecanismos	38
1.4	Supercondutividade	43
1.4.1	Propriedades fundamentais	43
1.4.2	Supercondutividade do tipo I e II	46
1.4.3	Aspectos teóricos do fenômeno	50
1.4.4	Supercondutividade em interfaces	59
2	Materiais	66
2.1	Grafite	66
2.1.1	Propriedades estruturais e eletrônicas	66
2.1.2	Propriedades magnéticas	76

2.1.3	Propriedades elétricas	80
2.1.4	Oscilações quânticas na grafite	90
2.2	Antimônio	95
2.2.1	Propriedades estruturais e eletrônicas	95
2.2.2	Propriedades elétricas e magnéticas	101
2.2.3	Supercondutividade em Sb	106
2.3	$Bi_{(1-x)}Sb_x$ e isolantes topológicos	107
3	Métodos e técnicas experimentais	111
3.1	Magnetorresistência	111
3.1.1	Plataformas PPMS e criostato Janis - He_4	115
3.1.2	Campos pulsados	116
3.2	Magnetização	120
3.2.1	Magnetômetro SQUID	121
3.2.2	Magnetômetro VSM	125
3.2.3	Magnetômetro de torque	127
3.2.4	Magnetização em campos pulsados	129
3.3	Caracterização estrutural	131
3.3.1	Difração de raios-x	132
3.3.2	Difratometria Raman	134
3.3.3	Microscopia de força atômica	137
3.3.4	Fluorescência de raios-x	139
4	Resultados experimentais	141

4.1	Efeitos de desordem sobre oscilações quânticas em grafite	141
4.1.1	Preparação das amostras	141
4.1.2	Resultados experimentais	142
4.2	Efeito Hall quântico em grafeno	165
4.2.1	Preparação das amostras	165
4.2.2	Resultados experimentais	167
4.3	Magnetorresistência interplanar em grafite ultra-quântico	174
4.3.1	Preparação das amostras	174
4.3.2	Resultados experimentais	174
4.4	Efeitos anisotrópicos na superfície da grafite	200
4.4.1	Preparação das amostras	200
4.4.2	Resultados experimentais	201
4.5	Interfaces entre grafite e silício	210
4.5.1	Preparação das amostras	210
4.5.2	Resultados experimentais	213
4.6	Supercondutividade em compostos de Sb-Au	236
4.6.1	Preparação das amostras	236
4.6.2	Resultados experimentais	239
5	Conclusões	253
6	Perspectivas	257
7	Referências	265

Agradecimentos

Agradeço a todos que fizeram parte deste trabalho. Em particular à minha família, aos meus amigos e colegas do laboratório LMD, aos membros dos grupos GPOMS e LMBT e ao meu orientador de doutorado.

Agradeço também aos átomos de carbono que constituem as minhas amostras de grafite e toda a matéria orgânica no planeta. Sem eles, esta tese não seria possível.

Eu estou aprendendo o tempo todo.

Minha lápide será meu diploma

Eartha Kitt

1 Introdução

1.1 Quantização de Landau

1.1.1 Espectro de Landau para partículas de Schroedinger

Considere a equação de Schroedinger, que descreve bem o comportamento de partículas quânticas com massa m não nula. O hamiltoniano \hat{H} para uma partícula de spin \mathbf{s} e massa m é dado por

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{p^2}{2m}\Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

onde $V(\mathbf{r}, t)$ é um potencial arbitrário, E é a energia total do sistema e \mathbf{p} é o operador momento linear. Na ausência de campos magnéticos, ele é representado por $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$.

Se $V(\mathbf{r}, t)$ é independente do tempo, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ na equação 1.1 passa a ser separável e pode ser escrito como $\Psi(\mathbf{r})\varphi(t)$. Isso permite obter-se a equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\frac{p^2}{2m}\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Caso seja aplicado um campo magnético $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ ao sistema, com $\mathbf{H}/\hat{\mathbf{z}}$, podemos reescrever o operador momento linear como $\mathbf{p} = (-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A})$. Ao substituir-se \mathbf{p} da equação 1.2 pelo novo operador, se obtém

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) - 2\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

O termo $2\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ corresponde à energia associada a uma partícula com spin 1/2 e momento magnético $\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{mc}\mathbf{s}$ na presença de um campo magnético \mathbf{H} . Sua contribuição à energia total do sistema vale $\pm \frac{\hbar e}{mc}H$, e pode ser atrelada à E sem maiores problemas.

Assumindo uma partícula livre ($V(\mathbf{r}) = 0$) e escolhendo-se o calibre $\mathbf{A} = Hx\hat{y}$ (de modo que $\mathbf{B} // \hat{z}$) obtém-se, em coordenadas cartesianas,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} Hx \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.4)$$

A equação 1.4 possui soluções do tipo $\Psi(x, y, z) = e^{ik_y y} e^{ik_z z} \zeta(x)$. Ao substituir-se a solução proposta na expressão 1.4, obtém-se a equação para $\zeta(x)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} \left(\frac{\hbar k_y c}{eH} - x \right)^2 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right] \zeta(x) = E\zeta(x). \quad (1.5)$$

Realizando-se uma substituição de variáveis $x - \frac{\hbar k_y c}{eH} \rightarrow x - x_0$, obtemos:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} - \frac{1}{2} k(x - x_0)^2 \right) \zeta(x) = \epsilon \zeta(x), \quad (1.6)$$

com $\epsilon = (E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{m})$ e $k = \frac{e^2 H^2}{mc^2}$.

A equação 1.6 é idêntica àquela para um oscilador harmônico quântico unidimensional com centro em $x = x_0$ [3]. Suas autoenergias associadas são dadas por

$$\epsilon = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.7)$$

Neste caso, $\omega = \sqrt{k/m} = eH/mc$ é denominada a frequência ciclotrônica do material. Podemos reescrever a equação acima substituindo ϵ por sua expressão em função de E , obtendo

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{\hbar e}{mc} H \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.8)$$

Essas são as energias dos denominados *níveis de Landau*, e apresentam valores discretos.

Note que a separação de energias entre dois níveis de Landau consecutivos é proporcional a H

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar e}{mc} H. \quad (1.9)$$

A análise realizada acima considera os elétrons como livres ($V(\mathbf{r}) = 0$). Ela também é válida para elétrons dentro de um material, desde que estes habitem bandas parabólicas com relações de dispersão do tipo $E = E_0 \pm \hbar^2 k^2 / 2m^*$. A principal diferença entre os dois casos reside na massa eletrônica utilizada. Para um elétron em um cristal deverá ser utilizada sua massa efetiva m^* , que em geral é diferente da massa da partícula livre. Ela tem origem na interação do portador de carga com a estrutura cristalina do material. Além disso, para que a discussão realizada no caso de uma partícula livre seja aplicável ao elétron em um cristal, é necessário que o seu livre caminho médio seja maior do que sua órbita ciclotrônica. Alternativamente, essa condição é escrita na forma $\omega\tau > 1$, com ω dado na eq. 1.7 (substituindo-se m por m^*) e τ o tempo médio de espalhamento eletrônico.

Cada nível de Landau pode ser entendido como sendo um estado degenerado formado a partir do colapso de um conjunto de níveis de um espectro quase contínuo

de energias (veja a Fig. 1.1). A degenerescência advém do número quântico k_y , que não participa da expressão para E (eq. 1.8).

Se o sistema físico for composto por um cubo de lado L, assumindo-se condições periódicas de contorno obtemos $k_y = \frac{2\pi N}{L}$ em y, com N um numero inteiro. Os valores permitidos para N serão limitados pelo fato de que os centros de órbita dos osciladores harmônicos utilizados na solução do problema devem estar dentro dos limites do material. Desse modo

$$x_0 \leq L. \quad (1.10)$$

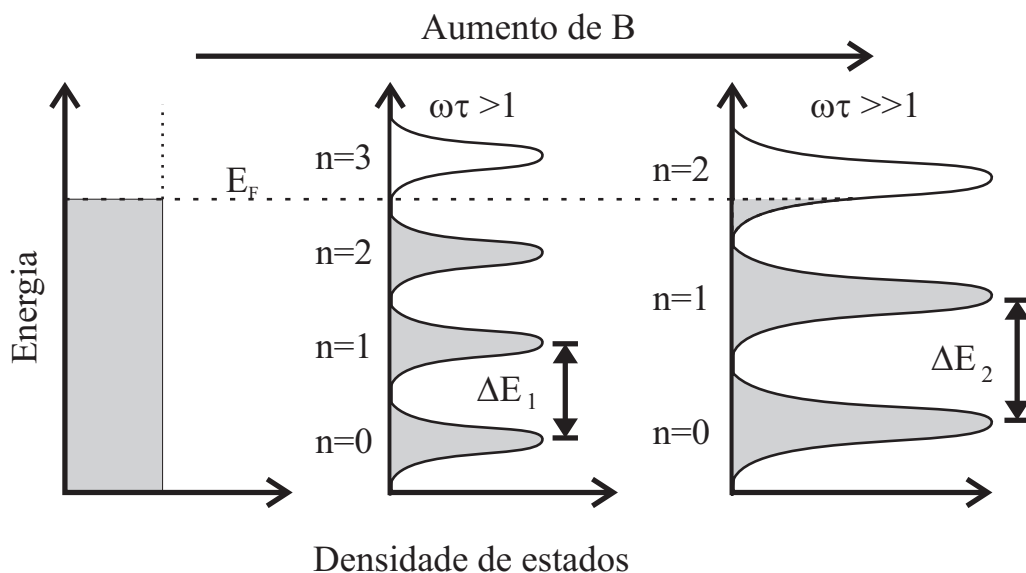


Figura 1.1: Representação da evolução dos níveis de Landau com o aumento do campo magnético. Na figura, o campo magnético aumenta da esquerda para a direita e os níveis de Landau são identificados pelo índice n. E_F representa a energia de Fermi do sistema.

Ao se reescrever x_0 em função de k_y (veja as eqs. 1.5 e 1.6), obtém-se:

$$N \leq \frac{L^2 e H}{2\pi \hbar c}. \quad (1.11)$$

Como N é um número inteiro, a igualdade indica a degenerescência de cada nível de Landau.

A expressão 1.11 mostra que a degenerescência de cada nível de Landau varia linearmente com o campo magnético aplicado. Considerando-se um número finito de portadores de carga na amostra, é razoável se considerar que, a partir de um determinado valor de H , todos os portadores estarão no nível de Landau com mais baixa energia (também chamado de nível fundamental, com $n = 0$). Quando essa situação ocorre, dizemos que o *limite quântico* do sistema foi alcançado.

1.1.2 Espectro de Landau para partículas de Dirac

A quantização de Landau discutida na seção 1.1.1 também pode ser observada em partículas com massa de repouso nula ($m = 0$). Em física do estado sólido, essas partículas correspondem a portadores de carga que habitam bandas com relação de dispersão do tipo $E \propto k$. Esses sistemas não são bem descritos pelo Hamiltoniano apresentado na eq. 1.1 devido a ausência do seu termo de massa m . Neste caso, deve-se recorrer à equação de Dirac.

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\beta m c^2 + \left(\sum_{i=x,y,z} \alpha_i \hat{i} \right) \cdot v\mathbf{p} \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.12)$$

Onde v é a velocidade da partícula e α_i e β são matrizes hermitianas, unitárias e que anticomutam entre si.

Em geral, o vetor $\vec{\alpha} = \sum_{i=x,y,z} \alpha_i \hat{\mathbf{i}}$ pode ser escrito em termos das matrizes de Pauli σ_i :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

com $i = x, y, z$. A matriz β pode ser escrita em termos da matriz identidade

$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

Na ausência de potenciais (partícula livre), a equação de Dirac é separável (assim como a equação de Schroedinger). Sua parte espacial pode ser escrita como

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = v \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix} \psi(\mathbf{r}) + \beta mc^2 \psi(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é o vetor de Pauli e v é o modulo da velocidade da partícula. Na equação, $\psi(\mathbf{r})$ representa a função de onda da partícula em questão (elétron) e é um campo composto por quatro componentes ϕ_i , podendo ser escrito na forma de um vetor coluna.

Para se resolver a equação de Dirac, é conveniente se introduzir um operador \hat{T}_0 ,

$$\hat{T}_0\Psi = v \begin{pmatrix} \sigma \cdot \mathbf{p} & 0 \\ 0 & -\sigma \cdot \mathbf{p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}, \quad (1.16)$$

que comuta com o o hamiltoniano de Dirac

$$[\hat{T}_0, \hat{H}] = \hat{T}_0\hat{H} - \hat{H}\hat{T}_0 = 0. \quad (1.17)$$

Devido à relação de comutação, as autofunções de \hat{T}_0 também serão autofunções de \hat{H} . Desse modo, procuramos os valores de E e ψ que satisfaçam a relação $\hat{T}_0\psi = E\psi$. Escrevendo explicitamente a matriz da equação 1.16 em termos de P_x, P_y, P_z e das componentes correspondentes de ψ , obtemos

$$\begin{pmatrix} vP_z & v(P_x - iP_y) & 0 & 0 \\ v(P_x + iP_y) & -vP_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -vP_z & -v(P_x - iP_y) \\ 0 & 0 & -v(P_x + iP_y) & vP_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = E\psi. \quad (1.18)$$

Note que, como o Hamiltoniano é escrito na forma de blocos, as equações para ϕ_1 e ϕ_2 são independentes (e idênticas) daquelas para ϕ_3 e ϕ_4 . As equações para ϕ_1

e ϕ_2 formam um sistema de equações e podem ser escritas como

$$\begin{aligned} E\phi_1 &= (+vP_z)\phi_1 + v(P_x - iP_y)\phi_2; \\ E\phi_2 &= (-vP_z)\phi_2 + v(P_x + iP_y)\phi_1. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Assumindo-se $\psi(x, y, z) = \psi(x, y)e^{z \cdot k_z}$, podemos reescrever a equação 1.19 como

$$\begin{aligned} E_+\phi_1 &= v(P_x - iP_y)\phi_2; \\ E_-\phi_2 &= v(P_x + iP_y)\phi_1, \end{aligned} \quad (1.20)$$

com $E_{\pm} = E \pm \hbar vk_z$. A expressão obtida na eq. 1.20 é composta por duas equações separáveis. Por substituição, obtém-se:

$$\begin{aligned} E_+E_-\phi_1 &= v^2(P_x - iP_y)(P_x + iP_y)\phi_1; \\ E_+E_-\phi_2 &= v^2(P_x + iP_y)(P_x - iP_y)\phi_2. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Assim como realizado na seção 1.1.1, podemos introduzir um campo magnético \mathbf{H} no sistema apontando na direção $\hat{\mathbf{z}}$. Ele pode ser escrito como $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$. Por simplicidade, fazemos a escolha de calibre em que $\mathbf{A} = Hx\hat{\mathbf{y}}$. Nesse caso deve ser realizada a troca $P_i \rightarrow P_i - \frac{e}{c}A_i$. Levando isso em conta, a igualdade para ϕ_1 da expressão 1.21 pode ser reescrita como

$$\left[\frac{(E_+)(E_-)}{2mv^2} + \hbar \frac{eH}{2mc} \right] \phi_1 = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{eH}{c\sqrt{m}} \right)^2 \left(x - \frac{P_y c}{eH} \right)^2 + \frac{P_x^2}{2m} \right] \phi_1. \quad (1.22)$$

A equação obtida é idêntica a expressão 1.6 ao fazermos a equivalência $\left(\frac{eH}{c\sqrt{m}} \right)^2 = k$,

$\frac{P_y c}{eH} = x_0$ e $\left[\frac{(E_+)(E_-)}{2mv^2} + \hbar \frac{eH}{2mc} \right] = \varepsilon$. Dessa maneira, valores de E serão dados pela eq. 1.7 ao substituirmos os valores adequados de k e ε pelos seus correspondentes da eq. 1.22:

$$\frac{E^2 - \hbar^2 k_z^2 v^2}{2mv^2} = \hbar \frac{eH}{mc} \left(n + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right), \quad (1.23)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots$. Alternativamente:

$$E = \pm \sqrt{\frac{2\hbar eH}{c} v^2 n + \hbar^2 k_z^2}. \quad (1.24)$$

A solução para ϕ_2 é análoga.

O termo à esquerda da eq. 1.24 pode ser reescrito como E_n . Os valores positivos e negativos obtidos para E_n compõem os autovalores do operador \hat{T}_0 . Logo, devem existir duas autofunções $\Psi_{1\pm} = (\phi_1, \alpha_{\pm}\phi_2, 0, 0)$ (α_+ e α_- constantes) que satisfaçam

$$\hat{T}_0 \Psi_{1\pm} = \pm E_n. \quad (1.25)$$

Do mesmo modo, como as equações para ϕ_3 e ϕ_4 são idênticas àquelas para ϕ_1 e ϕ_2 , também existem duas funções $\Psi_{2\pm} = (0, 0, \phi_3, \alpha_{\pm}\phi_4)$ tais que

$$\hat{T}_0 \Psi_{2\pm} = \pm E_n. \quad (1.26)$$

Por simplicidade na notação, Ψ_1 e Ψ_2 podem ser reescritas na forma

$$\begin{aligned} \Psi_{1\pm} &= (F_{\pm}, 0); \\ \Psi_{2\pm} &= (0, F_{\pm}), \end{aligned} \quad (1.27)$$

com F_+ e F_- spinores de duas componentes cada. Os autovetores de \hat{T}_0 podem, então, ser representados conforme mostrado na equação 1.28:

$$\hat{T}_0 \begin{bmatrix} F_{\pm} \\ \beta F_{\pm} \end{bmatrix} = E_{\pm} \begin{bmatrix} F_{\pm} \\ \beta F_{\pm} \end{bmatrix}, \quad (1.28)$$

com β um número arbitrário.

Antes de se utilizar as soluções de \hat{T}_0 para resolver a equação de Dirac, é conveniente reescrever a equação 1.15 em função do operador \hat{T}_0 :

$$\hat{H} \begin{bmatrix} F_{\pm} \\ \beta F_{\pm} \end{bmatrix} = \left(mc^2 \begin{bmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{bmatrix} + \hat{T}_0 \begin{bmatrix} 0 & I_2 \\ I_2 & 0 \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} F_{\pm} \\ \beta F_{\pm} \end{bmatrix} = E_D \begin{bmatrix} F_{\pm} \\ \beta F_{\pm} \end{bmatrix}, \quad (1.29)$$

onde I_2 representa a matriz identidade de ordem 2 e a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ presente na eq. 1.15 foi substituída pelas autofunções de \hat{T}_0 mostradas na eq. 1.27.

Em posse dos autovalores e autofunções de \hat{T}_0 , é possível se encontrar os autovalores de energia da equação de Dirac resolvendo-se o sistema algébrico da eq. 1.29 para E_D . Isso fornece as energias dos níveis de Landau para uma partícula de Dirac

$$E_D = \pm \sqrt{E_n^2 + (mc^2)^2}. \quad (1.30)$$

Se a partícula não possui massa de repouso ($m = 0$), a equação acima se reduz a

$$E_D = \pm |E_n| = \pm \sqrt{\frac{2\hbar e H}{c} v^2 n + \hbar^2 k_z^2}. \quad (1.31)$$

No caso de um sistema bidimensional, o termo k_z vale zero, e a expressão 1.31 assume a forma

$$|E_n| = \sqrt{\frac{2\hbar e H}{c} v^2 n} = \hbar \omega_D \sqrt{n}; \quad (1.32)$$

$$\omega_D = v \sqrt{\frac{2eH}{\hbar c}}.$$

O resultado acima possui duas características importantes: diferente do caso para partículas massivas, as energias entre dois níveis de Landau consecutivos varia com n . Além disso, a energia de ponto morto ($n = 0$) é exatamente nula, $E_0 = 0$. Essas características dos níveis de Landau para um sistema de partículas relativísticas se reflete nas oscilações quânticas do material, bem como em medidas de efeito Hall quântico [4, 5].

1.1.3 Efeitos de Haas van Alphen e Shubnikov de Haas

Como representado na Fig. 1.1, dois níveis de Landau adjacentes são separados por um intervalo de energia ΔE , que depende do tipo de portador de carga. Isso significa que, para que algum efeito associado a essa quantização possa ser observado, é necessário que a energia térmica kT do sistema seja muito inferior a $\Delta E(H)$.

Suponha, agora, que o nível de Fermi de um certo sistema em $T = 0$ K possua uma determinada energia E_F fixa. Conforme o campo magnético aumenta, tanto a degenerescência quanto o espaçamento entre diferentes níveis de Landau devem aumentar. Esse efeito é o mesmo de se deslocar os níveis de Landau para energias maiores mantendo-se E_F fixo (veja a figura 1.1).

Na situação em que o nível de Fermi se encontre entre dois níveis de Landau, não haverão níveis semipreenchidos e, semelhante a um isolante, a densidade de porta-

dores livres no sistema deverá ser reduzida. No momento em que o nível de Fermi cruza um nível de Landau, há uma depopulação parcial do mesmo. Nessa ocasião, portadores de carga encontram-se em uma banda semipreenchida, e a densidade de estados disponíveis para condução aumenta. Conforme aumenta-se o campo, o nível de Fermi volta a ocupar uma região entre dois níveis de Landau e a densidade de estados em torno de E_F é novamente reduzida. Essas flutuações na densidade de estados do sistema levam a oscilações quânticas em grandezas macroscópicas, tais como condutividade elétrica, susceptibilidade magnética, calor específico e atenuação acústica [6]. Em particular, as oscilações presentes na susceptibilidade magnética e condutividade elétrica recebem o nome efeitos de Haas van Alphen (dHvA) e Schubnikov de Haas (SdH), respectivamente.

O efeito de Haas van Alphen (dHvA) foi descoberto em 1930 por W. J. de Haas e P. M. Van Alphen e compreende oscilações no momento magnético da amostra na presença de campos magnéticos quantizantes. A flutuação da densidade de estados no material em função do campo magnético aplicado gera oscilações senoidais na susceptibilidade magnética do material. Essas oscilações são periódicas com o inverso do campo magnético aplicado [6, 7, 8].

Para partículas de Schroedinger, as amplitudes de oscilações dHvA em um determinado valor de campo magnético B e temperatura T podem ser descritas pela relação de Lifshitz-Kosevitch:

$$M_i(H, T) \propto \frac{m_i^* T}{\sqrt{H}} \frac{\exp\left(\frac{-\xi m_i^* T D_i}{H}\right)}{\sinh\left(\frac{\xi m_i^* T}{H}\right)} \cos(\pi g_i n m_i^*) \times \sin\left(\frac{\hbar c}{eH} S_i\right). \quad (1.33)$$

Na equação, M_i é a amplitude das oscilações devido ao portador i , m^* é a massa efetiva da partícula i , g seu fator giromagnético, S_i a seção transversal extrema de sua superfície de Fermi, ξ uma constante e n um número inteiro [9, 10]. O coeficiente T_D corresponde a temperatura de Dingle do portador. Ela pode ser entendida como uma temperatura efetiva da rede cristalina, relacionada ao alargamento dos níveis de Landau devido a defeitos no material [11]. Por simplicidade, fatores multiplicativos devidos à curvatura da superfície de Fermi foram omitidos.

Como a equação de Lifshitz-Kosevitch é deduzida para partículas massivas (com dispersão parabólica), ela deve ser modificada para descrever oscilações quânticas devido a presença de férmions de Dirac. Sua generalização é apresentada na equação 1.34:

$$\Delta M_i(H, T) \propto A \sum_l \frac{1}{l} B_l C_l \sin \left(2\pi l \left[\frac{\hbar c S_i(\epsilon)}{e 2\pi H} - \beta \right] \right) \quad (1.34)$$

onde l corre sobre todos os números naturais maiores do que zero, β é um fator de fase que depende do portador considerado [12] e

$$\begin{aligned} A &= \frac{S_i T}{H}; \\ B_l &= \frac{e^{-\alpha l/H}}{l} \frac{1}{\sinh\left(\frac{\gamma T}{H} l \frac{dS_i}{d\epsilon}\right)}; \\ C_l &= J_0\left(\frac{\zeta}{l} \frac{dS_i}{d\epsilon}\right) \cos\left(\frac{l \mu_{BC} dS_i/d\epsilon}{eh}\right), \end{aligned} \quad (1.35)$$

com α , γ e ζ constantes que dependem do material. O fator de fase β vale

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{2} \quad \text{Partículas de Schroedinger } (m \neq 0); \\ \beta &= 0 \quad \text{Partículas de Dirac } (m = 0). \end{aligned} \quad (1.36)$$

A expressão 1.34 é válida tanto para portadores massivos quanto para férmions de Dirac. Seu primeiro harmônico ($l=1$) fornece a componente oscilatória da magnetização através da escolha adequada das formas funcionais de S_i , ϵ e do valor de γ - que mudam de acordo com o tipo de portador considerado (veja, por exemplo, as referências [12] e [13]). Em particular, ao substituir-se $S_i = 2\pi m_i^* \epsilon$ e $\epsilon = p^2/2m^*$ no produto AB_1C_1 da eq. 1.34, recupera-se a expressão 1.33.

Segundo a eq. 1.34, a contribuição oscilatória ΔM_i (somente devido às oscilações quânticas) à magnetização do material pode ser escrita como:

$$\Delta M_i \propto \sum_i M_i(T, H)_{(\text{Dirac/normal})} \sin \left(\frac{\hbar c}{eH} S_i + 2\pi\beta_i \right). \quad (1.37)$$

Na expressão 1.37, $M_i(T, H)$ corresponde à amplitude das oscilações, S_i à seção transversal extrema da superfície de Fermi e β é o fator de fase que depende da natureza do portador de carga, definido na eq. 1.36.

Em princípio, a diferença no valor da fase β permite identificar o tipo dos portadores de carga do sistema através de medidas de oscilações quânticas. A parte oscilatória da susceptibilidade magnética pode ser calculada a partir da eq. 1.37 [12], e fornece

$$\frac{\partial(\Delta M)}{\partial H} \approx \chi(H) \cos \left[\frac{\hbar c}{eH} S_i + 2\pi(\beta_i + \delta) \right]. \quad (1.38)$$

Na expressão, o termo δ é pequeno ($\delta < 1/8$) e pode ser desconsiderado. Segundo a eq. 1.38, para partículas sem massa deve haver um máximo na susceptibilidade magnética quando $\frac{1}{H} \rightarrow 0$. Para partículas massivas, por outro lado, deve ser observado um mínimo. Dessa maneira, mapeando-se a posição dos máximos de $\partial\Delta M/\partial H$

em função de $\frac{1}{H}$ e extrapolando-se os pontos para altos valores de campos magnéticos, é possível se determinar a fase β_i de ΔM [4, 12, 14]. Um exemplo de tal análise de fase é realizada na referência [4], e está ilustrada na Fig. 2.20 da seção 2.1.4.

Além disso, termo oscilante da magnetização permite a obtenção de informações sobre a superfície de Fermi do material. Segundo a equação 1.37, o período das oscilações quânticas $\Delta(1/H)$ é inversamente proporcional à seção transversal máxima S da superfície de Fermi, sendo os dois relacionados por:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{S}, \quad (1.39)$$

conhecida como relação de Onsager [14]. Dessa maneira, os efeitos SdH e dHvA fornecem uma medida indireta da superfície de Fermi do material (e por consequência sobre sua densidade de portadores). Materiais isolantes apresentam superfície de Fermi nula, e portanto não devem apresentar quaisquer oscilações quânticas.

O efeito Shubnikov de Haas (SdH) é muito semelhante ao efeito dHvA. Ele foi observado pela primeira vez em 1930 por L. Shubnikov e W. J. de Haas; dois cientistas que carregam o nome do fenômeno [15]. O efeito consiste em oscilações quânticas na condutividade elétrica de um material devido a presença de campos magnéticos [6].

Como discutido para o caso do efeito dHvA, a variação relativa entre o nível de Fermi e os níveis de Landau resulta em flutuações na densidade de estados do sistema. Em particular, isso causa uma variação na probabilidade de espalhamento eletrônico e na densidade de portadores livres em função do campo magnético aplicado [16]. Essas variações se refletem na condutividade elétrica σ do material na forma de

oscilações periódicas com o inverso do campo magnético H aplicado - ilustradas na Fig. 1.2. Através de um modelo simplificado, é possível se demonstrar [16] que essas oscilações quânticas assumem a forma funcional

$$\Delta\sigma \propto \sum_i \left(\frac{m_i^* S_i}{H} \right)^2 \frac{\partial M_i}{\partial H}, \quad (1.40)$$

com M_i dado pela eq. 1.34. A somatória é realizada sobre todos os tipos de portadores do sistema.

Diferente das oscilações dHvA, o efeito SdH permite a exclusão da contribuição oscilatória de alguns portadores do material. Isso é realizado através de medidas de

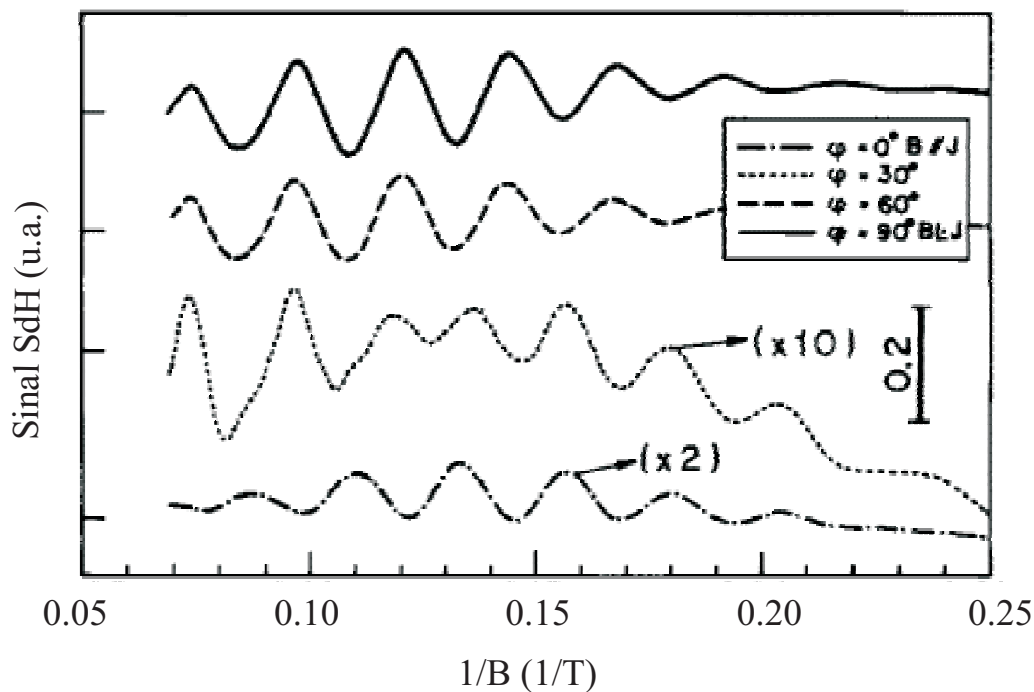


Figura 1.2: Exemplos de oscilações quânticas SdH periódicas com o inverso do campo magnético em superestruturas semicondutoras do tipo III-V. Extraído de [17].

impedância elétrica. Para tal, altera-se a polarização e frequência da onda incidente em relação ao campo magnético e a orientação cristalina da amostra [16].

Além de propiciar o surgimento dos efeitos SdH e dHvA, a quantização de Landau no material tem grandes consequências sobre o efeito Hall no mesmo, como será discutido adiante.

1.1.4 Efeito Hall quântico

Partículas com carga q que se desloquem com velocidade \mathbf{v} na presença de um campo magnético \mathbf{B} finito são submetidas à uma força perpendicular ao plano formado por \mathbf{v} e \mathbf{B} . Essa força recebe o nome de *Força de Lorentz*, e é dada por

$$\mathbf{F} = q \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}. \quad (1.41)$$

Caso esses portadores de carga estejam confinados em um material finito com espessura d e largura w com velocidade \mathbf{v} paralela a uma corrente \mathbf{J} fluindo pela amostra, a presença de um campo magnético $\mathbf{B} \perp \mathbf{J}$ causará um desvio da trajetória eletrônica dos portadores, que se acumularão em uma das laterais do sistema (veja a fig. 1.3). Esse acúmulo de portadores (ou sua deficiência) dará origem a um campo elétrico transversal, denotado por E_H . O acúmulo de carga nas laterais do material aumentará até que a força elétrica devido à E_H seja igual a força de Lorentz em módulo, mas com sentido oposto:

$$qE_H = -\frac{v}{c}qB, \quad (1.42)$$

onde q é a carga do portador.

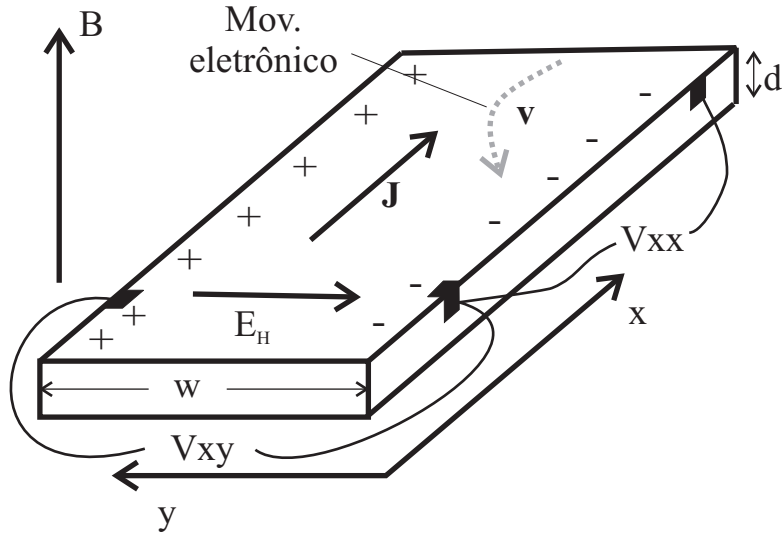


Figura 1.3: Ilustração do efeito Hall clássico.

Segundo o modelo de Drude, a velocidade eletrônica v é relacionada à densidade de corrente pela relação $J = nqv$, com n a concentração de portadores no meio [18]. Isso permite reescrever a eq. 1.42 como

$$[E_H w]d = -\frac{(J \cdot wd)}{qnc} B, \quad (1.43)$$

onde ambos os lados foram multiplicados pela seção transversal ($w \times d$) do material. Na expressão 1.43, o termo entre parenteses é a corrente elétrica I que flui pela amostra. O termo entre colchetes corresponde à diferença de potencial entre as duas laterais da amostra devido ao campo E_H , e recebe o nome de *tensão Hall* (V_{xy} , ou V_H) [19].

Considerando que os portadores de carga no sistema sejam elétrons, a expressão

1.43 pode ser escrita em sua forma popular

$$V_{xy} = V_H = -\frac{IB}{enc}, \quad (1.44)$$

com n a concentração de portadores no sistema, d a espessura da amostra e e a carga do elétron. Essa expressão é válida para sistemas com um único tipo de portador e que esteja no limite clássico. Caso a espessura d seja reduzida a ponto de o sistema se tornar quase-bidimensional com mobilidade eletrônica elevada, a quantização de Landau passa a ter papel importante na determinação da tensão Hall e um novo fenômeno é observado.

Em um gás de elétrons livres não interagentes, com energia total $5/3E_F$ e que estejam se deslocando no vácuo na presença de um campo magnético H , os portadores possuem energia cinética quantizada. Se o sistema possui dimensões $L \times L \times d$ (com $d \ll L$), a quantização se dá conforme a eq. 1.8, com $k_z = 0$. Nesse caso, o número de portadores habitando cada nível de Landau com energia inferior à E_F é dada pela degenerescência de cada nível. Dessa maneira, a partir da eq. 1.11, é possível se calcular a contribuição de cada nível de Landau à densidade total de portadores de carga no sistema:

$$n_i = \frac{N_i}{d \times L^2} = \frac{eH}{2\pi\hbar dc}. \quad (1.45)$$

Supondo-se que hajam exatamente k níveis de Landau completamente preenchidos, e que todos os níveis de Landau com energia acima de E_F estejam exatamente vazios, podemos reescrever a equação 1.44 substituindo-se n por kn_i da equação 1.45.

Obtém-se, então, os valores possíveis para resistência Hall

$$R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{2\pi\hbar}{ke^2}. \quad (1.46)$$

Note que a dependência de R_H com o campo magnético está embutido no número k , que mede o número de níveis de Landau completamente ocupados. A grandeza $2\pi\hbar/e^2$ recebe o nome de quanta de resistência Hall (ou constante de Klitzing) e vale aproximadamente 25.8 k Ω .

A equação 1.46 mostra que a tensão Hall em um sistema quase bidimensional assume valores quantizados e que não dependem do material considerado. Esse fenômeno recebe o nome de “*efeito Hall quântico*”. O efeito Hall quântico (EHQ) foi descoberto por Klaus von Klitzing em 1980, e lhe rendeu o prêmio Nobel de física de 1985. Ele ocorre em sistemas bidimensionais e é caracterizado por valores quantizados e bem definidos de resistência Hall [20]. Esses valores não dependem do material medido, mas são uma combinação de grandezas universais divididas por um número inteiro [21]. A figura 1.4 ilustra os resultados esperados para uma medida de EHQ.

Como discutido, sua origem tem raízes na quantização de Landau no material. A quantização da densidade de estados devido aos níveis de Landau gera variações quantizadas na tensão Hall medida. Enquanto o nível de Fermi estiver entre dois níveis de Landau consecutivos, as ocupações dos níveis de Landau permanecem inalteradas e a tensão Hall não muda. Nesta situação obtém-se um platô na tensão Hall¹. Ao mesmo tempo não há portadores livres (pois o nível de Fermi está no meio

¹Em sistemas reais essa situação ocorreria pontualmente, pois a presença de desordem e efeitos

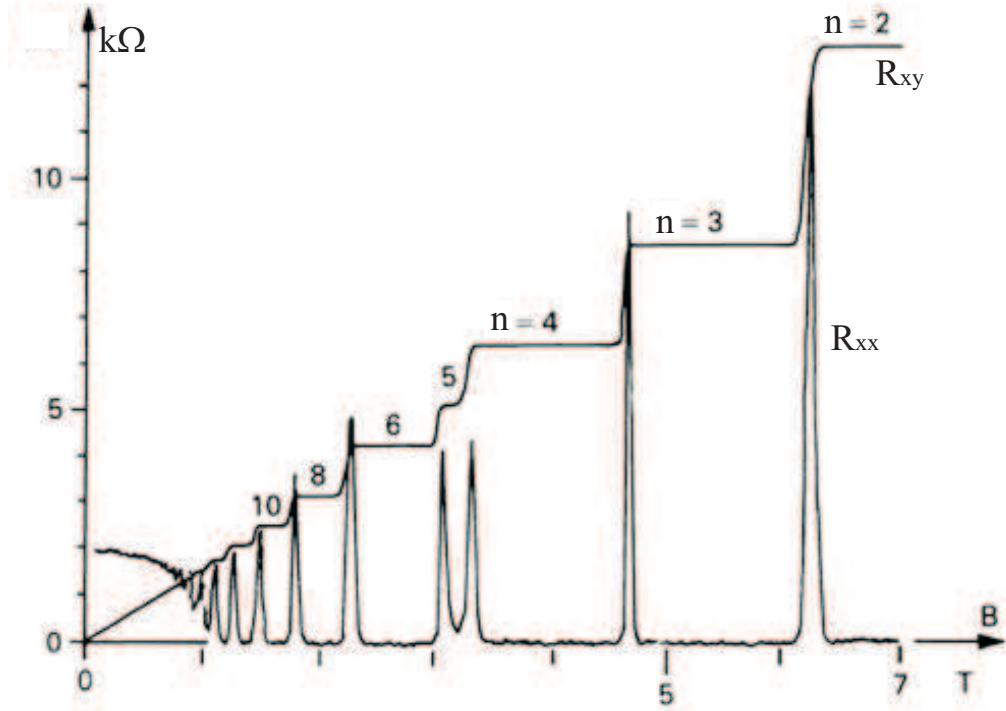


Figura 1.4: Medida do efeito Hall quântico inteiro. A escala da esquerda corresponde à curva de R_{xy} . R_{xx} não está em escala. O valor de resistência Hall de cada patamar é dada por $e/(nh^2) \approx 25.8/n$ k Ω .

do gap dos níveis de Landau), e não deve haver condução longitudinal ($\sigma_{xx} = 0$). Quando o nível de Landau cruza com o nível de Fermi, o nível de Landau de mais alta energia é parcialmente depopulado e dá origem a elétrons livres no material. Nessa situação, a tensão Hall aumenta (pois o número de níveis de Landau ocupados é reduzido) ao mesmo tempo em que portadores livres contribuem para o transporte na

de temperatura impõe alargamentos nas energias dos níveis de Landau. Na realidade, a localização dos estados eletrônicos em defeitos da amostra são os responsáveis pela presença dos platôs Hall [21].

direção da corrente - a amostra apresenta uma resistência longitudinal finita. Uma descrição detalhada do fenômeno pode ser encontrada na referência [21].

Apesar de $\sigma_{xx} = 0$ enquanto o nível de Fermi se encontra no gap do espectro de Landau, experimentos mostram que a resistência R_{xx} também é nula neste intervalo (veja a figura 1.4) [20]. Isso pode ser explicado partindo-se dos tensores de resistência e condutância. Eles são obtidos a partir das relações

$$\begin{aligned} V_i &= \Sigma R_{ij} I_j; \\ I_i &= \Sigma \sigma_{ij} V_j, \end{aligned} \tag{1.47}$$

onde V e I são as componentes de tensão e corrente, respectivamente. Os subíndices i e j se referem às direções de interesse. A relação entre os tensores é dada por

$$R = \sigma^{-1}. \tag{1.48}$$

Supondo um tensor de ordem 2, $R_{xx} = \sigma_{yy}/\det(\sigma)$. Se a amostra é isotrópica, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$. Portanto, é possível que $R_{xx} = \sigma_{xx} = 0$ desde que R_{xy} e σ_{xy} sejam não nulos. Esse resultado implica em uma amostra com resistência e condutividade longitudinais nulas, o que pode ser interpretado como um material isolante em seu volume, mas condutor na superfície. Fisicamente isso pode ser visualizado como a existência de órbitas ciclotrônicas fechadas no interior da amostra e órbitas semiabertas na sua interface com o vácuo (veja a figura 1.5). As órbitas semiabertas possibilitam o movimento de portadores, enquanto que as órbitas fechadas os localizam [22].

Antes de se prosseguir com a apresentação do fenômeno, é conveniente se definir

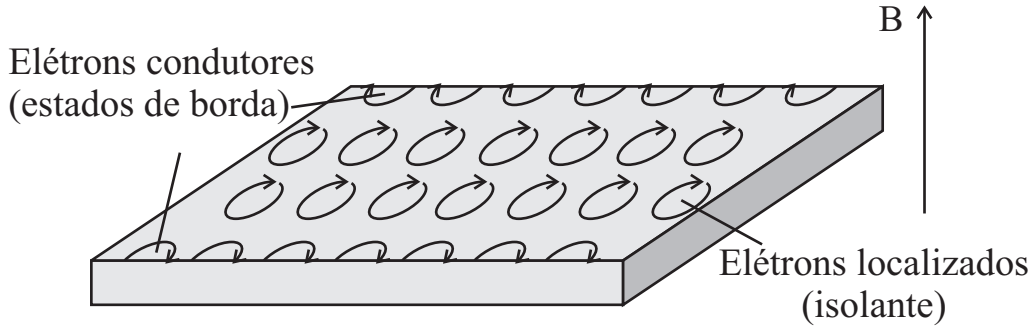


Figura 1.5: Ilustração das órbitas ciclotrônicas em um sistema finito no regime Hall quântico. Nos limites da amostra, a ocorrência de órbitas parcialmente abertas causa a ocorrência de um estado condutor localizado ao longo da borda do material.

um parâmetro conhecido como *fator de preenchimento*, denotado pela letra grega ν . Ele é análogo ao parâmetro k da eq. 1.46 e corresponde ao número de níveis de Landau ocupados no material. Diferente de k , porém, ν é um número real e pode ser obtido à partir da razão entre o número total de portadores no material e a degenerescência dos níveis de Landau. Em uma amostra bidimensional com densidade superficial n de portadores e dimensão lateral L , o fator de preenchimento é obtido a partir da expressão 1.11 e vale [6]

$$\nu = \frac{nL^2}{N_i} = \frac{nhc}{eH}. \quad (1.49)$$

Em um sistema de portadores massivos sem degenerescências senão aquelas causadas pela quantização de Landau, o nível de Fermi deve cruzar um nível de Landau sempre que ν for um múltiplo ímpar de $1/2$. Nessa situação há um nível de Landau com exatamente 50% de ocupação. Já no caso de férmions de Dirac, o cruzamento acontece para valores de ν inteiros. Isso ocorre porque o nível fundamental de Lan-

dau ($n=0$) para partículas sem massa possui energia nula (veja a eq. 1.32) e está sempre semipreenchido. Além disso, em campos suficientemente altos ($\nu \rightarrow 0$), o aumento da degenerescência fará com que todos os portadores estejam neste nível. Essa defasagem gera problemas na descrição dos valores quantizados pela expressão 1.46, uma vez que agora k pode assumir valores semi-inteiros dependendo do tipo de portador. Isso é contornado adicionando-se um termo de fase ao parâmetro k , como será apresentado abaixo.

Como demonstrado na eq. 1.46, a condutância transversal é quantizada no EHQ. A expressão 1.46, porém, é válida somente para partículas massivas não degeneradas. Isso ocorre porque as energias dos níveis de Landau para esses portadores são sempre centradas em valores positivos. Uma generalização da eq. 1.46 fornece os valores de patamar para um sistema Hall quântico arbitrário:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \left[g_s \left(\frac{1}{2} + k + \beta \right) \right], \quad (1.50)$$

onde g_s é a degenerescência dos portadores de carga e k um número inteiro relacionado ao último nível de Landau completamente ocupado. Na equação acima, o termo entre colchetes corresponde ao fator de preenchimento. O fator de fase β é o mesmo introduzido na equação 1.37, que vale $1/2$ para partículas massivas e 0 para férmions de Dirac.

A equação 1.50 torna clara a diferença entre o efeito Hall quântico em sistemas massivos e sem massa: Em sistemas massivos é encontrado um patamar na resistência Hall para $\nu = 0$. Já em férmions de Dirac, a presença de um nível de Landau com $E_0 = 0$ faz com que seja observada uma transição platô-platô em $\nu = 0$ [5]. Além

disso, a equação também mostra que os valores dos platôs de condutância Hall em sistemas massivos são defasados em metade de um quanta de condutividade Hall em relação à férmions de Dirac. Um desenho ilustrando esta diferença é mostrado na figura 1.6.

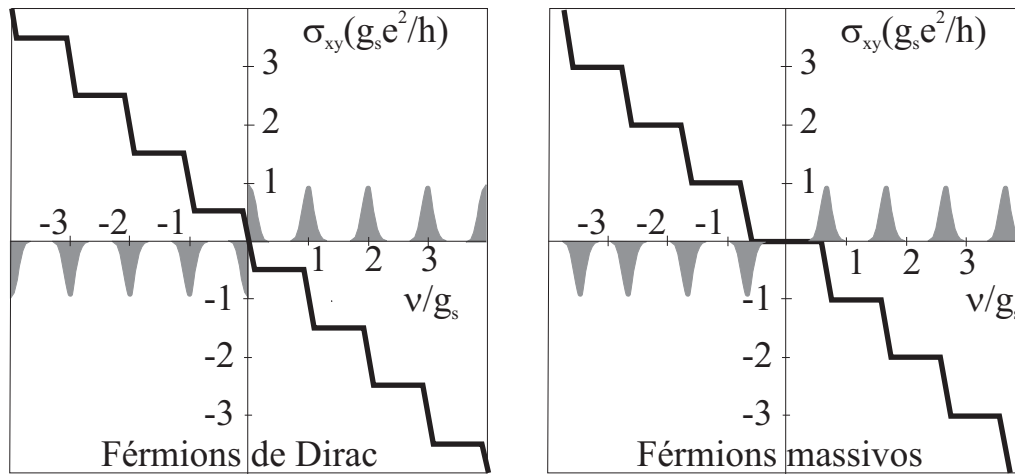


Figura 1.6: Exemplo de efeito Hall quântico para portadores do tipo Dirac e massivos. Note diferença na posição dos platôs e dos valores da quantização Hall. As curvas em cinza representam a distribuição dos níveis de Landau em função de ν . Adaptado de [23].

1.2 Magnetorresistência em condutores

Na seção 1.1 foram discutidos os efeitos da presença de campos magnéticos quantizantes sobre as propriedades elétricas e magnéticas de metais. Em particular, foi discutido que dada a geometria adequada do sistema, campos magnéticos afetam a resistência transversal de uma amostra dando origem ao efeito Hall. Neste capítulo será brevemente discutido o comportamento da resistência longitudinal de um material na presença de campos magnéticos. Esse fenômeno recebe o nome de magnetorresistência (MR) [18].

1.2.1 Magnetorresistência clássica

Considere um gás de elétrons. Classicamente, a força resultante sobre um dos elétrons na presença de um campo magnético externo \mathbf{B} e um campo elétrico \mathbf{E} é dada por (no SI)

$$\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (1.51)$$

com \mathbf{k} o vetor de onda do elétron.

Caso, além da presença dos campos, os elétrons sejam submetidos a uma força de arrasto causada por colisões com uma taxa $1/\tau$, a expressão acima pode ser reescrita como

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (1.52)$$

Supondo-se que $\mathbf{B} // \hat{z}$, as componentes de \mathbf{v} assumem a forma

$$\begin{aligned} m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x &= -e (E_x + Bv_y); \\ m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y &= -e (E_y - Bv_x); \\ m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z &= -e (E_z). \end{aligned} \quad (1.53)$$

No regime estacionário, se E é contante, as derivadas temporais se anulam e a equação 1.53 é reescrita como

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{e\tau}{m} (-E_x - Bv_y); \\ v_y &= \frac{e\tau}{m} (-E_y + Bv_x); \\ v_z &= -\frac{e\tau}{m} E_z. \end{aligned} \quad (1.54)$$

O resultado acima mostra que, na direção do campo magnético, o movimento eletrônico não é afetado.

Caso o campo elétrico seja aplicado somente em uma direção perpendicular ao campo magnético, é possível se trocar o sistema de coordenadas de modo que $\mathbf{E} = E_x \hat{x}$ e $E_y = E_z = 0$. Substituindo-se a expressão de v_y naquela de v_x da equação 1.54, obtém-se o valor de v_x

$$v_x = -E_x \frac{\mu}{1 + \mu^2 B^2}, \quad (1.55)$$

com $\mu = e\tau/m$. O parâmetro μ possui unidades de T^{-1} (ou $cm^2 V^{-1} .s^{-1}$ em unidades práticas) e recebe o nome de *mobilidade eletrônica*.

Segundo o modelo de Drude [19], a velocidade de deriva v_x do portador pode ser associada à corrente transportada segundo a relação $\mathbf{J}_x = ne\mathbf{v}_x$, com n sendo a

densidade de portadores no material. A expressão 1.55 pode ser aplicada ao modelo, resultando em

$$\frac{J_x}{E_x} \equiv \sigma_{xx} = \frac{ne\mu}{1 + \mu^2 B^2}. \quad (1.56)$$

Um procedimento semelhante pode ser aplicado à velocidade em y , fornecendo

$$\frac{J_y}{E_x} \equiv \sigma_{xy} = \frac{neB\mu^2}{1 + \mu^2 B^2}. \quad (1.57)$$

Assumindo-se $\mathbf{E} = E_y \hat{y}$ na equação 1.54, obtém-se $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$ e $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$. A condutividade do sistema é tratada, então, como um tensor de componentes σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{yx} e σ_{xy} . Invertendo-se o tensor condutividade, encontra-se o elemento longitudinal do tensor resistividade elétrica.

$$\rho_{xx} = (ne\mu)^{-1} = cte. \quad (1.58)$$

O resultado obtido na eq. 1.58 mostra que, classicamente, um metal não deve apresentar magnetorresistência.

O modelo apresentado não corresponde à realidade em sistemas metálicos. Isso se deve ao fato de que os elétrons em sólidos habitam bandas eletrônicas. Isso confina o movimento dos portadores de carga à superfície de Fermi do material, o que altera suas massas efetivas e taxas de espalhamento de acordo com seu vetor de onda \mathbf{k} [6].

Considere um sistema composto por um tipo de portador de carga em uma superfície de Fermi fechada. Nesse sistema, no limite de altos campos, a frequência ciclotrônica será alta. Com isso, os elétrons realizarão diversas revoluções em torno

da projeção da superfície de Fermi no plano normal a B antes de sofrerem espalhamento. Isso resulta em uma velocidade média nula do portador ao longo do plano perpendicular ao campo magnético (xy). Nessas condições, as equações 1.56 e 1.57 são válidas (elas foram escritas para um elétron em um mar de Fermi e a velocidade de partícula vai a zero se $B \rightarrow \infty$) e as densidades de corrente podem ser escritas como

$$\begin{aligned} J_x &= \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y; \\ J_y &= \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y. \end{aligned} \tag{1.59}$$

Resolvendo-se a equação 1.59 para E_x , obtém-se

$$E_x = \frac{1}{\sigma_{xx} + \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_{yy}}} J_x + \frac{1}{\sigma_{xy} + \frac{\sigma_{xx}\sigma_{yy}}{\sigma_{xy}}} J_y. \tag{1.60}$$

Segundo a equação 1.56, no limite de altos campos, σ_{xx} e σ_{yy} são proporcionais a B^{-2} , enquanto que $\sigma_{xy} \propto B^{-1}$. Logo, na situação em que $B \rightarrow \infty$, $\rho_{xx} = E_x/J_x = cte$; o mesmo resultado da eq. 1.58.

Caso exista uma seção aberta da superfície de Fermi na qual um elétron não possa percorrer órbitas fechadas, deverá haver pelo menos uma direção na qual a velocidade média do portador será sempre finita, independentemente da intensidade do campo aplicado. Naquela direção (suponha a direção y, por simplicidade), a condutividade não deve depender do campo magnético ($\sigma_{yy} = cte$) no limite de $B \rightarrow \infty$. Nesse caso, a expressão 1.60 pode ser reescrita como

$$\rho_{xx} = \frac{E_x}{J_x} = \frac{1}{\sigma_{xx} + \frac{\sigma_{xy}^2}{cte}} \propto B^2, \tag{1.61}$$

De onde se obtém que, no limite clássico, a magnetorresistência de um metal é proporcional a B^2 na direção em que a superfície de Fermi é aberta.

A discussão acima foi realizada somente para um metal com um único tipo de portador. Caso a condução no sistema de interesse seja realizada por dois tipos de portadores (por exemplo elétrons e buracos), a discussão não é mais válida. Nesse caso, a densidade total de corrente (eq. 1.59) deve ser escrita como a contribuição de duas (ou mais) componentes, uma para cada grupo de portadores:

$$\begin{aligned} J_x &= \sum_i J_{x,i} = \sum_i (\sigma_{xx,i} E_x + \sigma_{xy,i} E_y); \\ J_y &= \sum_i J_{y,i} = \sum_i (\sigma_{yy,i} E_x + \sigma_{yx,i} E_y), \end{aligned} \tag{1.62}$$

onde o índice i corre sobre todos os grupos de portadores de carga presentes.

Caso as correntes \mathbf{J}_i sejam causadas por um campo elétrico $E_x \hat{\mathbf{x}}$, podemos escrever

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i = \sum_i (\sigma_{xx,i} E_x \hat{\mathbf{x}} + \sigma_{yx,i} E_x \hat{\mathbf{y}}). \tag{1.63}$$

Como cada grupo de portadores possui, em geral, massas efetivas m^* e tempos de espalhamento τ diferentes, suas componentes do tensor condutividade $\sigma_{xx,i}$ e $\sigma_{xy,i}$ serão distintas.

Suponha, por simplicidade, um condutor com somente dois tipos de portadores na ausência de campos magnéticos. Nessa condição, segundo a eq. 1.57, $\sigma_{yx} = 0$. Assim, cada uma das componentes \mathbf{J}_i que compoem \mathbf{J} serão paralelas ($\mathbf{J}_1 // \mathbf{J}_2$). Ao se ligar o campo magnético nesse sistema, segundo a eq. 1.63 as componentes \mathbf{J}_1 e \mathbf{J}_2

passarão a apontar em direções diferentes. Nessa situação, para campos pequenos:

$$|\mathbf{J}(B = 0)| = J_1(B = 0) + J_2(B = 0) \geq |\mathbf{J}_1(B \neq 0) + \mathbf{J}_2(B \neq 0)| = J(B \neq 0), \quad (1.64)$$

o que mostra um aumento da resistividade ($\rho = E/J$) com o campo magnético.

1.2.2 Magnetorresistência quântica

A discussão realizada na seção 1.2.1 mostra a ocorrência de magnetorresistência positiva no limite clássico. Porém, na situação em que $\mu B \gg 1$, as equações 1.56 e 1.57 mostram que as componentes do tensor condutividade elétrica devem convergir para um valor constante, e $\rho(\mu B \gg 1)$ deve apresentar saturação. Em 1928, porém, ao medir a magnetorresistência de bismuto em campos magnéticos de até 30 T, P. Kapitza observou um comportamento monotônico, linear e sem sinais de saturação [24]. Esse resultado está ilustrado na fig. 1.7. No ano seguinte, o próprio Kapitza observou o mesmo efeito em uma série de metais, tais como Al, Mg, Ga e Pb, entre outros [24].

Uma possível descrição para esse fenômeno foi encontrada por A. Abrikosov em 1969 ao estudar a dependência das amplitudes das oscilações SdH para férmions massivos em função do campo magnético [26]. Ao calcular o tensor de resistividade elétrica para um metal isotrópico no limite quântico, Abrikosov deduziu a forma funcional de $\rho(B, T = 0K)$ caso somente um nível de Landau estivesse ocupado:

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{N_i H}{\pi n^2 e c}, \quad \rho_{xy} = \frac{H}{n e c}. \quad (1.65)$$

Na equação, N_i é a densidade de centros espalhadores e n é a densidade de portadores de carga no material.

Cerca de trinta anos mais tarde, Abrikosov percebeu que observações experimentais em calcogenídeos de prata revelavam a ocorrência de magnetorresistência positiva e linear em campos baixos (algumas dezenas ou centenas de Oersted). Ele atribuiu tal efeito à existência de “portadores de carga habitando bandas com relação de dispersão linear e gap nulo” - atualmente conhecidos como férmions de Dirac. Essas partículas alcançariam o limite quântico em campos magnéticos menores do que em metais convencionais [27]. Utilizando um procedimento semelhante àquele reali-

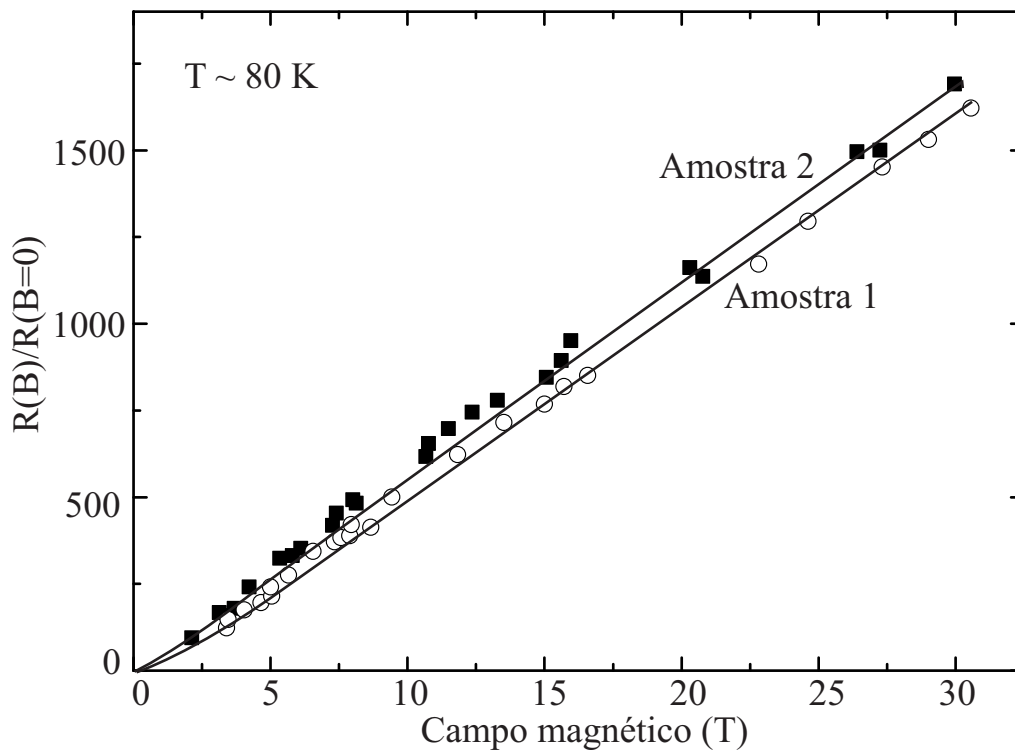


Figura 1.7: Magnetorresistência linear em bismuto obtida por Kapitza [25].

zado em 1969, Abrikosov demonstrou que a resistividade elétrica desses sistemas no limite quântico possuía a mesma forma funcional apresentada na eq. 1.65. Supondo uma interação coulombiana entre os portadores de carga e os centros espalhadores no material, Abrikosov demonstrou que

$$\begin{aligned}\rho_{xx} = \rho_{yy} &= \frac{1}{2\pi} \frac{N_i}{n^2(T,\mu)ec} H \ln(\epsilon); \\ \rho_{xy} &= \frac{H}{n(T,\mu)ec}.\end{aligned}\tag{1.66}$$

Na expressão, N_i é a densidade de centros espalhadores no material, $n(T, \mu)$ a densidade de portadores em função da temperatura e potencial químico e ϵ a constante dielétrica do material. O fenômeno descrito foi batizado com o nome de *Magnetoresistência quântica*.

1.3 Magnetoresistência negativa

Os modelos apresentados nas seções anteriores não prevêm a existência de magnetoresistência negativa. Existem, porém, diversos fenômenos que resultam na redução da resistividade de um material na presença de campos magnéticos. Nesta seção serão apresentados apenas algumas possibilidades para este comportamento.

1.3.1 Localização fraca de elétrons

A localização fraca de elétrons ocorre em materiais desordenados, sendo mais pronunciada em sistemas com dimensionalidade reduzida. O efeito é relacionado principalmente à mudança de fase quântica que a função de onda de uma partícula adquire ao percorrer um caminho fechado [28].

Uma explicação simples para o fenômeno é dada em termos da função de onda de um elétron de condução. A condutividade de um material é relacionada à probabilidade de um elétron viajar entre dois pontos A e B em um determinado intervalo de tempo δt . Durante o percurso, os portadores de carga são constantemente espalhados por defeitos na rede cristalina (veja a figura 1.8) sem perder sua coerência em fase. Em particular, é possível que o processo de espalhamento faça com que a trajetória de um portador de carga se cruze ao longo do percurso em um determinado ponto C, formando um loop fechado (veja a fig. 1.8).

Considere, agora, que em um determinado instante $t = t_0$ o portador de carga esteja no ponto C. Como o processo de espalhamento é essencialmente difusivo, as probabilidades de o elétron se mover no sentido horário ou anti-horário ao longo do caminho fechado são exatamente iguais. Em mecânica quântica, isso pode ser modelado como duas funções de onda A_H e A_A se propagando nos sentidos horário e anti-horário ao longo do loop, respectivamente. Caso a função de onda do portador mantenha sua coerência em fase durante o percurso fechado, sua amplitude no ponto

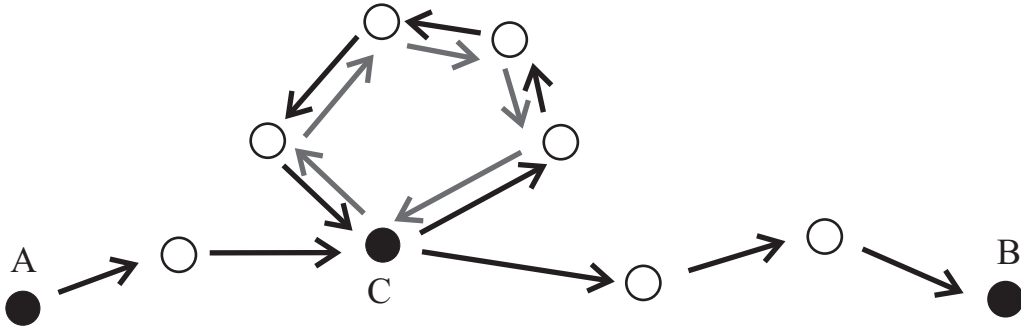


Figura 1.8: Ilustração da trajetória clássica de um elétron viajando entre os pontos A e B em um meio material.

C pode ser escrita como

$$A(C) = A_A(C) + A_H(C). \quad (1.67)$$

A probabilidade de se encontrar o elétron naquela posição do espaço é dada pelo módulo quadrado de $A(C)$:

$$|A(C)|^2 = A_A(C)A_A^*(C) + A_H(C)A_H^*(C) + [A_A(C)A_H^*(C) + A_A^*(C)A_H(C)]. \quad (1.68)$$

O termo entre colchetes corresponde à interferência quântica entre as ondas que se propagam em dois sentidos opostos.

Conforme o elétron faz seu percurso ao longo do loop fechado, a fase de sua função de onda se altera. Como não há diferenças entre os dois sentidos possíveis para o movimento, as fases e amplitudes das ondas viajando nos sentidos horário (A_H) e anti-horário (A_A) são exatamente iguais no ponto C. Isso faz com que o termo de interferência seja real e positivo, aumentando a probabilidade de se encontrar o elétron naquele local. Esse aumento implica em uma redução na chance de que o portador de carga realize o percurso entre A e B em um intervalo de tempo δt . Isso resulta em uma diminuição da condutividade elétrica (aumento da resistência) do sistema em relação a situação em que não haja localização fraca.

Na presença de campos magnéticos, porém, o cenário muda. Na ausência de simetria de reversão temporal, as órbitas horárias e anti-horárias deixam de ser equivalentes devido ao surgimento de uma fase extra ϕ na função de onda do portador (similar ao que ocorre no efeito Aharonov-Bohm [29]). Essa fase depende do sentido

percorrido pelo elétron, e permite que se reescreva a equação 1.68 como

$$|A(C)|^2 = |A_A(C)|^2 + |A_H(C)|^2 + [A_A(C)A_H^*(C)e^{2i\phi} + A_A^*(C)A_H(C)e^{-2i\phi}]. \quad (1.69)$$

Isso conduz a uma diminuição do valor de $|A(C)|^2$.

A destruição progressiva da interferência construtiva no ponto C delocaliza o elétron. Essa delocalização resulta no aumento probabilidade de que o portador possa percorrer o percurso entre A e B em um tempo menor, promovendo um aumento da condutividade do sistema. É observada, então, a ocorrência de magnetorresistência negativa (MRN) em baixos valores de campos. Uma vez extinta completamente a localização fraca, o comportamento clássico é reestabelecido. Um exemplo de MRN devido a localização fraca é apresentado na figura 1.9.

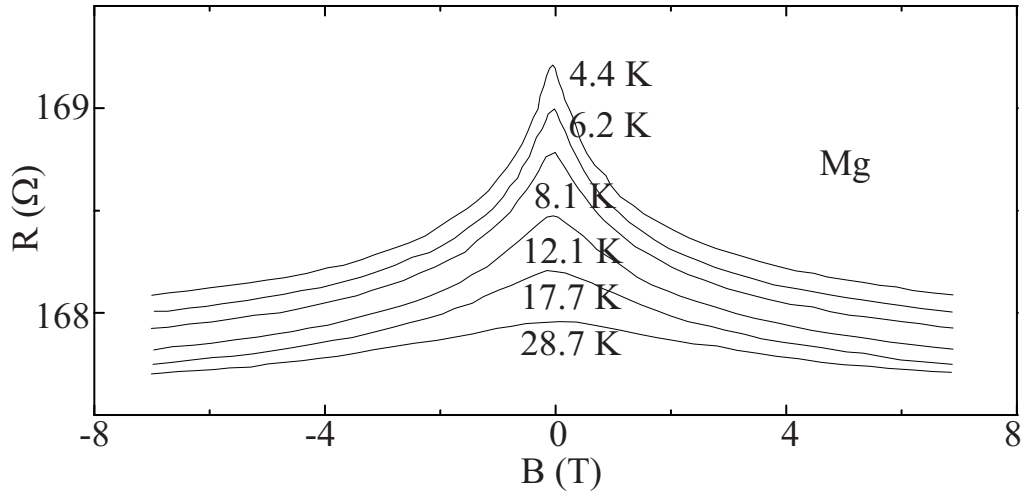


Figura 1.9: Exemplo de MRN devido à localização fraca de elétrons em Mg. Os números próximos às curvas correspondem as temperaturas nas quais as medidas foram realizadas. Adaptado de [28].

A contribuição extra do efeito de localização fraca à condutividade do material (em campo zero) é denotada por $\Delta\sigma_{WL}(B = 0)$. Sua magnitude pode ser extraída ajustando-se a curva de magnetocondutividade (ou magnetorresistência) por uma função adequada, que varia de acordo com o sistema escolhido [30]. Por exemplo, para um sistema bidimensional composto por elétrons não interagentes no qual o processo de condução seja difusivo:

$$\Delta\sigma_{WL}(B) \propto \left[\Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{B_0}{B} \right) - \Psi \left(\frac{1}{2} - \frac{zB_0}{B} \right) \right], \quad (1.70)$$

Com B_0 e z constantes e $\Psi(x)$ a função digama do valor x .

Estimando-se o valor de campo B_c para o qual $\sigma_{WL}(B_c) = \sigma_{WL}(B = 0)/2$, é possível se estimar o *comprimento de coerência em fase* L_ϕ do portador de carga [31]

$$L_\phi^2 \approx \frac{h}{eB_c}. \quad (1.71)$$

Esse parâmetro corresponde à distância que um elétron pode percorrer no material antes de sofrer algum espalhamento inelástico que o faça perder sua coerência em fase.

Aumentando-se a temperatura do sistema, se observa a supressão da MRN causada pela localização fraca de elétrons. Isso pode ser explicado devido a redução do comprimento de coerência em fase L_ϕ do portador com o aumento da temperatura $L_\phi \propto T^{-p}$. Essa diminuição efetivamente dificulta a realização de órbitas fechadas pelo elétron nas quais haja o fenômeno de interferência quântica [16].

1.3.2 Magnetorresistência negativa - outros mecanismos

O fenômeno discutido na seção 1.3.1 se restringe à valores baixos de campo ($\mu B \ll 1$). Porém, existem outros mecanismos que propiciam o surgimento de MRN. Esta subseção será restrita à apresentação de dois deles, que serão relevantes para este trabalho.

Tunelamento no limite quântico Classicamente, em sistemas com $\mathbf{B} // \mathbf{J}$, não deveria haver influência do campo magnético sobre a corrente aplicada (veja a eq. 1.54). Porém, isso nem sempre é observado. A ocorrência de MRN em altos valores de campos foi reportada em diversos sistemas nessa geometria - veja por exemplo [1, 32, 33, 34]. O mecanismo para a redução da resistência da amostra com o campo magnético varia de acordo com o tipo de material estudado.

Tome, por exemplo, sistemas lamelares altamente anisotrópicos com férmions de Dirac. É proposto, nesse caso, a ocorrência de MRN na direção perpendicular aos planos do material [1]. Ela tem origem na quantização de Landau no sistema e ocorre devido ao tunelamento de portadores de carga entre camadas adjacentes no material.

É o caso, por exemplo, do composto orgânico $\alpha - (BEDT - TTF)_2 I_3$ sob pressão, discutido por Tajima et al. na referência [35]. O material em questão é um sistema quase-2D formado por camadas condutoras com dispersão do tipo Dirac separadas por regiões de material isolante. No trabalho, Tajima demonstrou a ocorrência de magnetorresistência negativa ao se medir a resistividade em suas amostras na direção perpendicular aos planos condutores. Diferente do mecanismo de localização fraca de elétrons, a MRN observada é induzida pela presença de campos magnéticos (ao

invés de ser destruída). Um exemplo é mostrado na figura 1.10.

Nesse composto orgânico, a MRN é atribuída ao tunelamento de portadores de carga entre níveis fundamentais de Landau de planos metálicos adjacentes. Como os portadores do tipo Dirac possuem nível fundamental de Landau com $E_{n=0} = 0$ (veja a eq. 1.32), se a energia de Fermi for mantida no ponto de Dirac o nível fundamental nunca será completamente esvaziado. Nessa situação, o aumento do campo magnético somente aumenta a degenerescência do nível fundamental de Lan-

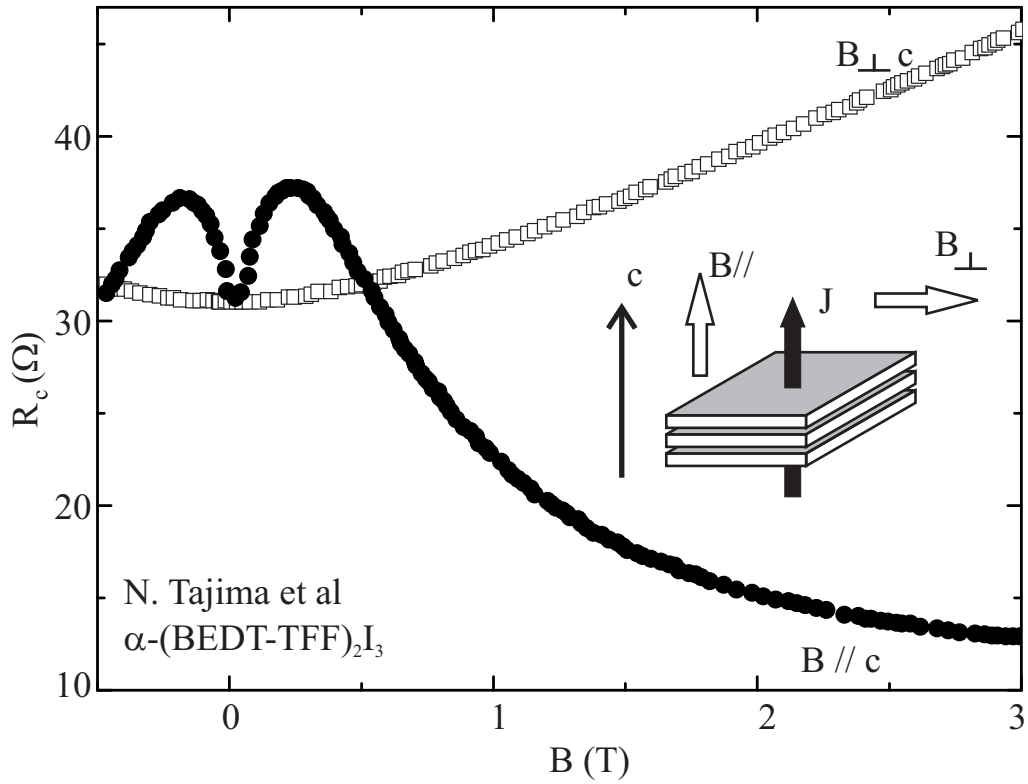


Figura 1.10: Resultados obtidos por Tajima et al no sistema lamelar $\alpha - (BEDT - TTF)_2I_3$ [35]. O inset mostra a configuração da amostra. A magnetorresistência negativa ocorre na situação em que $B // J$, orientados na direção normal aos planos do material estudado (paralelos ao eixo c).

dau ($n=0$), aumentando o número de estados disponíveis para portadores de carga. Isso facilita o tunelamento desses portadores entre níveis de Landau de duas camadas condutoras adjacentes conforme se aumenta o campo magnético. O resultado é a redução da resistência elétrica na direção perpendicular aos planos do material. A MRN gerada por esse mecanismo possui forma funcional do tipo

$$\rho_{zz} \propto \frac{1}{B_z + B_0}, \quad (1.72)$$

onde se assume que $\mathbf{B} // \mathbf{E} // \hat{\mathbf{z}}$.

Um efeito semelhante foi reportado em grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) na referência [32]. No trabalho, foi induzida uma região de MRN na direção perpendicular aos planos do material na presença de campos magnéticos acima de

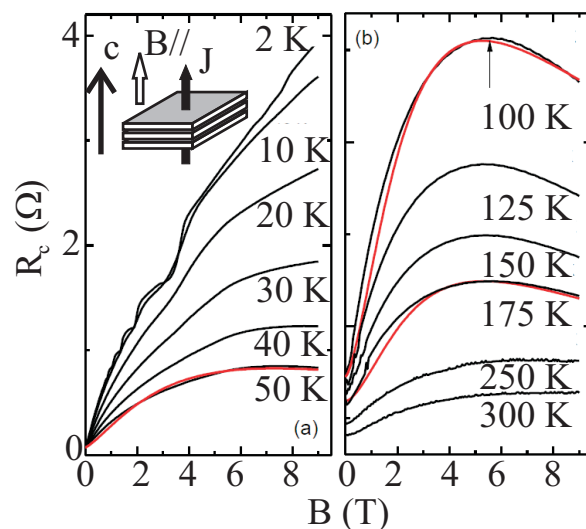


Figura 1.11: Resultados em grafite pirolítico altamente orientado. A MRN observada ocorre somente na direção perpendicular aos planos da amostra e em altos valores de campo magnético. Adaptado de [32].

5 T. Esse resultado está apresentado na figura 1.11 e será discutido na seção 4.3.

Hopping entre estados com momento orbital não nulo. Considere a magnetorresistência devido ao *hopping* (ou transferência) de elétrons entre orbitais atômicos de átomos doadores em uma matriz cristalina. Caso o transporte seja realizado somente pela transferência de carga entre os orbitais desses átomos, a condutividade do material deve ser proporcional à superposição entre as funções de ondas de doadores próximos (também chamada de integral de *overlap*) [36].

Suponha, agora, que a função de onda eletrônica dos portadores devido aos átomos aceitadores seja esfericamente simétrica (onda s, com momento orbital $l = 0$). A presença de um campo magnético comprime a função de onda no plano normal ao campo, reduzindo a integral de overlap de doadores adjacentes. Isso leva a um aumento da resistência elétrica elétrica no material.

O cenário acima, porém, é alterado caso os elétrons de átomos doadores não possuam funções de onda com simetria esférica (ou momento orbital não nulo - $l \neq 0$). Esse problema foi abordado teoricamente por A. Alexandrov et al em [36]. Em seu trabalho, Alexandrov desenvolveu uma teoria para magnetorresistência devido ao hopping de elétrons entre estados com momento orbital não nulo. Seu objetivo era descrever resultados obtidos para magnetorresistência em alguns materiais orgânicos [36, 37]. Ele demonstrou que, na ausência de efeito Zeeman, a contribuição à condutividade devido ao hopping entre estados com $l \neq 0$ deveria ser da forma

$$\sigma(b) = \sigma(0) \left[\frac{krb/2}{\sinh(krb/2)} \right]^2 e^{mkrb} e^{-k^3 \rho^2 r b^2 / 48}. \quad (1.73)$$

Na equação 1.73, r e ρ são a distancia de hopping e sua projeção no plano normal ao campo magnético, k é o inverso do comprimento de localização do doador, m o número quântico magnético e b o campo magnético reduzido ($b = 2eB/\hbar k^2$). A expressão é válida somente na situação em que os estados com números quânticos m e $-m$ sejam não degenerados, algo que é alcançado se o sistema apresentar quebra de simetria de reversão temporal (devido, por exemplo, a momentos magnéticos não compensados no material). Uma manipulação da eq. 1.73 permite se determinar a MR em baixos valores de campo ($b \ll 1$):

$$\text{MR} \equiv \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \approx e^{-mkrb+k^3\rho^2rb^2/48} - 1. \quad (1.74)$$

Na situação em que $m \neq 0$, equação 1.74 é negativa e aproximadamente linear em baixos valores de b , se tornando positiva a medida em que o campo aumenta. A linearidade da MRN em baixos valores de B pode, então, ser interpretada como uma assinatura do fenômeno de hopping eletrônico entre orbitais com momento angular não nulo.

1.4 Supercondutividade

Em 1908, Kamerling-Onnes realizou a liquefação de gás hélio pela primeira vez na história. Essa conquista lhe permitiu o estudo do comportamento de diversos materiais em temperaturas extremamente baixas. Em 1911, enquanto o próprio Onnes investigava as propriedades elétricas de mercúrio metálico em torno de 4.2 K, ele observou algo novo, que mais tarde seria batizado como supercondutividade [38].

Supercondutividade (SC) é um efeito descoberto a mais de cem anos e que ainda desperta grande interesse na comunidade científica. Esse fenômeno consiste basicamente na ausência de resistividade elétrica em um material abaixo de uma certa temperatura, denominada *temperatura crítica* (T_C) [39]. Por se tratar de um efeito macroscópico de natureza quântica altamente não trivial, foram necessários cerca de quarenta e cinco anos entre sua descoberta e a formulação da primeira teoria microscópica bem sucedida a explicar o fenômeno [39].

1.4.1 Propriedades fundamentais

A supercondutividade é caracterizada principalmente pela presença de condutividade infinita no material. Essa assinatura, denotada por uma transição em sua resistividade abaixo de uma determinada temperatura crítica, é ilustrada na figura 1.12. Ela propicia a aplicação de supercondutores de maneira inusitada, como na manutenção de correntes persistentes em anéis fechados, o que gera campos magnéticos contínuos.

A presença de resistividade zero, porém, não é a única assinatura de um material supercondutor. Em 1933, Meissner e Ochsenfeld perceberam que, ao ser submetido a

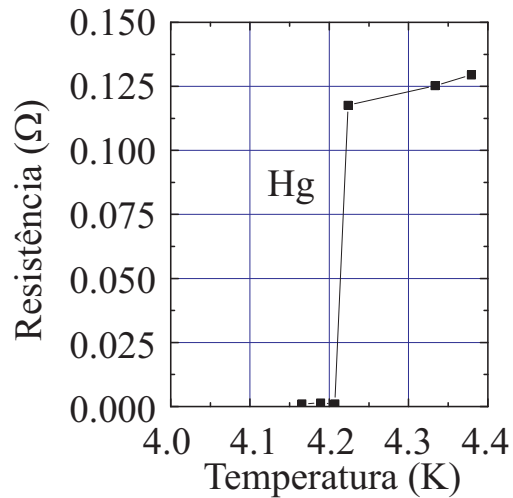


Figura 1.12: Transição supercondutora para mercúrio obtida por K. Onnes. Adaptado de [38].

campos magnéticos, um supercondutor apresentava diamagnetismo perfeito [40]. Em princípio, esse efeito poderia ser entendido em termos das leis de indução de Faraday. Ao se aplicar campo magnético em uma amostra supercondutora, supercorrentes de superfície surgiriam de modo a se opor à variação do campo magnético dentro do material. Devido à ausência de resistência, essas correntes gerariam um campo magnético de intensidade igual ao aplicado, explicando o diamagnetismo perfeito. O efeito observado por Meissner em 1933, porém, era muito diferente. Ele observou que mesmo quando resfriado na presença de um campo uniforme (situação na qual não deveria haver variação do fluxo magnético na amostra), um material supercondutor expulsava todas as linhas de campo de seu interior. Essa propriedade, batizada de *efeito Meissner*, não pode ser explicada somente pela condutividade perfeita do material. A figura 1.13 ilustra o fenômeno.

Além de apresentar propriedades diferenciadas em suas propriedades elétricas e magnéticas, um supercondutor possui peculiaridades em sua capacidade térmica C . Em baixas temperaturas, o calor específico eletrônico de um metal normal varia linearmente com a temperatura T . Em um supercondutor, porém, essa dependência é diferente devido às interações elétron-elétron no sistema. Abaixo de T_c , o calor específico eletrônico do material varia da forma $C \propto e^{-\Delta(T)/T}$, enquanto que acima desta temperatura, o comportamento esperado para o estado metálico ($C \propto T$) é recuperado [42]. Na temperatura de transição há uma descontinuidade na curva de $C(T)$, cujo salto depende do material considerado. Essa transição é ilustrada na

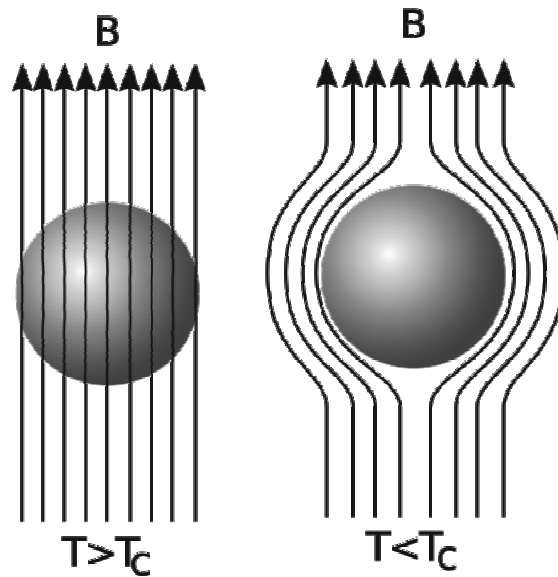


Figura 1.13: Ilustração representando o efeito Meissner. O painel esquerdo mostra o estado normal do material, na presença de campos magnéticos. Ao entrar no estado supercondutor (painel da direita), todas as linhas de campo são expulsas do interior do material. Extraído de [41].

figura 1.14 para o elemento alumínio.

1.4.2 Supercondutividade do tipo I e II

Campos magnéticos penetram na superfície de um material supercondutor em um comprimento característico λ , denominado de *comprimento de penetração*. Essa espessura do material supercondutor é a responsável pelos efeitos que o blindam de campos externos. A medida em que a magnitude do campo magnético aumenta, há a possibilidade de o modo como se dá penetração ser alterada. Isso permite a divisão

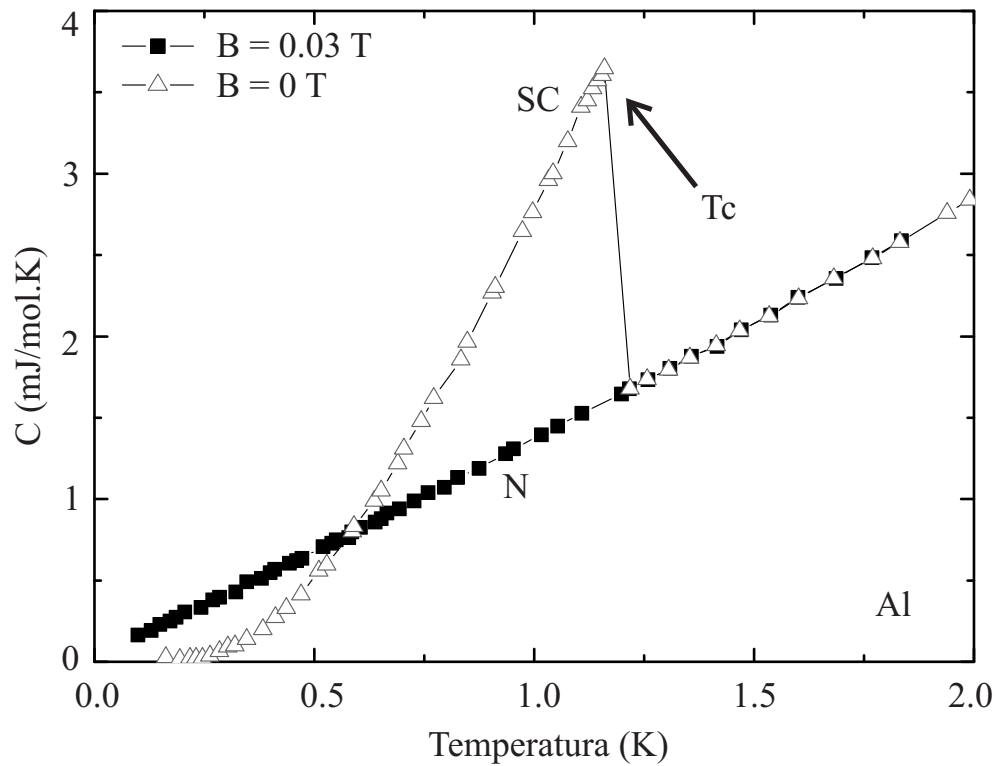


Figura 1.14: Medida de calor específico para alumínio no estado supercondutor (SC) e normal (N). Adaptado de [42].

dos materiais supercondutores em dois grupos. São eles “supercondutores do tipo I” e “supercondutores do tipo II”. A classificação se dá de acordo com a maneira como eles se comportam na presença de campos magnéticos.

Supercondutores do tipo I não permitem a penetração de campos magnéticos em seu interior além do comprimento característico λ . Nesse tipo de materiais, a presença de campos magnéticos suficientemente fortes destrói abruptamente a supercondutividade após um determinado valor de campo, denominado *campo crítico* H_C . O efeito pode ser observado em curvas de magnetização em função do campo magnético. Nelas, o comportamento linear do momento magnético no material correspondente ao efeito Meissner cessa abruptamente após um determinado campo crítico (veja a Fig. 1.15). Isso significa que, após um certo valor de campo magnético externo, o material deixa de expulsar campos magnéticos de seu interior.

Supercondutores do tipo II permitem a coexistência do estado supercondutor e do estado normal no mesmo material, o chamado *estado misto*. Nesse tipo de

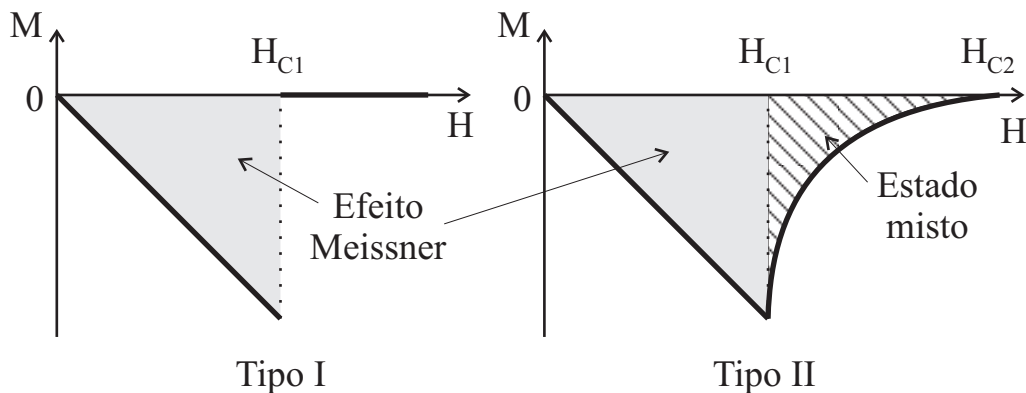


Figura 1.15: Ilustração das curvas de magnetização esperadas para um supercondutor do tipo I (a esquerda) e do tipo II (a direita). Figura adaptada de [19].

sistema, a supercondutividade começa a ser destruída em um determinado valor de campo crítico H_{C1} , e é extinta de forma contínua e progressiva até que, em um segundo campo crítico H_{C2} , cessa completamente de existir (veja a Fig. 1.15). A possibilidade da existência de regiões normais e supercondutoras no mesmo material foi prevista por Alexei A. Abrikosov a partir da teoria de Ginzburg-Landau [43]. Tal previsão lhe rendeu o prêmio Nobel de física de 2003.

Em um supercondutor do tipo II, o estado misto é caracterizado pela presença de vórtices no sistema.

Vórtices são regiões do material em que a supercondutividade foi destruída localmente. Essas estruturas estão presentes em meio à região supercondutora da amostra. Elas são atravessadas exatamente por um quantum de fluxo magnético Φ_0 (que será apresentado na seção 1.4.3) que são protegidas por correntes de borda (semelhantemente à redemoinhos em um meio líquido). Além disso, vórtices possuem momento magnético associado Φ_0 , apontando na direção das linhas de campo que o atravessam. Uma representação da estrutura dessa entidade pode ser observada na Fig. 1.16.

Em termos da presença de vórtices, a extinção da supercondutividade em um supercondutor do tipo II pode ser explicada da seguinte maneira: Ao ser colocado na presença de campos magnéticos superiores à H_{C1} e inferiores à H_{C2} , o número de vórtices formados em um supercondutor do tipo II aumenta linearmente com o campo magnético. A região entre eles, porém, permanece no estado supercondutor, permitindo o fluxo de corrente elétrica sem dissipação pelo material. A medida em que se aumenta o valor do campo magnético aplicado, o número de vórtices no

material também aumenta. Após um determinado valor de campo crítico H_{C2} , o número de vórtices será tão alto que ocorrerá a sobreposição entre seus núcleos (que estão no estado normal), e o material voltará para o estado normal.

A destruição parcial da supercondutividade com a possibilidade do transporte de supercorrentes pelo material torna viável a construção de magnetos supercondutores para gerar altos campos magnéticos. Esses magnetos são construídos com materiais do tipo II e podem trabalhar na região de campos magnéticos entre H_{C1} e H_{C2} . Nessa região os campos magnéticos são, em geral, consideravelmente mais altos do que os campos tolerados por um material do tipo I. Na tabela 1.1 são mostrados valores de H_C e T_C para alguns supercondutores dos tipos I e II.

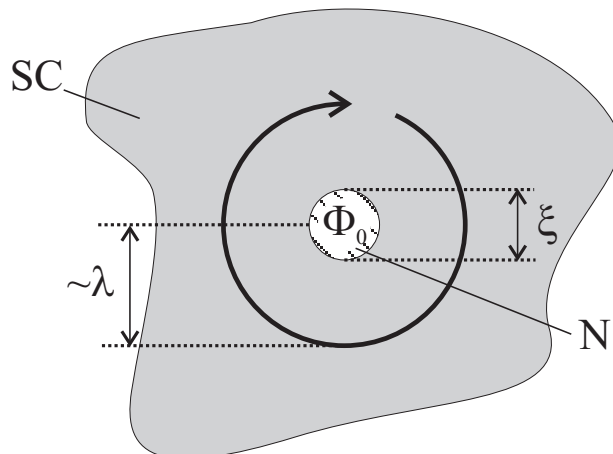


Figura 1.16: Imagem representativa de um vórtice em um material supercondutor. Regiões em cinza e branco correspondem, respectivamente, ao estado supercondutor (SC) e não supercondutor (N) do mesmo material. Setas não identificadas correspondem a correntes de borda. Os parâmetros ξ e λ dependem do material e estão descritos no texto. Φ_0 vale um quantum de fluxo magnético e é o fluxo magnético que passa pelo núcleo do vórtice.

Tabela 1.1: Valores de temperaturas e campos críticos para alguns supercondutores.

Material	TIPO	T_C (K)	H_C^* (T)	Referência
Al	I	1.2	0.01	[44]
Hg	I	3.4	0.04	[45]
Pb	I	7.2	0.08	[46]
NbTi	II	9.2	14.5	[47]
NbN	II	16	9.3 e 15.8	[48]
YBaCuO	II	92	140	[49]

* H_C para supercondutores do tipo I e H_{C2} para supercondutores do tipo II.

1.4.3 Aspectos teóricos do fenômeno

Em 1957, John Bardeen, Leon Neil Cooper e Robert Scribeffer apresentaram ao mundo a teoria conhecida como BCS [50]. Essa teoria descreve microscopicamente o fenômeno da supercondutividade em baixas temperaturas, o que garantiu a seus autores o prêmio Nobel de física de 1972. Segundo a teoria BCS, a ausência de condutividade elétrica em um material supercondutor ocorre devido a presença de uma quase-partícula chamada de *par de Cooper* - formada por dois elétrons emparelhados. A interação atrativa entre esses elétrons é realizada pelo meio material onde eles se encontram (rede cristalina), através da interação elétron-fonon [39]. Em termos simples, a polarização da rede cristalina gerada por um dos elétrons atrai um segundo elétron. A interação mediada pelo material é superior à repulsão coulombiana entre os dois portadores de carga.

A distância média entre dois elétrons constituintes de um par de Cooper recebe o nome de *comprimento de coerência supercondutor*. Ele é denotado pela letra grega ξ e varia de acordo com o material estudado. Para supercondutores clássicos (aqueles

descobertos antes da década de 80, e que são bem descritos pela teoria BCS), o comprimento de coerência possui ordem de grandeza de 10^{-5} m [18]. Essa distância é cinco ordens de grandeza superior aos parâmetros característicos de uma rede cristalina (que giram em torno de 10^{-10} m). Isso demonstra que a interação atrativa entre esses dois portadores de carga é de longo alcance e que as funções de onda de pares diferentes possuem forte superposição (overlap).

Segundo a teoria BCS, a ocorrência de pares de Cooper no material é uma condição necessária para a existência de supercondutividade. A interação atrativa entre os elétrons em um meio material condutor gera um estado com energia inferior à energia base do mar de Fermi em que os portadores se encontram [51]. Por isso, quando dois elétrons formam um estado ligado, a energia do sistema inteiro diminui. Essa diminuição continua até o momento em que se atinja o nível fundamental do estado supercondutor, caracterizado por um estado coletivo formado apenas por pares de Cooper.

A diferença entre a energia do estado fundamental supercondutor e do mar de Fermi original dá origem a um gap Δ no espectro eletrônico do material supercondutor. Isso significa que é necessária uma energia mínima para se promover uma excitação de algum par de Cooper no sistema, o que também resultaria em uma mudança da energia do estado coletivo. Caso essa energia não seja atingida, não haverá estados disponíveis para o espalhamento de portadores e a resistência elétrica será nula. O gap supercondutor (como é chamado) pode ser experimentalmente encontrado através de medidas de tunelamento eletrônico e absorção óptica [52, 39].

Em um sistema real, a energia necessária para se promover uma excitação no

estado fundamental formado por pares de Cooper depende da temperatura. Isso ocorre porque a energia térmica dos portadores de carga reduz sua interação efetiva, reduzindo também a diferença entre as energias do estado fundamental supercondutor e do estado normal (estado de Fermi-Dirac). Segundo a teoria BCS, a dependência do gap supercondutor em um material com a temperatura possui a forma funcional

$$\Delta(T) \propto \Delta_0 \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}, \quad (1.75)$$

onde T_C é a temperatura crítica do supercondutor.

A expressão acima mostra que, à medida em que a temperatura T se aproxima de T_C , a energia necessária para se promover excitações no supercondutor se torna menor. Isso corresponde à quebra de pares de Cooper em dois elétrons não interagentes, o que aumenta a energia do estado coletivo. Conforme $\Delta(T) \rightarrow 0$, cada vez mais pares de Cooper são excitados de volta ao mar de Fermi e o estado supercondutor é progressivamente extinto. A partir do momento em que o transporte devido a elétrons não pareados é dominante em relação àquele realizado pelos pares de Cooper restantes, a supercondutividade é destruída.

Apesar de descrever bem o fenômeno da supercondutividade, a teoria BCS possui alguns pontos fracos. Por ser válida somente no limite de fraco acoplamento, ela não descreve bem supercondutores de alta temperatura crítica (conhecidos como *high* - T_C). Além disso, ela se torna muito complexa no caso de sistemas inomogêneos em que o gap Δ varie no espaço (como, por exemplo, grãos supercondutores imersos em um meio não supercondutor). Para se realizar a descrição do fenômeno nestes casos, recorre-se a teoria conhecida como “Teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau”

(GL). Sua formulação rendeu a Ginzburg (Landau já havia falecido) o prêmio Nobel de Física de 2003 [39].

Na teoria de GL é introduzida uma pseudofunção de onda Ψ , cujo módulo quadrado $|\Psi|^2$ representa a densidade local de pares de Cooper no material. É postulado que, se Ψ é pequeno e varia lentamente no espaço, a densidade de energia livre em um sistema na presença de um campo magnético $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ pode ser escrita como

$$f = f_{n0} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{h}{8\pi}. \quad (1.76)$$

Na expressão 1.76, $f_{n0} + h/8\pi$ representa a densidade de energia livre do estado normal do material. Os demais termos descrevem efeitos relacionados à supercondutividade [39].

Antes de se estudar a termodinâmica representada pela eq. 1.76, é conveniente se definir o valor que Ψ assume na ausência de quaisquer gradientes ou campos. Esse valor, denotado por Ψ_∞ , corresponde à função de onda no interior do material supercondutor, que é blindado contra campos ou correntes superficiais. Ele é obtido minimizando-se a densidade de energia livre do sistema com relação a Ψ ao tomar-se $\mathbf{A} = \nabla \Psi = 0$ na equação 1.76. Esse procedimento resulta em

$$|\Psi_\infty| = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (1.77)$$

A solução para a equação 1.76 pode ser obtida através de métodos variacionais ao se supor uma função de onda da forma $\Psi = |\Psi|e^{i\phi(\mathbf{r})}$. A minimização da energia livre total (dada pela integral de volume da equação 1.76) fornece as equações diferenciais

de GL.

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (1.78a)$$

$$\mathbf{J} = \frac{e^*\hbar}{2m^*i} (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}\Psi^*\Psi. \quad (1.78b)$$

Em particular, na ausência de campos magnéticos ($\mathbf{A} = 0$), a equação 1.78a em uma dimensão pode ser reescrita como

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|\Psi_\infty} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{\Psi}{\Psi_\infty} + \left(\frac{\Psi}{\Psi_\infty} \right)^3 = 0, \quad (1.79)$$

de onde se define um comprimento característico ξ

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}. \quad (1.80)$$

O parâmetro ξ corresponde a uma distância característica ao longo da qual Ψ varia. Ele pode ser interpretado como o comprimento de coerência supercondutor do material [39].

Supondo-se que o supercondutor seja submetido a um campo magnético suficientemente alto, de modo que Ψ seja muito menor do que Ψ_∞ , o termo cúbico em Ψ da eq. 1.79 pode ser desprezado e ela pode ser reescrita como

$$\left(\frac{\nabla}{i} - 2\pi\mathbf{A} \right)^2 \Psi = \frac{2m^*\alpha}{\hbar^2}\psi \equiv \frac{\psi}{\xi^2}. \quad (1.81)$$

Supondo-se que o campo magnético \mathbf{H} seja aplicado ao longo da direção $\hat{\mathbf{z}}$, é possível se escolher o calibre em que $\mathbf{A} = Hx\hat{\mathbf{y}}$. Substituindo-se o valor de \mathbf{A} escolhido na

equação 1.81 e supondo uma solução do tipo $\Psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} g(x)$, obtém-se a expressão

$$-g(x)'' + \left(\frac{2\pi H}{\Phi_0}\right)^2 \left(x - \frac{k_y \Phi_0}{2\pi H}\right)^2 g(x) = \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right) g(x), \quad (1.82)$$

onde

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= h/2e \approx 2 \times 10^{-15} \text{ Wb (SI)} \\ \Phi_0 &= hc/2e \approx 2 \times 10^{-7} \text{ G.cm}^2 \text{ (cgs)} \end{aligned} \quad (1.83)$$

e é definido como um quantum de fluxo magnético.

A equação 1.82 corresponde àquela de um oscilador harmônico quântico com frequência angular $\omega = 2eH/\phi_0$ e autoenergias $\epsilon = 1/\xi^2 - k_z^2$ (veja a seção 1.1.1).

Aplicando-se a expressão para as auto-energias de um oscilador harmônico quântico, chega-se na relação

$$\left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right) = \epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \frac{2\pi H}{\Phi_0}, \quad (1.84)$$

de onde se obtém

$$H = \frac{\Phi_0}{2\pi(2n+1)} \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right). \quad (1.85)$$

O maior valor possível para H ocorre quando $n = k_z = 0$, e corresponde ao maior campo magnético para o qual a supercondutividade pode existir no material. Esse campo crítico é denotado por H_{C2} , e é relacionado com ξ por

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}. \quad (1.86)$$

A expressão 1.86 permite se obter uma estimativa de ξ a partir do campo crítico

superior de um supercondutor tipo II.

Como colocado na seção 1.4.2, vórtices surgem ao submeter-se um material supercondutor do tipo II a campos magnéticos inferiores à H_{C2} e superiores a H_{C1} . O campo limite inferior para o surgimento de vórtices é definido como aquele no qual o primeiro quantum de fluxo magnético penetra no material. Nesse valor de campo, a energia livre de Gibbs no sistema supercondutor deve permanecer inalterada, independente da adição do primeiro vórtice ao sistema [39]. Considerando-se h como o campo magnético local no material, é possível se escrever a energia livre de Gibbs em função da energia livre de Helmholtz da seguinte maneira:

$$G = F - \frac{H}{4\pi} \int h d\mathbf{r}. \quad (1.87)$$

Na situação em que nenhum vórtice está presente no material, $h = 0$ e $F = F_s$, definida pela integral de volume da equação 1.76. Na presença de um único vórtice, $F = F_s + \epsilon_1 L$, com ϵ_1 a densidade de energia extra por unidade de comprimento devido ao vórtice de tamanho L (também chamada de tensão). Igualando-se as energias na presença de um único vórtice e na sua ausência, chega-se na equação

$$F_s = F_s - \frac{H_{C1} \int h d\mathbf{r}}{4\pi} = F_s + \epsilon_1 L - \frac{H_{C1} \Phi_0 L}{4\pi}, \quad (1.88)$$

onde o lado esquerdo corresponde a ausência de vórtices e o direito a um único vórtice. A integral é realizada sobre todo o volume da amostra. Da expressão acima

se obtém a relação entre H_{C1} e ϵ_1

$$H_{C1} = \frac{4\pi\epsilon_1}{\Phi_0}. \quad (1.89)$$

É conveniente se encontrar, agora, uma expressão que relacione a densidade de energia ϵ_1 com os parâmetros ξ e λ do supercondutor. Desprezando-se o núcleo do vórtice, ϵ_1 pode ser obtida considerando-se as contribuições da energia do campo magnético e da energia cinética das correntes elétricas \mathbf{J} à energia total do sistema [39]. Utilizando essa consideração,

$$\epsilon_1 = \frac{1}{8\pi} \int \left(h^2 + \lambda^2 \left| \frac{c}{4\pi} \mathbf{J} \right|^2 \right) dS \quad (1.90)$$

com λ o comprimento de penetração na superfície do material. Uma manipulação algébrica permite reescrever a expressão 1.90 como

$$\epsilon_1 = \frac{1}{8\pi} \int_S |h| \Phi_0 \delta_2(\mathbf{r}) dS + \lambda^2 \oint_{\partial S} [\mathbf{h} \times (\nabla \times \mathbf{h})] \cdot d\mathbf{s}. \quad (1.91)$$

A superfície S corresponde a um disco com um furo (no qual se encontra o núcleo do vórtice) e a integral de linha corre os limites externos e internos de S . Como a região de núcleo é desprezada, o primeiro termo da equação 1.91 se anula. O segundo termo fornece uma contribuição não nula

$$\epsilon_1 = \frac{\lambda^2}{8\pi} \left[h \frac{dh}{dr} 2\pi r \right]_{\xi}. \quad (1.92)$$

Na expressão 1.92, ξ corresponde ao comprimento que a função de onda Ψ penetra dentro do vórtice (ou o comprimento de coerência supercondutor - veja a fig. 1.16) e λ ao comprimento de penetração do campo (distância que o campo magnético h penetra no supercondutor a partir do centro do vórtice). É possível se demonstrar que, no limite de $\lambda \gg \xi$, $h(r) \approx \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln(\lambda/r)$ [39]. Com isso, a expressão 1.92 se reduz a

$$\epsilon_1 \approx \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2 \ln \left(\frac{\lambda}{\xi} \right), \quad (1.93)$$

que, ao ser substituída na equação 1.89, resulta em

$$H_{C1} \approx \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \left(\frac{\lambda}{\xi} \right). \quad (1.94)$$

A equação 1.94 fornece uma relação entre o campo crítico I de um supercondutor e o comprimento de penetração λ no material.

As equações 1.86 e 1.94 nos permitem obter, através de experimentos que determinem H_{C1} e H_{C2} , a razão entre λ e ξ . Essa relação é definida como o parâmetro de Ginzburg-Landau κ :

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}, \quad (1.95)$$

e fornece informações sobre o estado supercondutor do material estudado [39]. Na situação em que $\kappa > 1/\sqrt{2}$, o supercondutor é classificado como sendo do tipo II. Caso contrário, o sistema é um supercondutor do tipo I [39].

1.4.4 Supercondutividade em interfaces

A possibilidade do surgimento de supercondutividade justapondo-se dois materiais normais é algo interessante na física. Esse efeito possibilita, em princípio, a indução de propriedades supercondutoras em uma variedade de heterojunções. Isso permitiria a fabricação de componentes supercondutores de modo semelhante ao que é realizado em semicondutores.

Uma das primeiras indicações da indução de propriedades supercondutoras na interface entre dois materiais no estado normal data de 1968 e foi realizada por Strongin et al. [53]. Em seu trabalho, foi observado que a construção de heteroestruturas de Al intercalado por átomos de Cu ou Sn aumentava a T_C do metal alumínio de 1.2 K para temperaturas acima de 5 K.

Mais recentemente, foram observadas evidências de supercondutividade na interface entre dois isolantes. Em 2002, Ohtomo et al. demonstrou experimentalmente que heteroestruturas de $LaTiO_3$ e $SrTiO_3$, dois materiais isolantes, apresentavam características metálicas [54]. Em 2007, Reyren et al. mostrou, através de medidas de transporte elétrico, que o estado metálico encontrado cinco anos antes apresentava supercondutividade em temperaturas abaixo de 200 mK [55]. Esse resultado é ilustrado na figura 1.17. Em seu trabalho, Reyren não foi capaz de atribuir a supercondutividade encontrada a um mecanismo em particular. Foi sugerido, porém, que o efeito pudesse ocorrer devido à dopagem superficial em um dos componentes da interface pelo outro constituinte da heteroestrutura [56, 57, 58].

Essa hipótese pôde ser validada ao se estudar sistemas isolantes que se comportam como supercondutores na presença de dopantes. Em 2008, K. Ueno reportou a

ocorrência de supercondutividade em monocristais do isolante $SrTiO_3$ na presença de dopagem eletrostática [57]. Através da utilização de um eletrólito orgânico, Ueno induziu propriedades supercondutoras no material estudado em temperaturas inferiores a 0.4 K (veja a fig. 1.18). Essa temperatura é muito próxima à temperatura crítica encontrada em 1965 para o estado supercondutor em $SrTiO_{(3-\delta)}$ - induzido por dopagem química [59].

Utilizando-se o mesmo procedimento adotado para $SrTiO_3$ em 2008 [57], Ueno demonstrou em 2011 a possibilidade de supercondutividade induzida em outro sistema

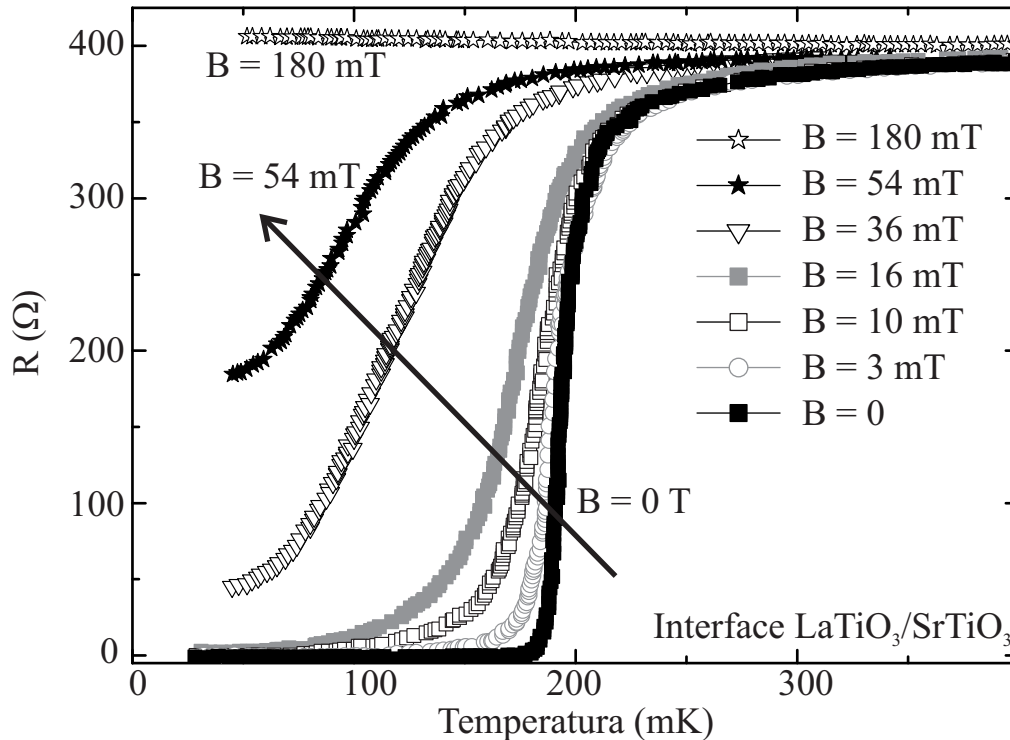


Figura 1.17: Transição supercondutora observada em interfaces de $LaTiO_3$ e $SrTiO_3$ por Reyren et al. Cores e símbolos diferentes correspondem a campos magnéticos diferentes. Adaptado da referência [54].

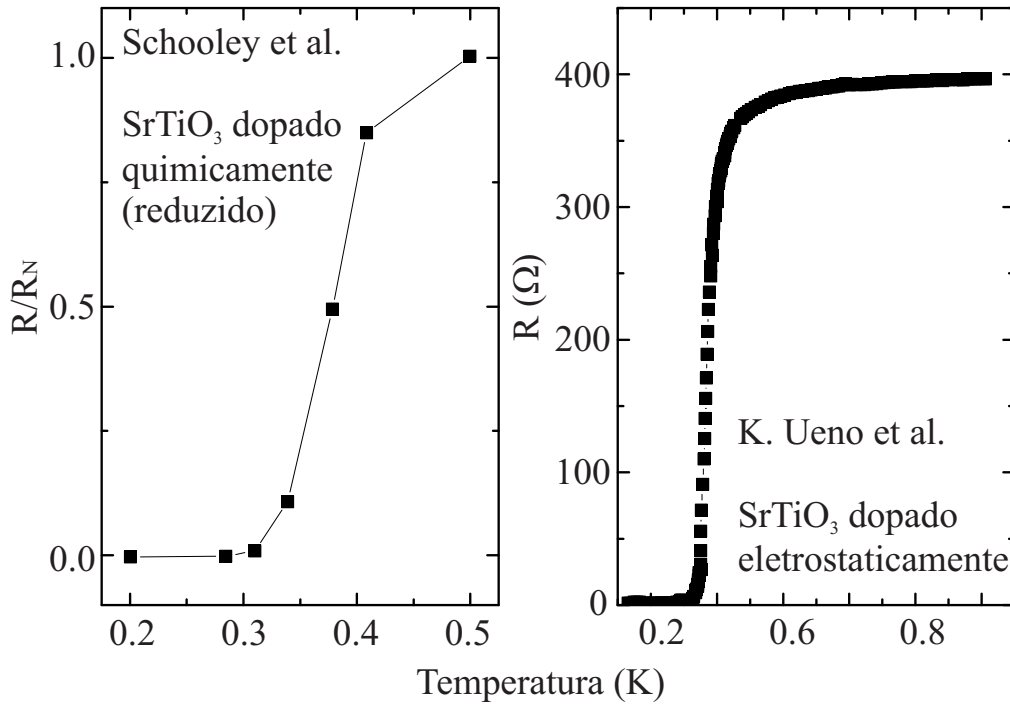


Figura 1.18: Transição supercondutora observada em $SrTiO_3$ através de dopagem eletrostática (painel direito) e dopagem química (painel esquerdo). R_N é definida como a resistência do material no estado normal. Adaptado de [57] e [59].

isolante. Ao aplicar campos elétricos em $KTaO_3$ na presença de líquidos iônicos, observou-se o surgimento de uma transição supercondutora em torno de 70 mK [56], ilustrada na figura 1.19.

Em seu trabalho de 2008, Ueno sugere que a indução de supercondutividade através de dopagem eletrostática possui vantagens em relação à dopagem química. Isso é explicado em termos de desordem estrutural no material. É proposto que os átomos doadores (ou aceitadores) introduzidos na dopagem química deformem a estrutura cristalina e eletrônica do material original. Isso limita a dopagem química a um determinado valor, acima do qual o cristal perde suas características iniciais

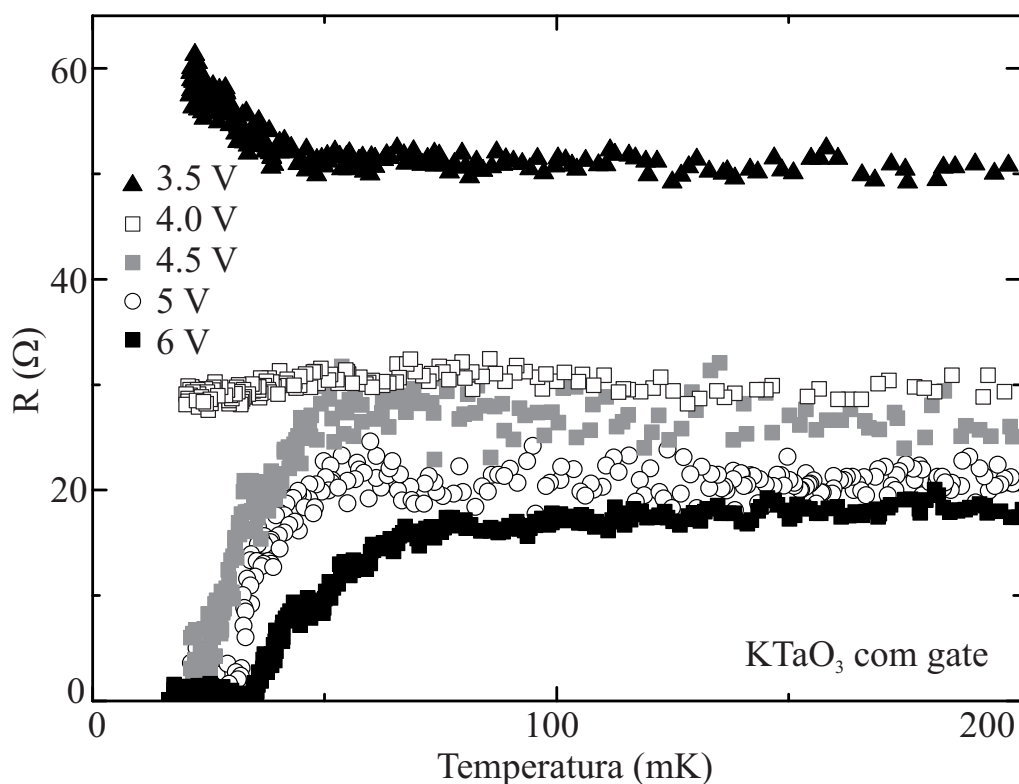


Figura 1.19: Transição supercondutora observada em $KTaO_3$ através de dopagem eletrostática. Os valores próximos aos símbolos correspondem a tensão de gate aplicada na região de superfície do material para se promover a dopagem da amostra. Adaptado de [56].

[57]. Esse problema não ocorre caso a dopagem seja realizada superficialmente na amostra através da formação de interfaces com outros sistemas ou pela aplicação de campos elétricos. Nessa situação, são observadas propriedades supercondutoras somente nas interfaces e superfícies do material, com T_C superior aos casos em que a supercondutividade é induzida através da dopagem química do seu volume (veja, por exemplo, [55, 57]).

Medidas realizadas por A. Gozar em La_2CuO_4 , $La_{1.55}Sr_{0.45}CuO_4$ e no composto

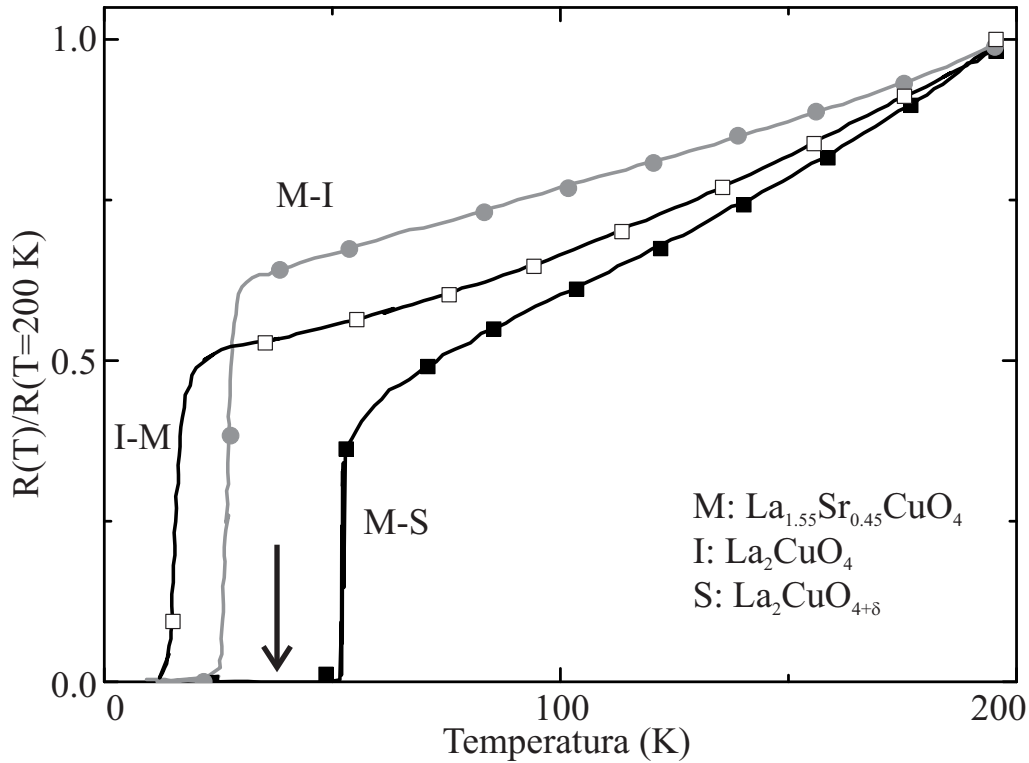


Figura 1.20: Indução de propriedades supercondutoras em interfaces entre um metal (M), isolante (I) e supercondutor (S). A notação M-I (I-M/M-S) se refere a amostras compostas por filmes finos do material M (I/S) crescidos sobre substratos do material I (M/S). A seta indica a maior temperatura encontrada para o material S sem interfaces. Adaptado de [60].

$La_2CuO_{(4+\delta)}$ corroboram essa hipótese [60]. No trabalho, além da indução de propriedades supercondutoras em interfaces entre o metal $La_{1.55}Sr_{0.45}CuO_4$ e o isolante La_2CuO_4 , é demonstrado que a presença de interfaces entre o supercondutor $La_2CuO_{(4+\delta)}$ e o metal $La_{1.55}Sr_{0.45}CuO_4$ aumenta o valor de T_C do material supercondutor em até 10 K. Esse resultado é ilustrado na figura 1.20.

Um sistema importante para o presente trabalho é a grafite. Compostos interca-

lados de grafite apresentam supercondutividade com T_C entre 0.14 K e 11.5 K, sendo a maior T_C obtida em CaC_6 [61]. Nele, os átomos de Ca se concentram entre os planos de grafeno no material, não havendo substituição de átomos de carbono por átomos de cálcio. A supercondutividade observada nessas condições pode ser entendida como sendo induzida pelo aumento da concentração de portadores na grafite, doados pelos átomos intercalantes.

Recentemente, A. Ballestar et. al. propôs em [62], através de experimentos com grafite de poucas camadas sobre substratos de nitreto de silício (SiN), que a supercondutividade em grafite possa ser estimulada na ausência de dopantes químicos. Ela seria induzida apenas aplicando-se campos elétricos no material. Em seus experimentos, foi observada a indução de uma transição do tipo supercondutora com T_C em torno de 15 K em amostras de grafite em função da tensão de gate no material (veja a fig. 1.21). No trabalho, é sugerido que a supercondutividade ocorre na interface entre regiões gráficas na amostra (veja a sec. 2.1) que, quando carregadas com a concentração adequada de portadores, apresentariam resistência elétrica nula.

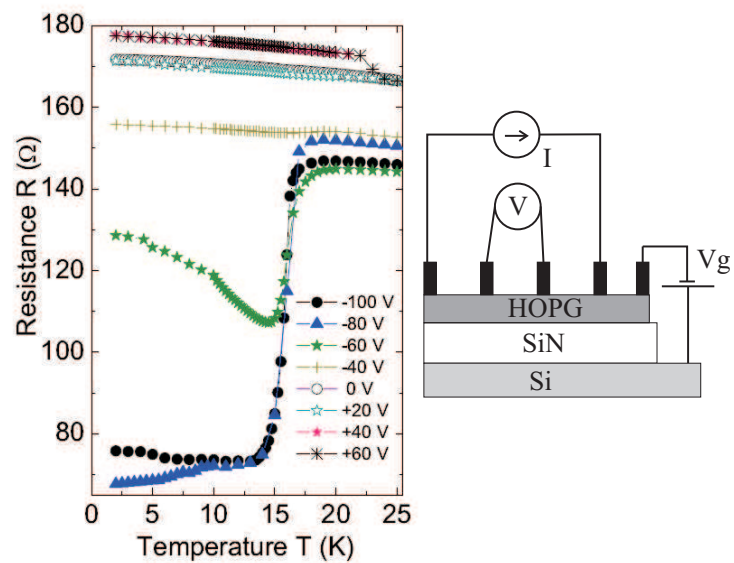


Figura 1.21: Medidas de transporte elétrico em função da temperatura para diversos valores de dopagem eletrostática (tensão de gate) em grafite. Note a ocorrência de uma transição do tipo supercondutora por volta de 15K. O diagrama a direita mostra a montagem experimental. Extraído de [62].

2 Materiais

Nesta seção serão apresentados os aspectos mais relevantes dos materiais estudados durante o desenvolvimento desta tese de doutorado. Ela será dividida em duas partes: grafite e antimônio.

2.1 Grafite

2.1.1 Propriedades estruturais e eletrônicas

Carbono, denotado pela letra C, é um elemento químico presente em praticamente todas as formas de vida conhecidas ao homem. Esse elemento possui peso atômico 12 e está na família 4A da tabela periódica. Dependendo da maneira como são organizados, átomos de carbono podem compor materiais extremamente duros (como o diamante) ou extremamente flexíveis (como nanotubos de carbono). Carbono tem atraído muito interesse científico, pois é o elemento precursor de diversos compostos que apresentam propriedades singulares. Dentre estes encontram-se cadeias aromáticas, fulerenos (dentre os quais nanotubos de carbono), grafite e grafeno (veja a fig. 2.1).

É conveniente se iniciar a apresentação das propriedades da grafite falando-se sobre a estrutura formada ao se ligar átomos de C a três vizinhos equidistantes, conformando-os em uma rede hexagonal plana e infinita. Esse material recebe o nome de *grafeno*. Sua estrutura é semelhante à de favos de mel, e é representada na Fig. 2.2. Na figura é ilustrada apenas uma fração de um plano de grafeno (que idealmente seria infinito). Por ser formado por uma única camada de átomos, é o

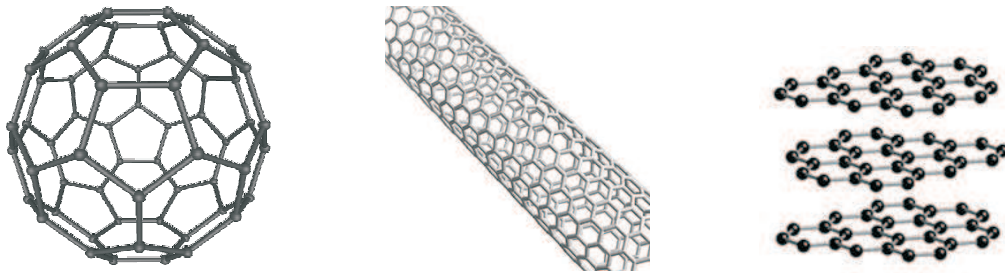


Figura 2.1: Ilustrações de diferentes compostos carbônicos. Da esquerda para a direita: Fulereo de Buckminster (conhecido popularmente como “buckball” - C_{60}), nanotubo de carbono de parede única e grafite (representado por três camadas de grafeno empilhadas).

material que atualmente mais se aproxima da bidimensionalidade ideal.

Recentemente o grafeno tem despertado grande interesse no meio científico devido a suas propriedades elétricas singulares. Dentre elas estão altos valores de mobilidade eletrônica (da ordem de $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [63] e a ocorrência de efeitos quânticos observáveis a temperatura ambiente [64].

A Fig. 2.2 mostra a estrutura espacial do grafeno. A célula unitária do material está indicada em cinza. Ela possui dois átomos não equivalentes, que são rotulados como pertencentes a duas subredes distintas (denominadas A e B - ilustradas em cores diferentes). Dessa maneira, os primeiros vizinhos de um determinado átomo sempre pertencem à subrede oposta. A zona de Brillouin do grafeno é hexagonal, assim como sua estrutura espacial são ilustradas nas figuras 2.3 e 2.3.

Considerando-se a figura 2.2 com a origem do sistema de coordenadas em qualquer átomo de carbono e a orientação de eixos como a ilustrada, as posições relativas δ_i dos três primeiros vizinhos de um átomo qualquer podem ser escritas (a menos de

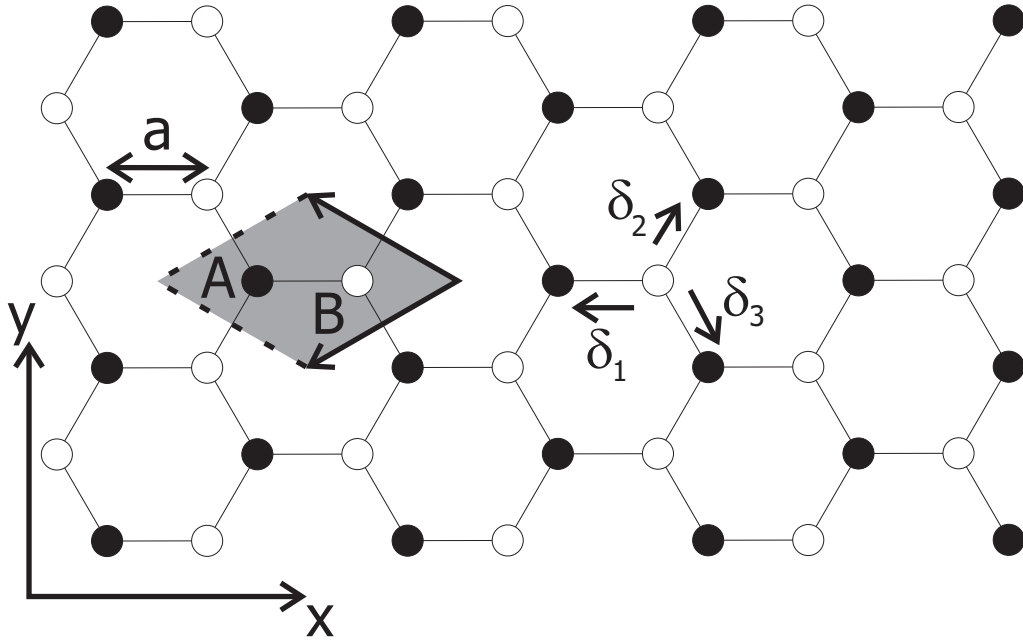


Figura 2.2: Representação de uma parte de uma folha de grafeno vista de cima. Círculos com cores diferentes correspondem à átomos pertencentes à subredes diferentes. A região cinza corresponde à cela unitária do material. Para informações adicionais, veja o texto.

uma reflexão em x) como:

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= a(-1, 0); \\
 \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \\
 \delta_3 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}).
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Na expressão 2.1, “ a ” é a distância entre primeiros vizinhos, e vale aproximadamente 1.4×10^{-10} m [65].

Em primeiros vizinhos, podemos escrever o hamiltoniano *tight-binding* desse material como

$$\hat{H} \approx t \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_{j=1,2,3} (c_{A,\mathbf{R}_i}^+ c_{B,\mathbf{R}_i+\delta_j} + c_{B,\mathbf{R}_i+\delta_j}^+ c_{A,\mathbf{R}_i}).
 \tag{2.2}$$

Na expressão, t é a energia associada à transferência (ou *hopping*) de elétrons entre orbitais vizinhos, $c_{g,\mathbf{R}}$ é o operador de destruição de elétrons na posição \mathbf{R} da subrede g e $c_{g,\mathbf{R}}^+$ é o operador de criação correspondente. Os operadores “ c ” podem ser escritos a partir de sua transformada de Fourier:

$$c_{\alpha,\mathbf{R}_j} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} c_{\alpha,\mathbf{k}}}{\sqrt{N}} \right), \quad (2.3)$$

onde N é o número de células unitárias no sistema. Substituindo-se a eq. (2.3) em (2.2) e se definindo o vetor $\psi^+ = (c_{A,\mathbf{k}}^+, c_{B,\mathbf{k}}^+)$, a equação 2.2 pode ser reescrita como:

$$\hat{H} \approx t \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^+ \begin{bmatrix} 0 & \xi(\mathbf{k}) \\ \xi^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix} \psi_{\mathbf{k}}, \quad (2.4)$$

onde

$$\xi(\mathbf{k}) = t \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_i} = t e^{ik_x a/2} \left[2 \cos\left(\frac{k_y a \sqrt{3}}{2}\right) + e^{-i3k_x a/2} \right]. \quad (2.5)$$

Do Hamiltoniano apresentado na equação (2.4), percebe-se imediatamente que as autoenergias do problema são dadas por $E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm|\xi(\mathbf{k})|$. Note que, no ponto $\mathbf{k} = \mathbf{K} \equiv \left(0, -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$, $E_{\pm}(\mathbf{K}) = 0$. Isso permite se expandir $\xi(\mathbf{k})$ em torno do ponto \mathbf{K} . Realizando essa expansão se obtém, em primeira ordem em \mathbf{k} :

$$\xi(\mathbf{K} + \mathbf{k}) = \frac{3ta}{2} k e^{-i \arctan \frac{k_x}{k_y}}. \quad (2.6)$$

Por consequência, o espectro de energia em torno desse ponto passa a ser do tipo

$$E_{\pm} = \pm \frac{3ta}{2} |\mathbf{k}|. \quad (2.7)$$

O espectro de energias representado na equação 2.7 recebe o nome de *cone de Dirac* e representa a relação de dispersão de uma partícula de massa efetiva zero, denominada “*férmion de Dirac*”. O ponto em que $E_+ = E_- = 0$ é denominado *ponto de Dirac*, e é onde a banda de condução e valência se encontram. Uma representação da estrutura de bandas do grafeno e sua zona de Brillouin é ilustrada na Fig. 2.3.

Como possuem uma relação de dispersão semelhante à da luz ($E \propto k$), os férmions de Dirac podem ser tratados como partículas relativísticas, podendo alcançar velo-

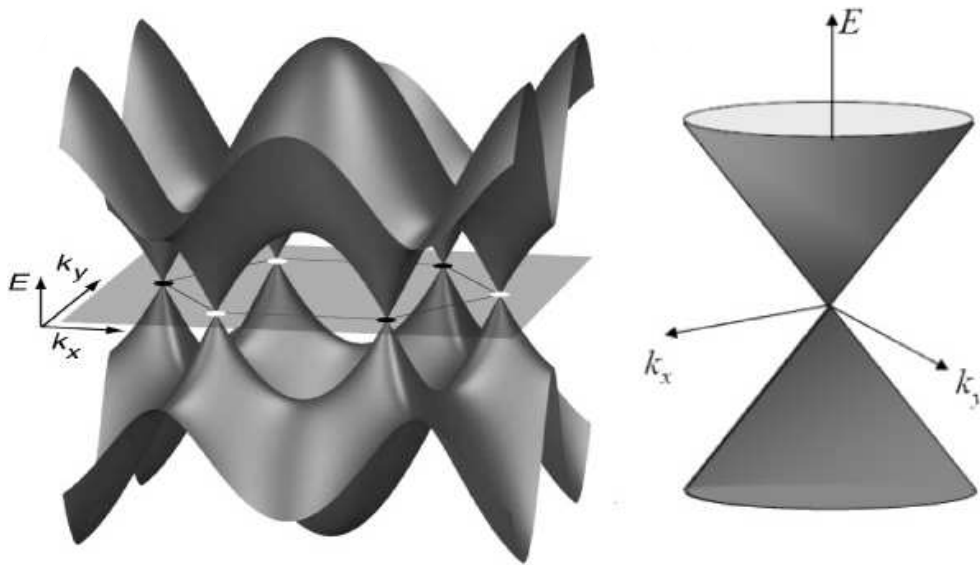


Figura 2.3: Representação da estrutura de bandas do grafeno. O painel da esquerda mostra a representação completa da zona de Brillouin do material, enquanto o painel da direita mostra a dispersão nas proximidades do ponto K. Imagem extraída de [66].

tidades de até 10^6 m/s no grafeno [5]. Isso abre caminho para a fabricação de dispositivos ultrarápidos (veja, por exemplo, a referência [67]), o que explica em parte o grande interesse no material.

Ao se empilhar $N > 1$ camadas de grafeno obtém-se uma estrutura conhecida como “grafeno multicamadas”, também chamada de grafite. Esse empilhamento de planos pode ocorrer de diversas maneiras, sendo a mais comum o empilhamento do tipo Bernal (também chamado de AB) [68]. Nesse tipo de estrutura, os planos de grafeno são empilhados de modo que todos os átomos de uma determinada subrede estejam alinhados com o centro da estrutura hexagonal dos planos adjacentes. O alinhamento deve ocorrer ao longo de uma linha reta na direção normal aos planos do material. Essa estrutura espacial da grafite está representada na Fig. 2.4. Nela, átomos de subredes diferentes aparecem em cores diferentes.

Apesar ser apenas um material, é possível se encontrar diversos tipos de grafite no mercado. Elas podem basicamente ser divididas em dois grupos: naturais e sintéticas. Grafite Natural é extraída de minas ao redor do mundo. Ela é o resultado de massas carbônicas comprimidas durante milhares de anos em temperaturas elevadas. Isso a torna um cristal altamente orientado, sendo largamente utilizado em experimentos onde se visa o estudo de propriedades intrínsecas do material (veja, por exemplo, [69] e [70]). Esse tipo de grafite possui diversas aplicações industriais, tais como fabricação de lubrificantes secos, lápis, materiais refratários, atenuadores de nêutrons em usinas termonucleares, entre outros.

Já grafites sintéticas são produzidas por companhias químicas em fornos com temperaturas acima de 3500 °C e pressões superiores a 100 atm. O tratamento térmico,

cujos detalhes são segredo industrial, culmina em cristais de grafite altamente orientados, com estruturas semelhantes àquela representada na Fig. 2.4. Por possuírem uma estrutura cristalina muito regular e serem facilmente cliváveis (facilitando a exposição de uma superfície nova), essas grafites sintéticas (denominadas HOPG - do inglês *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, ou “grafite pirolítica altamente orientada”) são largamente utilizadas na calibração de microscópios eletrônicos de transmissão, microscópios de força atômica, microscópios de varredura e difratômetros de raios-x. As propriedades elétricas da HOPG não diferem muito daquelas observadas para cristais naturais [70], sendo ambos utilizados tanto para experimentos na área de física da matéria condensada quanto para a extração de folhas de grafeno por técnicas de

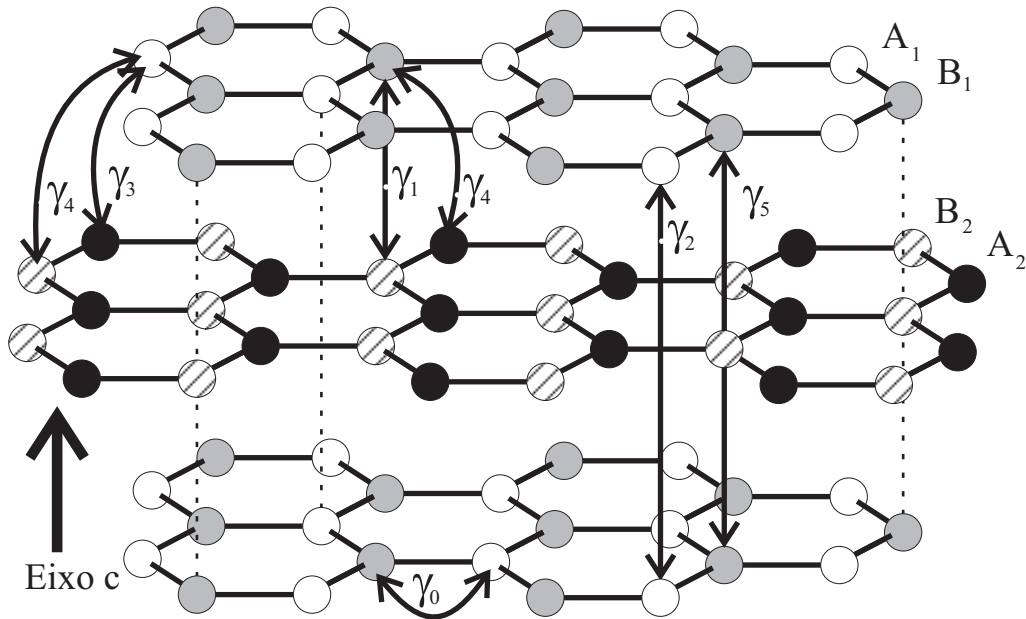


Figura 2.4: Estrutura espacial da grafite com empilhamento do tipo Bernal. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. As setas indicam a quais tipos de hopping os parâmetros γ estão associados.

exfoliação.

Na grafite, as ligações entre os átomos de carbono em um mesmo plano de grafeno são muito mais fortes do que as ligações entre dois planos adjacentes. Essa propriedade confere à grafite alta condução de calor na direção dos planos grafíticos, mas pobre ao longo do eixo c [71]. Isso resulta em um material com alto ponto de fusão, passando do estado sólido para o líquido em temperaturas em torno de $4000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob altas pressões, como ilustrado no diagrama de fases da figura 2.5 (adaptado de [72]).

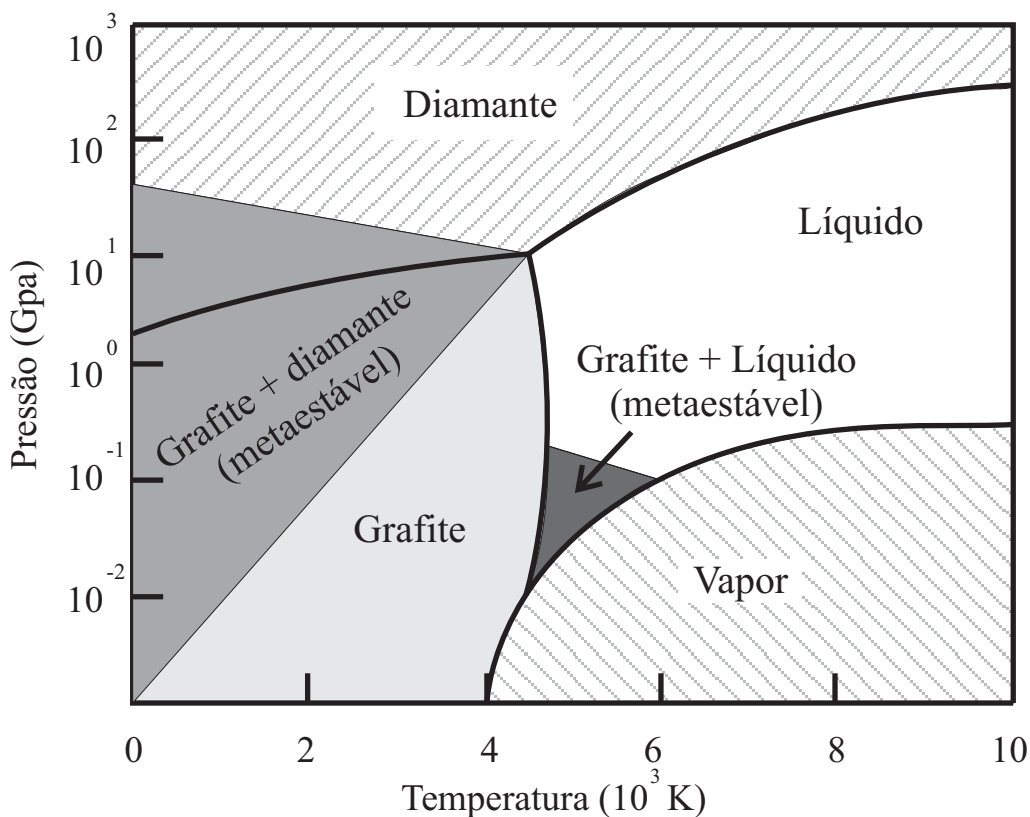


Figura 2.5: Representação do diagrama de fases $P \times T$ de grafite. Preenchimentos diferentes correspondem a diferentes fases no material. Transições entre diferentes fases estruturais da grafite não são ilustradas.

Na grafite, as distâncias entre átomos adjacentes no plano são iguais às do grafeno. A distância entre dois planos vizinhos gira em torno de 3 Å. Os eixos de simetria e os vetores de rede no material são os mesmos definidos para o grafeno, com a adição de uma componente na direção normal aos planos, que recebe o nome de *eixo c* (representado na figura 2.4). A normal ao eixo *c* recebe o nome de plano basal.

Por ser um material tridimensional, a zona de Brillouin da grafite deixa de ser 2D (como para o grafeno - Fig. 2.3) e passa a ser um prisma hexagonal (veja a Fig. 2.6) [73]. Um dos modelos largamente utilizados para descrever sua estrutura de bandas é o modelo conhecido como Slonczewski-Weiss-McClure (SWM) [73]. Ele se baseia no modelo desenvolvido para o grafeno, introduzindo-se termos de interação entre planos adjacentes - representados por seis fatores γ_i . Esses fatores são obtidos experimentalmente e correspondem à superposição de funções de onda eletrônicas

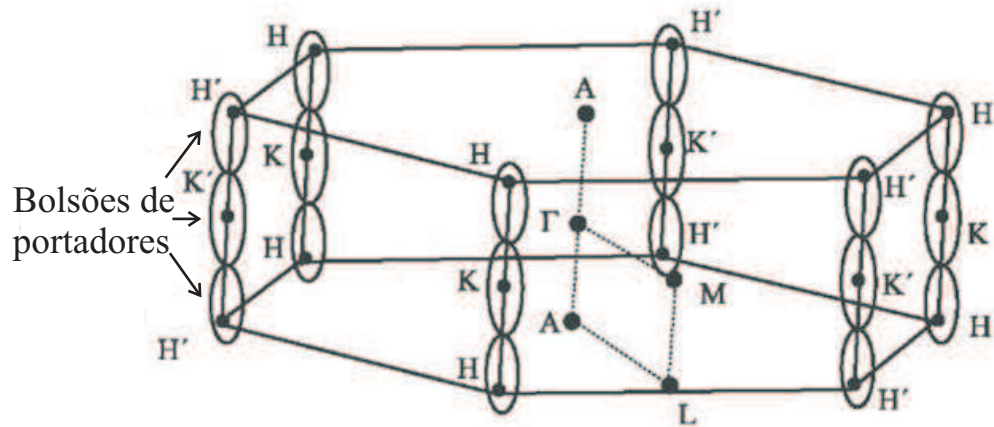


Figura 2.6: Representação da zona de Brillouin da grafite. Nela, bolsões portadores se encontram ao longo da linha K-H-K, e são representados em detalhes na figura 2.7. Adaptado de [2]

(ou integral de *overlap*) entre átomos em sítios diferentes. Esses fatores também são conhecidos como *energia de hopping* do material. Uma representação mostrando sua interpretação física é apresentada na Fig. 2.4. Alguns valores obtidos para esses parâmetros encontram-se na tabela 2.1, e foram extraídos da referência [2].

Dentre todos os parâmetros γ , γ_1 é particularmente importante, pois representa a energia de hopping de elétrons entre átomos mais próximos de dois planos de grafite adjacentes. Na situação em que a energia térmica do sistema é superior a γ_1 , a coerência entre os planos na grafite é destruída e o sistema se comportaria como um material bidimensional. Caso $kT < \gamma_1$, o caráter 3D seria reestabelecido.

A introdução das interações entre planos gráfiticos faz com que a estrutura de bandas da grafite se afaste daquela obtida para o grafeno. Esse material passa, então, a se comportar como um semimetal, apresentando uma superfície de Fermi não nula. Ela é composta por bolsões de elétrons e buracos e possui um formato elipsoidal alongado na direção entre os pontos H-K-H da zona de Brillouin (Z. B.) [74]. Uma representação da superfície de Fermi calculada para grafite encontra-se na Fig. 2.7.

A grafite possui muito da física presente no grafeno. Em particular, é esperada a presença de férmions de Dirac no material, denotada pela ocorrência de dispersão linear em $E(k)$ em torno do ponto H da Z.B. [76]. Tal existência é corroborada através de medidas utilizando-se a técnica conhecida como ARPES (apresentadas na figura 2.8) [76]. Para as demais regiões da Z. B., é esperada a existência de férmions mas-

Tabela 2.1: Valores dos parâmetros γ para a estrutura de bandas da grafite em eV.

γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5
3.12	0.377	-0.0206	0.29	0.120	0.025

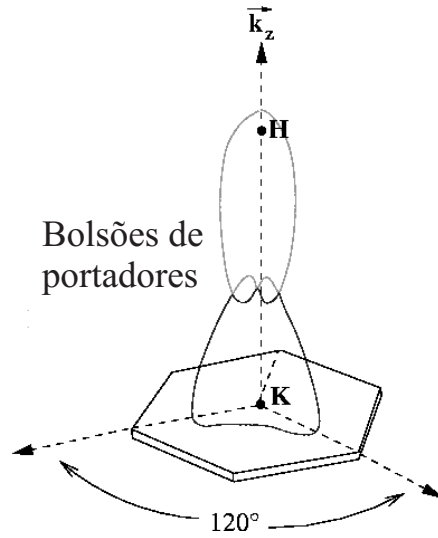


Figura 2.7: Superfície de Fermi calculada para a grafite. Os pontos H e K se referem aos mesmos pontos da figura 2.6. Imagem extraída de [75].

sivos. Além disso, a verificação experimental da ocorrência de transporte balístico, efeito Hall quântico (EHQ) e evidências de EHQ fracionários abaixo de 5K indicam que a grafite se comporta essencialmente como um sistema quase-bidimensional [77, 78]. Diferente de grafeno ideal, porém, a grafite possui uma densidade de portadores diferente de zero em $T = 0$ K, devido a sua superfície de Fermi não nula. Suas propriedades elétricas e magnéticas serão apresentadas a seguir.

2.1.2 Propriedades magnéticas

A grafite é um material altamente diamagnético. Sua resposta magnética depende fortemente da direção em que o campo magnético é aplicado. Na direção paralela aos planos, grafite apresenta somente diamagnetismo de Pauli, esperado para átomos livres [79]. Na direção perpendicular aos planos, porém, é observado um forte com-

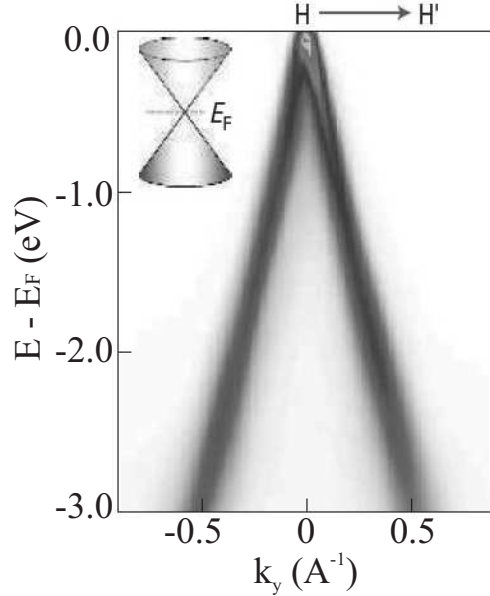


Figura 2.8: Medidas de ARPES mostrando a ocorrência de dispersão linear ($E(k) \propto k$) em torno do ponto H da Z. B. de grafite. Adaptado de [76].

portamento diamagnético - cerca de dez vezes superior àquele na direção paralela aos planos [74] (veja a fig. 2.9).

O forte comportamento diamagnético ao longo do eixo c no material pode ser atribuído à presença de diamagnetismo de Landau (ou diamagnetismo itinerante). Nessa direção, elétrons de condução nos planos de grafite fornecem a contribuição extra à resposta magnética da grafite. Em particular, foi demonstrado por Ganguli e Krishnan em 1941 que a dependência da resposta diamagnética do material com a temperatura na situação $B//c$ é a mesma daquela esperada para um gás bidimensional de elétrons na presença de um campo magnético [80].

Apesar de apresentar diamagnetismo bem pronunciado, medidas de magnetização em função do campo magnético na grafite acusam a presença de loops de histerese

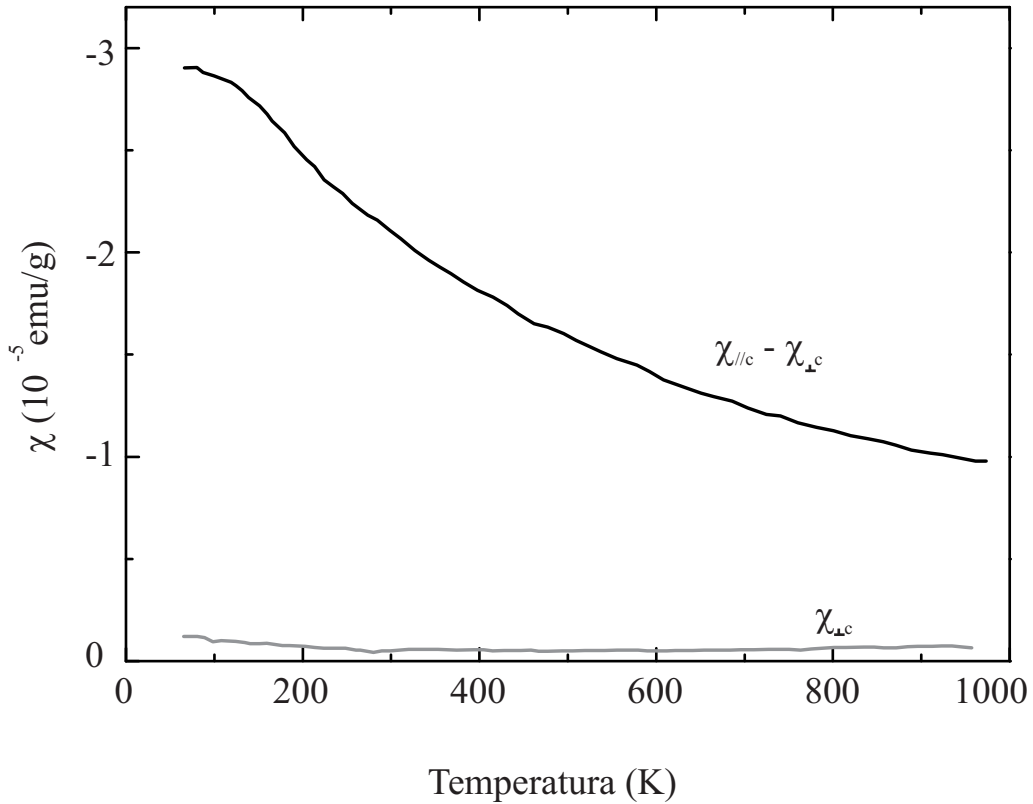


Figura 2.9: Susceptibilidade magnética na direção perpendicular ($\chi_{\perp c}$) e ao longo do eixo c ($\chi_{//c}$) na grafite. Extraído de [74].

característicos de ferromagnetos até em temperatura ambiente [81, 82]. Um exemplo é ilustrado na figura 2.10. A origem do ferromagnetismo observado na grafite ainda não é bem compreendida. Alguns autores sugerem que o efeito esteja relacionado à presença de defeitos na estrutura cristalina do material, que dão origem à regiões com momentos magnéticos não compensados [83, 84]. Em particular, foi demonstrado por Miao et al que a realização de ciclos consecutivos de annealing reduzem a contribuição ferromagnética observada [85], corroborando essa hipótese. Existem,

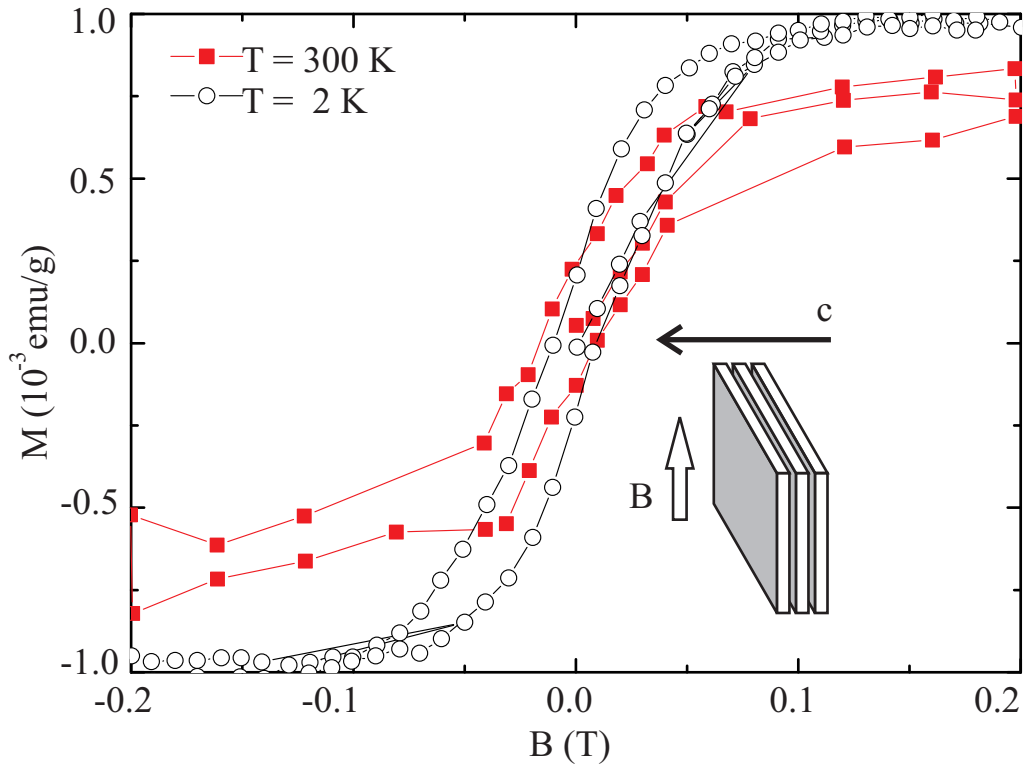


Figura 2.10: Medidas de $M \times H$ em grafite com $B \perp c$ após a subtração do background diamagnético. Note a presença de loops de histerese ferromagnéticos. Adaptado de [81].

porém, interpretações alternativas para a origem do ferromagnetismo observado. É sugerido em [86], por exemplo, que o ferromagnetismo na grafite tenha origem na não homogeneidade na adsorção de oxigênio nas regiões de borda do material.

Apesar de não apresentar supercondutividade, indícios de comportamento supercondutor estão presentes na magnetização da grafite. Medidas de magnetização em função do campo magnético em temperaturas de até 300 K revelaram a ocorrência de loops magnéticos do tipo supercondutor [87], ilustrado na fig. 2.11. A baixa magnitude dos loops observados sugere que a supercondutividade seja localizada em

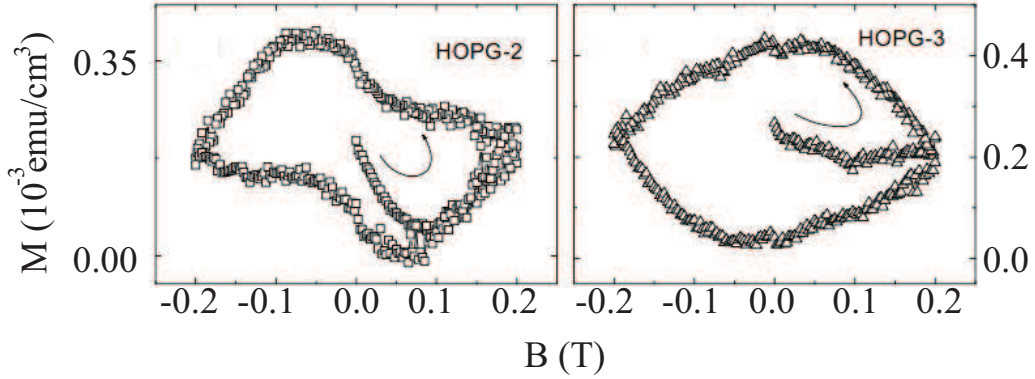


Figura 2.11: Loop do tipo supercondutor observado em medidas de magnetização em duas amostras de grafite HOPG após a extração de background diamagnético linear. Adaptado de [87].

pequenas regiões do material. Essa hipótese é suportada pela ocorrência de transições do tipo isolante-metal de Bose em função do campo magnético na grafite (veja a seção 2.1.3).

A grafite apresenta a ocorrência de oscilações quânticas em medidas de suscetibilidade magnética (efeito dHvA) na situação em que $B//c$. As oscilações são observadas em temperaturas tão altas quanto 300 K [88]. Suas particularidades serão discutidas na seção 2.1.4.

2.1.3 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas da grafite ainda não são bem entendidas. A grafite é um material altamente anisotrópico. A relação entre a resistividade basal (aquela na direção dos planos - ρ_b) e na direção ao longo do eixo c (ρ_c) pode chegar a $\rho_b/\rho_c \approx 10^{-6}$ em amostras altamente ordenadas (como alguns tipos de HOPG). Por possuir superfície de Fermi finita, um cristal macroscópico do material apresenta

comportamento metálico na direção ao longo dos planos. Porém, na direção ao longo do eixo c , grafite apresenta comportamento do tipo isolante, por vezes com a ocorrência de uma transição metal-isolante em temperaturas abaixo de 10 K [89]. Tal anisotropia é ilustrada na figura 2.12.

A diferença qualitativa na resistividade da grafite com a direção escolhida para o fluxo de corrente não pode ser explicado considerando-se uma superfície de Fermi finita no material, o que sugere uma incompatibilidade com o modelo de bandas mais aceito. Entretanto, ela pode ser entendida como uma assinatura do caráter

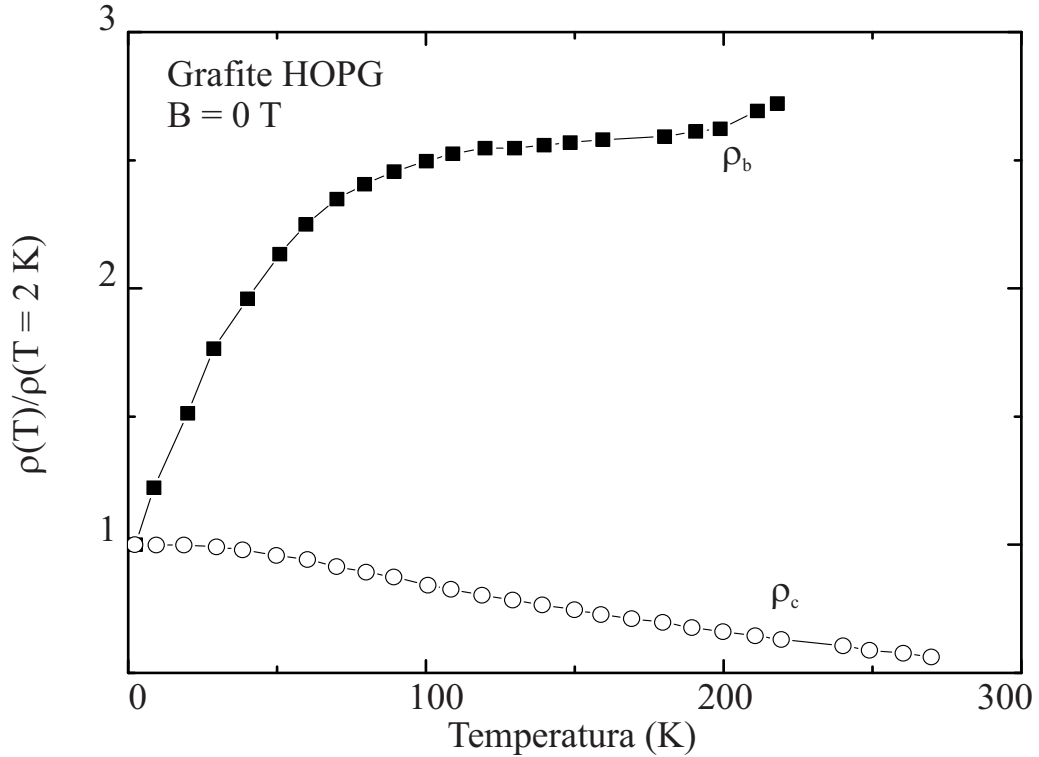


Figura 2.12: Resistividade normalizada em HOPG ao longo da ($J \perp c$) e perpendicularmente ($J // c$) à direção dos planos. Note o comportamento qualitativamente diferente. Adaptado de [89].

bidimensional da grafite.

É reportado na literatura que o comportamento metálico observado em medidas de $\rho_b(T)$ é sensível a temperatura de crescimento da grafite. Realizando uma comparação de resultados, B. T. Kelly mostrou em seu livro que amostras de HOPG crescidas abaixo de uma determinada temperatura (no caso, 2800°C), apresentavam comportamento do tipo isolante ($d\rho_b/dT < 0$) [90]. Amostras crescidas em temperaturas mais elevadas apresentavam caráter metálico. Alguns resultados estão ilustrados na figura 2.13.

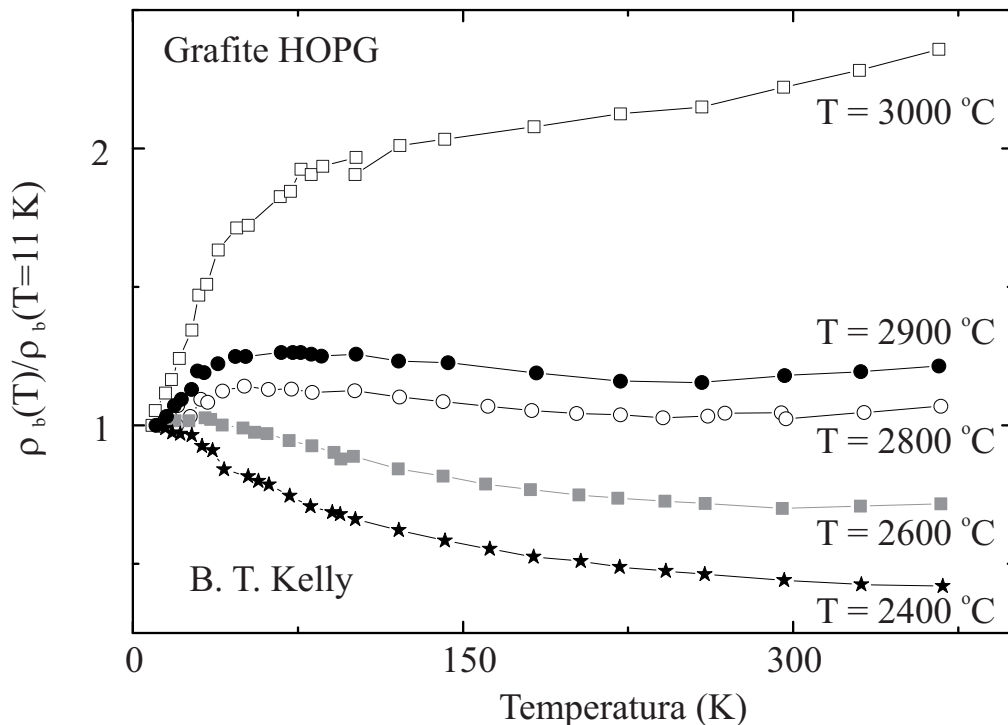


Figura 2.13: Dependência da forma funcional de $\rho_b(T)$ com a temperatura de crescimento da grafite. Amostras crescidas em temperaturas mais elevadas apresentam comportamento metálico mais pronunciado. Adaptado de [90].

É observado, ainda, que a presença de pequenos campos magnéticos (algumas centenas de mT) na direção do eixo c da grafite induzem a ocorrência de transições do tipo metal-isolante no comportamento de $\rho_b(T)$ [89]. Elas se manifestam na forma de máximos e mínimos nas curvas de resistividade (veja a fig. 2.14). Uma análise das transições no material mostra que elas podem ser bem descritas através de uma lei de escalas para transição metal de Bose - isolante, sugerindo que parte dos portadores de carga da grafite sejam bósons com carga $2e$ sem coerência em fase [91].

O mesmo efeito não é observado para campos magnéticos aplicados na direção $B \perp c$. É demonstrado experimentalmente na grafite que a presença de campos magnéticos ao longo do plano do material não possuem influência em $\rho_b(B)$. Analisando a dependência do comportamento de $\rho_b(T)$ em função do ângulo do campo B com o eixo c do material, H. Kempa et al. mostrou em [92] que na situação em que $B \perp c$, a magnetorresistência observada na grafite é praticamente nula, podendo ser atribuída ao desalinhamento entre planos grafíticos dentro do material. Esse comportamento está ilustrado na fig 2.14.

Devido às altas mobilidades observadas na grafite (podendo superar valores da ordem de $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), o limite quântico nesse material é alcançado em campos modestos, podendo chegar a centenas de militeslas em algumas amostras [93]. A magnetorresistência basal é linear e positiva no regime de quantização de Landau [94]. Medidas até campos em torno de 20 T não apresentam sinais da saturação prevista classicamente em sistemas metálicos [94]. Isso pode ser explicado em termos da ocorrência de magnetoresistência quântica no material, como discutido na seção 1.2.2.

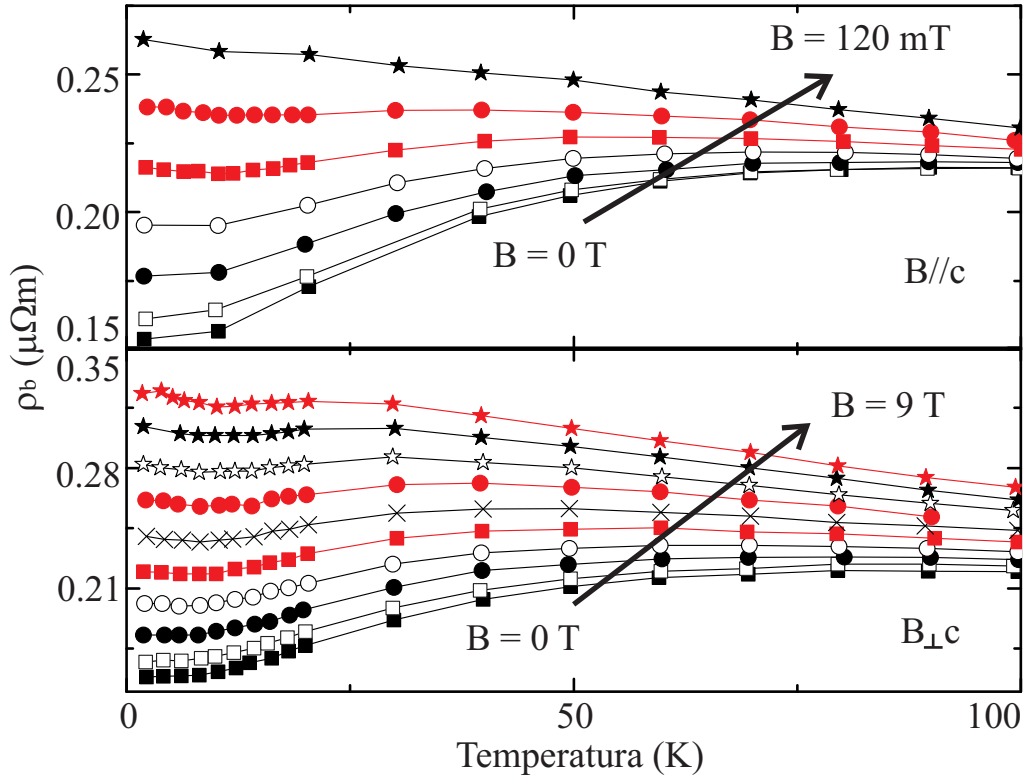


Figura 2.14: Medidas de $\rho_b(T)$ para $B//c$ para $0T \leq B \leq 120mT$ (igualmente espaçadas - painel superior) e $B\perp c$ para $0T \leq B \leq 9T$ (igualmente espaçadas - painel inferior). Note que a escala da magnetorresistência nos dois painéis é aproximadamente a mesma, apesar da diferença entre os campos superar uma ordem de grandeza. Adaptado de [92].

Medidas de oscilações quânticas revelam a presença de dois grupos majoritários de portadores. O efeito SdH apresenta oscilações com duas componentes de frequência, correspondendo aos dois grupos de portadores de carga na grafite. Suas frequências giram em torno de 4.8 e 6.2 T [69] e apresentam fases referentes a portadores massivos e férmions de Dirac, respectivamente. As observações realizadas em medidas de oscilações quânticas na resistividade são muito semelhantes àsquelas realizadas em

medidas de magnetização, e serão discutidas na seção 2.1.4.

Semelhante ao efeito SdH, medidas de EHQ na grafite mostram a presença de dois regimes de quantização de Landau. Isso é denotado pela presença de dois grupos de platôs em medidas de efeito Hall no material. Um dos grupos possui valores de resistência Hall quantizados com valores esperados para férmions de Schrodinger ($\sigma_{xy} = g_s n e^2/h$), e outro possui aqueles esperados para férmions de Dirac ($\sigma_{xy} = g_s(n + 1/2)e^2/h$) [4, 95]. Esse resultado indica que férmions de Dirac possuem grande influência sobre as propriedades de transporte elétrico na grafite. A divisão do EHQ em duas componentes pode ser obtida filtrando-se a contribuição de cada um dos tipos de portadores majoritários às oscilações quânticas na grafite e é apresentada na figura 2.15.

As propriedades elétricas ao longo do eixo c na grafite são essencialmente dife-

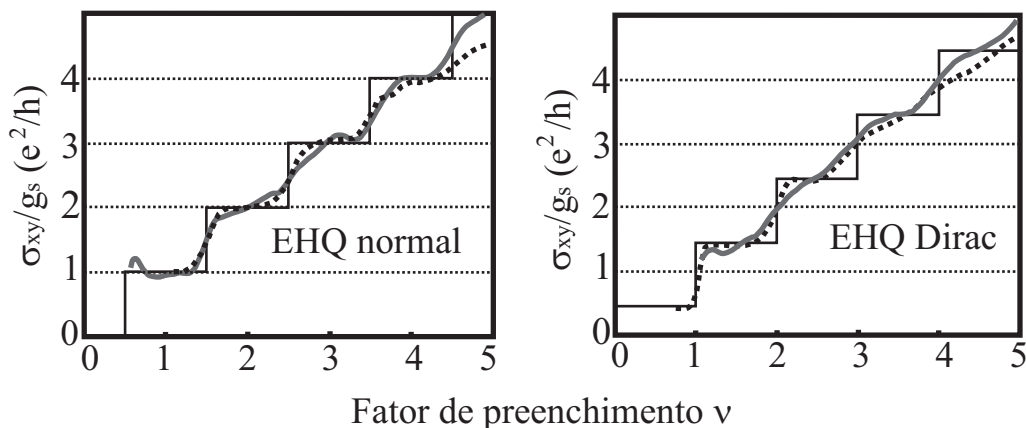


Figura 2.15: Medidas de EHQ em duas amostras de HOPG (curvas contínua e pontilhada) antes (painel esquerdo) e após (painel direito) a extração da contribuição do grupo de portadores massivos. Observa-se claramente que o EHQ no material (painel direito) possui uma contribuição do tipo Dirac. g_s corresponde ao fator de degenerescência dos portadores e vale 4 para o EHQ no grafeno. Adaptado de [4].

rentes daquelas observadas ao longo dos planos do material. Além de apresentar comportamento isolante (em contraste ao metálico de ρ_b), a presença de campos magnéticos nessa direção não induzem transições metal-isolante como observado em medidas de $\rho_b(T)$ (veja a fig. 2.16). Além disso, medidas de magnetotransporte nessa direção não apresentam quaisquer evidências de oscilações quânticas em temperaturas até 2 K, independente da orientação do campo magnético [89, 32].

Em campos magnéticos acima de 20 T, MRN é observada em medidas de magnetorresistência ao longo do eixo c na grafite. Apesar desse fato experimental ser

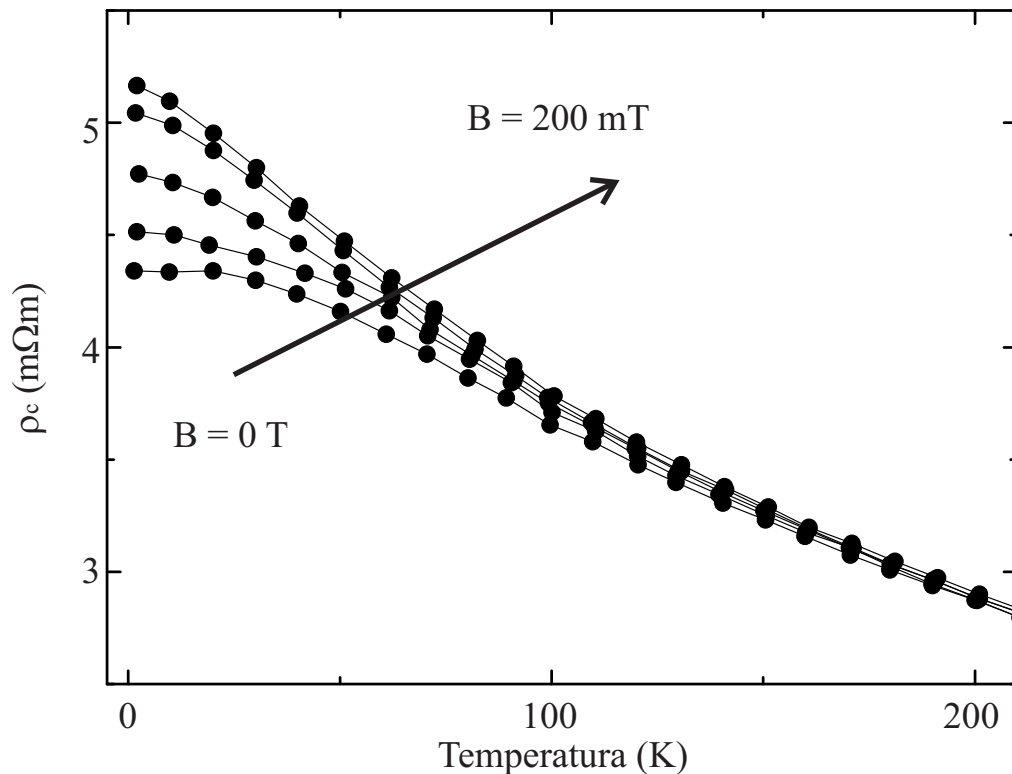


Figura 2.16: Medidas de $\rho_c(T)$ para diferentes valores de $B//J$. Adaptado de [89].

conhecido a mais de trinta anos em baixas temperaturas (veja, por exemplo, [96, 97]), um estudo em diversas temperaturas para o efeito só foi realizado recentemente.

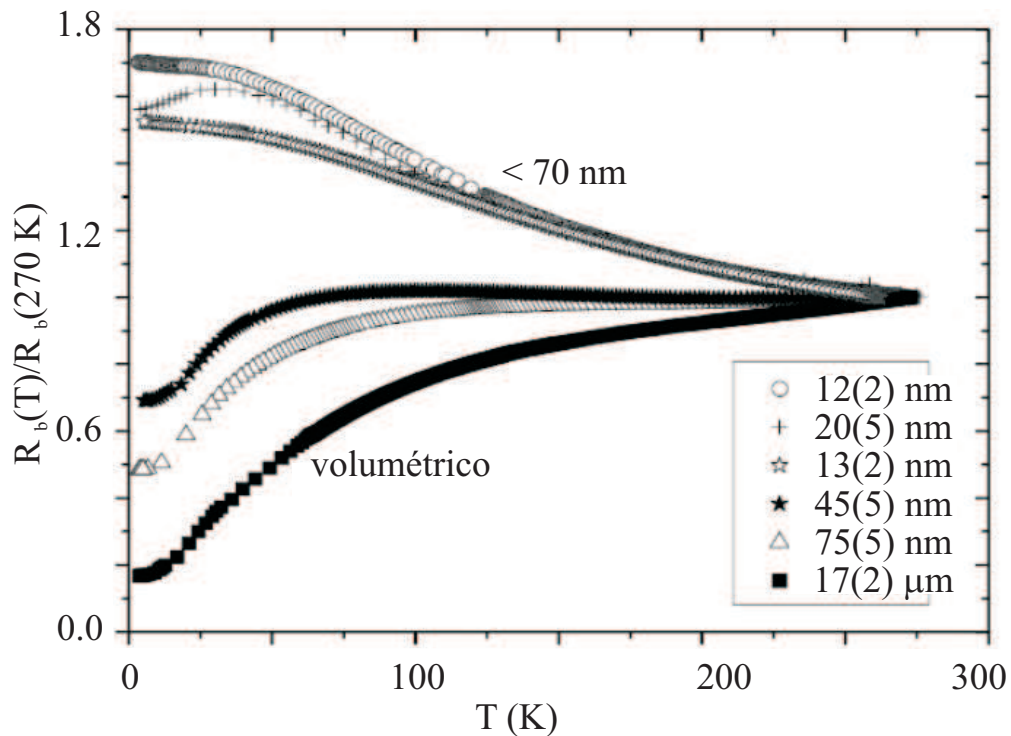
Foi mostrado na referência [32] que a MRN induzida por campos magnéticos em grafite pode ser atribuída ao transporte elétrico na direção perpendicular aos planos do material. Isso é concluído a partir da observação de que a contribuição negativa à MR é muito mais pronunciada na situação em que $\mathbf{B} // \mathbf{J} // c$, possivelmente persistindo até a temperatura ambiente. A figura 1.11 ilustra esse resultado. No trabalho, o fenômeno é explicado em termos do tunelamento de férmions de Dirac entre planos grafíticos adjacentes, como descrito na seção 1.3.2.

Apesar de obter uma boa descrição dos resultados ao aplicar o modelo de tunelamento de férmions de Dirac, a região de MRN observada na referência [32] é restrita ao pequeno intervalo entre 6 e 9 T. Isso não permite se verificar o comportamento negativo de maneira clara. Por este motivo, nesta tese, foi realizada uma extensão das medidas de MRN até campos em torno de 60 T com o intuito de se verificar a natureza da MRN presente ao longo do eixo c na grafite.

Apesar de ter sido estudada por mais de 50 anos, algumas propriedades elétricas da grafite não são bem estabelecidas. É observado, por exemplo, que a modulação da estrutura do material (na forma de tiras ou filmes finos) altera seu comportamento. Como exemplo, J. Barzola et al. demonstrou em [98] que grafite é formada por lamelas grafíticas empilhadas e que as propriedades destas lamelas, quando isoladas, diferem do comportamento do material macroscópico. Enquanto grafite volumétrico (bulk) se comporta como um semimetal, lamelas do material (camadas muito finas de grafite) possuem características isolantes [99]. Esse comportamento é ilustrado

na Fig. 2.17, que foi extraída da referência [98]. A figura mostra que a redução da espessura da grafite induz uma mudança do comportamento do tipo metálico para um comportamento do tipo isolante, semelhante ao que é observado ao se introduzir campos magnéticos no material.

Além disso, medidas na superfície de grafite revelam a presença de regiões com mobilidades extremamente elevadas, nas quais férmions de Dirac dominam as propriedades espectroscópicas do material. Na referência [100] isso é atribuído à presença



de planos de grafeno na superfície do material, que possuem fraco acoplamento com o resto da estrutura do cristal [100]. Essa hipótese é corroborada por medidas de espectroscopia Raman realizadas ao longo da superfície de grafite HOPG. Elas revelam a ocorrência de regiões nas quais o espectro da grafite apresenta forte contribuição daquele esperado para grafeno [101]. Isso é denotado pela ocorrência de um proeminente pico 2D típico de grafeno no espectro Raman da grafite. Esse resultado é mostrado na fig. 2.18.

Resultados como esses mostram que ainda não existe consenso sobre quais propriedades são intrínsecas à grafite, e quais são oriundas de defeitos em sua estrutura.

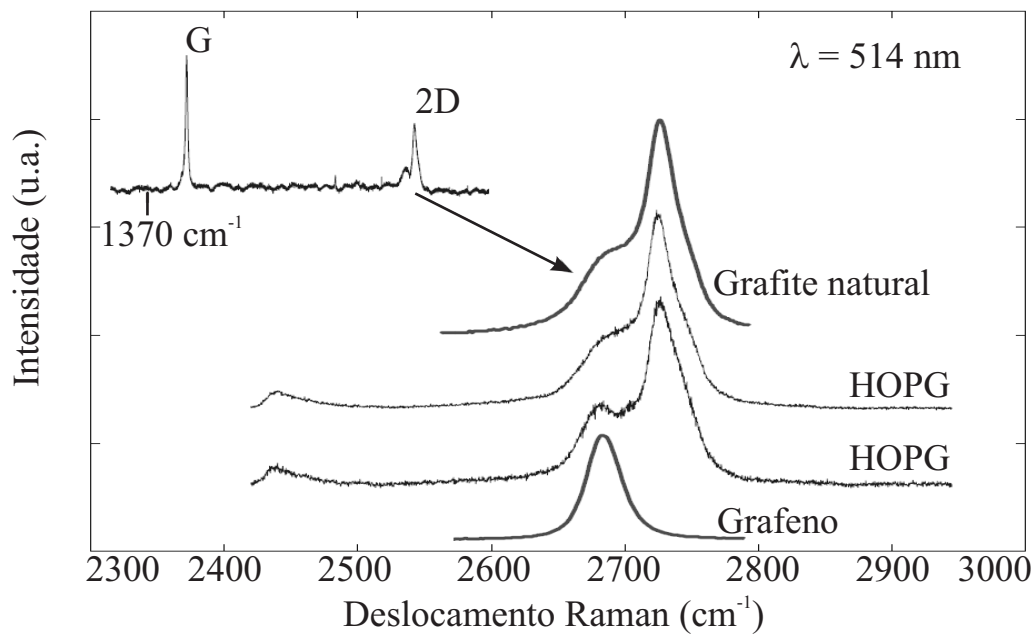


Figura 2.18: Espectro Raman para grafite HOPG em duas localidades distintas na superfície do material. Na figura também é apresentado o comportamento esperado para grafite (grafite natural) e grafeno. Note a ocorrência de uma forte superposição entre o espectro esperado para grafeno e o esperado para grafite. Extraído de [101].

Para contribuir na solução desse problema, nesta tese foram realizados diversos experimentos visando a compreensão do papel que desordem estrutural tem sobre as propriedades elétricas e magnéticas do material - em especial sobre as oscilações quânticas na grafite. A discussão será realizada nas seções 4.1 e 4.4.

2.1.4 Oscilações quânticas na grafite

Como discutido em seções anteriores, o transporte elétrico na grafite é realizado por dois tipos de portadores de carga no material: elétrons e buracos. Esses dois grupos de portadores de carga podem ser caracterizados através de medidas de susceptibilidade magnética e transporte elétrico do material, explorando-se os efeitos Shubnikov de Haas (SdH) e de Haas van Alphen (dHvA). A ocorrência desses efeitos na grafite são ilustrados na figura 2.19 e sua física é discutida em mais detalhes na seção 1.1.3.

As oscilações quânticas na grafite possuem duas componentes com frequências diferentes na situação em que $B//c$. Seus valores giram em torno de 4.8 T e 6.2 T [69]. Isso corresponde à existência uma superfície de Fermi composta por duas partes distintas, com seções transversais ligeiramente diferentes [74]. Cada uma dessas partes corresponde a um tipo de portador, e estão representadas na Fig. 2.7 e 2.19. Nenhuma contribuição às oscilações quânticas é observada na situação em que $B\perp c$.

Em 2004 foi demonstrado experimentalmente, através da análise de fase das oscilações quânticas no material, que na grafite os portadores de carga com frequências de oscilações quânticas em torno de 6.2 T são férmions sem massa [12]. De acordo com as eqs. 1.8 e 1.31, partículas sem massa deveriam apresentar um espectro de

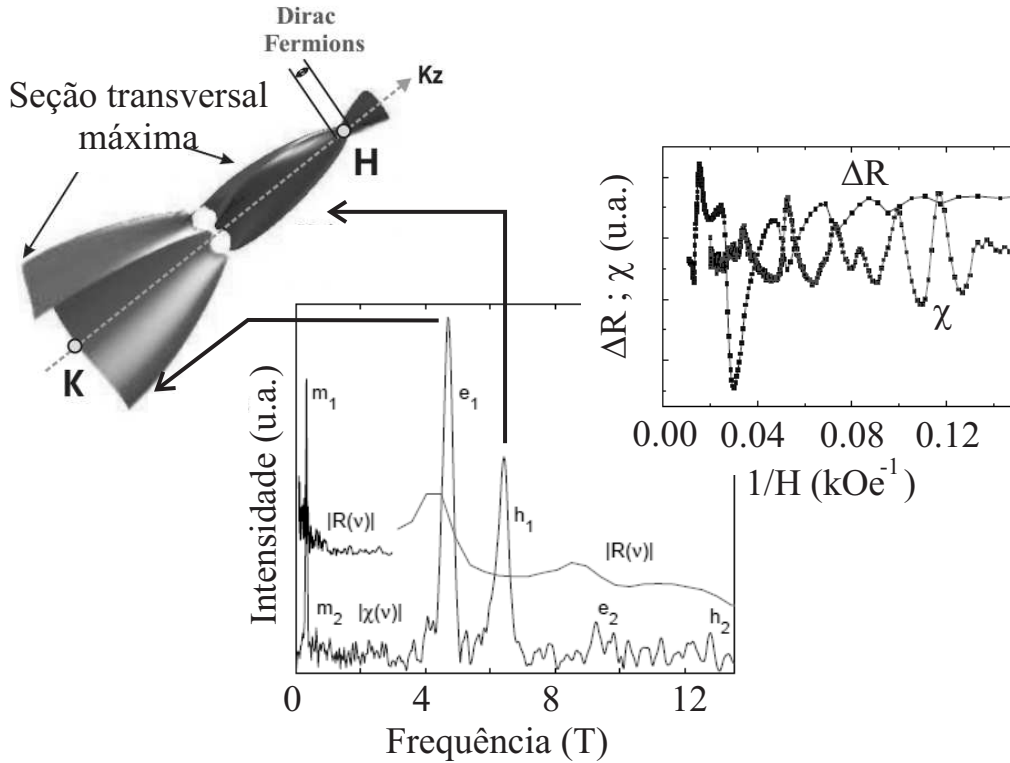


Figura 2.19: Painel direito: Representação das oscilações quânticas na resistividade e susceptibilidade da grafite. Painel central: Transformada de fourier da susceptibilidade magnética e resistência elétrica. Painel esquerdo, indicado por setas: associação entre as frequências de oscilações e as seções da superfície de Fermi do material. Figura adaptada de [12] e [101].

Landau com seu nível fundamental ($n=0$) com energia $E_0 = 0$ (partículas massivas apresentam E_0 finito). Isso faz com que, para essas partículas, um máximo em $M(H)$ (ou $\partial\sigma(H)/\partial H$) deveria ser observado em valores suficientemente altos de campo ($B^{-1} \rightarrow 0$). Nessa condição, todos os portadores são colocados no estado com energia $E=0$, e há um cruzamento entre os níveis de Fermi e Landau. Isso pode ser observado mapeando-se o índice n do nível de Landau (máximos em $M(H)$) em

função do campo magnético recíproco onde ele ocorre. o procedimento permite a extração do parâmetro de fase β introduzido na equação 1.37. Uma extrapolação linear de n para altos valores de campo define, então, a natureza do portador como Dirac ($\beta = 0$, correspondendo a $n=0$ em $B^{-1} = 0$) ou massivo ($\beta = 1/2$, correspondendo a $n \neq 0$ em $B^{-1} = 0$). Uma análise de fases, extraída da referência [4], é ilustrada na Fig. 2.20.

Como mencionado na seção 2.1.1, em 2006, medidas cuidadosas de ARPES (espectroscopia de fotoemissão angular) em monocristais de grafite também mostraram a existência de dispersão do tipo Dirac no material. Os resultados obtidos indicaram

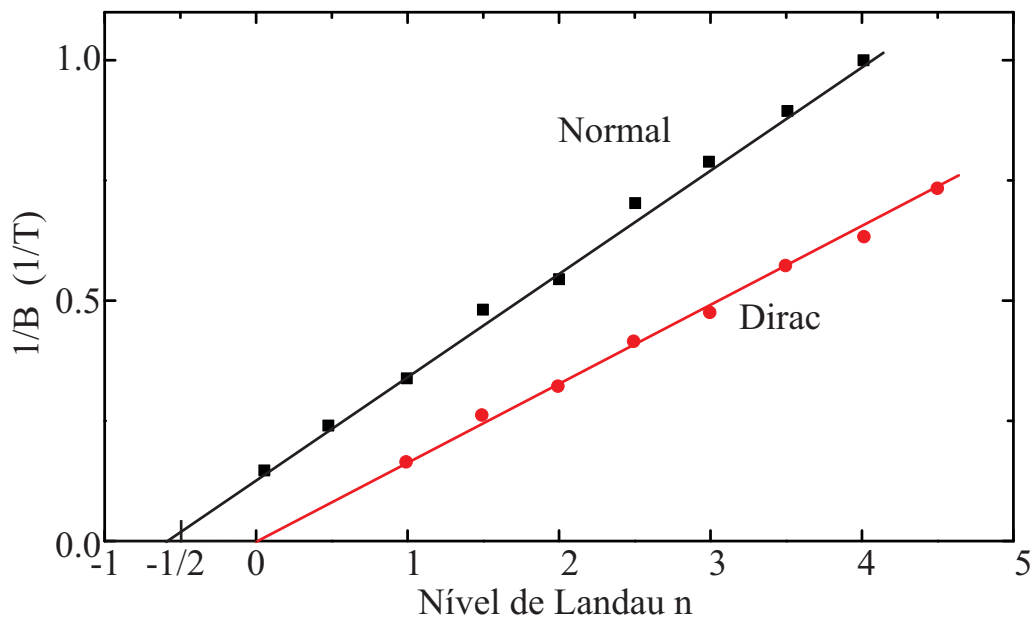


Figura 2.20: Valores de B^{-1} onde ocorrem cruzamentos entre o nível de Fermi e o n ésimo nível de Landau para os dois portadores majoritários na grafite. Note a diferença de fase entre os dois portadores, denotada pela diferença de $1/2$ entre os cruzamentos com o eixo x . Adaptado de [4].

que a dispersão linear no espectro eletrônico da grafite ocorre em torno do ponto H da zona de Brillouin (Z.B.) [76]. Em princípio, esse resultado não contradiz a teoria SWM, que prevê uma dispersão do tipo $E(\mathbf{k}) \propto k$ somente nessa região do espaço k . Porém, medidas de grandezas macroscópicas com parâmetro de fase β do dipo Dirac (como susceptibilidade magnética e resistividade elétrica -veja a referência [12]) são conflitantes com o modelo. De acordo com ele, o volume de fase correspondente à região em torno do ponto H na Z.B. não é grande o suficiente para que férmions de Dirac apresentem dominância sobre as características eletrônicas do material (veja a figura 2.19) [73].

Em particular, não deveriam ser observadas oscilações quânticas com fase do tipo Dirac, uma vez que, de acordo com o modelo SWM, a seção transversal extrema da superfície de Fermi (geralmente associada à frequência das oscilações quânticas) não se encontra próxima ao ponto H da Z.B. (veja a indicação realizada na figura 2.21). Esse problema permanece em aberto, sendo uma inconsistência entre resultados experimentais e previsões teóricas para grafite.

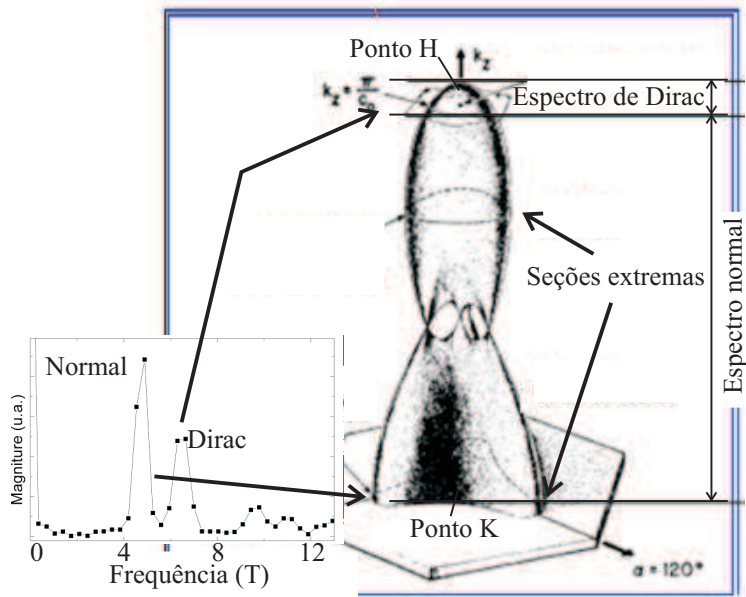


Figura 2.21: Representação da superfície de Fermi da grafite com a indicação das posições das seções transversais extremas. Na figura, também é indicado o volume do espaço de fase que seria ocupado por férmions de Dirac. O inset mostra as transformadas de Fourier de medidas de susceptibilidade magnética [101], com frequências associadas aos dois grupos de portadores.

2.2 Antimônio

2.2.1 Propriedades estruturais e eletrônicas

O antimônio é um elemento semimetálico da família 5A, de número atômico 51 e massa atômica 121.8 u. Em sua forma cristalina mais estável, possui aparência acinzentada. Seu símbolo químico (Sb, pelo qual será abreviado) deriva do latim “stibium”, e era o nome pelo qual o elemento era chamado até o século 18. Na antiguidade, sua principal aplicação era a composição de cosméticos e pomadas para os olhos pelos egípcios e romanos. Atualmente, este elemento tem larga aplicação na fabricação de materiais não inflamáveis, retardantes para chamas e compostos para solda [102].

O antimônio não é encontrado isolado na natureza. Normalmente ele é minerado na forma de sulfeto de antimônio (Sb_2S_3), também conhecido como “stibnita” - ilustrado na fig. 2.22. O elemento é separado do mineral através de um processo



Figura 2.22: Imagem de stibnita, mineral a partir do qual o elemento Sb é extraído.

de redução na presença de ferro, resultando em Sb puro e sulfeto de ferro como subproduto.

O elemento Sb apresenta um arranjo cristalino altamente anisotrópico. Ele pertence ao grupo espacial R3m, com estrutura tipo arsênio [104]. Uma ilustração pode ser observada na fig. 2.23. Sua estrutura pode ser descrita tanto como romboédrica, com dois átomos por célula unitária, como hexagonal, com seis átomos por célula unitária. No cristal, cada átomo possui três vizinhos equidistantes, mas que não formam um plano com o átomo central. A estrutura é equivalente àquela da grafite, mas com átomos de subredes diferentes pertencentes a planos geométricos paralelos

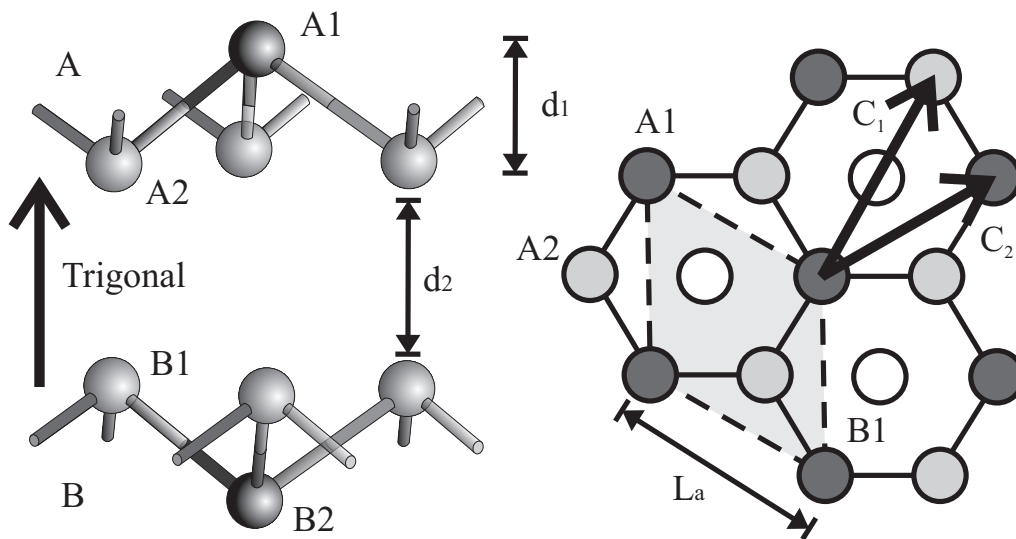


Figura 2.23: Ilustração da estrutura cristalina do antimônio. O painel da esquerda ilustra o modo como se dá o empilhamento de bicamadas de Sb. O painel da direita mostra a visão de topo da estrutura. As indicações A1, A2, B1 e B2 são utilizadas somente para se identificar as subredes. As setas indicam as direções de simetria do material. C_1 e C_2 correspondem aos eixos binário e bisetritz, respectivamente. Figura adaptada de [103].

espaçados por uma distância d_1 [103, 104]. Isso confere aos cristais de antimônio uma estrutura lamelar em bicamadas, com a ligação entre cada bicamada sendo muito mais fraca que a ligação entre os átomos que compõem a bicamada em si.

As direções de simetria no Sb - representadas na figura 2.23 - podem ser escolhidas como dois vetores no plano das bicamadas e um vetor na direção normal aos planos (eixo c). Os eixos na direção das bicamadas recebem os nomes de *eixo binário* e *eixo bissetriz*, e estão ilustrados no desenho. O eixo perpendicular aos planos é denominado de *eixo trigonal*. As distâncias interatômicas envolvidas giram em torno de 4 Å para átomos em um mesmo plano (L_a), 1.5 Å entre planos constituintes das bicamadas (d_1), e $d_2 = 2$ Å entre duas bicamadas adjacentes.

Uma abordagem via pseudopotencial permitiu a Falicov e Lin obterem a estrutura de bandas do antimônio [104]. Sua zona de Brillouin está esquematizada na Fig. 2.24, e mostra os pontos de simetria do material. Sb possui uma superfície de Fermi composta um conjunto de seis pacotes de elétrons e seis de buracos. Os bolsões de elétrons se localizam centrados nos três pontos L da zona de Brillouin do material, enquanto que os buracos encontram-se distribuídos em seis pacotes equivalentes, centrados no plano de reflexão σ próximo ao ponto T [104]. O caráter semimetálico do material é determinado pela superposição do máximo da banda de valência no ponto T da Z.B. com o mínimo da banda de condução no ponto L. Uma representação artística da superfície de Fermi do material é apresentada na fig. 2.25.

O antimônio pode ser classificado como um semimetal topológico. Apesar de não apresentar gap, ele possui estados de superfície topologicamente protegidos. Medidas de ARPES realizadas em monocristais do elemento mostraram que esses estados

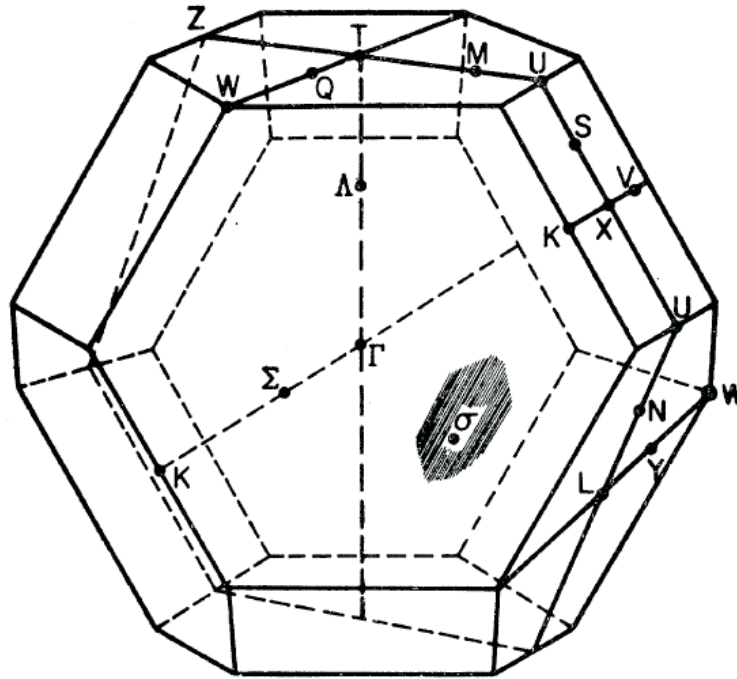


Figura 2.24: Zona de Brillouin para o antimônio. Figura extraída de [104].

apresentam dispersão linear (do tipo Dirac) em torno do ponto gama da zona de Brillouin (veja a fig. 2.26) [105, 106]. Medidas de microscopia de tunelamento (STM) apontaram uma grande robustez desses estados de superfície, demonstrando uma transmissão quase perfeita destes por barreiras (defeitos) na superfície do material [107]. Apesar disso, a ausência de gap em Sb previne que o transporte eletrônico seja realizado exclusivamente pela sua superfície (como no caso de isolantes topológicos [22]), havendo uma contribuição não desprezível da parte volumétrica (também chamado de transporte via “bulk”). Nessas condições, a contribuição do volume é tão maior do que a superficial que qualquer efeito topológico passa praticamente despercebido.

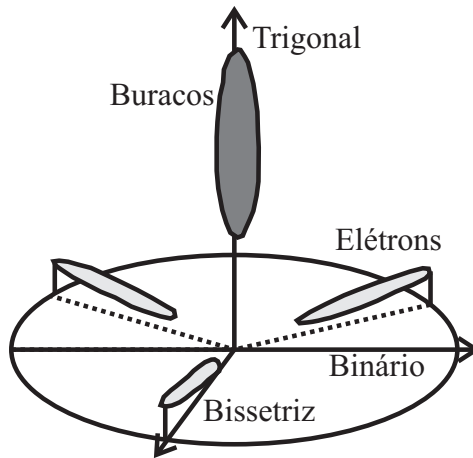


Figura 2.25: Representação da superfície de Fermi em Sb.

Para resolver essa questão, P. F. Zhang propôs, em seu artigo, a indução de gap em Sb através do controle da espessura de um filme fino do material [103]. Através de cálculos em primeiros princípios, é demonstrado que filmes com espessuras entre 27 e 78 Å (correspondendo a 8 e 28 bicamadas, respectivamente) apresentariam uma estrutura eletrônica com gap. Esses resultados são representados na figura 2.27. Apesar de finos, tais filmes são espessos o suficiente para que os estados de superfície permaneçam inalterados em relação ao Sb volumétrico. Abaixo de 8 bicamadas, a interação entre os estados topológicos nas duas superfícies do material causa a extinção do ponto de Dirac - i.e., um gap é induzido nos estados superficiais - e o material passa a se comportar como um isolante ordinário.

Outra possibilidade para se observar as propriedades topológicas do Sb consiste em depletar os portadores presentes na região volumétrica do material. Esse procedimento tornaria o transporte por essa região menos importante que aquele realizado pela superfície. James G. Analytis e coautores demonstraram em seu artigo [108], que

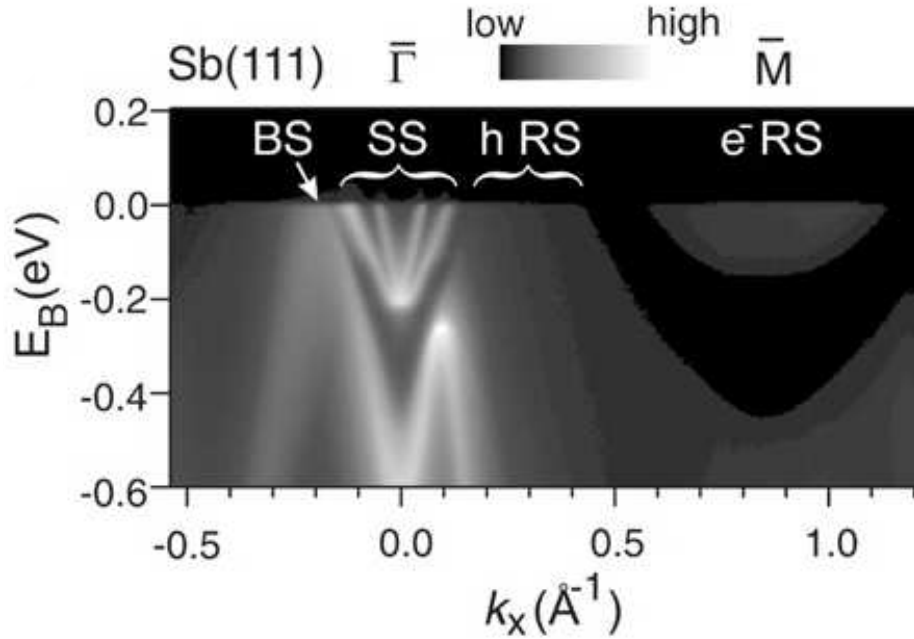


Figura 2.26: Medida de ARPES realizada em um cristal de antimônio em torno do ponto Γ da Z.B. . Na figura, SS indicam estados de superfície, BS estados do volume (bulk) e RS estados de ressonância (que não serão discutidos aqui). Extraído de [105].

é possível alcançar esse limite em Bi_2Se_3 através da aplicação de campos magnéticos no material de interesse. Em seu trabalho, Analytis mostrou que, ao alcançar o limite quântico 3D (no qual os portadores volumétricos do material se encontram no mais baixo nível de Landau), a maior contribuição observada para o transporte eletrônico se devia ao estado de superfície. Dessa maneira, um campo magnético suficientemente alto poderia, em princípio, permitir o estudo das características dos estados de superfície no antimônio ao suprimir o transporte através do volume do material sem destruir os estados topológicos do elemento.

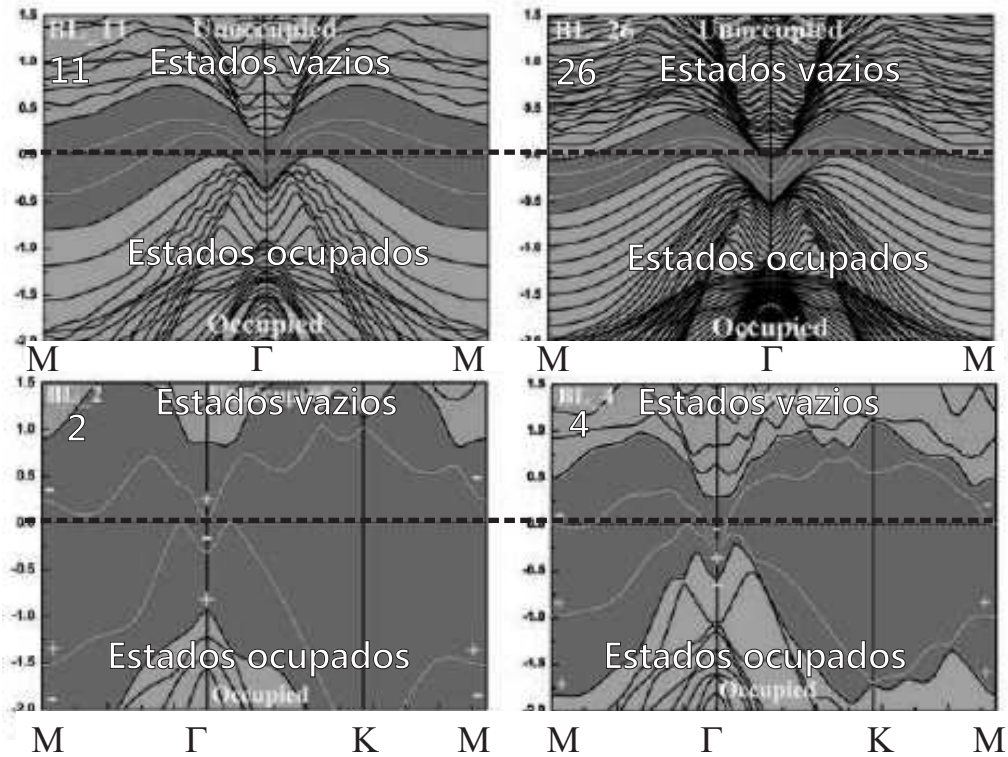


Figura 2.27: Cálculo da estrutura de bandas (e estados de superfície) para Sb. Os números nos cantos superiores esquerdos das figuras indicam a quantidade de bicamadas utilizadas nos cálculos. As linhas pontilhadas indicam a posição do nível de Fermi. Adaptado de [103]

2.2.2 Propriedades elétricas e magnéticas

Antimônio monocristal é um semimetal. Como mencionado na seção anterior, a maior parte da condução neste material se dá através de seu volume (bulk), e por isso as consequências da existência de estados de superfície não serão discutidas aqui.

Na ausência de campos magnéticos, Sb apresenta comportamento metálico, esperado para um material com superfície de Fermi finita. Semelhante à grafite, é observado o surgimento de uma transição metal-isolante na direção paralela aos pla-

nos ao se aplicar campos magnéticos ao longo do eixo c do material, como ilustrado na fig. 2.28 [109]. A escala de campos necessária para se observar o fenômeno, porém, é muito diferente daquela da grafite. Em Sb, o efeito é observado a partir de campos magnéticos em torno de 200 mT. Esse valor de campo corresponde àquele para o qual $\rho_a(T)$ em grafite já apresenta comportamento completamente isolante [89].

A magnetorresistência em Sb apresenta comportamento quadrático em baixos valores de campo (até cerca de 1 - 2 T), seguido de comportamento positivo e linear

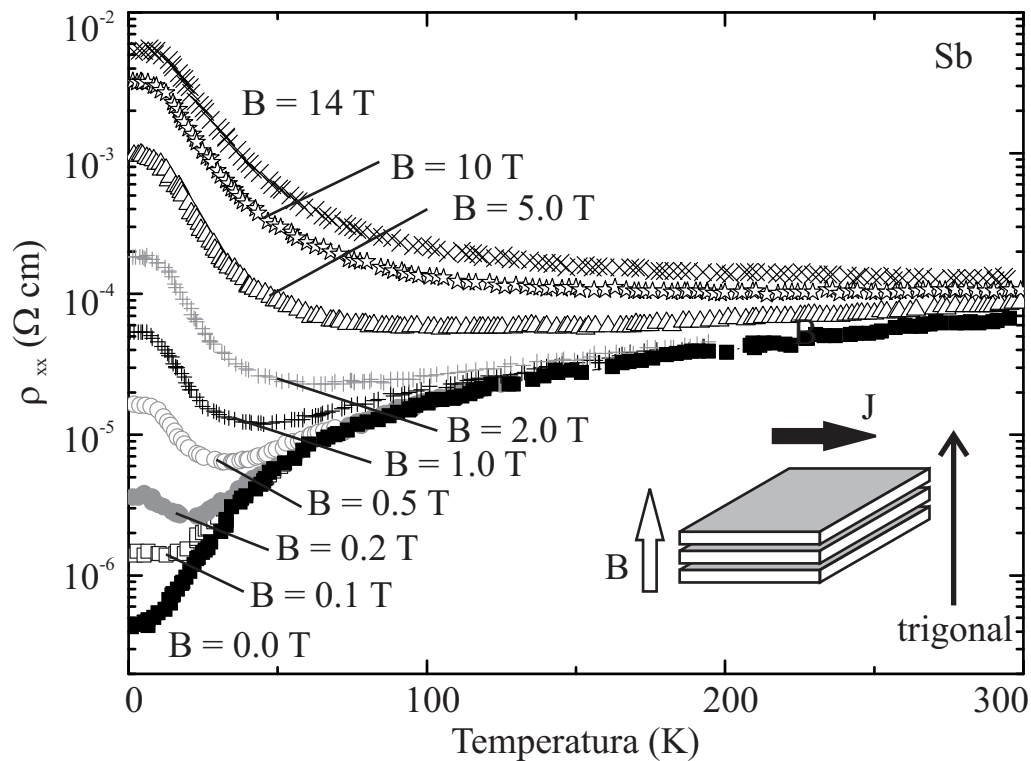


Figura 2.28: Medidas de $\rho_a(T)$ em Sb com o campo magnético aplicado ao longo do eixo c do material. As curvas foram medidas em campos (de baixo para cima) $B = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10$ e 14 T. Note a ocorrência de uma transição metal-isolante induzida pelo campo magnético. Adaptado de [109].

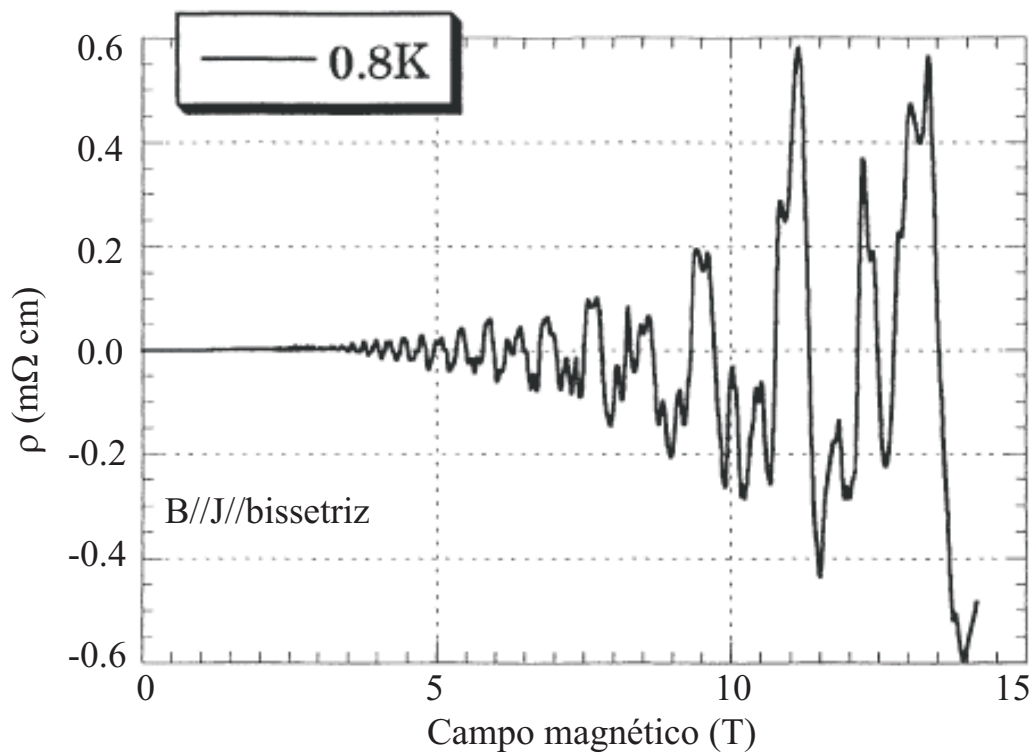


Figura 2.29: Oscilações SdH ao longo do eixo bissetriz em Sb na situação B//J. Adaptado de [110].

para campos até cerca de 20 T [109]. Em baixas temperaturas, são observadas oscilações quânticas (SdH) na resistividade do material. Apesar de possuir uma estrutura lamelar como grafite, as oscilações em Sb não deixam de existir na situação em que $B \perp c$.

Além disso, por possuir uma superfície de Fermi altamente anisotrópica, a quantidade de componentes e frequências das oscilações quânticas no material dependem fortemente da direção em que o campo magnético é aplicado [110]. Por exemplo, ao se aplicar campo magnético e corrente elétrica ao longo da direção dos planos do

material, é esperado que se observe até quatro frequências distintas, correspondendo aos três pacotes de elétrons e ao pacote de buracos. Uma medida das oscilações quânticas nessa direção é mostrada na figura 2.29.

As componentes de frequência nas oscilações quânticas em Sb podem ser mais facilmente determinadas através de medidas de suas propriedades magnéticas.

Antimônio é um material diamagnético. Em temperaturas suficientemente baixas, são observadas oscilações quânticas em sua magnetização. Semelhante ao efeito SdH, o efeito dHvA em antimônio depende fortemente da orientação relativa entre o campo magnético aplicado e os eixos do material. Em geral, são observadas entre

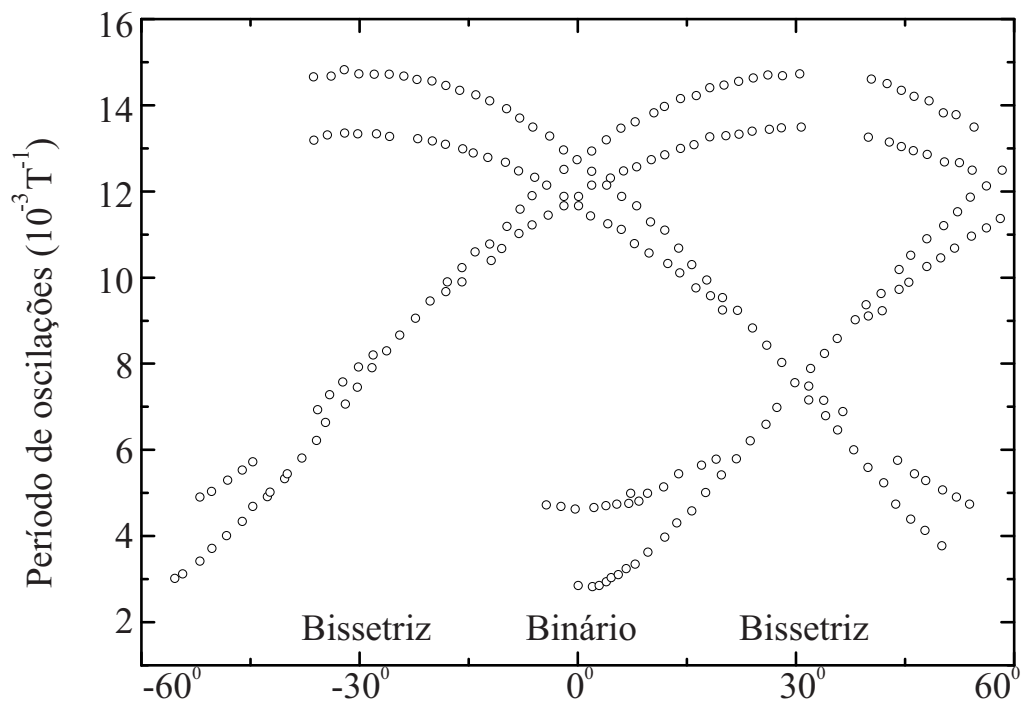


Figura 2.30: Períodos das oscilações dHvA para Sb com o campo magnético orientado no plano $B \perp c$. Adaptado de [111].

duas e quatro componentes oscilatórias, dependendo da orientação do campo. Na situação em que $B \perp c$, as frequências das oscilações variam entre 70 T e 300 T [111]. Um gráfico mostrando a dependência das frequências dHvA com a orientação do vetor campo magnético no plano do material ($B \perp c$) é apresentado na figura 2.30.

Caso haja alguma componente do campo magnético ao longo do eixo trigonal do material, as oscilações quânticas observadas passam a ter valores de frequência entre 60 T e 500 T [111]. A sua dependência com a orientação do campo magnético ao longo do plano formado pelos eixos trigonal e bissetriz está presente na figura 2.31.

Em particular, é observada a ocorrência de somente duas frequências de os-

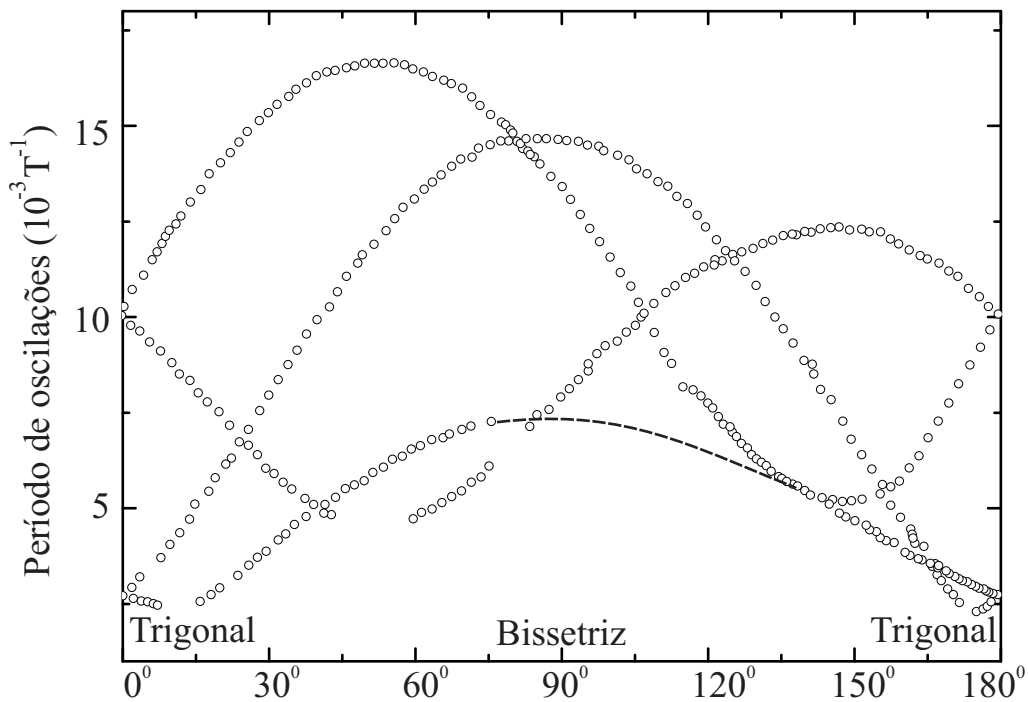


Figura 2.31: Períodos das oscilações dHvA em Sb com o campo magnético orientado no plano perpendicular ao eixo binário do material. Adaptado de [111].

cilação na situação em que $B//c$ e de três frequências na condição $B//$ trigonal ou $B//$ binário. Isso corresponde às direções de simetria, nas quais dois ou mais bolsões de elétrons possuem mesma projeção na direção do campo magnético (veja a figura 2.25).

2.2.3 Supercondutividade em Sb

Antimônio volumétrico não apresenta supercondutividade em temperaturas acima de 50 mK (a mais baixa temperatura medida para este material). Porém, quando crescido e resfriado até 77 K sob altas pressões (aprox. 85 kbar), uma transição supercondutora é observada em torno de 2.6 K [112].

Já na forma de ligas metálicas, o antimônio pode exibir supercondutividade volumétrica. Alguns destes compostos estão listados na tabela 2.2, juntamente com sua temperatura de transição. Em particular, para ligas de Sb-Au, supercondutividade é observada somente em temperaturas inferiores a 0.6 K.

Tabela 2.2: Valores de temperaturas críticas para algumas ligas supercondutoras de Sb

Liga	T_C (K)	Referência
Sn-Sb	3.96*	[113]
Sb-V	3.76*	[114]
Sb-Zr	1.74	[115]
Sb-Ti	6.50*	[116]
Sb-Au	0.58	[117]

* Maior T_C registrada.

2.3 $Bi_{(1-x)}Sb_x$ e isolantes topológicos

Antimoneto de bismuto ($Bi_{(1-x)}Sb_x$) é uma liga metálica formada a partir dos elementos Bismuto e Antimônio. Sua estrutura cristalográfica é igual àquela do antimônio (descrita na seção 2.2.1), com a exceção de que alguns átomos devem ser substituídos por átomos de Bi. A substituição pode ocorrer de duas maneiras: ordenada ou aleatória. Na substituição ordenada, cada bicamada do cristal será constituída por átomos de um único elemento. Na situação aleatória, nenhuma regra é seguida.

A estrutura de bandas do $Bi_{(1-x)}Sb_x$ muda dependendo da concentração de Sb no material. Para valores de x superiores a 0.22 e inferiores a 0.07, o material se comporta como um semimetal, com ambas as bandas de condução e valência cruzando o nível de Fermi. Nessa situação, sua estrutura eletrônica é muito semelhante àquela do antimônio, que em contrapartida se aproxima à do Bismuto. Uma das principais diferenças entre as superfícies de Fermi do Bi e Sb é relacionada à posição do bolsão de buracos. Enquanto que em Bi ele é centrado em torno do ponto H da Z. B, em Sb ele é centrado em torno do ponto T [22, 104].

No intervalo entre $0.07 \leq x \leq 0.22$, a liga apresenta comportamento semicondutor. Isso ocorre devido ao surgimento de um gap na estrutura de bandas do material [22]. Uma representação da evolução dessa estrutura com x é apresentada na figura 2.32, que mostra a posição do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução em função da concentração de Sb na liga de $Bi_{(1-x)}Sb_x$.

O estado isolante observado em $Bi_{(1-x)}Sb_x$ é acompanhado por estados superficiais equivalentes àqueles observados no Sb puro [22], brevemente discutidos na

seção 2.2.1. Diferente do Sb, porém, a presença de um gap na estrutura de bandas do material não permite que estados do volume do cristal mascarem a contribuição dos estados de superfície. Isso resulta em um composto no qual o transporte elétrico é realizado exclusivamente por estados de superfície altamente metálicos e topologicamente protegidos. Esse material recebe o nome de *isolante topológico* (IT).

$Bi_{(1-x)}Sb_x$ é o primeiro isolante topológico tridimensional obtido experimentalmente. Medidas de ARPES detectaram a presença de estados de superfície no gap do espectro de energias do material, confirmando a existência dessa fase (veja a fig. 2.33) [118, 22, 105]. Em medidas de transporte elétrico, a manifestação do estado de superfície ainda não é claro. É sugerido na referência [119] que a ocorrência de

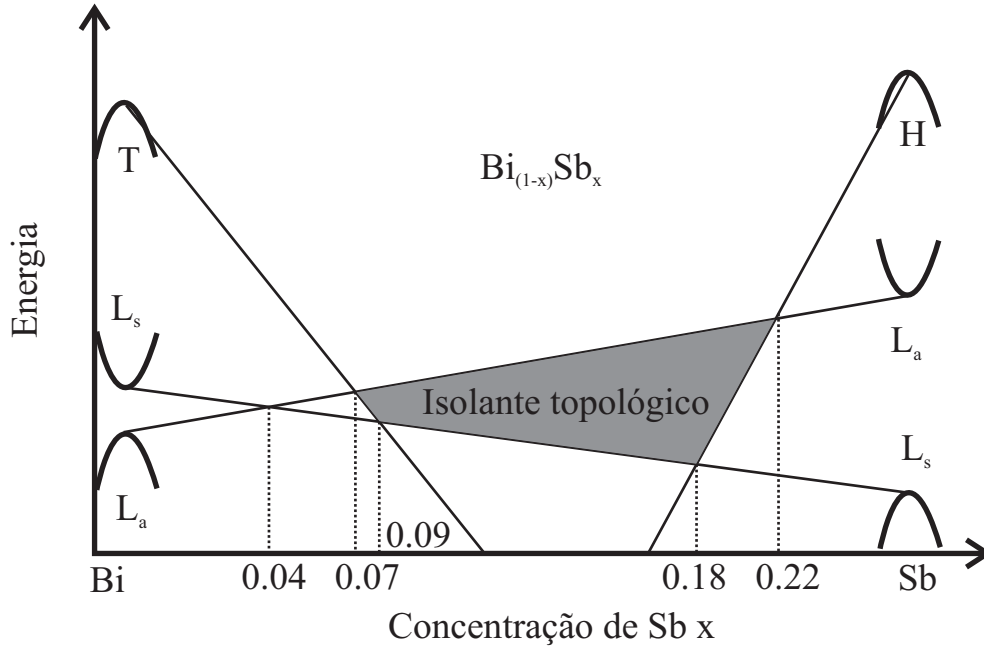


Figura 2.32: Variação dos níveis de energia das bandas L (bandas de valência \cap), T e H (bandas de condução \cup) com o valor de x em $Bi_{(1-x)}Sb_x$.

saturação em $\rho(T)$ em baixas temperaturas, aliada à presença de uma transição do tipo metal-isolante em campo zero seja uma assinatura desse fenômeno. A figura 2.33 mostra uma medida de transporte elétrico em campo zero em uma amostra de $Bi_{(1-x)}Sb_x$ com $x = 0.07$, que apresenta essas características.

Após a observação do estado de isolante topológico em $Bi_{(1-x)}Sb_x$, também foram encontradas propriedades de IT em ligas de Bi-Se, Bi-Te entre outras [22, 120]. Em particular, foi observado que a intercalação de elementos metálicos em alguns desses ITs (veja, por exemplo, [121]) induzia a presença de supercondutividade no sistema.

O antimônio é um dos elementos chave no IT $Bi_{(1-x)}Sb_x$. Como mencionado na

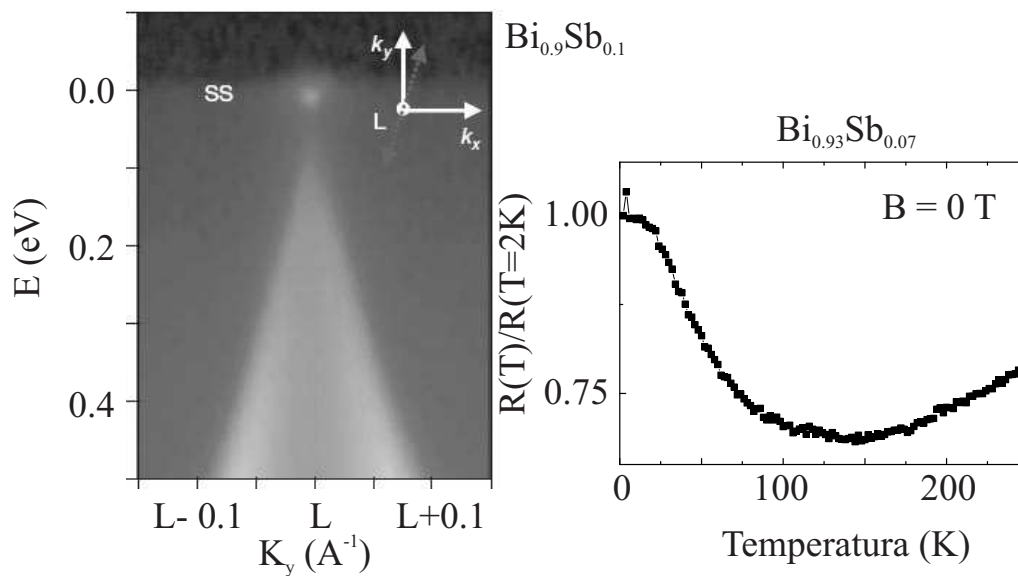


Figura 2.33: Painel esquerdo: Medidas de ARPES acusando a presença de estados de superfície no gap do semiconductor $Bi_{(1-x)}Sb_x$ que podem ser associados ao estado IT [118]. Painel direito: resultado em medida de resistividade elétrica em função da temperatura, mostrando a ocorrência de uma transição metal-isolante em campo zero e saturação da resistência em baixos valores de T [119].

seção 2.2.1, estados topológicos não triviais residem na superfície do Sb. Além disso, existe a possibilidade de se induzir um gap na estrutura da bandas do material ao se reduzir sua espessura efetiva, sem afetar seus estados de superfície. No espírito da indução de supercondutividade em ITs, propôs-se, na presente tese, a indução de propriedades do tipo IT e eventual supercondutividade em Sb a partir da intercalação de elementos metálicos na estrutura de Sb. Os resultados serão apresentados na seção 4.6.

3 Métodos e técnicas experimentais

Nesta seção serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para medidas de magnetotransporte, susceptibilidade magnética e caracterização estrutural de amostras durante o desenvolvimento do trabalho de doutorado.

3.1 Magnetorresistência

Medidas de transporte elétrico tem por finalidade caracterizar eletricamente materiais na presença e na ausência de campos magnéticos. Para esses experimentos, é necessária a presença de contatos elétricos que permitam a injeção de correntes e a medida de diferenças de potencial na amostra estudada. Isso permite determinar sua resistência (ou resistividade, se a geometria é conhecida) em função da temperatura, campo magnético e corrente elétrica aplicadas. Os contatos são normalmente compostos por uma cola condutora (neste trabalho foi utilizada cola condutora de prata), que é aderida à superfície do material juntamente com fios metálicos, de acordo com o que se deseja medir. As colas condutoras são vendidas, em geral, em forma de líquidos ou geis. O método utilizado para promover sua secagem varia de acordo com o fabricante do adesivo, mas sempre consiste em aquecer o material e promover sua solidificação através da evaporação do solvente utilizado.

As amostras podem ser preparadas para experimentos na configuração de dois contatos ou quatro contatos. Um esquema das duas possíveis configurações é ilustrado na figura 3.1. Os contatos condutores possuem uma resistência intrínseca, determinada pela interface com o material onde são depositados. Eles podem ser

modelados como pequenos resistores associados em série com a amostra, como mostra a fig. 3.2.

Para uma medida de duas pontas, assumindo a corrente injetada na amostra como conhecida, a diferença de potencial obtida entre contatos de tensão não é relativa somente a resistência da amostra, mas também a resistência de contatos. Isso torna esta configuração desejável somente quando se deseja medir propriedades de interface entre o material investigado e seus contatos. Já em uma medida de quatro pontas, a diferença de potencial entre contatos de tensão se refere exclusivamente àquela da amostra (desde que as resistências dos contatos de tensão sejam baixas).

Uma configuração de interesse para a disposição de contatos na amostra é aquela

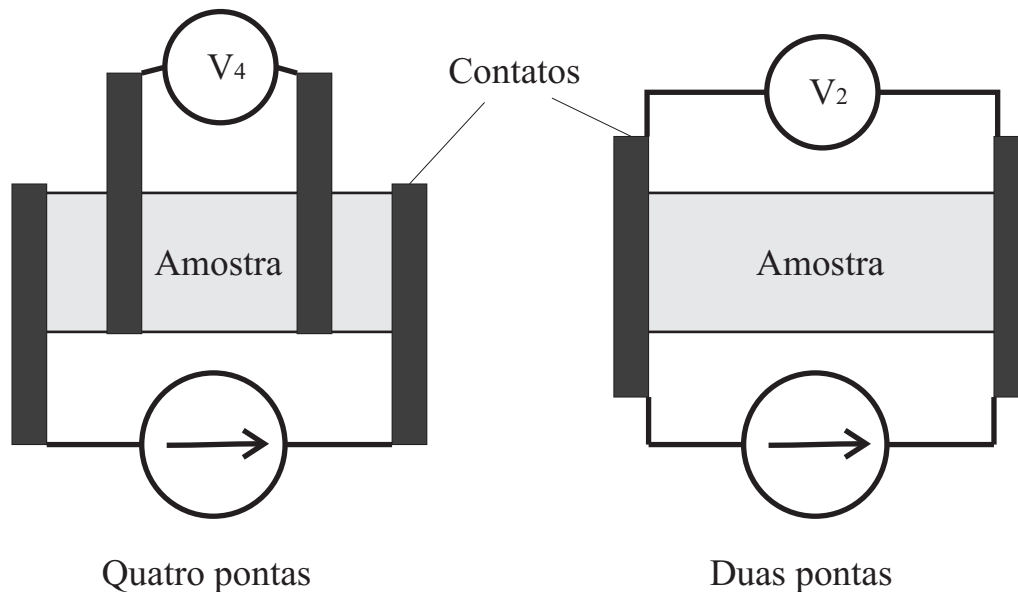


Figura 3.1: Representação da configuração de quatro pontas (a esquerda) e duas pontas (a direita) utilizada para se realizar medidas de magnetotransporte. V_2 e V_4 se referem a tensão medida na configuração de duas e quatro pontas, respectivamente.

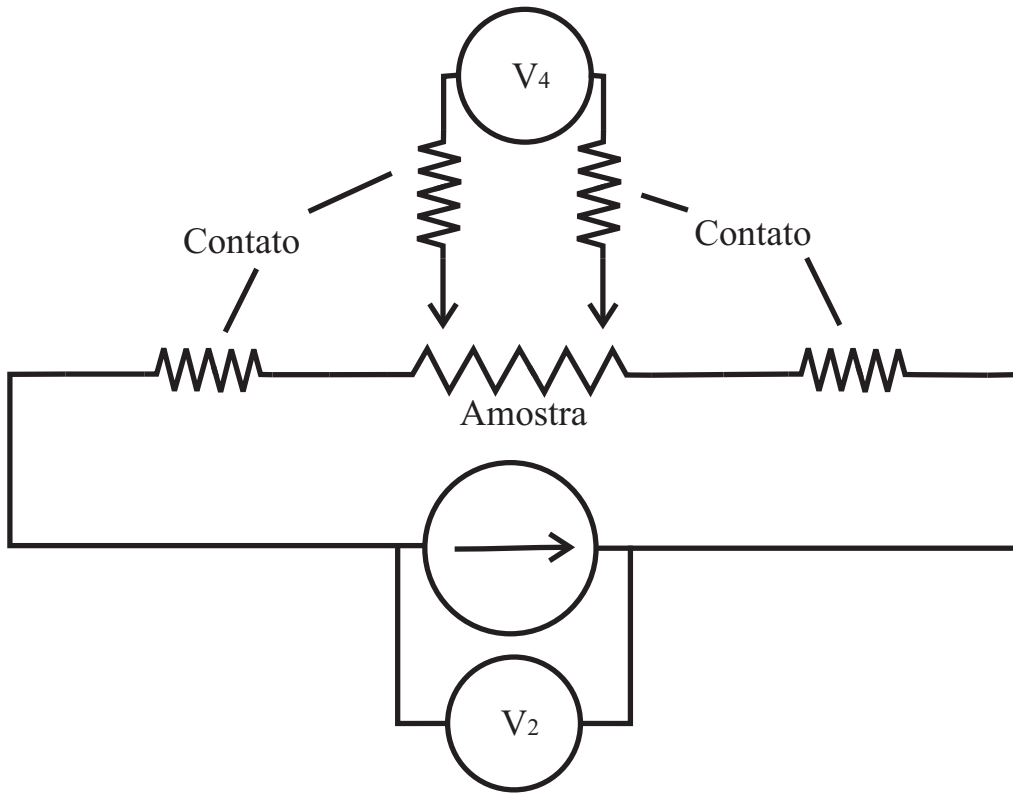


Figura 3.2: Circuito equivalente ao da figura 3.1.

conhecida como “Configuração Van-der-Pauw”, e está ilustrada na fig. 3.3. Em 1958, Van der Pauw demonstrou matematicamente que, para uma amostra isotrópica de formato arbitrário e espessura constante, é possível se obter medidas de resistência e efeito Hall a partir de quatro contatos situados nos contornos do material [122].

Considere uma amostra fina de formato arbitrário e espessura uniforme d com quatro contatos em pontos aleatórios em seus limites, como representada na fig. 3.3. Segundo demonstrado por Van-der-Pauw, sua resistividade é dada por:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right), \quad (3.1)$$

onde $R_{ij,kl}$ é a resistência obtida dividindo-se a tensão medida entre os contatos i e j pela corrente aplicada entre os contatos k e l. Na equação 3.1, f é uma função de $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ que satisfaz a relação

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})} = f \times \operatorname{arccosh} \left(\frac{\exp(\ln(2)/f)}{2} \right). \quad (3.2)$$

A tensão Hall é obtida medindo-se $\frac{R_{AC,BD} + R_{BD,CA}}{2}$ na presença de campos magnéticos positivos e negativos (perpendiculares à superfície da amostra). Os resultados para campos positivos são subtraídos daqueles obtidos para campos negativos para se remover contribuições devido a resistência longitudinal, e o resultado é dividido por dois.

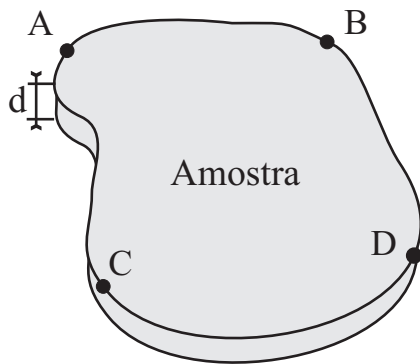


Figura 3.3: Configuração de Van-der-Pauw em uma amostra de formato arbitrário. Circulos pretos indicam a localização dos contatos.

3.1.1 Plataformas PPMS e criostato Janis - He_4

Ao longo do trabalho de doutorado, as medidas de magnetotransporte foram realizadas principalmente em três equipamentos, retratados na figura 3.4. São eles o PPMS-9T (do inglês “Physical Properties Measurement System”), fabricado pela empresa QuantumDesign, o PPMS-14T, fabricado pela mesma empresa e o criostato Janis- He_4 , fabricado pela empresa Janis *inc.* Todos os equipamentos possuem um magneto supercondutor com capacidade de gerar campos magnéticos de até ± 9 T (para o PPMS-9T e o Janis- He_4) ou ± 14 T (para o PPMS-14T). As plataformas da empresa QuantumDesign possuem opção de medidas de transporte DC e AC em frequências de até 1 kHz e correntes máximas de 100 mA, enquanto que o sistema Janis- He_4 permite a utilização de praticamente qualquer instrumentação para medidas de transporte elétrico, o que o torna extremamente versátil e flexível. Todos os equipamentos são refrigerados com hélio líquido em ciclo aberto (o gás He não é liquefeito pelo próprio equipamento) e podem realizar medidas no intervalo de temperatura entre 1.7 K e 300 K. Temperaturas inferiores a 4.2K são obtidas bombeando-se o He líquido.

Adicionalmente, as plataformas PPMS permitem, através do acoplamento de acessórios específicos, a realização de medidas de calor específico entre 50 mK e 300 K e magnetização (por VSM - que será discutido mais adiante) em temperaturas entre $2K < T < 300K$.

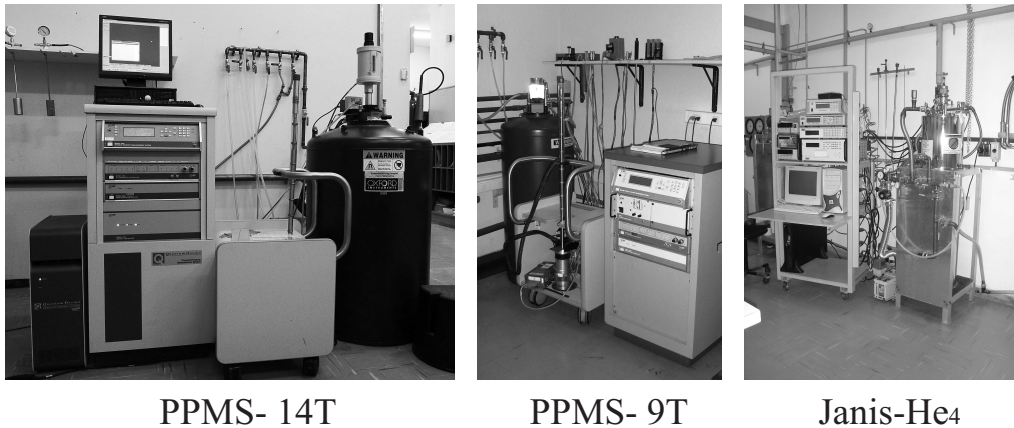


Figura 3.4: Fotos dos equipamentos PPMS-14T, PPMS-9T e Janis-He4.

3.1.2 Campos pulsados

Durante o desenvolvimento do trabalho de doutorado, também foram realizados experimentos em campos magnéticos pulsados. Essa técnica permite que se obtenha campos magnéticos acima de 100 T. A desvantagem em relação à campos contínuos reside no fato de que o tempo em que a amostra permanece em campos elevados é, em geral, baixo (no máximo alguns milissegundos).

O processo para a geração de campos pulsados é relativamente simples. Ele se baseia no princípio de um canhão de Gauss [123]. Aplicando-se uma grande diferença de potencial nos extremos de uma bobina condutora, gera-se uma grande corrente no sistema que, em contrapartida, produz um campo magnético elevado.

Em geral, a fonte de tensão ligada à bobina é composta por um banco de capacitores, com capacitância total C . Esse banco é carregado até um determinado valor de tensão por algum transformador ou gerador. Ao ser conectado à bobina que gerará o campo magnético, o banco de capacitores descarrega como se estivesse

ligado a um circuito RLC. O circuito equivalente é apresentado na figura 3.5.

A descarga do banco de capacitores sobre a bobina gera um circuito ressonante.

Sua frequência natural é dada por

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{L}\right)^2}, \quad (3.3)$$

com R e L sendo a resistência e indutância da bobina, respectivamente [124].

Em paralelo à bobina é ligado um diodo polarizado reversamente em relação ao banco de capacitores. Esse componente garante que o campo magnético gerado não apresente o comportamento oscilatório característico de um circuito RLC. Isso gera um pulso magnético de duração finita, dada por metade do período relacionado a ω . A amplitude do campo pode ser definida a partir da energia E armazenada no banco

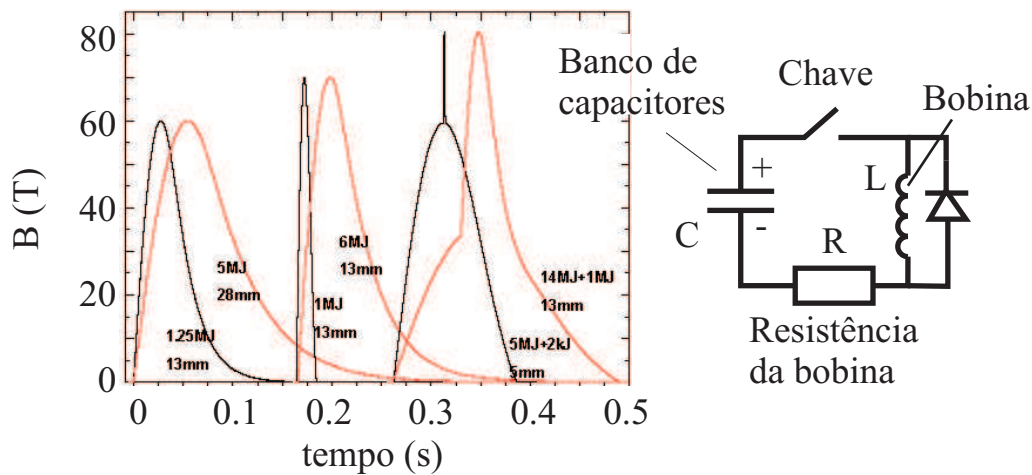


Figura 3.5: Painel esquerdo: exemplo da dependência temporal de campos magnéticos pulsados. Painel direito: Esquema do circuito elétrico equivalente ao sistema de geração de campos magnéticos pulsados.

de capacitores. Ela é dada por, aproximadamente,

$$B \approx \kappa N \sqrt{\frac{E}{2L}}, \quad (3.4)$$

com N o número de espiras na bobina e κ um fator geométrico. Um exemplo de pulso é mostrado na figura 3.5.

Os experimentos em campos pulsados apresentados neste trabalho foram conduzidos no *Laboratoire National des Champs Magnetiques Intenses* (laboratório nacional de campos magnéticos intensos - LNCMI) em Toulouse, na França [125]. Nas instalações, foram utilizados campos magnéticos de até 60 T.

O laboratório em questão é equipado com um banco de capacitores de 15 MJ. À disposição do usuário encontram-se uma variedade de bobinas para a geração de campos pulsados de até 80 T. As bobinas são construídas em estruturas metálicas e mantidas em banho de nitrogênio líquido para evitar sua destruição durante o pulso magnético. O criostato onde os experimentos são realizados é encaixado sobre a montagem da bobina e resfriado com He líquido. Uma imagem do banco de capacitores e do criostato utilizados encontram-se na figura 3.6.

A realização de experimentos em campos pulsados requer alguns cuidados em relação àqueles realizados em campos contínuos. Por variar no tempo, campos magnéticos pulsados induzem correntes e tensões parasíticas na amostra. Essas tensões tem origem na instrumentação utilizada. A existência de qualquer fluxo magnético ϕ na região entre dois fios utilizados no experimento resultará no surgimento de uma força eletromotriz induzida $\varepsilon = -d\phi/dt$ no sistema.

Considere uma região no espaço com uma determinada polaridade de campo

pulsado (positiva, por exemplo). A diferença de potencial entre dois contatos de tensão em uma amostra que esteja sujeita a esse campo pode ser escrita como

$$V(B > 0) = V_a(B > 0) + \varepsilon(B > 0). \quad (3.5)$$

Na expressão, $V_a(B)$ corresponde ao sinal proveniente exclusivamente da amostra.

Para se remover as tensões induzidas, basta se repetir o experimento com a polaridade inversa do campo. Nessa situação, $\varepsilon(B > 0) = -\varepsilon(B < 0)$ e

$$V(B < 0) = V_a(B < 0) - \varepsilon(B > 0). \quad (3.6)$$

Somando-se $V(B < 0)$ com $V(B > 0)$, remove-se a contribuição devido a tensões induzidas pelo campo magnético no sistema.

Além disso, a presença de campos magnéticos variantes no tempo promove a



Figura 3.6: Foto do banco de capacitores (esquerda) e do criostato (direita) utilizados nos experimentos em campos pulsados.

formação de correntes Eddy em superfícies metálicas na amostra. Essas correntes podem causar aquecimentos locais no material, promovendo artefatos experimentais. Sua contribuição pode ser minimizada fabricando-se contatos pequenos e evitando-se a construção de anéis metálicos fechados ao logo da superfície das amostras.

Experimentos em campos pulsados requerem, ainda, cuidados especiais com relação a parte mecânica da montagem utilizada. Durante a geração do pulso magnético, as forças atuantes sobre a bobina, amostra e partes metálicas do criostato são muito elevadas. Isso resulta em um alto nível de vibrações no sistema, que se traduz em ruído elétrico devido ao movimento da fiação em meio ao campo magnético variante. A minimização desse problema é realizada fixando-se todas as partes móveis conectadas à amostra (como fios, contatos, porta-amostras, etc...), de modo que o sistema não possua liberdade de movimento.

3.2 Magnetização

Normalmente, quando expostos a um campo magnético, todos os materiais na natureza apresentam uma resposta na forma de um vetor momento magnético. Esta resposta é chamada de magnetização e fornece informações importantes quanto as propriedades magnéticas do material [18]. Medidas de magnetização permitem classificar materiais como supercondutores, ferromagnetos, antiferromagnetos, etc. Classificações, essas, importantes na hora de utilizar os materiais estudados em aplicações tecnológicas (como transformadores AC, sensores, condutores, etc). Durante o desenvolvimento do trabalho, foram utilizados quatro tipos de equipamentos para se determinar as propriedades magnéticas de amostras. São eles: o magnetômetro

SQUID (mostrado na fig. 3.7), o magnetômetro VSM, o magnetômetro de torque e o magnetômetro por bobinas compensadas para campos pulsados. Eles serão apresentados a seguir.

Todos os equipamentos apresentados permitem medidas de magnetização contra temperatura (MxT), magnetização contra campo magnético (MxH) e magnetização contra tempo (Mxt - exceto aquele para campos pulsados). As medidas podem ser realizadas no regime *Zero Field Cooled* (ZFC) ou *Field Cooled* (FC). Medidas no regime ZFC consistem em resfriar a amostra na ausência de campo magnético, e só então aplicar um campo magnético para se realizar o experimento desejado. Medidas no regime FC consistem em resfriar a amostra na presença de um campo magnético antes de se iniciarem os experimentos.

3.2.1 Magnetômetro SQUID

SQUID é uma sigla do inglês e significa **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice (ou, em português, dispositivo supercondutor de interferência quântica). Seu funcionamento é baseado em propriedades de junções Josephson (heteroestruturas compostas por uma fina camada de material normal entre dois supercondutores - veja, e.g., a ref. [126]), e permite a detecção de sinais magnéticos muito baixos (da ordem de 10^{-7} emu ou $10^{-10} Am^2$). O magnetômetro SQUID utilizado neste trabalho está retratado na fig. 3.7 e corresponde ao MPMS-7T (do inglês *Magnetic Properties Measurement System*) da empresa *QuantumDesign*.

O sensor SQUID é composto por duas junções Josephson associadas em paralelo em um anel, como ilustrado na fig. 3.8 [16]. A esse anel é aplicada uma corrente

de controle I_0 igual a duas vezes a corrente crítica da junção, para que a mesma opere em modo resistivo (ou seja, para que seja possível se medir uma diferença de potencial através da junção).

Segundo a teoria para supercondutores (veja, por exemplo, as referências [16, 126]), o fluxo magnético dentro do anel supercondutor deverá sempre ser um múltiplo inteiro de um quantum de fluxo magnético, dado por $\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{ce}$. Dessa maneira, caso um valor arbitrário Φ de fluxo magnético (devido a um campo externo) esteja presente dentro do anel, uma corrente elétrica (que chamaremos de I_{loop}) deverá surgir ao longo do anel para compensar a diferença entre Φ e um múltiplo inteiro de Φ_0 .

Essa corrente I_{loop} oscilará com a variação de Φ , e será máxima quando $\Phi \approx \frac{(2n+1)}{2}\Phi_0$ (com n um inteiro arbitrário), pois é a situação em que o módulo do fluxo gerado pelo



Figura 3.7: Foto do SQUID, modelo MPMS-7T, utilizado nesta tese.

anel (que chamaremos de Φ_{loop}) deverá ser máximo ($\Phi_{loop} \approx -\frac{\Phi_0}{2}$ se $\Phi \lesssim \frac{(2n+1)}{2}\Phi_0$ ou $\Phi_{loop} \approx +\frac{\Phi_0}{2}$ se $\Phi \gtrsim \frac{(2n+1)}{2}\Phi_0$). Na situação em que $\Phi = n\Phi_0$, $I_{loop} = \Phi_{loop} = 0$, pois não é necessária nenhuma compensação do fluxo magnético dentro do anel. Um gráfico esquematizando $I_{loop} + I_0$ em função do campo magnético aplicado está presente na fig. 3.9.

As correntes elétricas em cada lado do anel são dadas por $|I_0/2| \pm |I_{loop}|$, independente do sentido de I_{loop} (I_{loop} possui sentidos diferentes em ramos diferentes do anel - veja a fig. 3.8). Dessa maneira, um dos ramos do anel sempre terá uma corrente superior à corrente crítica (e apresentará uma diferença de potencial) enquanto o outro ramo operará no modo supercondutor. Isso permite que, ao se medir a diferença de potencial entre os dois terminais do anel, se observem oscilações na tensão

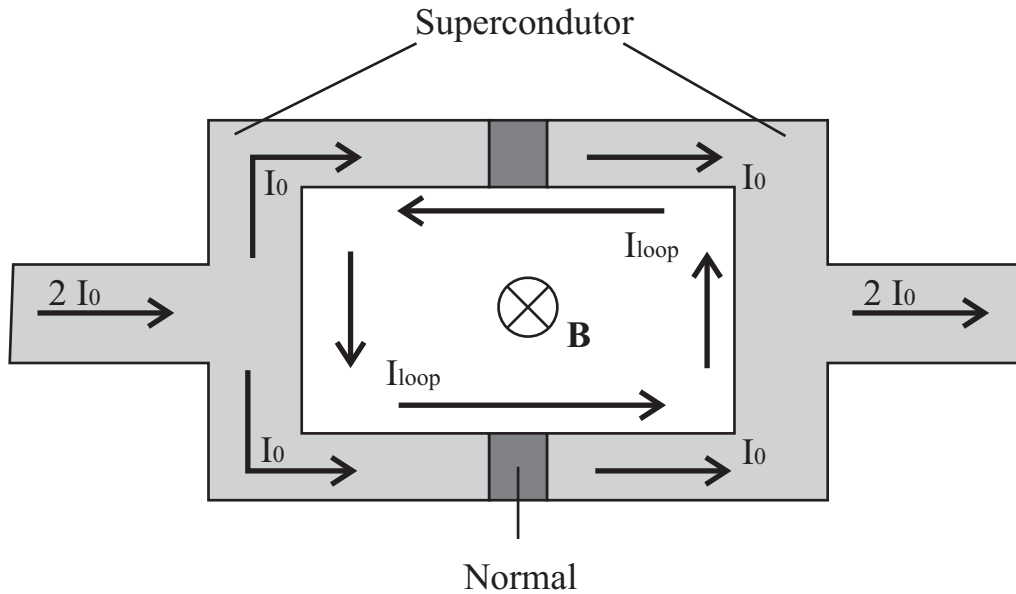


Figura 3.8: Ilustração de um dispositivo SQUID. Note que em ramos diferentes do anel, I_0 e I_{loop} possuem orientações relativas diferentes.

ou corrente medidas na junção em função do fluxo aplicado (veja a fig. 3.9), cujo período seja Φ_0 . Assim, contando-se o número de oscilações na corrente que flui pela junção ao passo em que se muda o fluxo magnético dentro do anel (e conhecendo-se sua área interna), obtém-se uma medida precisa da variação campo magnético no sistema.

A preparação de amostras para uma medida com o SQUID consiste em colocá-las em um canudo homogêneo não magnético, conforme ilustrado na Fig. 3.10. Esse tubo é então posicionado entre duas bobinas detectoras supercondutoras enroladas na configuração de segunda derivada, que se encontram dentro de um criostato refrigerado por He_4 líquido. Ao se movimentar o canudo contendo a amostra (com momento magnético dipolar) no meio das bobinas, uma voltagem será induzida nas

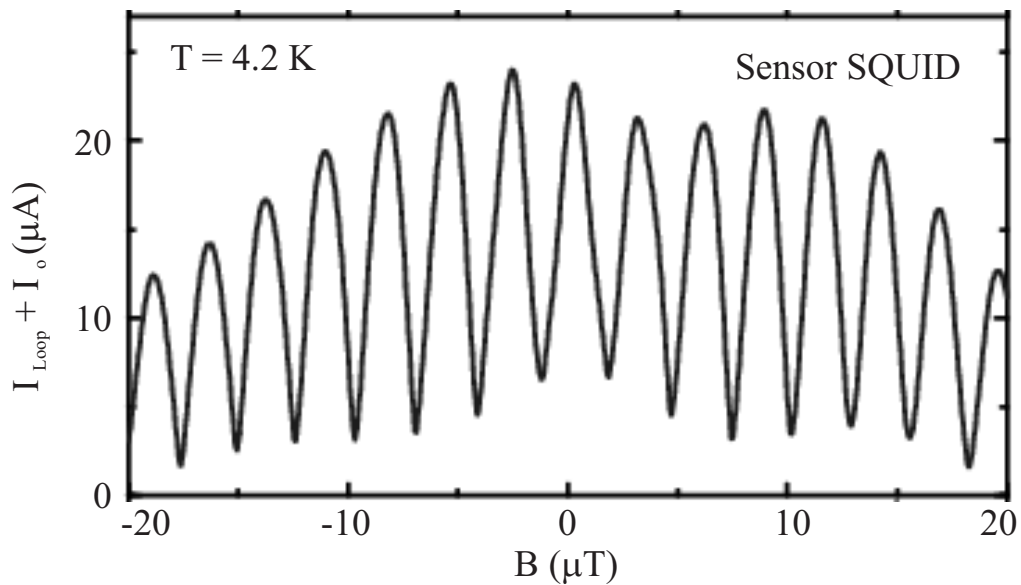


Figura 3.9: Gráfico mostrando a corrente na junção Josephson em função do campo magnético aplicado em um dispositivo SQUID.

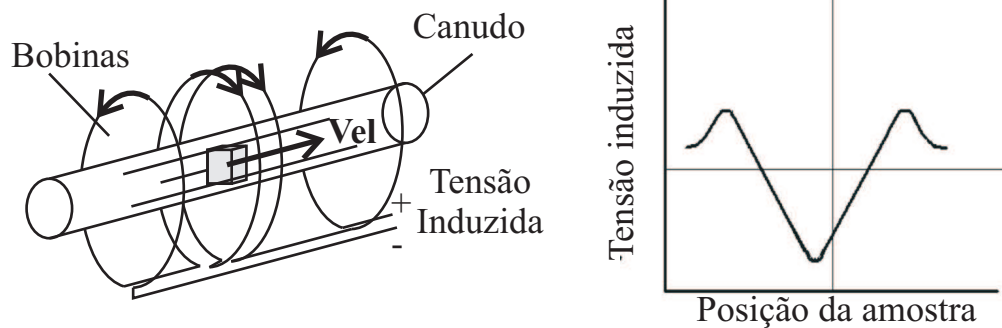


Figura 3.10: O painel da direita mostra o modo como uma medida no SQUID é realizada. A amostra é movimentada entre as bobinas paralelamente ao campo, resultando em uma curva de tensão induzida em função da posição da amostra (painel esquerdo), de onde se calcula o momento magnético da amostra.

mesmas, cujo valor depende da geometria das bobinas e do momento magnético da amostra.

Esse valor de tensão é então medido pelo sensor SQUID e convertido em um valor de magnetização através de procedimentos numéricos. O processo é completamente automatizado, restando ao usuário somente preparar a amostra corretamente e posicioná-la entre as bobinas detectoras. O painel direito da fig. 3.10 ilustra o sinal obtido durante o experimento.

3.2.2 Magnetômetro VSM

VSM é uma sigla do inglês **V**ibrating **S**ample **M**agnetometer (ou magnetômetro para amostras vibrantes). No laboratório, ele compõe um dos acessórios utilizados pela plataforma PPMS-14T. A técnica consiste na medida direta da tensão induzida

em uma bobina ao vibrar-se uma amostra próximo a ela.

A montagem experimental é composta por uma amostra montada em um canudo homogêneo, que é conectado à parte inferior de uma vareta longa. Essa vareta possui um ímã permanente na sua parte superior e é conectada a um dispositivo que vibre com frequência e amplitudes controláveis (e.g. um auto-falante). Um conjunto de bobinas de detecção são colocados próximos à amostra, e um segundo conjunto é posicionado próximo ao ímã permanente no topo da vareta. Por fim, um campo magnético homogêneo é aplicado na amostra, de modo que o momento de dipolo induzido na amostra seja paralelo àquele do ímã permanente. O ímã atua como uma amostra de referência, e o sinal do momento magnético da amostra é obtido comparando-se os sinais obtidos em cada par de bobinas de detecção. Assim como no SQUID, todo processo é automatizado, restando ao usuário somente a correta instalação da amostra [127]. Um possível esquema para toda a montagem experimental

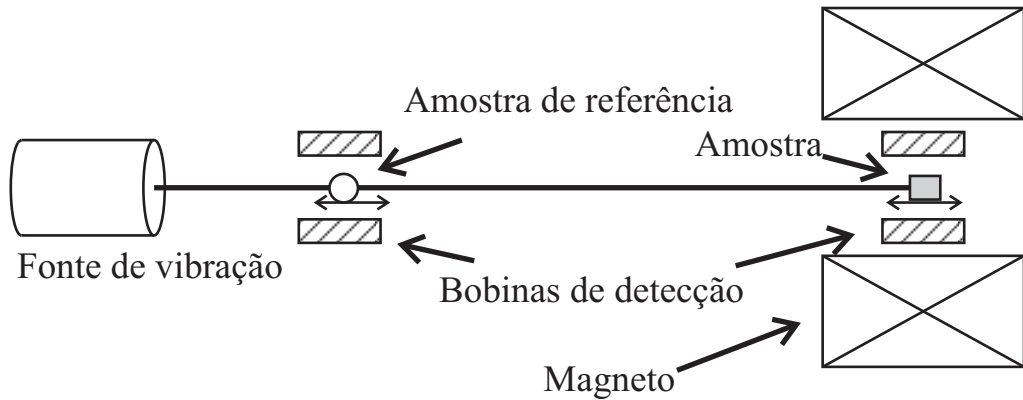


Figura 3.11: Figura mostrando uma possível montagem para um magnetômetro VSM. A fonte de vibrações para a amostra é ilustrada no extremo esquerdo da figura.

está presente na figura 3.11 [127].

O magnetômetro VSM, por utilizar um simples sistema comparador de tensão, apresenta uma sensibilidade inferior àquela do SQUID. Ela gira em torno de $50 \mu\text{emu}$. Para alcançar resoluções desta ordem, a eletrônica utilizada deve ser de alta precisão, tornando essa técnica mais cara do que as demais [128].

Apesar de menos sensível, a técnica apresenta algumas vantagens em relação ao SQUID. Por utilizar frequências relativamente altas de vibração para a amostra, é possível se realizar medidas de magnetização varrendo-se o campo magnético, algo impossível no caso do SQUID utilizado. Isso torna as medidas realizadas com a técnica VSM consideravelmente mais rápidas do que aquelas realizadas no SQUID. Além disso, esta técnica não depende de baixas temperaturas para funcionar (nenhum componente deve ser necessariamente supercondutor, e o campo magnético externo pode vir de qualquer fonte), o que torna medidas por VSM uma técnica mais acessível em centros sem instalações criogênicas.

3.2.3 Magnetômetro de torque

A magnetometria de torque é uma técnica que se utiliza do torque τ existente entre um campo magnético \mathbf{B} e um momento de dipolo magnético μ não colineares, formando um ângulo θ entre si. Para um sistema como ilustrado na figura 3.12, o torque resultante é dado por

$$\tau = \mu \times \mathbf{B} = \mu B \sin(\theta). \quad (3.7)$$

Suponha que o sistema esteja preso por uma fibra (ou fio) paralelo ao vetor τ e

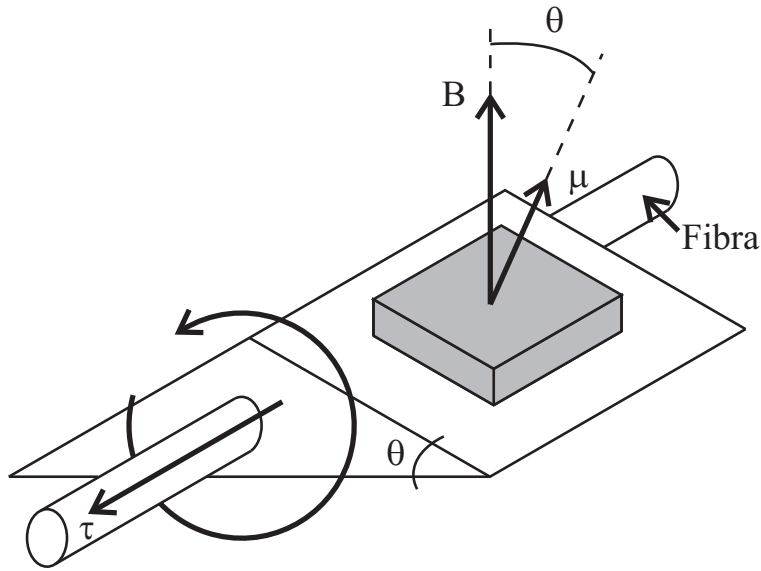


Figura 3.12: Representação da montagem de uma amostra (região em cinza) em um torquímetro (prisma triangular). A magnetização μ não colinear com o campo resulta em um torque τ sobre a montagem

com coeficiente de torsão κ conhecido. Seu ângulo de deflexão ϕ pode ser relacionado ao o torque por

$$\kappa\phi = |\tau| \quad (3.8)$$

que, se substituído na eq. 3.7 permite o cálculo de μ

$$\mu = \frac{\kappa\phi}{B \sin(\theta)}. \quad (3.9)$$

A eq. 3.9 só é válida para valores de $\phi \ll 1$. Caso contrário, uma variação grande em ϕ mudaria o ângulo θ , e o termo do seno no denominador da equação 3.9 deveria ser reescrito como $\theta + \phi(B)$.

O modo para detecção da variação de ângulo da montagem devido ao torque

depende do equipamento utilizado. Pode-se, por exemplo, realizar a medida opticamente, através de materiais pizoelétricos, ou utilizando-se efeitos capacitivos. Medidas por magnetometria de torque alcançam valores de precisão superiores àqueles do VSM e inferiores ao do SQUID. Ela não exige que se movimente a amostra no campo magnético, o que permite que se alcancem temperaturas inferiores àquelas obtidas em medidas com as outras duas técnicas.

Apesar de permitir medidas em baixas temperaturas, medidas por magnetometria de torque também apresentam algumas desvantagens em relação as outras técnicas apresentadas. Como dito, é necessário que o momento magnético induzido na amostra seja não colinear com o campo aplicado. Isso torna a magnetometria de torque inadequada para a medida de propriedades magnéticas de amostras isotrópicas. Além disso, para amostras com grande sinal magnético, é possível que o torquímetro atinja sua posição de equilíbrio em relação ao campo magnético ($\mu//\mathbf{B}$) para valores consideravelmente baixos de campo. Por último, como a medida de ϕ é realizada por métodos opto- ou eletromecânicos, o sistema é extremamente susceptível a pequenas vibrações mecânicas.

O magnetômetro de torque utilizado neste trabalho pertence a colaboradores na universidade de Exeter (no Reino Unido) e permitia a medida de propriedades magnéticas em temperaturas $T \geq 30mK$ e está descrito na referência [129].

3.2.4 Magnetização em campos pulsados

Todas as técnicas experimentais apresentadas nas seções anteriores para a medidas de magnetização exigem campos magnéticos constantes ou lentamente variáveis

no tempo. Caso se deseje realizar a medida do momento magnético de uma amostra em um campo magnético pulsado, deve ser utilizada uma outra montagem experimental.

Nesta tese foram realizadas medidas de magnetização em campos magnéticos pulsados de até 55 T. Os experimentos foram realizados utilizando-se bobinas compensadas. A técnica consiste no posicionamento de uma amostra de seção transversal S no meio de duas bobinas concêntricas (denotadas por 1 e 2), enroladas em sentidos opostos. O enrolamento é realizado de modo que o fluxo magnético pela primeira bobina seja idêntico, em módulo, ao fluxo pela segunda. Em termos do número de espiras em cada uma delas, essa relação é escrita como

$$N_1 A_1 = N_2 A_2, \quad (3.10)$$

onde A_i e N_i são a seção transversal e o número de espiras da bobina i . Uma representação da montagem é mostrada na figura 3.13.

Na presença de campos magnéticos pulsados, cada bobina será atravessada por

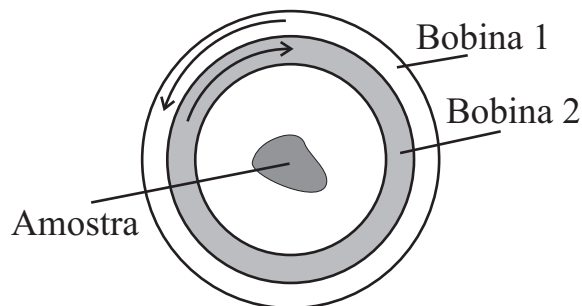


Figura 3.13: Representação da montagem para medida de magnetização com bobinas compensadas. As setas indicam o sentido de enrolamento das bobinas.

um fluxo magnético $\phi_i = B(t)N_i(A_i) + N_iM(t)$, onde $M(t)$ é a resposta magnética do material na seção S. A força eletromotriz induzida (ε) em cada uma delas será dada por

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= N_1 \frac{dB}{dt}(A_1) + N_1 \frac{dM}{dt}; \\ \varepsilon_2 &= -N_2 \frac{dB}{dt}(A_2) - N_2 \frac{dM}{dt}.\end{aligned}\tag{3.11}$$

O sinal negativo tem origem nos sentidos diferentes de enrolamento.

As bobinas são, então, conectadas em série. A tensão induzida nos extremos da associação será dada pela soma de ε_1 com ε_2 . Por construção, devido a expressão 3.10, os primeiros termos do lado direito nas expressões na eq. 3.11 se anulam. A tensão total induzida nas extremidades da associação será, então, dada por

$$\varepsilon = (N_1 - N_2) \frac{dM}{dt}.\tag{3.12}$$

As duas bobinas possuem, em geral, dimensões diferentes (devido à forma como são enroladas). Para que o fluxo seja compensado (eq. 3.10), é necessário que $N_1 \neq N_2$. Dessa maneira, segundo a eq. 3.12, medindo-se a força eletromotriz induzida na associação de bobinas se obtém uma medida da susceptibilidade magnética da amostra. Integrando-se o valor obtido no tempo (e conhecendo-se os valores de N_1 e N_2), obtém-se qual o valor da magnetização do material estudado.

3.3 Caracterização estrutural

Uma etapa importante nos experimentos diz respeito à caracterização estrutural das amostras estudadas. Essa caracterização visa descobrir como os átomos se orga-

nizam na estrutura cristalina do material, bem como medir seu nível de desordem. Durante o trabalho foram utilizados principalmente três métodos de caracterização: difração por raios-x, medidas de espectro Raman e microscopia de força atômica.

3.3.1 Difração de raios-x

A difração de raios-x consiste em incidir sobre a amostra uma radiação de comprimento de onda λ conhecido e medir a intensidade do feixe refletido em função do ângulo θ de incidência. Toda vez que o ângulo θ de incidência e a distância d entre planos cristalinos satisfizerem a relação de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.13)$$

o feixe emergente terá um máximo de intensidade.

O padrão resultante de uma difratometria de raios-x é uma função única do tipo de átomos do material investigado e de seu arranjo cristalino na rede, servindo como uma “impressão digital” da amostra. Geralmente o padrão obtido em uma medida é comparado com tabelas existentes na literatura, a fim de se identificar a origem de padrões presentes no difratograma.

Cada pico presente no difratograma representa a reflexão do feixe incidente por um conjunto específico de planos cristalinos. Esses planos cristalinos são classificados por três números, chamados de *índices de Miller*. Eles indicam a orientação relativa dos planos de reflexão em relação aos eixos de simetria do material [18]. Uma ilustração do mecanismo por trás do fenômeno é ilustrado na figura 3.14.

Durante o desenvolvimento do trabalho, foi utilizado o difratômetro da marca

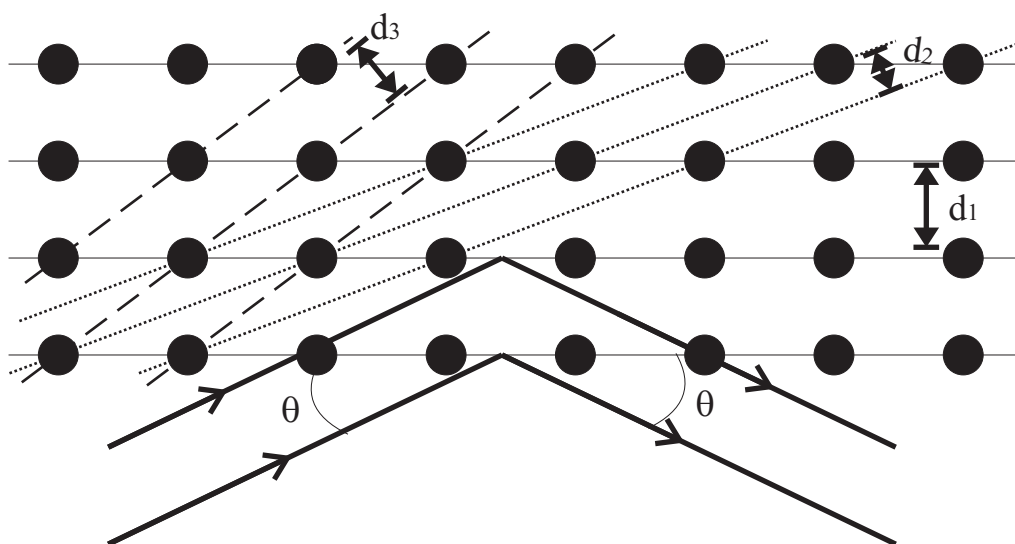


Figura 3.14: Representação de uma rede cristalina. As linhas contínuas, pontilhadas e tracejadas mostram exemplos de planos cristalinos com diferentes índices de Miller e diferentes distâncias interplanares. As setas representam raios-x sofrendo reflexão de Bragg devido a uma família de planos da rede. A diferença de caminho óptico entre o feixe refletido na primeira e segunda camada de átomos é de $2d_1 \sin(\theta)$.

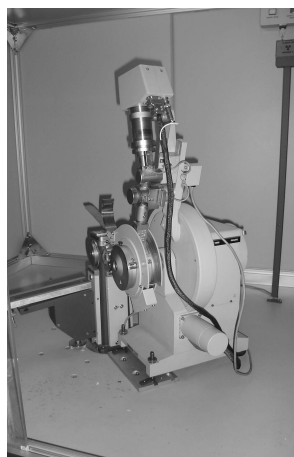


Figura 3.15: Foto do difratômetro utilizado durante o trabalho.

Phillips retratado na Fig. 3.15 com radiação $K\alpha$ emitida por uma fonte de cobre. O equipamento, além de medir difratogramas convencionais, permite se medir a chamada “rocking curve” no material. Essa medida é realizada mantendo-se um ângulo fixo de incidência do feixe sobre a amostra e varrendo-se o espaço com o detetor. Ela permite se determinar o espalhamento espacial do feixe emergente, que reflete o grau de alinhamento entre os planos cristalinos do material.

3.3.2 Difratometria Raman

Assim como a difração de raios x, a espectroscopia Raman pode ser utilizada para caracterização estrutural de amostras. Diferente da difração de raios-x, porém, um espectro Raman fornece informações sobre os arranjos dos níveis de energia de um material, ao invés de sua estrutura espacial. A técnica consiste em se incidir um feixe luminoso coerente com comprimento de onda λ conhecido na superfície de uma amostra. O feixe deverá excitar alguns elétrons no material, que ao retornarem ao um estado de mais baixa energia emitirão um fóton de comprimento de onda λ_e . A energia desse fóton emitido possui informações sobre a estrutura eletrônica e sobre a interação do portador de carga com fônons no material. Um exemplo de espectro Raman para grafite é apresentado na figura 3.16.

Assim como a difração de raios-x, o espectro Raman é uma assinatura única, sendo útil para se determinar as componentes do material estudado. É possível também, estudando-se o comportamento do espectro, obter informações sobre a desordem estrutural da amostra [6]. Nele, os formatos, posições e intensidades relativas dos picos fornecem informações sobre processos de espalhamento eletrônico no ma-

terial.

O equipamento utilizado nessa técnica experimental consiste em um laser de comprimento de onda conhecido, uma montagem óptica para focagem da luz espalhada e de um monocromador (espectrômetro) para a determinação do espectro emitido pela amostra. Um esquema do aparato experimental se encontra na fig. 3.17.

Em geral, essa técnica experimental fornece resultados que são plotados em gráficos de intensidade em função de deslocamento Raman (dado em unidades recíprocas de distância). Deslocamento Raman é uma função do comprimento de onda emitido pelo material e do comprimento de onda do fóton incidente. Ele é dado por

$$\omega = \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_e} \right). \quad (3.14)$$

Uma imagem ilustrando o fenômeno envolvido nessa técnica experimental é mostrada na figura 3.18.

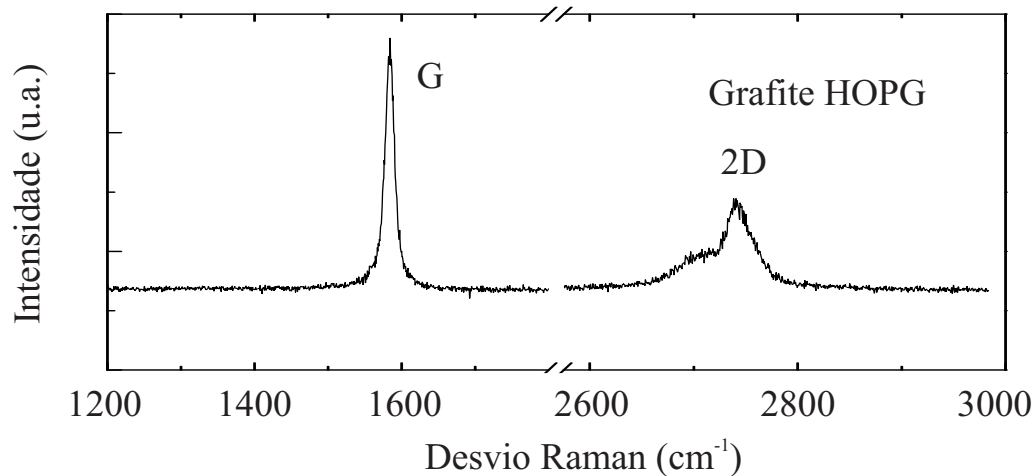


Figura 3.16: Exemplo de espectro Raman para grafite.

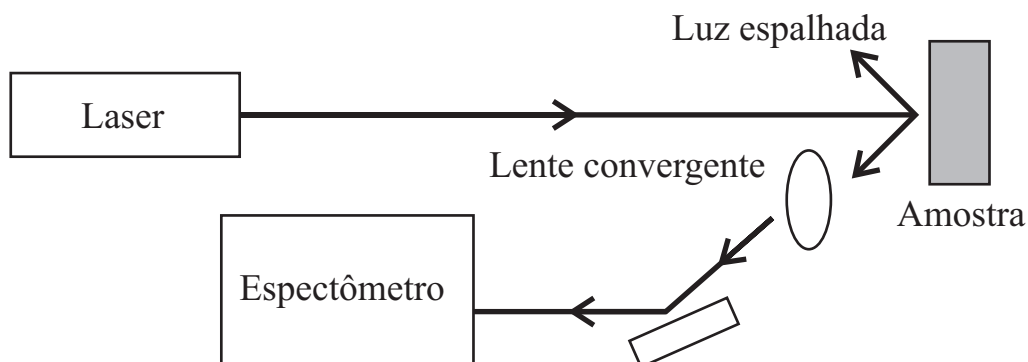


Figura 3.17: Esquema da montagem experimental para se realizar difratometria Raman. A maior parte óptica (filtros, espelhos, atenuadores, etc..) foi omitida por simplicidade.

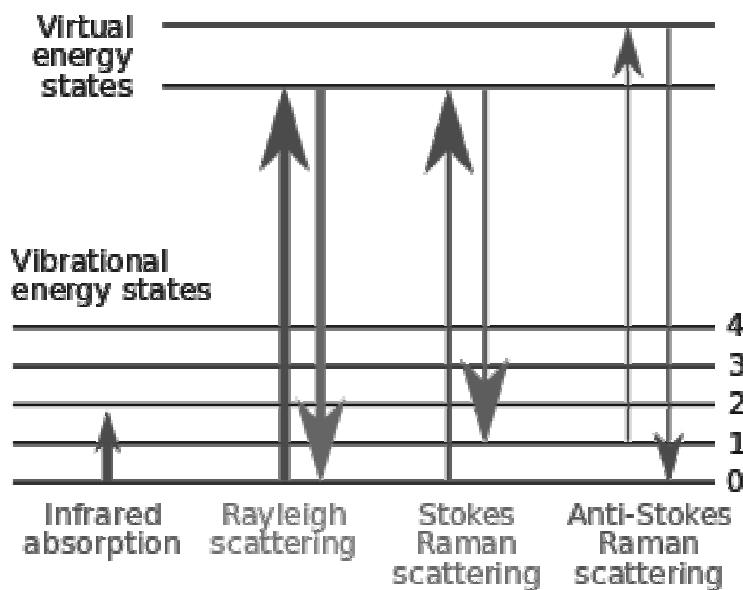


Figura 3.18: Ilustração representando diferentes transições possíveis para um elétron excitado após interação com fótons do laser incidente. As diferentes transições para estados de menor energia dão origem ao espectro Raman medido.

3.3.3 Microscopia de força atômica

Microscópios de força atômica são equipamentos muito precisos, que permitem se caracterizar a morfologia de superfícies com resoluções da ordem de décimos de nanômetros. Eles são popularmente conhecidos pela sigla AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*. Seu desenvolvimento garantiu a Ernst Ruska, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer o prêmio Nobel de física de 1986.

Essa técnica, utilizada para se medir topologia de materiais, não mede a luz espalhada pelo corpo para obter sua imagem. Ao invés disso, em um AFM, uma pequena agulha (cuja ponta mede alguns nanômetros) é deslizada sobre a superfície da amostra ao longo de uma linha reta. O movimento é realizado, geralmente, por materiais pizoelétricos sobre os quais a amostra é montada. A agulha é construída na extremidade de um cantilever, de modo que seja possível se observar uma deflexão da montagem caso hajam deslocamentos verticais na agulha. Esses deslocamentos fornecem informações sobre a topologia do material estudado. Isso permite a reconstrução da imagem de superfície de uma amostra a partir de uma matriz contendo o deslocamento vertical da ponta do microscópio em função de sua posição no plano do material.

A interação entre a ponta de um microscópio de força atômica e a superfície do material estudado pode ocorrer de diversas maneiras. Em particular, a proximidade física entre esses dois corpos faz com que forças de Van der Waals envolvidas sejam mensuráveis. Nesse caso, ao manter-se a ponta do microscópio a uma altura fixa em relação a amostra, quaisquer variações na superfície do material estudado causariam uma pequena deflexão no cantilever montado ao AFM. Essas deflexões podem ser

captadas através da reflexão de um feixe laser na superfície do cantilever utilizado. Uma representação do método é apresentado na figura 3.19.

As medidas em um AFM podem ser realizadas basicamente em dois modos distintos: contato e não-contato. No modo contato, a ponta do AFM encosta na superfície estudada em intervalos de tempo regulares, definindo a topologia do material. O sistema mecânico do microscópio impede que o contato ocorra de forma agressiva, o que resultaria na destruição tanto da amostra estudada quanto da ponta utilizada. Isso é realizado monitorando-se a força de interação entre a agulha e a superfície de interesse através da deflexão do cantilever.

No modo de não contato, o sistema mecânico do microscópio faz com que o cantilever oscile em sua frequência natural próximo à superfície da amostra. A interação entre a ponta e a superfície estudada fazem com que a frequência e amplitude das oscilações sejam levemente afetadas toda vez que a distância entre a agulha e a superfície variem. Mapeando-se essa mudança em função da posição no plano, obtém-se

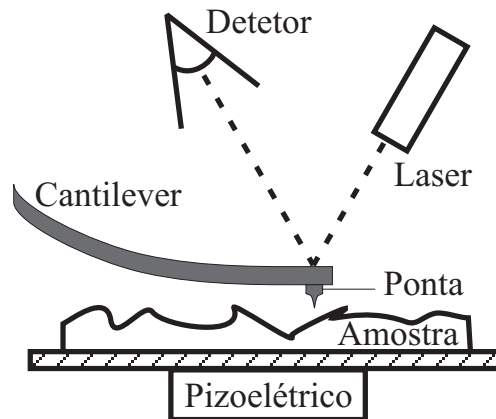


Figura 3.19: Esquema do funcionamento de um microscópio de força atômica.

informações sobre a topologia do sistema.

3.3.4 Fluorescência de raios-x

Fluorescência de raios-x é uma técnica experimental que permite se obter a composição química de elementos em uma amostra sólida. A técnica consiste no bombardeamento da amostra com um feixe de raios-x de comprimento de onda conhecido, seguido da detecção do espectro de energia dos raios-x emitidos pela amostra.

Ao ser atingido por um fóton com energia superior a sua energia de ionização, um átomo pode ejetar um de seus elétrons de caroço. O estado final do átomo (agora ionizado) é instável do ponto de vista energético, e elétrons de níveis superiores ao elétron ejetado tendem a ocupar o estado livre de mais baixa energia. Caso um elétron com energia diferente daquele ejetado ocupe o nível livre, ele emitirá um fóton com comprimento de onda diferente ao da radiação incidente no material. O espectro de energia dos fótons emitidos durante esse processo varia dependendo do elemento envolvido, atuando como uma impressão digital do mesmo [130]. Uma ilustração do fenômeno é ilustrada na figura 3.20.

Existem diferentes maneiras de se medir o espectro de fluorescência emitido pelos elementos químicos. Nesta tese, foi utilizado o método conhecido como ”*Espec-troscopia por dispersão de comprimento de onda de raios-x*” (ou WDS - do inglês “*Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*”). Nesse método, através da difração da radiação emitida pela amostra, é possível se resolver as energias (ou comprimentos de onda) dos fótons emitidos [131].

O equipamento utilizado para as medidas era um WDS da marca Bruker. Ele

permitia a determinação da composição química de amostras sólidas com precisão de 0.01 % atômico. Para os experimentos, a amostra era colada em um porta-amostras com o auxílio de um pedaço de fita adesiva para vácuo da marca *Capton*. O porta-amostras era então colocado em vácuo e sobre ele era incidida a radiação para a realização das medidas. A fita utilizada possuía uma grande quantidade de silício em sua composição, que introduzia um background desse elemento nos experimentos realizados.

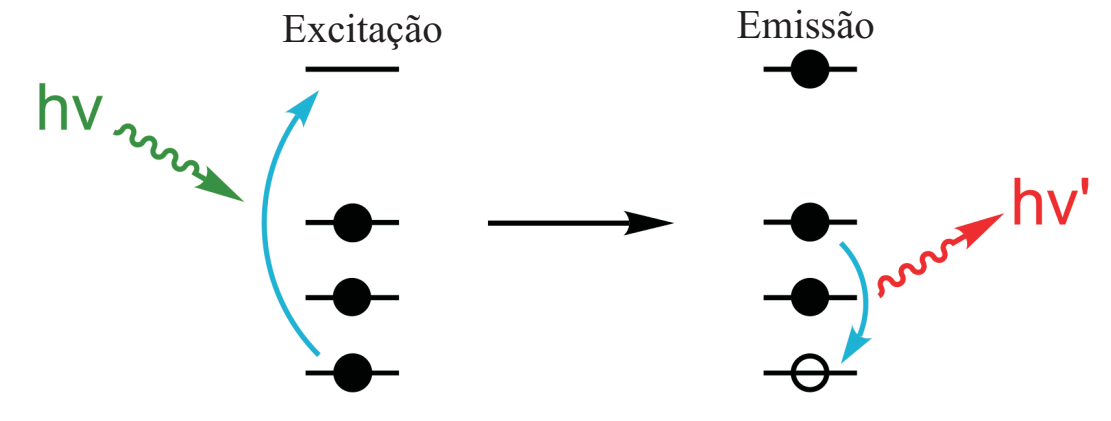


Figura 3.20: Ilustração do processo de fluorescência de raios-x. O comprimento de onda do fóton emitido pelo átomo ionizado (a direita) é diferente do comprimento de onda do fóton incidente (a esquerda) se um elétron diferente daquele excitado ocupa o nível livre de energia deixado pelo elétron excitado. Extraído de [132].

4 Resultados experimentais

4.1 Efeitos de desordem sobre oscilações quânticas em grafite

Como discutido na seção 2.1, não é claro quais propriedades elétricas são intrínsecas à grafite e quais são consequências de defeitos estruturais e modulações no material. Para contribuir à solução dessa questão, o trabalho nesta seção tenta esclarecer quais parâmetros de desordem estrutural na grafite possuem maior influência sobre as oscilações quânticas no material.

4.1.1 Preparação das amostras

Todas as amostras utilizadas no estudo das propriedades elétricas e magnéticas de grafite foram adquiridas de empresas terceirizadas. Os tipos de grafite estudados compreendiam amostras HOPG (grafite pirolítica altamente orientada) sintéticas com diferentes graus de mosaicidade, grafite Kish e cristais naturais obtidos em minas de grafite.

Grafite HOPG sintética pode ser crescida em temperaturas de cerca de 3000 graus Celcius e altas pressões [90]. O tempo de annealing, a pressão utilizada e a temperatura de crescimento são fatores cruciais que refletem na qualidade do cristal. Grafites crescidas dessa maneira são, em geral, altamente orientadas, apresentando empilhamento tipo Bernal de planos de grafeno.

Grafite Kish é um tipo de grafite altamente orientada obtida como subproduto da fundição de aço-carbono. Ela se forma entre 1800 e 2200 graus Celcius na superfície

do metal devido ao excesso de carbono atômico em solução no metal derretido. Esse tipo de grafite apresenta as características de um cristal HOPG, devido às altas temperaturas e pressões envolvidas nos processos siderúrgicos.

Já grafite natural seria, em tese, o melhor cristal de grafite disponível na natureza. Ele é formado pelo aprisionamento de matéria orgânica no subsolo, que é submetida a pressões e temperaturas colossais durante milhares de anos. O processo natural de resfriamento do material se dá de maneira extremamente lenta (centenas ou milhares de anos), e as pressões alcançadas durante sua formação superam aquelas alcançadas em laboratório.

4.1.2 Resultados experimentais

As amostras utilizadas nesta parte do trabalho eram compostas por grafites altamente orientadas (HOPG) da empresa SPI-Supplies com diferentes graus de anisotropia. As amostras serão referidas pelos seus nomes comerciais, e são designadas SPI-I, SPI-II, SPI-III, ZYA, ZYB, GW. Além disso, foram estudadas propriedades de grafite Kish (K) e cristais naturais (CN). As amostras foram caracterizadas através de medidas de magnetização com um magnetômetro SQUID em temperaturas entre $2K < T < 300K$, e um magnetômetro de torque (descrito em [129]) em temperaturas entre $30mK < T < 4K$. As medidas no SQUID foram realizadas aplicando-se o campo magnético paralelamente ao eixo *c* do material, enquanto que nas medidas no magnetômetro de torque o campo se encontrava desalinhado 20° em relação ao eixo *c*. Os experimentos realizados no magnetômetro de Torque (em 30 mK) foram realizados durante uma visita do aluno na Universidade de Exeter, no Reino Unido.

As mesmas amostras foram caracterizadas estruturalmente através de medidas de difratometria de raios-x e medidas de rugosidade utilizando-se um microscópio de força atômica (AFM). Adicionalmente, as amostras SPI-I, SPI-II, GW ZYB e Kish foram caracterizadas através de medidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além disso, medidas de magnetorresistência basal (Na direção dos planos - $\rho_b(B)$) foram conduzidas em temperaturas entre $2K < T < 300K$ e campos magnéticos de até 9 T. Nesta seção será concentrada a discussão referente a medidas de susceptibilidade magnética e sua relação com desordem estrutural nas amostras.

Primeiramente, as amostras foram caracterizadas através de medidas de raios-x. Os experimentos consistiam na identificação do pico característico da grafite através da obtenção de um difratograma de raios-x da amostra. No difratograma eram identificados dois picos de intensidade, em $2\theta = 26^\circ$ e $2\theta = 54^\circ$. Eles correspondem à primeira e segunda reflexão nos planos do material na direção [001]. Um exemplo de difratograma para a amostra GW é mostrado na figura 4.1. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão.

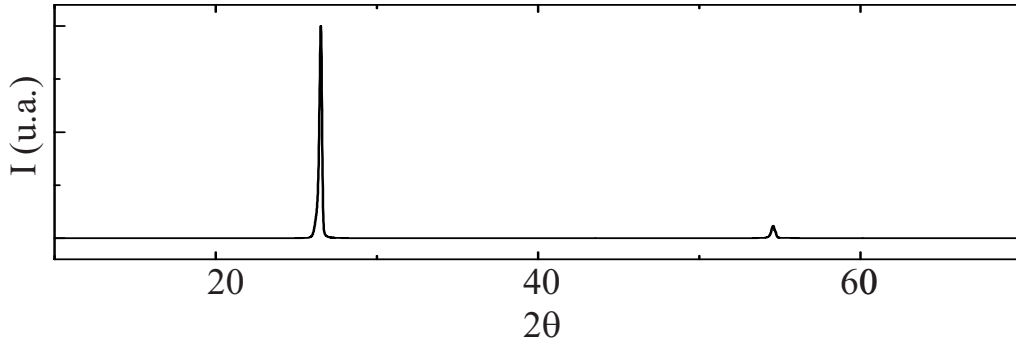


Figura 4.1: Difratograma de raios x obtido para a amostra GW.

Uma vez identificado o pico principal da grafite (em torno de 26°), subsequentes medidas da “rocking-curve” em torno do mesmo eram realizadas. Isso permitia a obtenção de uma medida do desalinhamento existente entre planos grafíticos na amostra. As curvas obtidas nesses experimentos foram ajustadas por uma gaussiana, a fim de se obter um parametro chamado “largura a meia altura da curva” (ou FWHM - do ingles “full width at half-maxima”). Esse parâmetro, obtido medindo-se a largura do pico do difratograma a 50% de sua amplitude, fornece uma medida da mosaicidade do material (desalinhamento entre planos grafíticos) e é normalmente utilizado como indicador de qualidade de amostras de HOPG [133]. Em geral, menores valores de FWHM são atribuídos a uma maior qualidade de amostra.

Resultados obtidos para todas as amostras estudadas são apresentados na figura 4.2. Todas as curvas foram normalizadas para a unidade a fim de se facilitar a visualização. No painel superior da figura observa-se uma curva mais estreita e uma curva mais larga. Elas correspondem às amostras GW (mais estreita) e K (mais larga). Percebe-se que somente três das curvas com larguras intermediárias (mostradas no painel inferior) são compostas por um único pico. Elas correspondem às amostras SPI-I, SPI-II e SPI-III. As demais amostras apresentam curvas irregulares (CN e K) ou com *shoulders* (ZYB e GW - denotados por picos secundários próximos aos picos principais) nos difratogramas obtidos. A ausência de múltiplos picos nas amostras SPI denota uma mosaicidade mais homogênea em relação as demais amostras estudadas.

Baseados nos difratogramas, as grafites estudadas foram divididas em dois grupos: aquelas que apresentam pico único no difratograma (grupo S - composto pelas

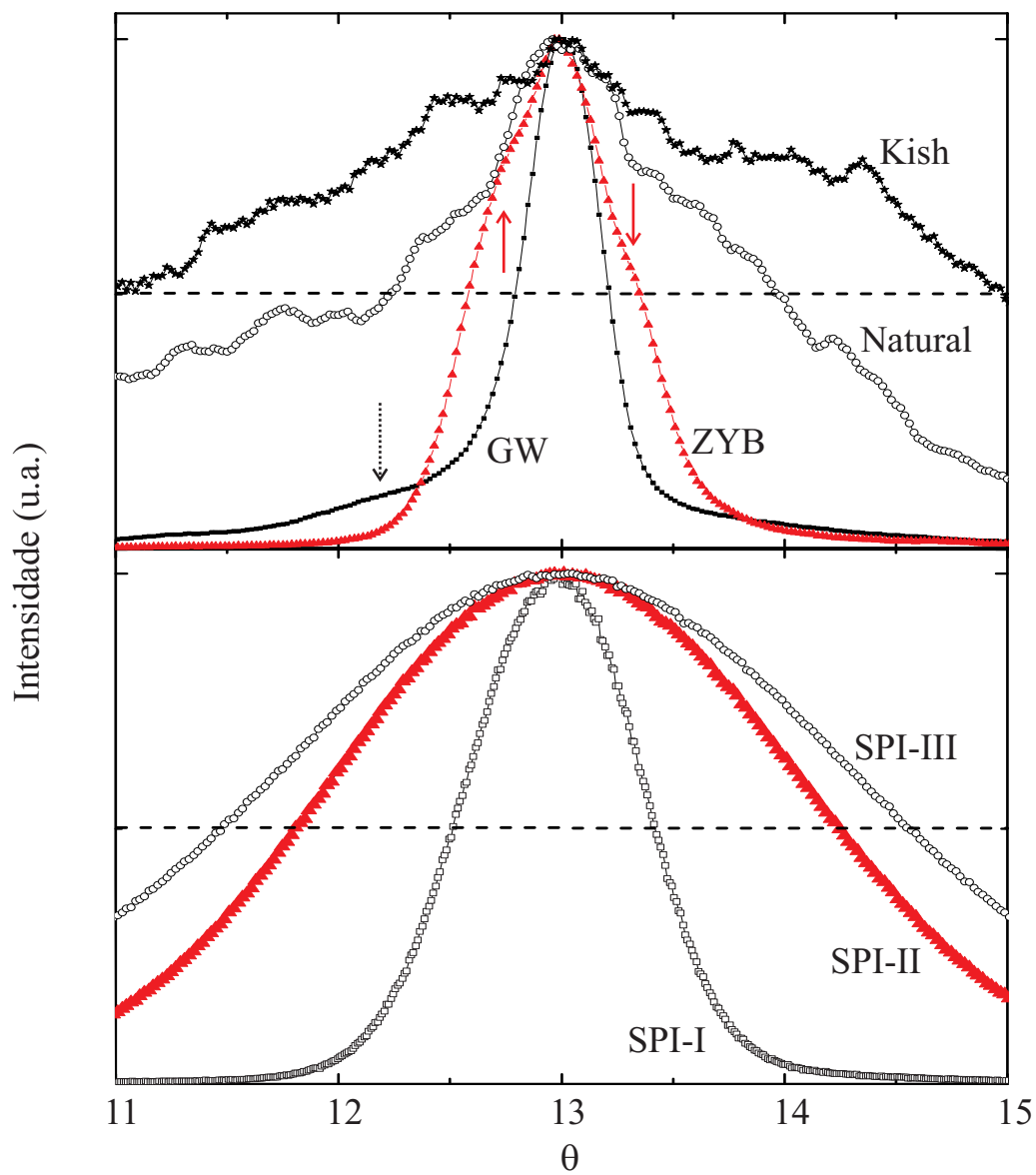


Figura 4.2: Difractogramas obtidos para todas as amostras estudadas. Todos os dados foram normalizadas para valores entre 0 e 1. A linha tracejada horizontal se encontra à meia altura das curvas. As setas indicam a posição de *shoulders* nas amostras GW e ZYB.

amostras SPI-I; SPI-II e SPI-III) e amostras que apresentam uma estrutura formada por mais de um pico (grupo M - formado pelas demais amostras). Ambos os grupos foram submetidos a medidas de magnetização e transporte elétrico.

A figura 4.3 mostra medidas de magnetização M em função do campo magnético para todas as amostras de grafite estudadas. Os dados foram obtidos através de medidas em um magnetômetro SQUID em $T = 2$ K. O painel superior da figura retrata os resultados obtidos para amostras S, enquanto que o painel inferior mostra os resul-

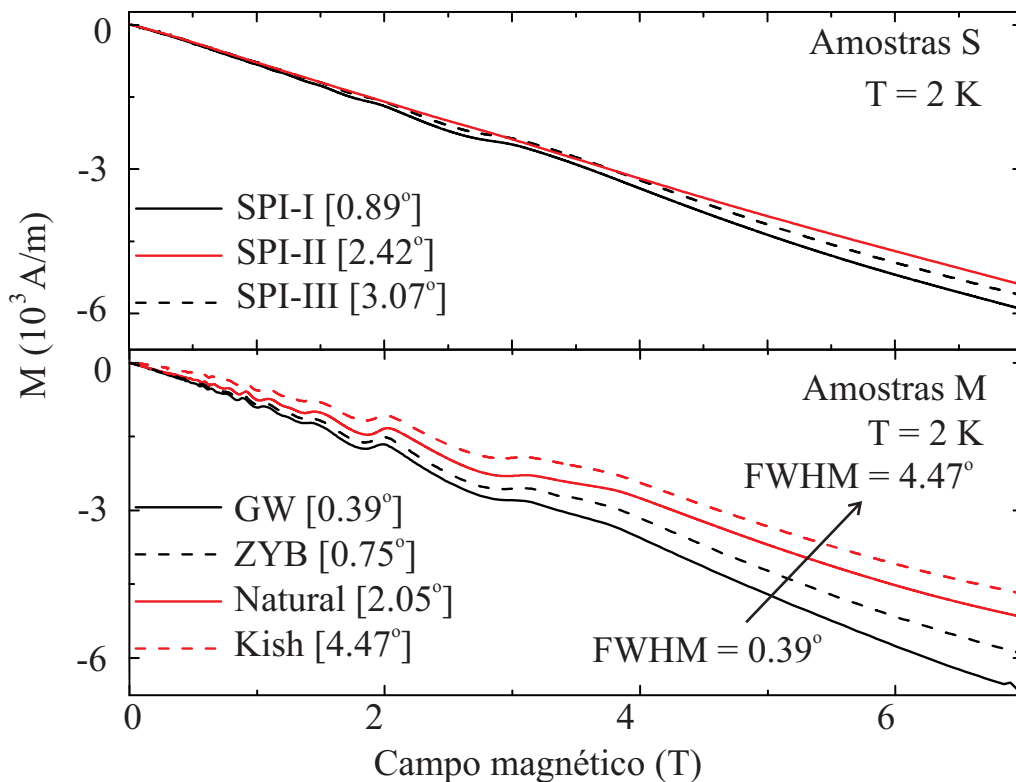


Figura 4.3: Magnetização em função do campo magnético para amostras HOPG. O painel superior mostra os resultados obtidos para amostras S. O painel inferior representa as demais amostras. Números entre colchetes representam a mosaicidade (FWHM) das amostras.

tados para as amostras M. A partir do gráfico, observa-se a ocorrência de oscilações quânticas mais pronunciadas para as amostras M. Para este grupo, ainda, ocorre um aumento do valor absoluto do background diamagnético (parte não oscilatória de $\partial M/\partial B$) com a redução do valor de FWHM das amostras. Esse comportamento não pode ser simplesmente relacionado aos diferentes graus de anisotropia extraídos a partir das medidas de raios-x (ilustradas na figura 4.2). O aumento do desalinhamento de planos gráfiticos (retratado pelo aumento do valor da FWHM) necessário para causar a diferença de background observada entre GW e Kish, por exemplo, deveria girar em torno de 20° - algo que não é observado.

Em contraste, o background diamagnético das amostras S depende fracamente da mosaicidade das mesmas. Esse é um indicativo de que o mecanismo que rege a resposta diamagnética das amostras S é diferente daquela das amostras pertencentes ao grupo M. O resultado sugere que a mosaicidade tem um papel secundário na resposta magnética das amostras de grafite. Resultados adicionais obtidos ao longo deste capítulo corroboram essa hipótese, como será mostrado no decorrer do capítulo.

Além da fraca dependência do background diamagnético com a mosaicidade das amostras S, percebe-se que a amplitude das oscilações quânticas nesse grupo é fortemente reduzida. A fim de se investigar mais cuidadosamente este efeito, medidas de magnetização com magnetometria de torque em temperaturas de 30 mK foram realizadas. Resultados obtidos para quatro de nossas amostras são apresentados na figura 4.4. No gráfico são mostrados os resultados referentes às amostras GW e K (grupo M) e SPI-II e SPI-III (grupo S). Das medidas, observa-se que as amostras M apresentam oscilações quânticas mais bem definidas e com maior amplitude do

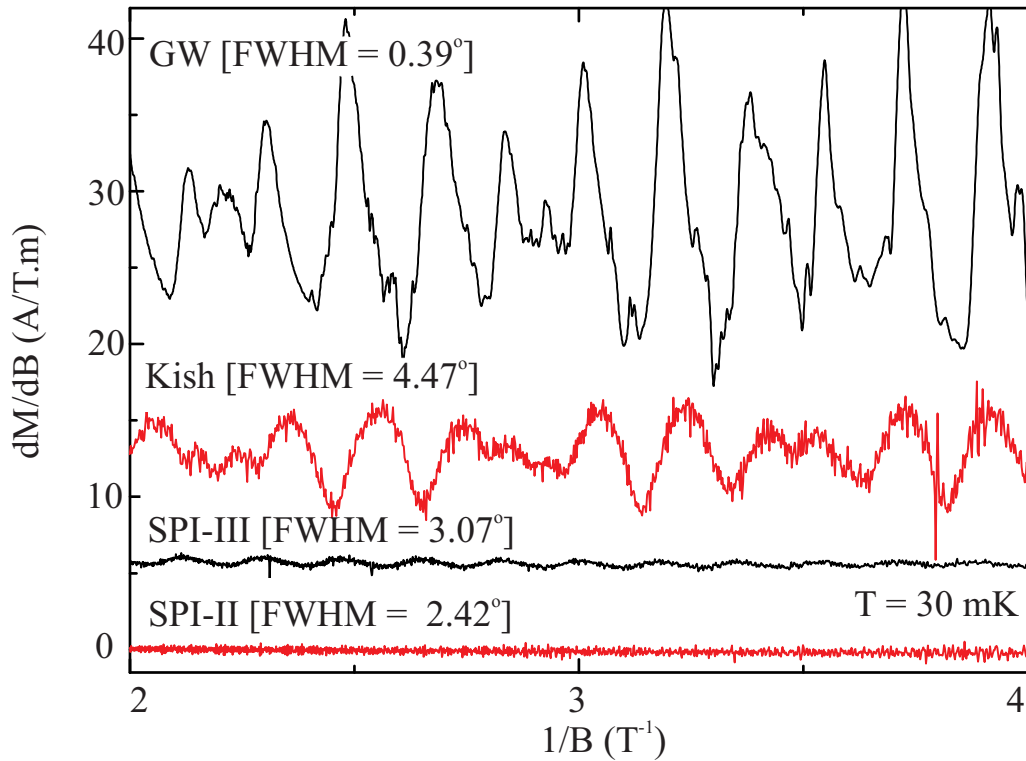


Figura 4.4: Medidas de oscilações dHvA para quatro tipos de grafite. As curvas estão deslocadas verticalmente para se facilitar a visualização. As medidas foram realizadas em $T = 30$ mK em um magnetômetro de torque. Note que amostras S apresentam oscilações com amplitudes muito inferiores à amostras tipo M, independentemente da mosaicidade. Em particular, a amostra SPI-II não apresentou nenhuma oscilação quântica.

que as amostras do grupo S, independente da mosaicidade da grafite. Esse resultado mostra que a supressão pronunciada das oscilações quânticas nas amostras do grupo S não pode ser simplesmente atribuída ao desalinhamento de planos gráfiticos no material.

Além de possuírem oscilações quânticas mais suprimidas, amostras pertencentes ao grupo S apresentaram oscilações quânticas com somente uma frequência. Isso

corresponde a um único grupo de portadores majoritários no material [69, 18] e pode ser observado na figura 4.5. Nela, são apresentadas as transformadas de Fourier das componentes oscilatórias da susceptibilidade magnética para quatro amostras diferentes. A frequência observada para as amostras S coincide com a frequência ν_2 das amostras do grupo M (que apresentaram duas componentes distintas). Isso indica que esse grupo de portadores de carga possui mesma densidade de carga tanto nas amostras S quanto nas amostras M [90]. A supressão do grupo ν_1 para as amostras S

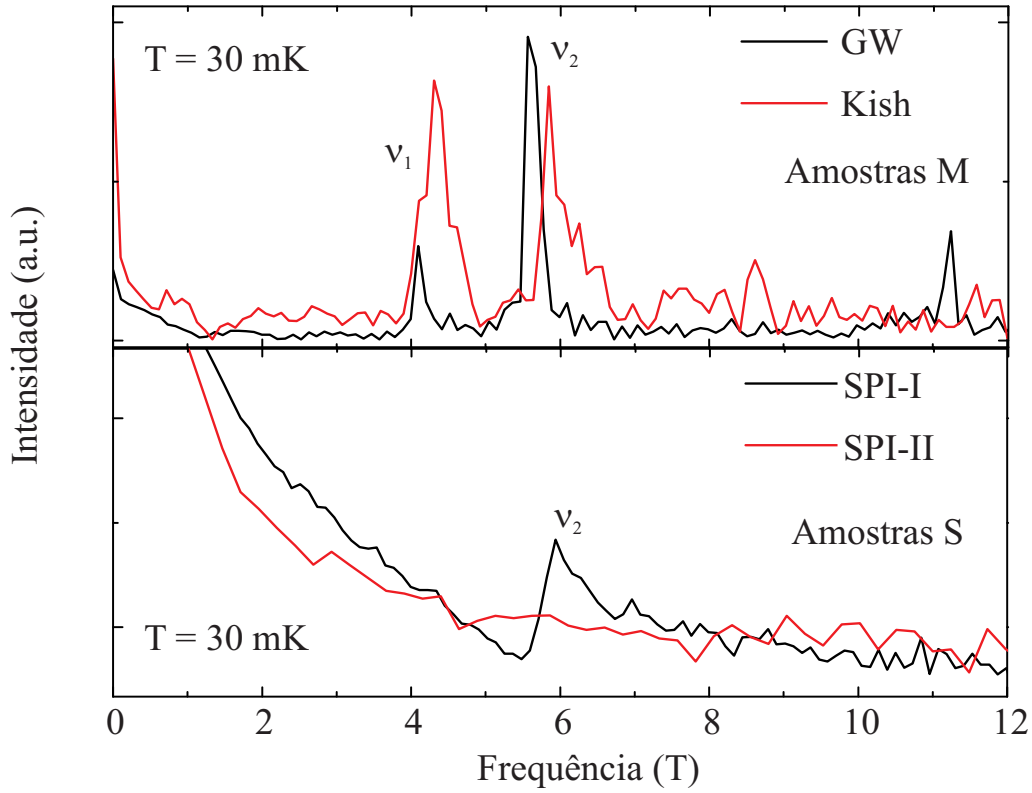


Figura 4.5: Espectro de Fourier das oscilações dHvA para quatro amostras HOPG em 30 mK. Os painéis superior e inferior mostram resultados obtidos para amostras M e S, respectivamente.

pode ser atribuída a uma mobilidade eletrônica reduzida nas mesmas, algo que será discutido mais adiante.

Em particular, dentre as grafites medidas, a amostra SPI-II não apresentou quaisquer oscilações dHvA em temperaturas tão baixas quanto 30 mK. Apesar disso, medidas de transporte elétrico nessa amostra acusaram a presença do efeito SdH com amplitude bastante suprimida. Esse resultado é apresentado na fig. 4.6, juntamente com uma medida da amostra GW para comparação. Ele indica que a ausência de

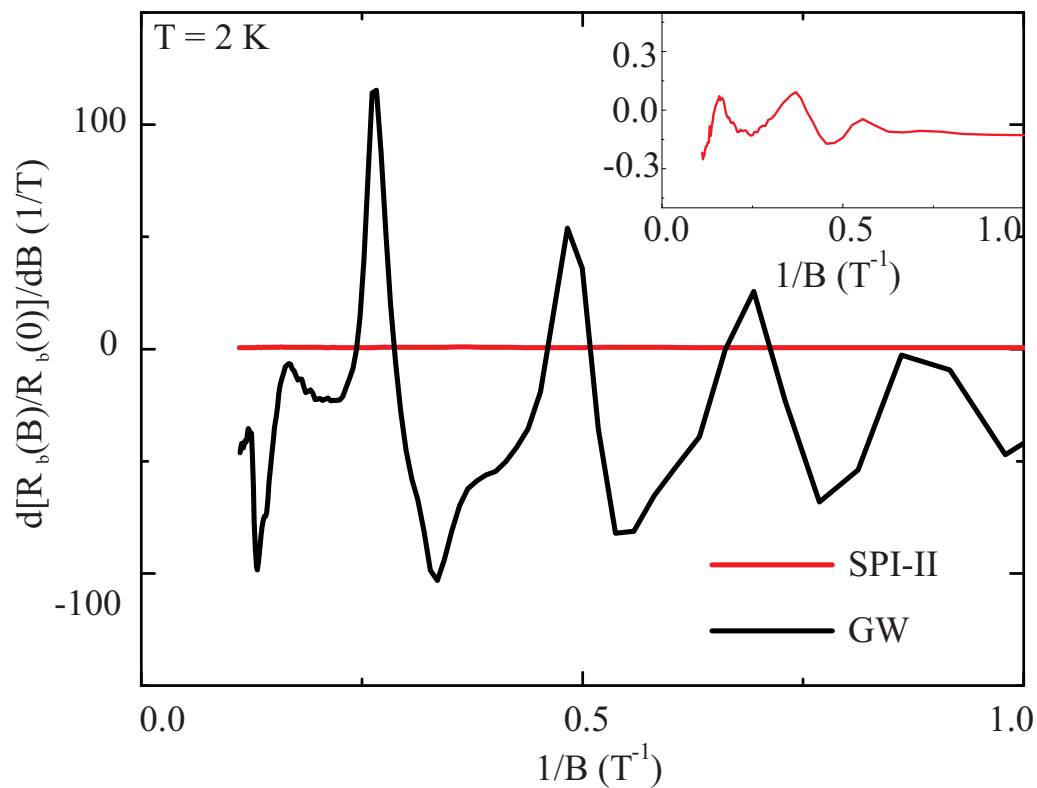


Figura 4.6: Medida do efeito SdH para a amostra SPI-II (S) e GW (M). Note a grande diferença na amplitude de oscilações entre estas duas amostras. O inset mostra a ampliação da curva da amostra SPI-II.

oscilações dHvA em 30 mK para a amostra SPI-II ocorre porque a fração volumétrica responsável pelas oscilações quânticas nesse sistema é muito pequena. A baixa amplitude em medidas de oscilações SdH e ausência de efeito dHvA nessa amostra sugerem, ainda, que ela possui a menor mobilidade eletrônica dentre todas as HOPG estudadas. Por essa razão, a partir deste ponto, seus resultados serão frequentemente utilizados como referência para comparação.

A fim de se verificar a mobilidade eletrônica em amostras do grupo S e M, uma série de medidas de magnetotransporte em baixas temperaturas (cerca de 2 K) foram realizadas.

É demonstrado experimentalmente que, em grafite, a magnetorresistência possui a forma

$$\frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \propto B^\kappa \quad (4.1)$$

com $\kappa \leq 2$. O expoente κ varia de acordo com o campo magnético aplicado. Para campos magnéticos suficientemente baixos, a dependência quadrática é observada. Aumentando-se o campo magnético, o coeficiente κ diminui até cerca de $\kappa \approx 1.2$. Em campos magnéticos suficientemente altos, $\kappa < 1$. Em baixas temperaturas (cerca de 2 K), o campo em que a transição entre o comportamento $\kappa = 2$ e $\kappa = 1.2$ ocorre pode ser tão baixo quanto 10 mT [91].

Em nossas amostras, o comportamento quadrático da magnetorresistência foi observado em $T = 2$ K em todas as grafites estudadas. Amostras GW e ZYB apresentaram esse comportamento em campos inferiores a 4–5 mT, enquanto que em amostras S esse limite girava em torno de 20 mT. Em grafite kish, o comportamento quadrático persistia até campos de até 300 mT e grafite natural não foi medida. Os

resultados são apresentados na figura 4.7.

Em baixos valores de campo magnético ($\mu B \ll 1$), espera-se que a magnetorresistência em um material com um único tipo de portadores assuma a forma $[R(B) - R(0)]/R(0) \approx (\mu B)^2$ (veja a eq. 1.61). Dessa maneira, ajustando-se a região de campos em que as amostras de grafite apresentaram comportamento quadrático por uma parábola, é possível se extrair a mobilidade média dos portadores no material. Isso é realizado estimando-se a concavidade das curvas, e é ilustrado para três

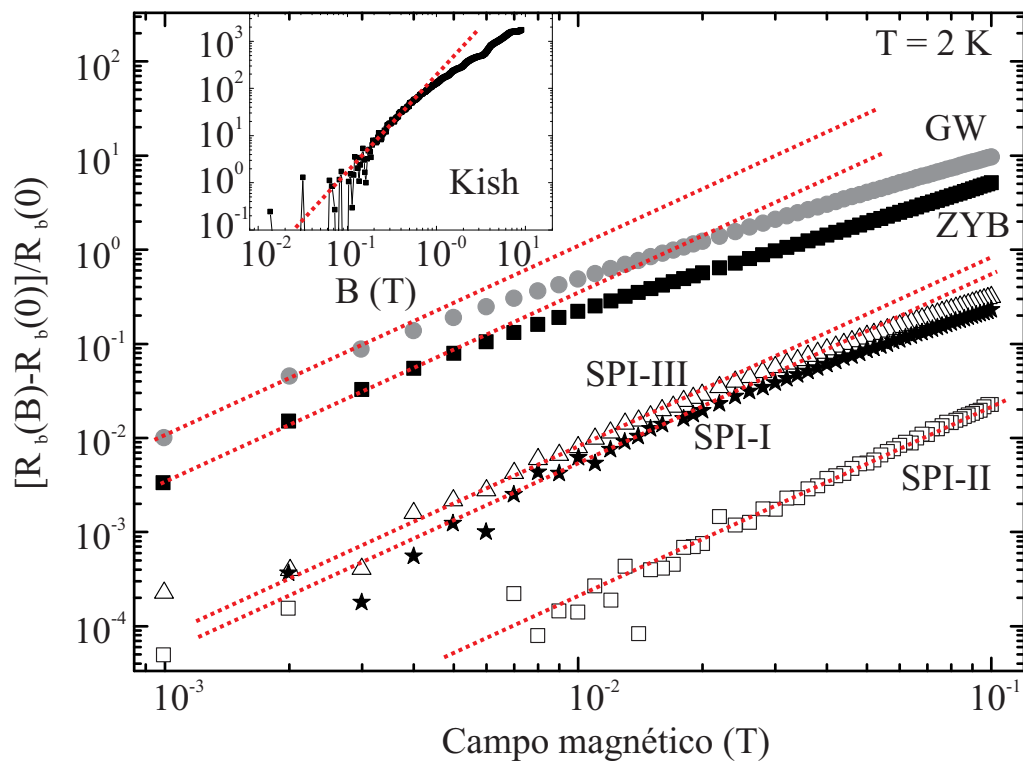


Figura 4.7: Curvas de magnetorresistência para todas as amostras estudadas, com excessão de grafite natural. As linhas tracejadas correspondem a funções do tipo $y \propto x^2$. Note que, em baixos valores de campo, todas as amostras apresentam magnetorresistência quadrática em B.

amostras na figura 4.8. As demais amostras apresentaram curvas semelhantes e os valores obtidos são apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2. De ajustes como os apresentados na figura, extrai-se que a mobilidade eletrônico média de grafite GW é cerca de 100 vezes superior àquela da amostra SPI-II e vinte vezes maior do que SPI-III. O resultado explica a ausência (ou forte supressão) das oscilações quânticas nas amostras S. Porém, a questão sobre a natureza dos defeitos responsáveis por tal supressão permanece em aberto, uma vez que não é clara a existência de uma correlação entre a mobilidade média nas amostras com suas mosaicidades.

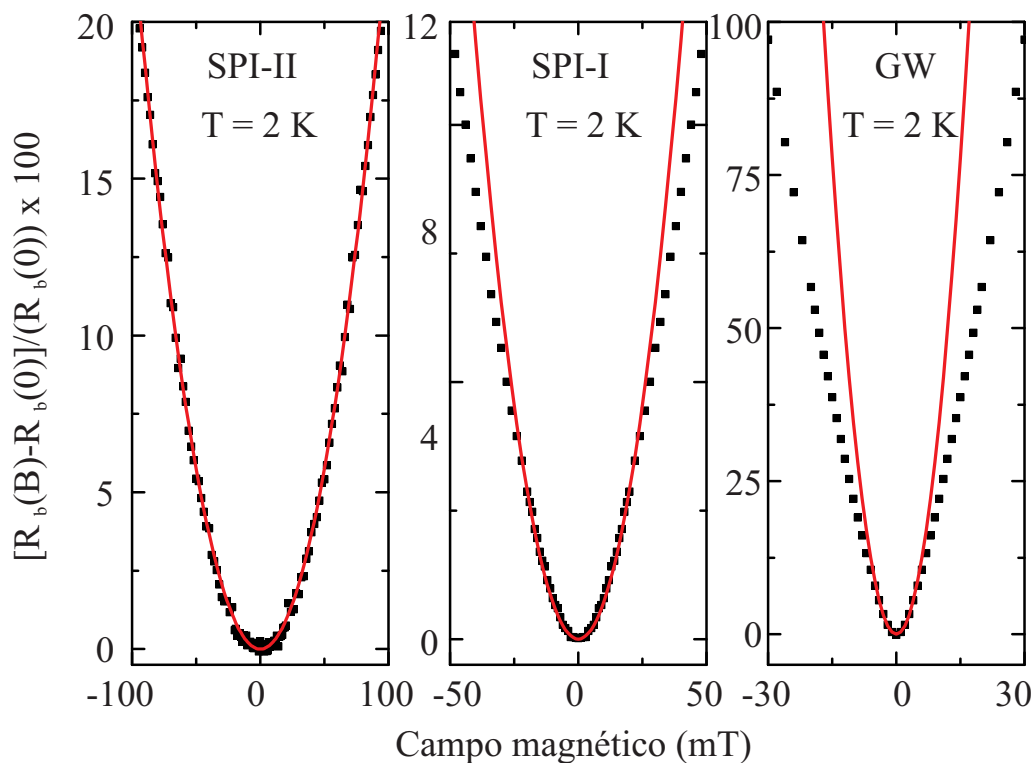


Figura 4.8: Gráficos utilizados para se estimar mobilidade média para três amostras de grafite em $T = 2$ K. As linhas são ajustes por uma função do tipo $y = \mu^2 B^2$. Note que as curvas se ajustam bem aos pontos experimentais no limite de baixos campos.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas em todas amostras estudadas. Os experimentos foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas por colaboradores do grupo GPOMS sob supervisão do prof. Dr. Eduardo Granado. Os espectros obtidos não acusaram a presença de picos D no espectro das grafites, excluindo que a mobilidade reduzida pudesse ser atribuída a um tamanho reduzido de cristalitos nas amostras S [134]. Isso motivou uma série de novos experimentos, que foram realizados com a finalidade de se determinar a natureza da desordem estrutural responsável pela supressão das oscilações quânticas em nossas amostras.

Medidas de resistividade basal em função da temperatura foram realizadas para todas as grafites estudadas. Os experimentos revelaram uma diferença fundamental entre amostras S e M. Enquanto amostras S apresentavam características isolantes, amostras M apresentaram comportamento metálico. Resultados obtidos para as amostras GW, SPI-II e SPI-III ilustram esta diferença e são apresentados na figura 4.9. Amostras de um mesmo grupo apresentaram comportamentos qualitativamente iguais. Os comportamentos observados podem ser interpretados considerando-se resultados presentes na literatura.

B. T. Kelly, em seu livro [90], estudou o comportamento da resistividade elétrica de grafites HOPG crescidas em diferentes temperaturas. Seus resultados estão reproduzidos no inset da figura 4.9. Eles mostram que o crescimento de cristais de HOPG a baixas temperaturas (inferiores a 2800°C) resulta em amostras com comportamento do tipo isolante ($d\rho_b/dT < 0$). Isso indica que nossas amostras do grupo S, apesar de apresentarem alta cristalinidade, foram crescidas em temperaturas inferiores àquelas do grupo M. A temperatura exata de crescimento, porém, não pôde ser determinada,

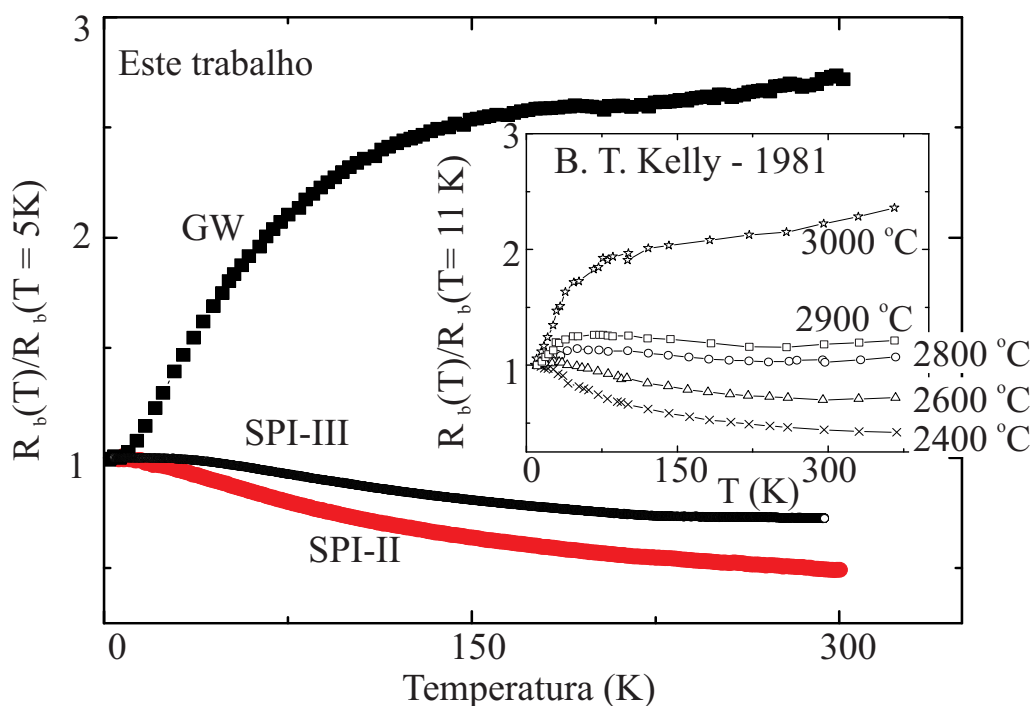


Figura 4.9: Medidas de transporte elétrico contra a temperatura para duas amostras S (SPI-II e III) e uma amostra M (GW). Note o comportamento metálico para a amostra GW, em oposição ao comportamento do tipo isolante para as amostras SPI-II e III. O inset mostra resultados extraídos de [90]. Os números próximos às curvas representam a temperatura de crescimento da grafite. O comportamento das grafites SPI-II, SPI-III e GW é quantitativamente similar àquele de amostras crescidas a 2400, 2600 e 3000 °C, respectivamente.

uma vez que as grafites utilizadas foram compradas de uma empresa especializada, que se recusou a fornecer essa informação.

Em posse desses dados, o estudo se focou em determinar a topografia das amostras. As medidas foram realizadas em um microscópio de força atômica (AFM) à atmosfera ambiente. Pontas cônicas de alta resolução foram utilizadas no modo “contato”.

A figura 4.10 mostra as imagens obtidas para as amostras GW, K, SPI-III e SPI-II. As amostras mostraram resultados semelhantes dentro de seus grupos. As medidas foram realizadas em uma superfície recém-exposta (clivando-se a amostra de interesse com fita adesiva). Das figuras, é possível se observar que as amostras SPI-II e SPI-III (presentes no painéis inferiores) apresentam uma corrugação macroscópica similar em suas superfícies, o que não é observado nas amostras K e GW (painéis superiores). Essa corrugação é associada com maiores variações de altura nas estruturas superficiais, como pode ser observado nas escalas apresentadas.

As morfologias das superfícies foram analisadas através da rugosidade RMS, definida a partir da função de correlação:

$$W(l) = \sqrt{\langle [h(\vec{r}) - \langle h_l(\vec{r}) \rangle]^2 \rangle_{\vec{r}}} \quad (4.2)$$

Na expressão, $l \equiv |\vec{r} - \vec{r}'|$, com \vec{r}' a origem do sistema e \vec{r} uma posição arbitrária. O valor de $W(l)$ é uma medida da irregularidade vertical presente na superfície ao longo do comprimento l [135]. Para altos valores de l , espera-se que $W(l)$ convirja ou oscile em torno de um valor finito, que corresponde à rugosidade RMS média da superfície [136]. Para valores baixos de l , $W(l)$ pode ser descrito pela forma $W(l) \approx l^\alpha$, onde α é definido como o expoente de rugosidade da superfície [135, 136].

A figura 4.11 mostra a rugosidade calculada a partir das medidas de AFM. Amostras com superfícies mais corrugadas apresentaram maiores valores de expoentes de rugosidade α ($\alpha \approx 0.80$, extraído dos coeficientes angulares das curvas da fig. 4.11) e maiores valores de rugosidades de saturação $W_{sat}(2 - 10nm)$. Valores de α em torno de $0.9 - 1.0$ estão associados com morfologias piramidais periódicas [136]. Em

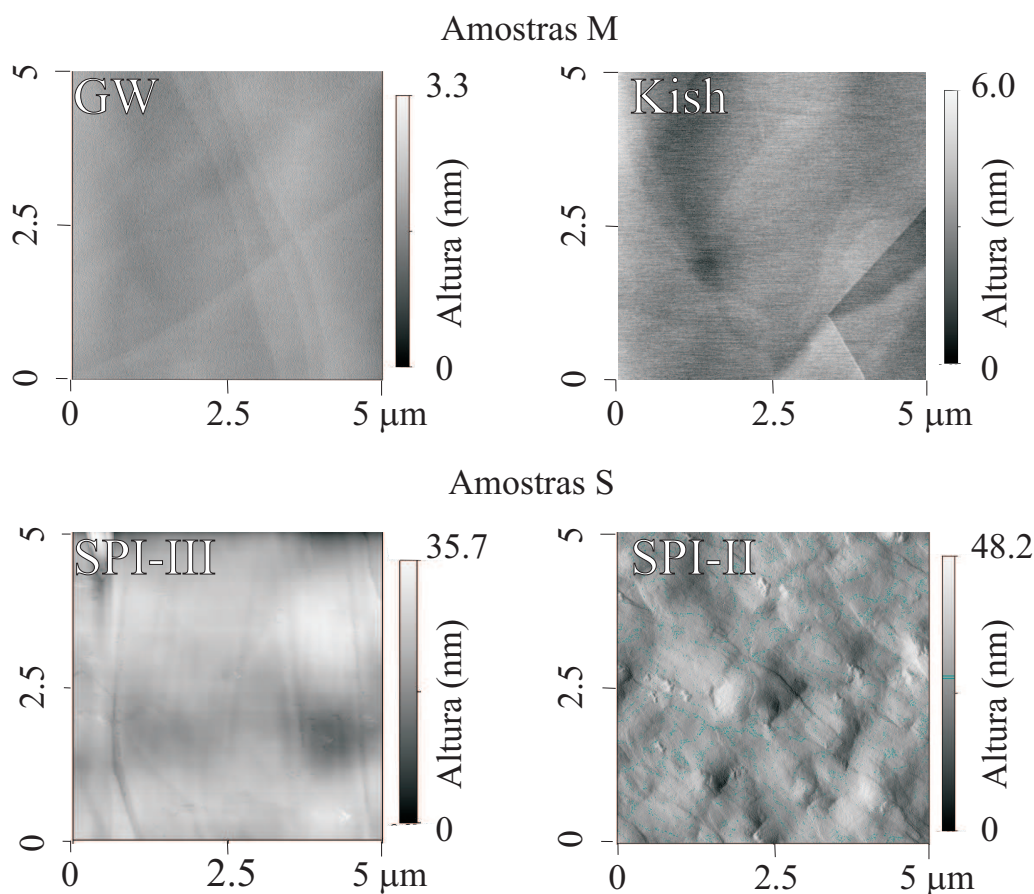


Figura 4.10: Topografias obtidas através de medidas de AFM para quatro das amostras estudadas. O tamanho lateral de todas as imagens é de $5\mu m$. Amostras S (painéis inferiores) apresentam uma corrugação da superfície superior à amostras M (painéis superiores).

nossas amostras de grafite, valores de α para SPI-II ($\alpha = 0.82$) e SPI-III ($\alpha = 0.73$) sugerem a existência de uma estrutura semi-periódica. Valores mais baixos de α são observados para amostras do grupo M, com $\alpha \approx 0.14$ (GW e Kish). Esses valores correspondem a observações experimentais em superfícies mais lisas (veja, por exemplo, a referência [137]). Pequenas irregularidades das curvas no limite de baixos

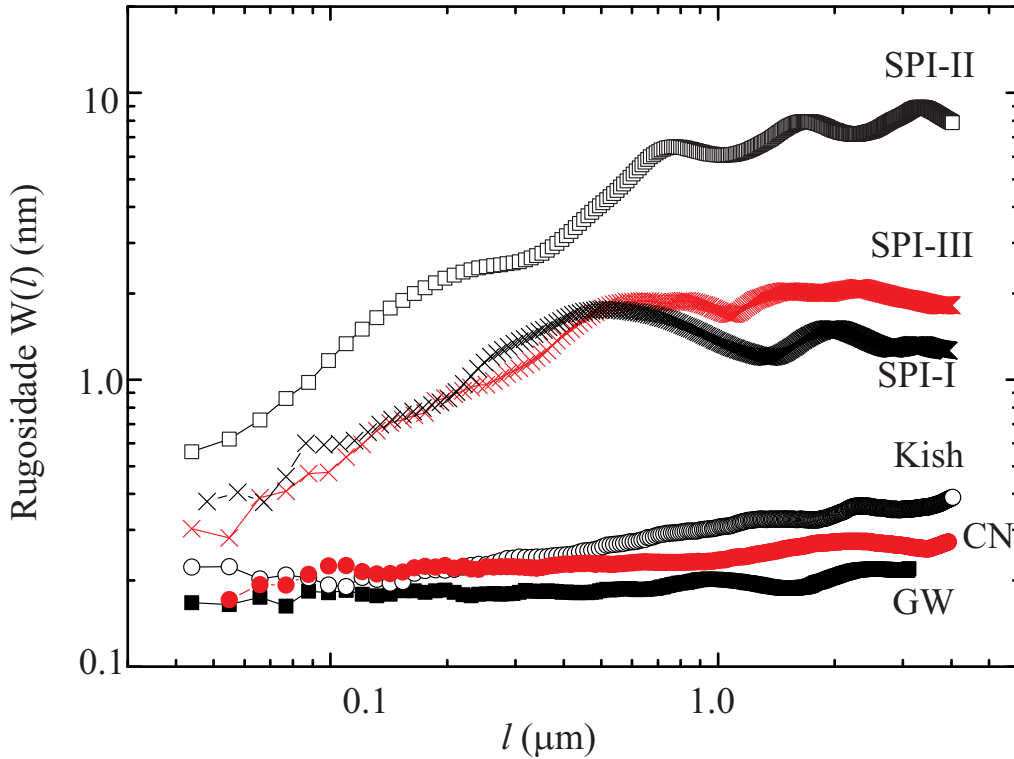


Figura 4.11: Cálculo de rugosidade a partir das medidas de AFM realizadas. As amostras GW e SPI-II apresentam, respectivamente, o menor e maior coeficiente de rugosidade entre todas as amostras medidas.

l podem ser atribuídas à resolução do microscópio AFM utilizado, o que simula a presença de pequenas irregularidades na superfície da amostra.

Os valores de α para cada amostra, bem como principais demais parâmetros reelevantes para as mesmas estão resumidos nas tabelas 4.1 e 4.2. Nelas, os números entre parênteses se referem à incerteza no dígito menos significativo.

Na figura 4.12 são plotadas a mobilidade média das amostras e seus expoentes de rugosidade em função das amplitudes das oscilações dHvA medidas em $T = 2$ K no magnetômetro SQUID. Essa figura, juntamente com as tabelas 4.1 e 4.2, suma-

Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos para amostras S em medidas de magnetização, magnetotransporte, difratometria e rugosidade.

x	SPI-I	SPI-II	SPI-III
FWHM	0.89 ^o	2.42 ^o	3.07 ^o
Frequência ν_1 (T)	N/D	N/D	N/D
Frequência ν_2 (T)	5.9(1)	N/D	5.9(1)
$\bar{\mu}^1$	5.80(6)	1.36(6)	6.39(5)
expoente α	0.74(2)	0.82(2)	0.73(1)
R. S.(nm) ³	1.3(2)	8(2)	1.8(4)

¹ Mobilidade eletrônica obtida experimentalmente em T = 2 K. Unidades em $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

³ Rugosidade de saturação.

Tabela 4.2: Resumo dos resultados obtidos para amostras M em medidas de magnetização, magnetotransporte, difratometria e rugosidade.

x	GW	ZYB	CN	K
FWHM	0.39 ^o	0.76 ^o	2.05 ^o	4.47 ^o
Frequência ν_1 (T)	4.1(1)	4.8(3)	4.4(1)	4.3(1)
Frequência ν_2 (T)	5.6(1)	6.5(3)	6.1(3)	5.8(1)
$\bar{\mu}^1$	117(5)	58.8(4)	N/M ²	16(4)
expoente α	0.053(3)	N/M ²	0.106(5)	0.174(2)
R. S.(nm) ³	0.20(2)	N/M ²	0.106(5)	0.174(2)

¹ Mobilidade eletrônica obtida experimentalmente em T = 2 K. Unidades em $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

² Não medido.

³ Rugosidade de saturação.

riza os principais resultados discutidos até este ponto. Eles claramente relacionam a ausência (ou forte supressão) das oscilações quânticas e o comportamento isolante nas amostras S com a ocorrência de rugosidade elevada em sua superfície. Essa corrução elevada é acompanhada pela redução da mobilidade eletrônica no material, como ilustrado na figura. É importante ressaltar, porém, que tal rugosidade não

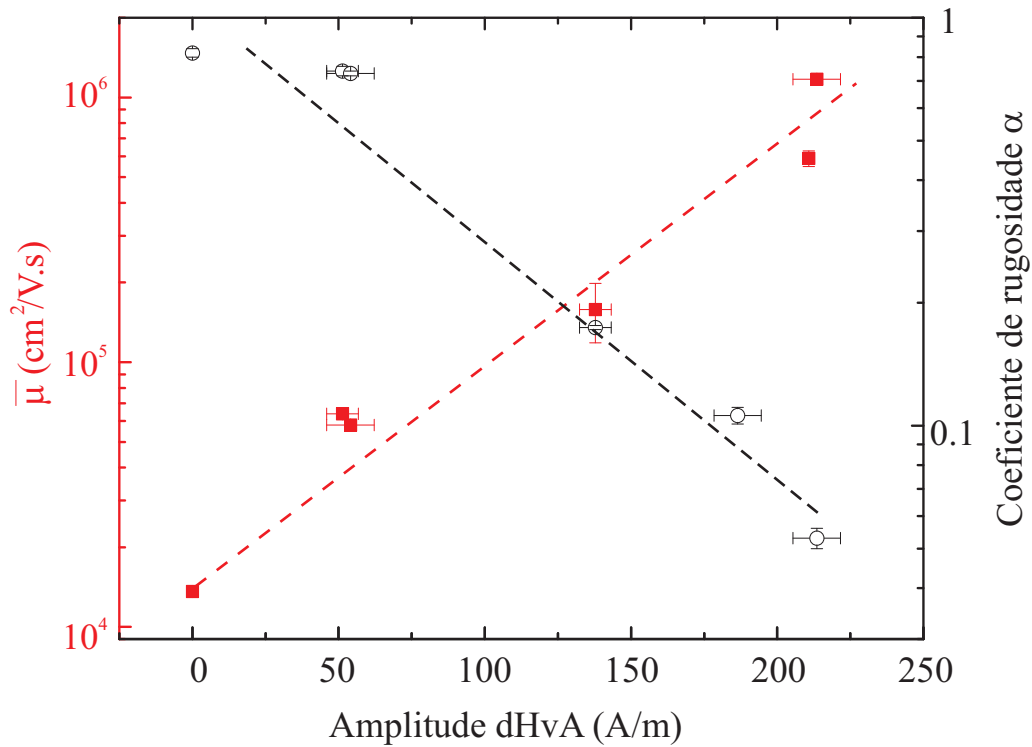


Figura 4.12: Expoente de rugosidade α (símbolos abertos - eixo direito) e mobilidade eletrônica média $\bar{\mu}$ (símbolos fechados - eixo esquerdo) em função da amplitude das oscilações dHvA para diferentes amostras. As amplitudes foram extraídas de medidas de SQUID em $T = 2 \text{ K}$ e $B = 2.7 \text{ T}$. As linhas são somente guias para os olhos.

implica necessariamente na redução do tamanho de cristalitos nas amostras, como ilustrado nos espectros Raman da fig. 4.13. Apesar de possuir rugosidade muito superior à amostra GW, a grafite SPI-II não apresentou o pico D para valores de deslocamento Raman em torno de 1370 cm^{-1} . Esse pico é característico de sistemas grafíticos desordenados e amostras HOPG com tamanhos de cristalitos reduzidos [134].

A fim de se investigar mais a fundo a morfologia de nossas amostras, medidas

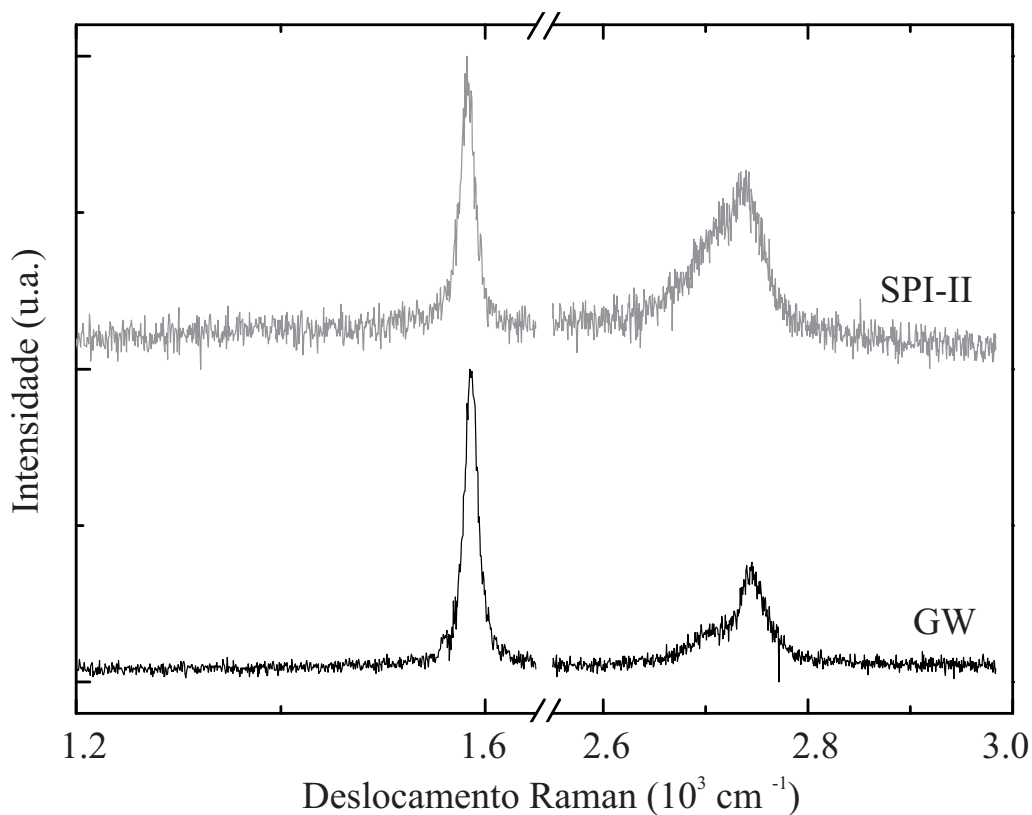


Figura 4.13: Espectros Raman para as amostras SPI-II e GW. As curvas estão deslocadas verticalmente por clareza.

de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para as amostras GW, ZYB, Kish, SPI-I e SPI-II. Os experimentos foram realizados por colaboradores da Universidade de Leipzig (na Alemanha) e consistiam na obtenção de imagens de uma lamela de HOPG aplicando-se o feixe de elétrons perpendicular ao seu eixo c . A finalidade do experimento era se observar a estrutura de empilhamento de planos grafíticos na grafite.

Os resultados obtidos para as amostras Kish e SPI-II são apresentados na fig. 4.14. A amostra SPI-I apresentou uma estrutura semelhante à amostra SPI-II, e as

amostras GW e ZYB eram semelhantes à Kish. Todas as amostras apresentaram estruturas lamelares com médias entre 3 e 10 interfaces por micrômetro na direção do eixo c. Isso é ilustrado na figura 4.15, onde o número médio de lamelas de cada amostra (estimado de todas as imagens obtidas) é plotado em função da amplitude das oscilações quânticas no material. O resultado mostra que a amplitude das oscilações quânticas em grafite não possui correlação clara com a concentração de interfaces internas do material.

Da figura 4.14, porém, observa-se a ocorrência de interfaces bem definidas na amostra Kish, enquanto que a estrutura da amostra SPI-II é mais difusa. Essa diferença qualitativa fornece uma interpretação alternativa para as fracas oscilações quânticas nas amostras S. Ela sugere que a presença de interfaces bem definidas den-

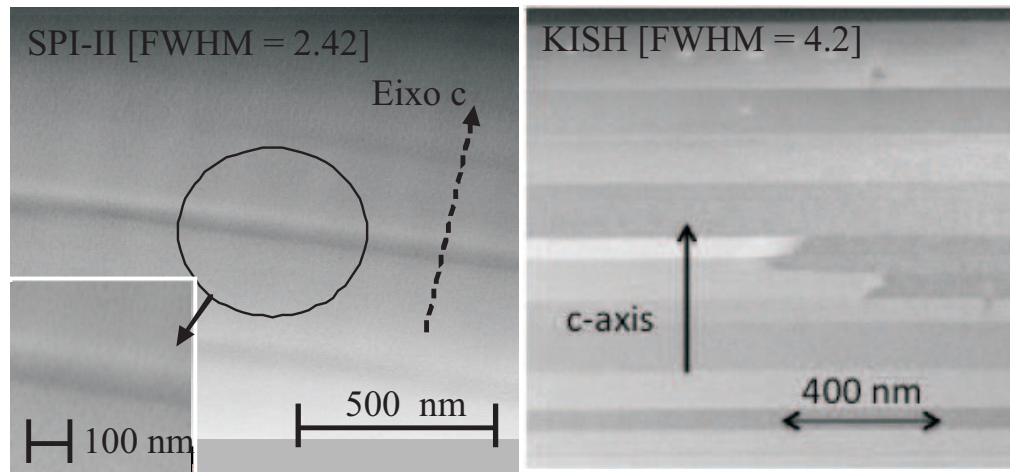


Figura 4.14: Imagens de TEM para a amostra Kish e SPI-II. As medidas foram realizadas perpendicularmente ao eixo c das amostras (indicado por setas). O inset mostra uma ampliação da área circulado. A amostra KISH apresenta regiões de interface mais bem definidas dentro do material.

tro da grafite possa contribuir para as oscilações quânticas no material. Entretanto, mais resultados são necessários para se confirmar essa hipótese.

Em suma, nesta seção, foi demonstrada a existência de correlação entre rugosidade superficial e a supressão das oscilações quânticas na grafite. Esse tipo de defeito, apesar de importante, não é explorado na maioria dos experimentos em grafite. Ele foi observado somente em medidas de AFM, permanecendo oculto em medidas de raios-x e espectroscopia Raman. Resultados da literatura sugerem que

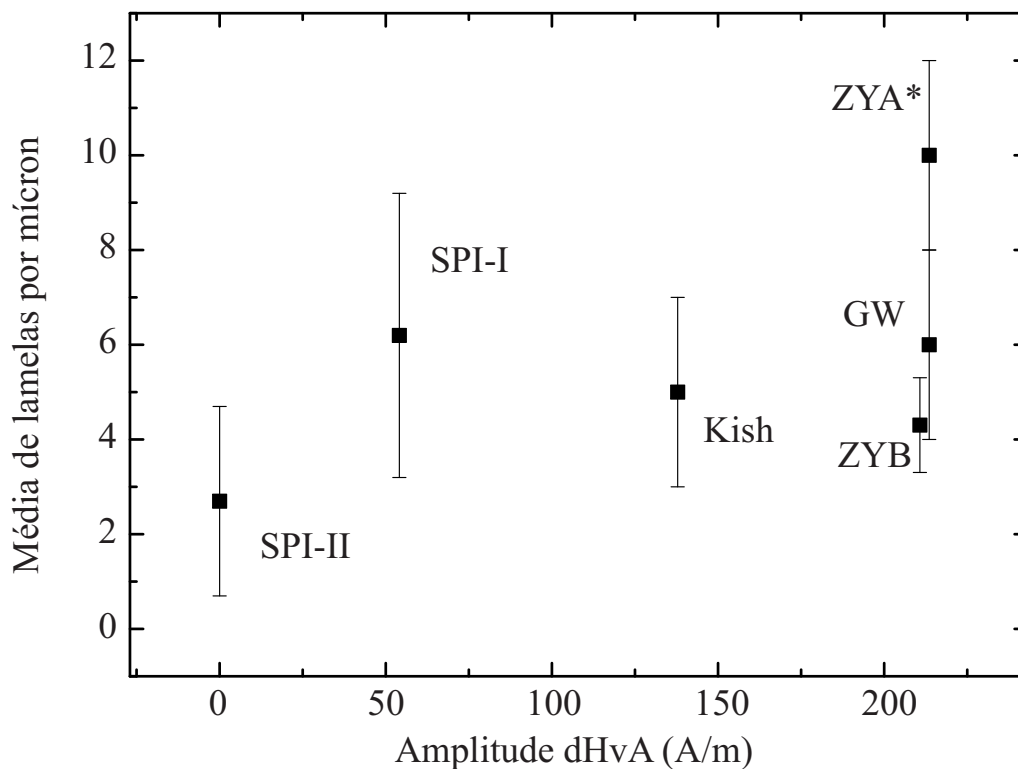


Figura 4.15: Gráfico mostrando a estimativa do número médio de lamelas por micron na direção do eixo c em grafite em função da amplitude das oscilações quânticas nas amostras. Cada ponto corresponde a uma amostra diferente. A amplitude dHvA da amostra ZYA* não foi medida.

tal rugosidade esteja relacionada com o crescimento de HOPG em baixas temperaturas. Nossos experimentos mostraram que este tipo de defeito é independente do valor de FWHM extraído em medidas de raios-x da amostra e reduz drasticamente a mobilidade eletrônica no material. A redução da mobilidade leva a uma forte supressão das oscilações quânticas na grafite e à presença de comportamento do tipo isolante. Foi observado, ainda, a presença de interfaces internas na estrutura de empilhamento da grafite. Todas as amostras apresentaram concentração de interfaces similar, indicando que sua concentração não afeta as oscilações quânticas na grafite.

O trabalho apresentado nesta seção compõe um artigo em fase final de preparação.

4.2 Efeito Hall quântico em grafeno

É esperado que um pequeno gap seja induzido na estrutura de bandas do grafeno na presença de defeitos, impurezas, interações com substratos ou campos magnéticos [138, 139, 140, 141]. Em particular, medidas de ARPES sugerem que a interação entre grafeno e substratos de carbeto de silício podem induzir um gap de cerca de 250 meV na estrutura eletrônica do grafeno [140].

Nesta seção serão discutidas medidas de efeito Hall quântico em amostras de grafeno crescidas epitaxialmente sobre substratos de carbeto de silício. Os experimentos apresentados tinham como objetivo se verificar, através de medidas de transporte elétrico, a influência do substrato de carbeto de silício e a influência do campo magnético sobre amostras de grafeno.

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras estudadas nesta parte do trabalho foram preparadas e caracterizadas estruturalmente por colaboradores na universidade de Montpellier, na França. Elas foram crescidas a partir da sublimação do silício em um *wafers* de carbeto de silício (SiC) a $1550^{\circ}C$. Durante o processo de crescimento da amostra, átomos de hidrogênio eram injetados entre o grafeno e o substrato, visando a redução da interação entre ambos. Isso resultava em amostras de grafeno com mobilidades eletrônicas em torno de $4800 \text{ Vcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ em $T = 1.5 \text{ K}$, e concentrações da ordem de 7×10^{12} portadores por centímetro quadrado. Sua caracterização estrutural se deu através de medidas de espectroscopia Raman e microscopia de força atômica. A superfície da amostra apresentava estrutura do tipo degrau formada por platôs com cerca de 300 nm de

largura, típico de amostras de grafeno crescidas epitaxialmente a partir de substratos de SiC [142, 143].

As amostras foram submetidas a processos de litografia para a fabricação de barras Hall com cerca de $100\ \mu\text{m}$ de largura e $500\ \mu\text{m}$ de comprimento. O processo foi realizado pelos mesmos colaboradores que fabricaram as amostras. Sobre a amostra preparada, foi depositada uma fina camada de um polímero isolante para se proteger a superfície do material. Uma imagem da amostra estudada, bem como o aspecto do substrato são apresentadas na figura 4.16.

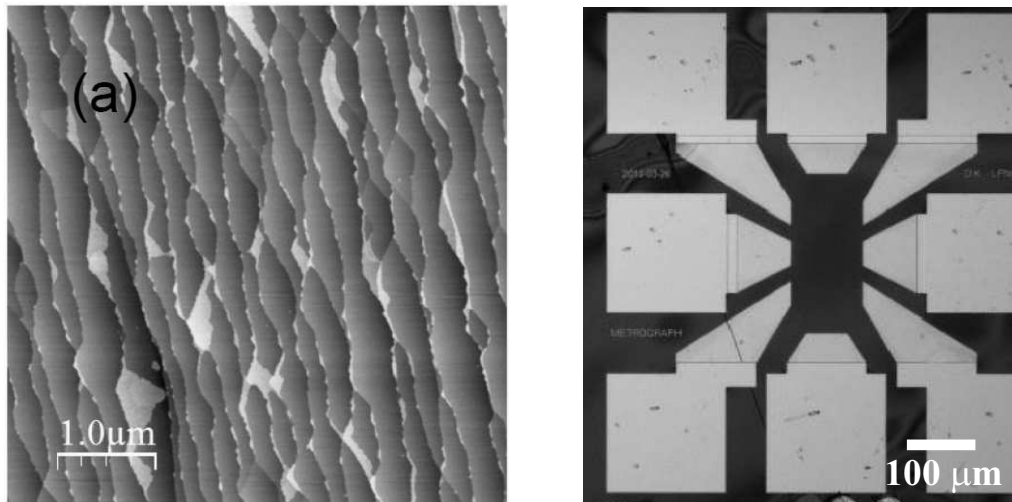


Figura 4.16: Painel direito: imagem da amostra estudada. Painel esquerdo: imagem de AFM da superfície do grafeno, mostrando a estrutura do tipo escada do substrato de SiC. As imagens foram obtidas por colaboradores na universidade de Montpellier, na França.

4.2.2 Resultados experimentais

As amostras foram caracterizadas através de medidas de magnetotransporte em campos pulsados de até 58 T e temperaturas acima de 1.5 K. A fig. 4.17 mostra resultados obtidos para uma amostra em $T = 2.3$ K. Resultados para as demais temperaturas possuíam as mesmas características gerais, com os platôs ficando menos evidentes com o aumento da temperatura. Na figura são apresentadas medidas de resistividade longitudinal e efeito Hall. Nela, observa-se claramente a presença de platôs correspondentes ao EHQ para férmions de Dirac com degenerescência $g_s = 4$ - típicos do grafeno (veja a eq. 1.50). Eles ocorrem em valores de $\nu/g_s = (n + 1/2)$ (mostrado no inset da figura 4.17), e apresentam valores de condutividade Hall $\sigma_{xy} = (e^2/h)g_s(n + 1/2)$. Os experimentos revelam que o patamar para o maior valor de campo magnético medido corresponde àquele para o nível de Landau com $n = 1$ de um férmion de Dirac ($\nu = 6 = g_s(n + 1/2)$, ou $\sigma_{xy} = 6e^2/h$).

Devido à forte dopagem oriunda do substrato, não foi possível se observar o platô correspondente ao nível fundamental de Landau ($n = 0, \nu = 2$). Além disso, a forte interação do filme de grafeno com o substrato não permitiu que se realizasse a modulação da concentração de portadores do material através da aplicação de tensões de gate.

Para se extrair informações sobre os efeitos do substrato na amostra de grafeno, primeiramente foram analisadas as transições entre dois platôs adjacentes do EHQ. Esse procedimento, descrito na referência [144], consistiu na extração dos valores máximos das inclinações de ρ_{xy} (denotados por $(d\rho_{xy}/dB)_{max}$) durante a transição entre platôs em diferentes temperaturas. Os dados obtidos encontram-se na figura

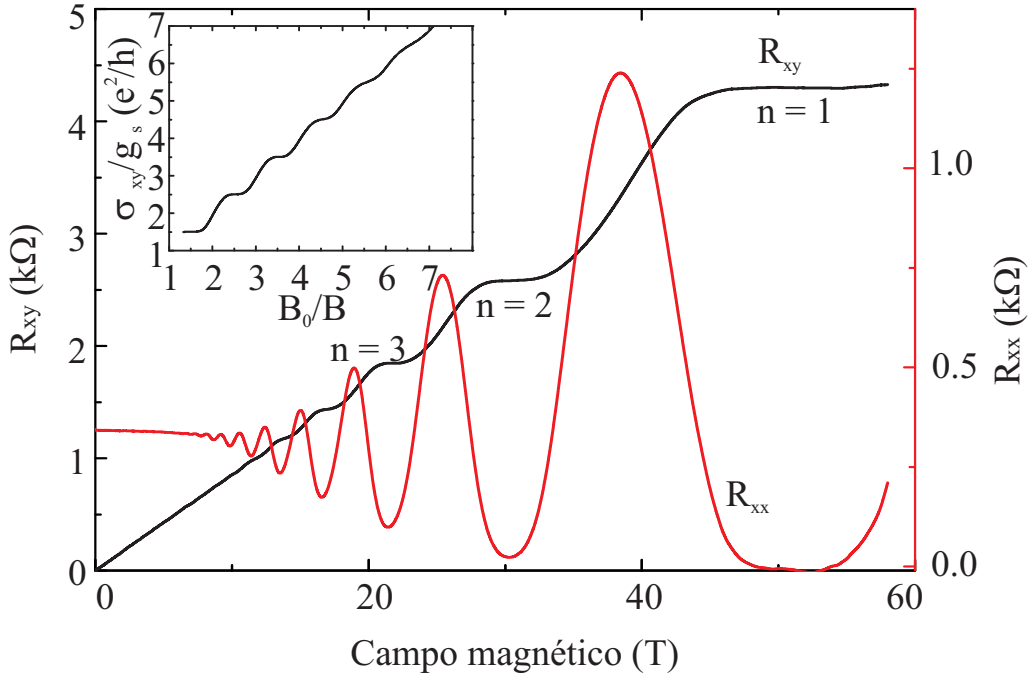


Figura 4.17: Medida de EHQ para amostra de grafeno crescida sobre o substrato de SiC em $T = 2$ K. O eixo da direita corresponde à medida de R_{xx} e o eixo da esquerda à de R_{xy} . O inset mostra a condutividade Hall (em unidades de $e^2/(hg_s)$, com $g_s = 4$ em função do “fator de preenchimento” normalizado $\nu/g_s = B_0/B$, com $B_0 = 7.69$ T o inverso da periodicidade de ocorrência dos platôs em $1/B$. Note a ocorrência dos platôs do EHQ em valores semi-inteiros de $e^2/(h)$.

4.18, juntamente com um resultado obtido por Shen et al, extraído da literatura [145].

Os resultados obtidos mostram que os valores de $(d\rho_{xy}/dB)_{max}$ apresentam dependência com a temperatura da forma $(d\rho_{xy}/dB)_{max} \propto T^{-k}$, com $k \approx 0.1$. Esse valor de k é incompatível com resultados da literatura, que mostram que o coeficiente k não depende da amostra de grafeno estudada e gira em torno de 0.42. Porém, também é reportado na literatura que o valor do expoente k é reduzido abaixo de

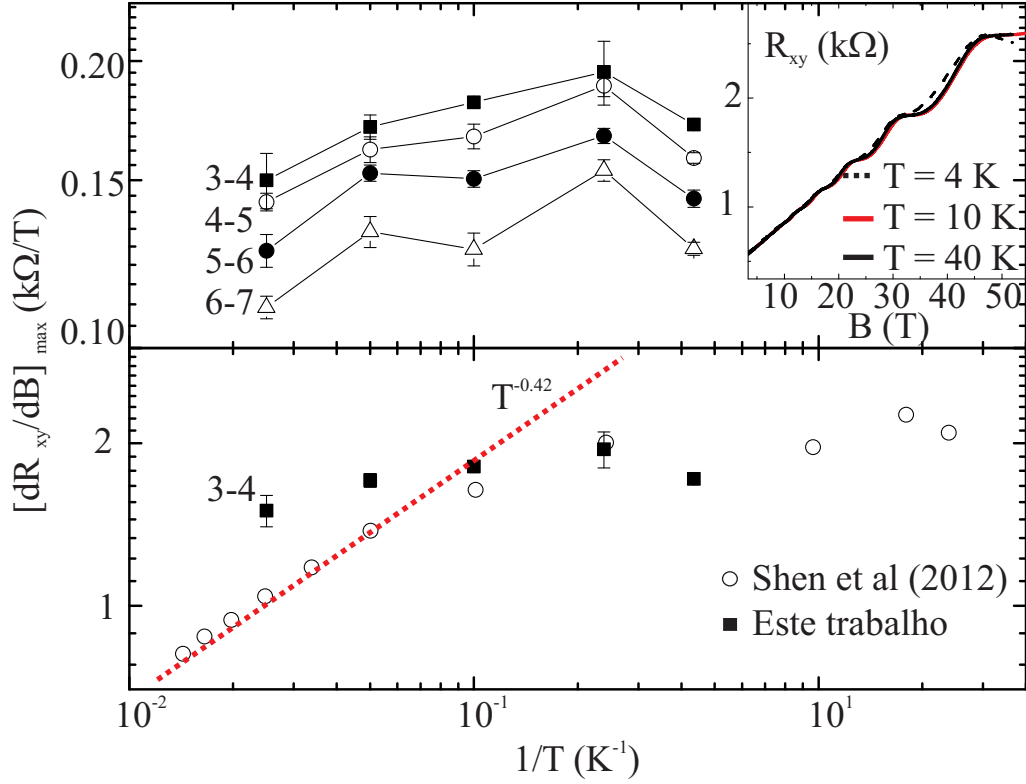


Figura 4.18: Painel superior: Valores de $(d\rho_{xy}/dB)_{max}$ em quatro das transições platô-platô. A notação $i - j$ corresponde à transição entre o platô com $n = i$ e o platô $n = j$. Painel inferior: Comparação da transição entre platôs com $n = 3$ e $n = 4$ do presente trabalho (símbolos fechados) e resultados da literatura para EHQ em grafeno crescido sobre SiC (símbolos abertos) [145]. O inset mostra a resistência Hall da amostra estudada em $T = 2.3$ K, $T = 10$ K e $T = 40$ K.

uma determinada temperatura, conforme ilustrado na fig. 4.18 [144, 145]. Essa saturação é associada a efeitos de dimensionalidade finita na amostra, e ocorre quando o comprimento de coerência eletrônico é da ordem das dimensões características do dispositivo [145]. Em nossas amostras, o coeficiente k encontrado gira em torno de 0.1, sugerindo que o regime de saturação persiste pelo menos até 40K, a maior

temperatura medida em altos campos.

Para investigar essa possibilidade, as propriedades elétricas na região de baixos campos foram estudadas. Medidas de magnetorresistência para campos magnéticos contínuos de até 7 T revelaram a ocorrência de MRN na região de $B < 50$ mT, como mostrado nos insets da figura 4.19. O aspecto da MRN encontrada pode ser atribuído à localização fraca de elétrons, permitindo-se a extração do comprimento de coerência de fase L_ϕ do sistema. Essa extração pode ser realizada, conforme descrito na seção 1.3.1, a partir da estimativa do valor de campo magnético para o qual a contribuição à resistência devido a localização fraca ($\Delta\rho_{WL}(B)$) apresentava metade de seu valor em campo zero ($\Delta\rho_{WL}(B_c) = \Delta\rho_{WL}(B = 0)/2$).

De fato, estimativas do comprimento de fase L_ϕ obtidas a partir da ocorrência de localização fraca de elétrons indicam um valor de $L_\phi \approx 0.25 \mu\text{m}$ em $T = 40$ K (veja a figura 4.19), que é da mesma ordem de grandeza da largura dos patamares observados na superfície do grafeno. Esse resultado sugere que o regime de saturação do coeficiente k do comportamento crítico $(d\rho_{xy}/dB)_{max} \propto T^{-k}$ observado no presente trabalho ocorra devido à existência de patamares na superfície da amostra.

A presença do regime de quantização de Landau até campos de 60 T nas amostras medidas mostra, ainda, a ausência da abertura de gap induzido por campo magnético na estrutura eletrônica de grafeno crescido sobre SiC.

É previsto teoricamente que a presença de campos magnéticos suficientemente intensos possa induzir a abertura de gap na estrutura eletrônica de metais. Esse fenômeno recebe o nome de “catálise magnética”. Ele pode ser utilizado para se explicar o surgimento de transições metal-isolante induzidas por campo no com-

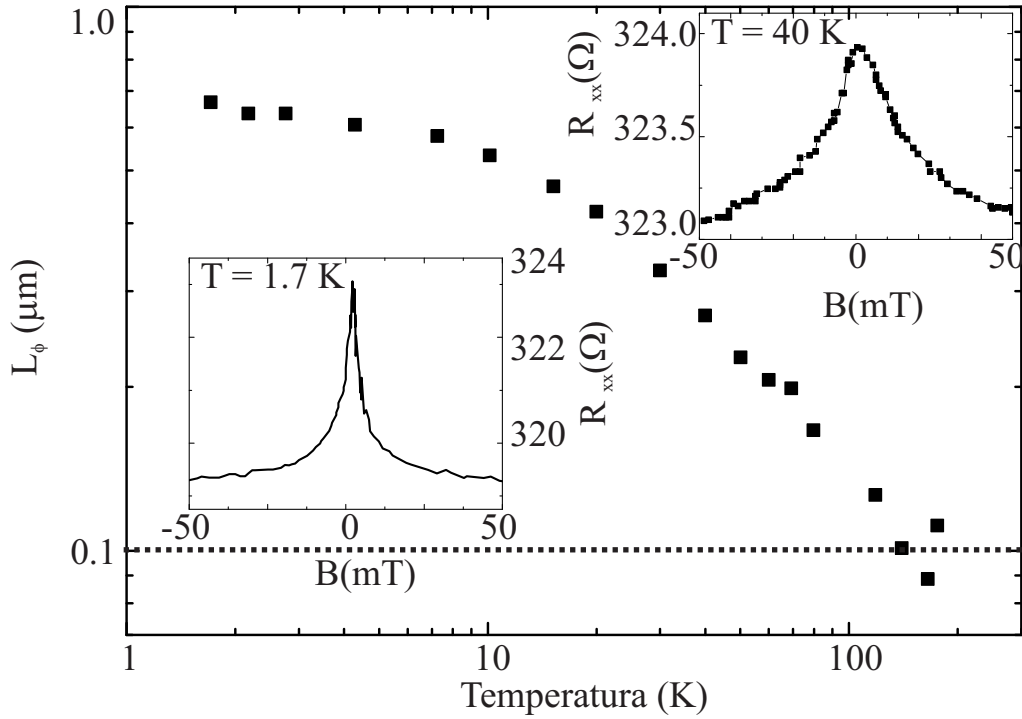


Figura 4.19: Estimativa do comprimento de coerência em fase L_ϕ em diferentes temperaturas para grafeno crescido sobre o substrato de SiC. Os insets mostram regiões de MRN em $T = 1.7$ K e $T = 40$ K atribuídas à ocorrência de localização fraca de elétrons.

portamento da grafite em termos do surgimento de um gap excitônico no material [146, 147, 148].

É previsto que o gap induzido dessa maneira (denominado de *gap dinâmico* Δ_0) dê origem a um termo de massa não nulo na equação de Dirac, denominado de *massa dinâmica* (m_D) [141].

Como mostrado na equação 1.30, os níveis de Landau para um férmion de Dirac em duas dimensões (que resultam no EHQ observado na figura 4.17) somente corresponderão ao caso de uma partícula com massa nula ($m = 0$) se

$mc^2 \ll \alpha \sqrt{2\hbar v^2/c} \times \sqrt{eB}$. Em outras palavras, para que o gap induzido por campos seja observável, é necessário que o termo de massa induzido pelo campo magnético seja da ordem das energias dos níveis de Landau no sistema.

A ausência de desvios do EHQ observado daquele esperado para férmions sem massa sugere que uma eventual massa dinâmica em grafeno sobre SiC seja muito inferior a ²

$$\frac{E_1}{c^2} = \frac{1}{c^{-2}} \sqrt{\frac{2\hbar e B c^2}{300^2 c}} \approx 90 \frac{\text{meV}}{c^2} (\text{Tesla})^{-0.5} \times \sqrt{B(\text{Tesla})}. \quad (4.3)$$

É seguro afirmar que, em nossas amostras, o regime do EHQ é bem definido em $B = 10$ T, fornecendo um limite superior para uma massa dinâmica em

$$m_D \ll 290 \text{ meV}/c^2, \quad (4.4)$$

seis ordens de grandeza inferior à massa do elétron livre.

De maneira semelhante, para que se observe o regime de quantização de Landau típico para um férmion de Dirac, um eventual gap no material deve possuir uma energia muito inferior à distância entre dois níveis de Landau consecutivos. Nos resultados apresentados, o patamar em $B = 10$ T corresponde ao fator de preenchimento $\nu = 30$, ou $n = 6$. A distância entre dois níveis de Landau consecutivos, nesse caso, é de $(\sqrt{7} - \sqrt{6})E_1(B = 10T) \approx 0.2E_1(B = 10T)$ - veja a eq. 1.32 para o cálculo de $E_1(B)$. Logo, um eventual gap induzido nesse sistema deve ser inferior a $\Delta_0 \ll 60$ meV, também descartando a abertura do gap de 250 meV previsto em

²Para se utilizar B em G ao invés de T, basta multiplicar a expressão 4.3 por 10^{-2} .

grafeno devido a interações com o substrato [140].

Em suma, nessa seção, foram apresentados resultados em medidas de EHQ em grafeno crescido por CVD sobre um substrato de SiC. No nosso entendimento, nenhum resultado na literatura reportou a medida de EHQ em grafeno crescido sobre SiC em campos tão elevados até o presente momento. Os resultados sugerem que, nesse tipo de amostra, a modulação da superfície do grafeno causada pela estrutura cristalina do substrato faz com que as transições platô-platô no EHQ medido apresentem saturação do coeficiente k no comportamento crítico $(d\rho_{xy}/dB)_{max} \propto T^{-k}$. Além disso, a ocorrência de EHQ típico para grafeno até campos magnéticos de 60 T revela que um eventual gap dinâmico nesse sistema não alteraria as propriedades elétricas do grafeno. Baseado na ocorrência do regime Hall quântico, estima-se que quaisquer gaps induzidos nesse sistema devam possuir energias inferiores à alguns meV.

Resultados mostrados nesta parte do trabalho são apresentados na referência *Physical Review B* **89**, 085422 (2014) [149].

4.3 Magnetorresistência interplanar em grafite ultra-quântico

Esta parte do trabalho foi dedicada a se estender o estudo realizado em HOPG descrito na referência [32] para altos valores de campos magnéticos. O principal objetivo desta discussão é mostrar, através de medidas de transporte elétrico, a existência de férmions de Dirac no volume da grafite.

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas nesta parte dos experimentos são as mesmas amostras analisadas na seção 4.1. Todas possuíam dimensões semelhantes, girando em torno de 3mm x 3mm x 0.5 mm. A maior parte dos experimentos foi realizada em amostras de grafite GW (FWHM = 0.39) e ZYB (FWHM = 0.76). As medidas de transporte elétrico foram realizadas utilizando-se duas geometrias: Planar e interplanar. Essas geometrias estão ilustradas na figura 4.20 e correspondem a medidas onde o transporte elétrico foi realizado ao longo da direção basal (R_b - planar) ou ao longo do eixo c (R_c - interplanar) da grafite. Medidas na geometria planar foram realizadas em amostras preparadas na configuração de Van-der-Pauw, enquanto que medidas transversais foram realizadas na configuração de quatro contatos como ilustrada na fig. 4.20. A maior parte do trabalho será focada na discussão dos resultados referentes a transporte interplanar.

4.3.2 Resultados experimentais

As amostras utilizadas nesta parte do trabalho sofreram as mesmas caracterizações daquelas presentes na seção 4.1. Como experimentos adicionais, porém,

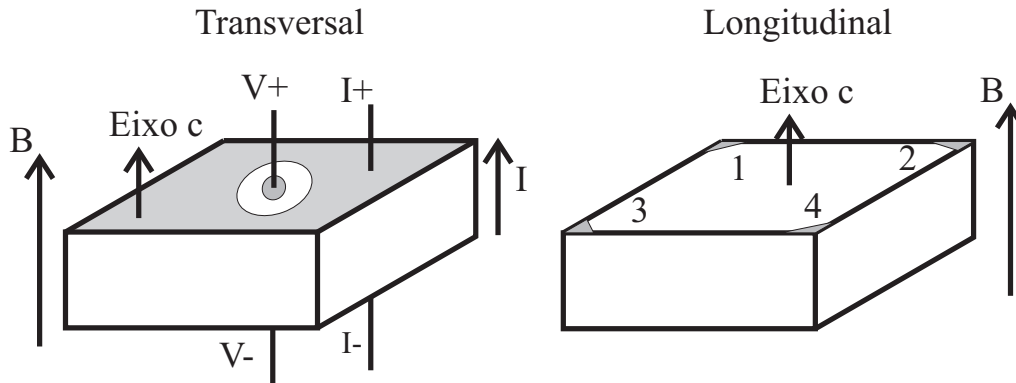


Figura 4.20: Configurações utilizadas para medidas de transporte em grafite. O painel da esquerda mostra a configuração denominada interplanar, e o painel da direita mostra a configuração planar (Van-der-Pauw). Partes em cinza correspondem a regiões de contatos elétricos

foram estudadas as suas propriedades de transporte elétrico em temperaturas entre $2K < T < 300K$ e campos magnéticos de até 58 T.

Na figura 4.21 são apresentados resultados obtidos em medidas de magnetotransporte interplanar para uma amostra de HOPG GW em diversas temperaturas. Na figura, observa-se claramente a ocorrência de um comportamento não monotônico da resistência em função do campo magnético aplicado. Isso é denotado pela presença de um máximo na curva $R_c \times B$ em um determinado valor de campo magnético B_{max} . Para campos $B > B_{max}$, é observada uma região de magnetorresistência negativa (MRN). Em temperaturas abaixo de 5 K e campos acima de 40 T, é observado um estado de alta resistividade induzido pelo campo magnético. Tal estado é atribuído a uma transição do tipo “*charge density wave*” (CDW) induzida por campo magnético e não será discutido aqui. Para mais informações sobre tal transição veja, por exemplo, a referência [150].

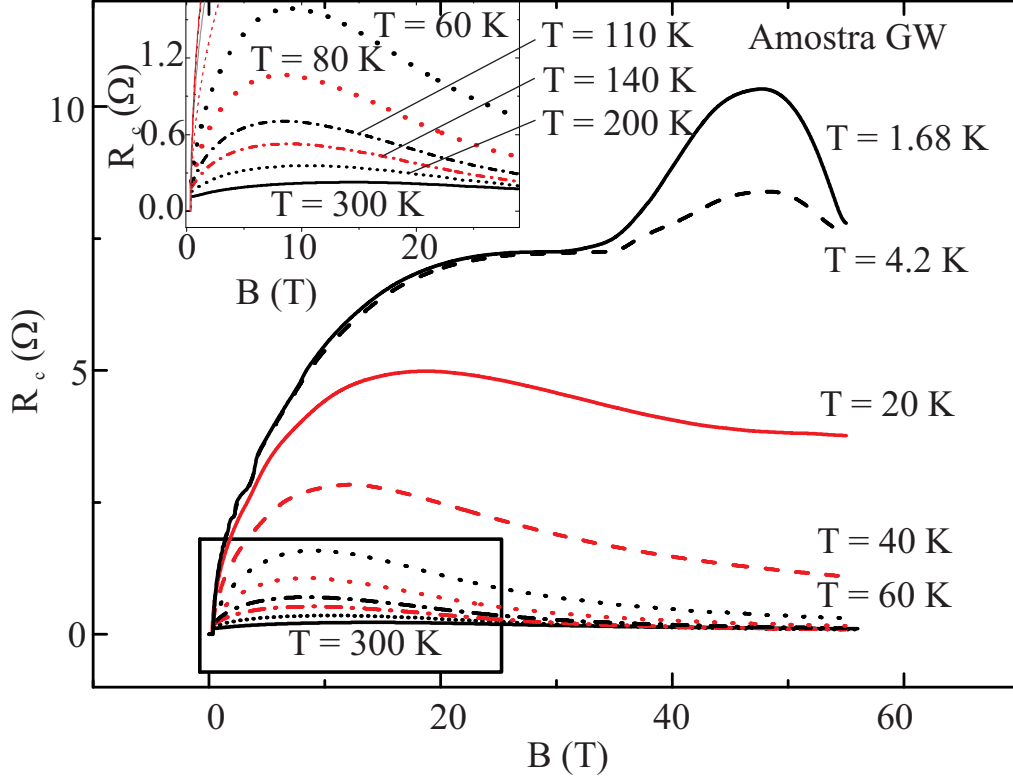


Figura 4.21: Medidas de magnetorresistência interplanar ($\mathbf{B} // \mathbf{J} // c$) em diferentes temperaturas para a amostra GW. Note a ocorrência de um máximo nas curvas. O inset mostra uma ampliação da região destacada.

O comportamento não monotônico foi observado em todas as amostras estudadas. As principais diferenças entre curvas de $R_c \times B$ para diferentes tipos de grafite (e.g. GW, ZYB, SPI-I, etc...) residia na posição do máximo encontrado nas curvas de magnetorresistência e na intensidade da região de MRN.

A fim de se ilustrar essas diferenças, resultados obtidos para uma amostra de grafite ZYB são apresentados na figura 4.22. Quando comparada à figura 4.21, observa-se que, dentro de todo o intervalo de temperaturas medidas, o compor-

tamento qualitativo das curvas de MR eram independentes da amostra estudada (ambas as figuras apresentam MRN e o desenvolvimento de máximos). Os detalhes do conjunto de curvas, porém, variam de acordo com a amostra considerada. Por exemplo, enquanto a amostra GW apresenta alguns valores de B_{max} inferiores a 10 T (veja o inset da figura 4.21), a amostra ZYB só apresenta $B_{max} > 10$ T. Esse efeito, porém, não estava relacionado ao preparo das grafites para as medidas, uma vez que duas amostras originárias de um mesmo pedaço de HOPG apresentavam curvas de R_{xB} quantitativamente semelhantes.

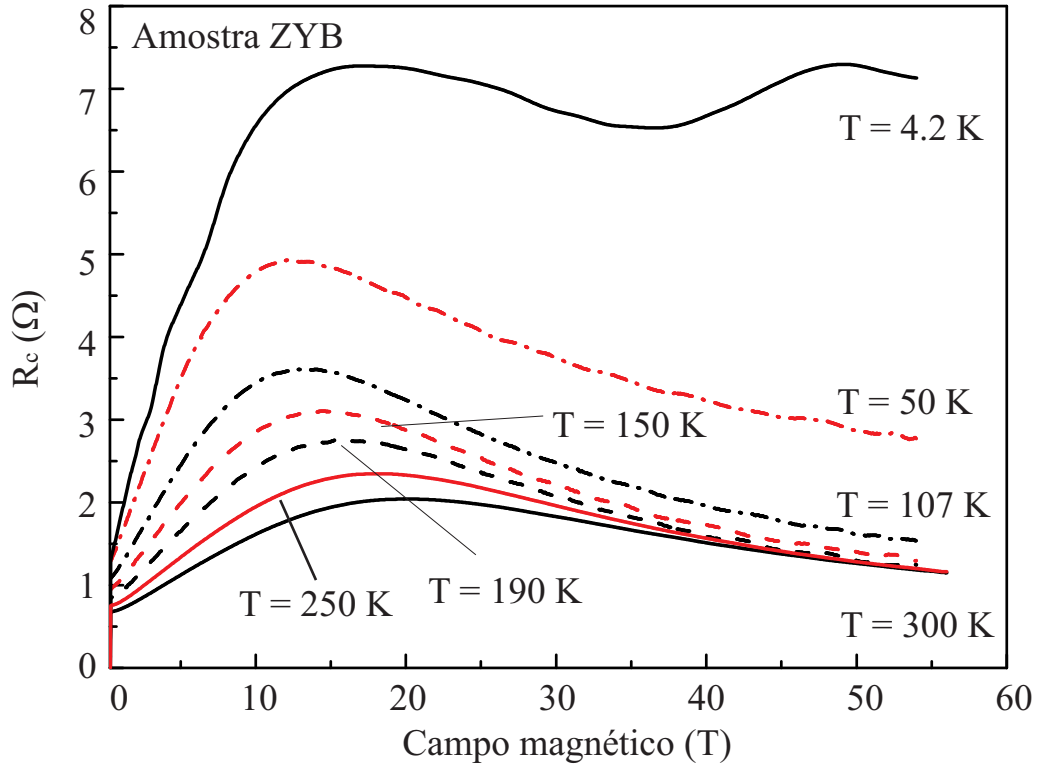


Figura 4.22: Medidas de magnetorresistência interplanar ($\mathbf{B} // \mathbf{J} // c$) em diferentes temperaturas para a amostra ZYB.

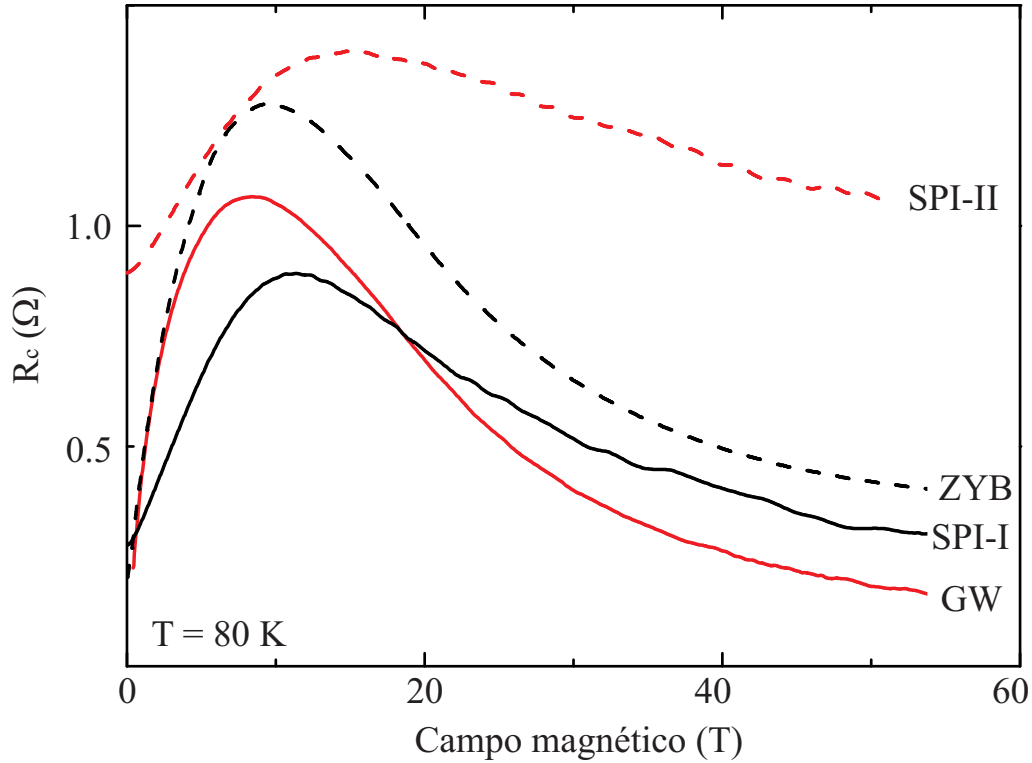


Figura 4.23: Medidas de magnetorresistência interplanar em 80 K para diferentes amostras.

A dependência das curvas de $R_c(B)$ de acordo com o tipo de grafite utilizada é melhor ilustrada plotando-se suas magnetorresistências em uma temperatura fixa. Esse resultado é apresentado na figura 4.23, que mostra curvas obtidas para as amostras GW, ZYB e SPI-I, II em $T = 80$ K. Na figura, observa-se que os valores de B_{max} e a intensidade da região de MRN mudam de amostra para amostra. Esse resultado será analisado em detalhes mais adiante.

Exceto para temperaturas abaixo de 4 K, onde a presença da transição do tipo CDW perturba a região de MRN, as curvas de magnetorresistência em todas as

amostras estudadas podem ser ajustadas por uma curva do tipo $R_c \propto (B+B_0)^{-1}+R_0$ (R_0 uma constante) para valores de $B > B_{max}$. Isso é ilustrado para uma das medidas realizadas na figura 4.24. A menos da constante, esse ajuste corresponde àquele esperado para o tunelamento de férmions de Dirac entre camadas gráficas adjacentes, como apresentado na seção 1.3.2.

De fato, a região de MRN obtida ao longo do eixo c em todas as amostras de HOPG estudadas é muito semelhante àquela observada no composto orgânico $\alpha - (BEDT - TFF)_2I_3$ sob pressão. Esse composto se trata de um sistema lamelar formado por planos metálicos com dispersão do tipo Dirac intercalados por camadas isolantes [35]. Nele, a presença de MRN é atribuída ao tunelamento de férmions de Dirac no nível fundamental de Landau ($n=0$) entre camadas condutoras adjacentes (veja a seção 1.3.2). Como ilustrado na figura 4.24, as curvas de magnetorresistência interplanar no composto orgânico são qualitativamente iguais às obtidas no presente trabalho em grafite HOPG. Semelhante ao material $\alpha - (BEDT - TFF)_2I_3$ sob pressão, grafite também é um sistema quase-2D formado por planos empilhados (neste caso, grafeno), cada um abrigando portadores do tipo Dirac.

Considerando-se o modelo, o mecanismo por trás da MRN observada em HOPG poderia ser explicado como colocado na seção 1.3.2: O aumento do campo magnético quantizante aumenta a degenerescência do nível fundamental de Landau e estimula o tunelamento de portadores de carga entre planos gráficos adjacentes. Isso acarreta em um aumento da condutividade elétrica na direção paralela ao eixo c em grafite.

O modelo proposto, entretanto, não prevê a existência de MRN na direção paralela aos planos do material. Os experimentos realizados mostram, porém, que a

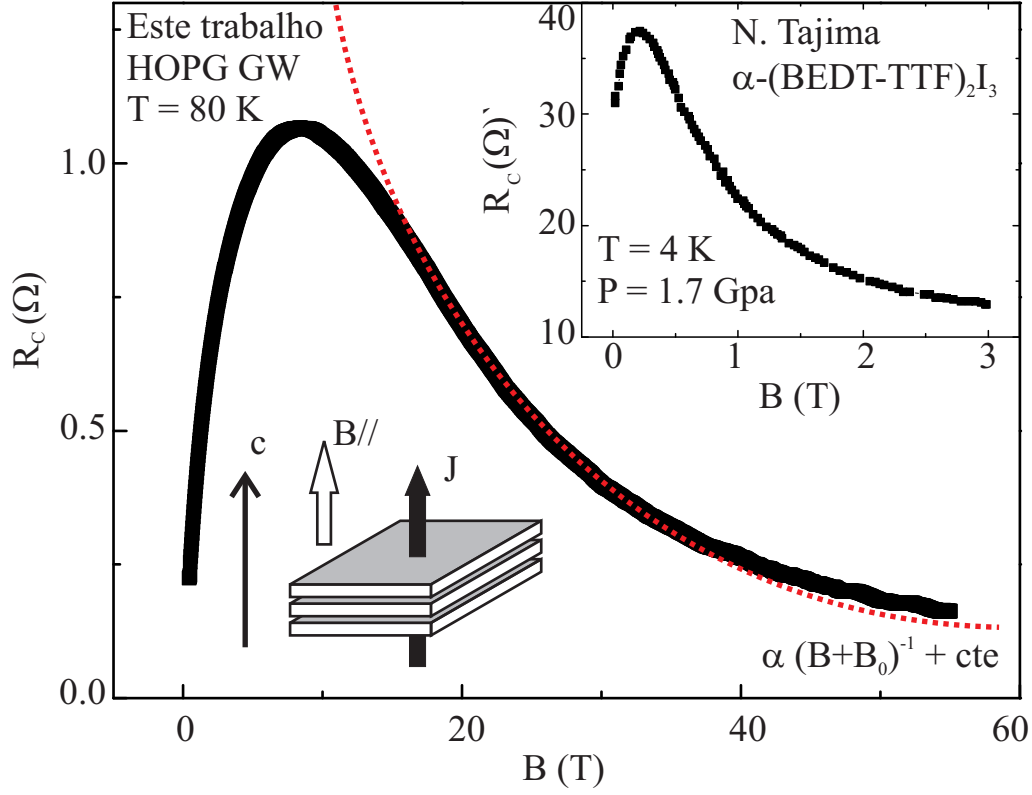


Figura 4.24: Magnetorresistência para a amostra GW em $T = 80$ K. A linha pontilhada corresponde ao comportamento $R_c \propto (B + B_0)^{-1} + R_0$, com R_0 um offset e $B_0 \approx 9.2$ T. O inset mostra dados para $\alpha - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}_3$ sob pressão obtidos por N. Tajima em [35].

MRN também é presente, apesar de em menor escala, em medidas de transporte elétrico na direção basal ($R_b(B_{//c})$). Esse resultado é ilustrado na figura 4.25 para a amostra GW. As demais amostras apresentaram resultados semelhantes. Da figura, observam-se duas características importantes: (i) A MR basal de grafite é uma ordem de grandeza superior àquela na direção do eixo c e (ii) para campos entre 2 e 10 T, ela é linear. Devido à diferença de magnitude entre sinais medidos nas duas

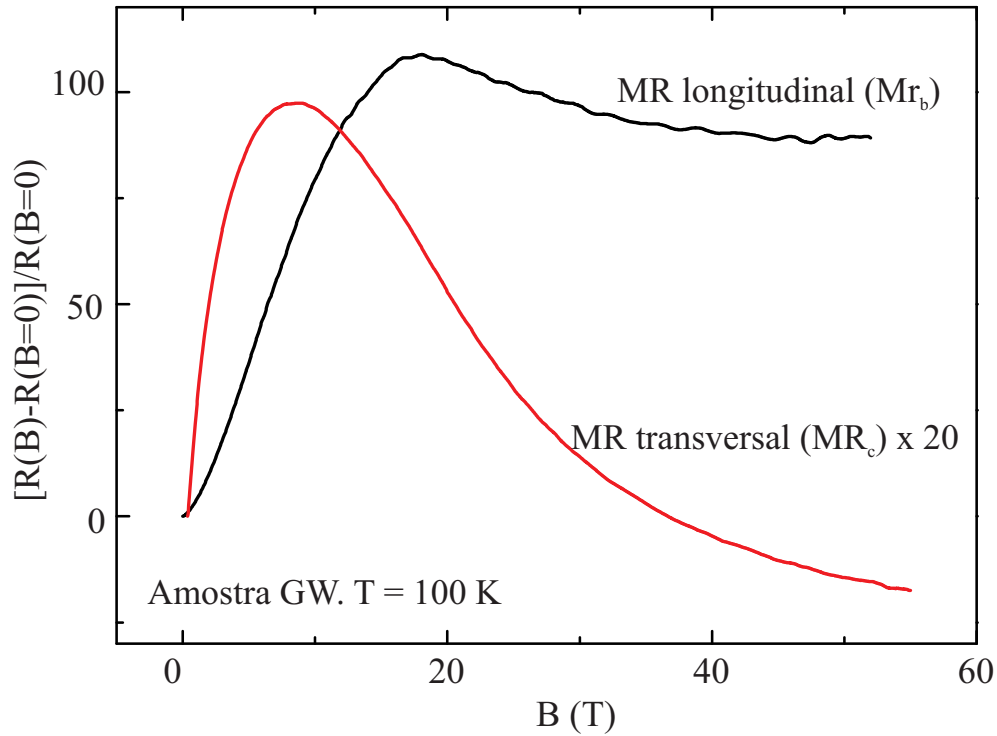


Figura 4.25: Medidas de magnetorresistência basal e interplanar para a amostra GW. Note a ocorrência de um máximo em ambas as curvas. Os dados da medida interplanar (MR_c) foram multiplicados por 20.

direções, é possível que a ocorrência de um máximo em $R_b(B)$ na geometria planar possa ser atribuída à mistura entre componentes do tensor condutividade elétrica em grafite. Essa mistura, causada por defeitos no material, faria com que uma parcela de ρ_c estivesse presente em medidas de ρ_b , e vice-versa.

Para testar essa hipótese, supôs-se que a contribuição entre as duas componentes (R_b e R_c) se desse simplesmente como dois resistores em paralelo. O transporte elétrico longitudinal no material seria realizado principalmente na direção dos planos com uma pequena parcela da corrente desviando na direção do eixo c . Isso causaria

uma contribuição em paralelo à MR. Para isso, curvas de MR basal foram ajustadas por uma função do tipo

$$R_b(B) = \frac{R_{J//b} \times \alpha R_c}{R_{J//b} + \alpha R_c}, \quad (4.5)$$

com α uma constante multiplicativa e $J//b$ a corrente aplicada na direção dos planos:

$$R_{J//b}(B) = \frac{R_0 + A_1 B}{1 + A_2 B}. \quad (4.6)$$

Na expressão, a R_0 corresponde à resistência em campo zero e a razão $A_1/A_2 \equiv R_{sat}$ corresponde ao valor de resistência no qual $R_b(B)$ saturaria se não houvesse contribuição de R_c . Os valores de R_c utilizados foram os obtidos experimentalmente.

Escolhendo-se os parâmetros da eq. 4.6 de maneira adequada, obtém-se uma curva de MR com comportamento linear em baixos valores de campo, com tendência a saturação para valores mais altos de B. Utilizando-se a expressão 4.5 se obtém curvas de magnetorresistência que se ajustam razoavelmente bem às curvas experimentais de MR basal, considerando-se a simplicidade da expressão. Resultados para uma das amostras estudadas são apresentados na figura 4.26.

Na realidade, mesmo considerando-se um modelo simplificado de resistores em paralelo, a situação é muito mais complexa do que equacionada na expressão 4.5 (veja a fig. 4.27). Uma vez que o material é composto por muitos planos grafíticos em paralelo, o circuito equivalente seria composto por uma malha praticamente infinita de resistores.

Uma vez discutida as implicações da mistura de componentes do tensor resistividade elétrica em medidas na direção dos planos da grafite, voltemos nossas atenções

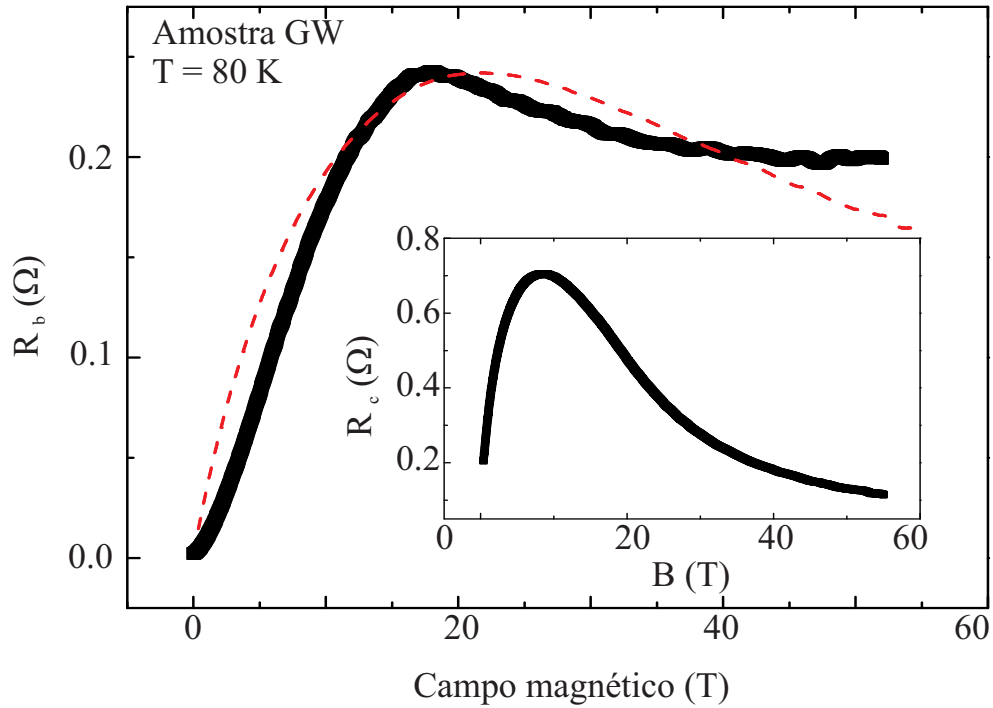


Figura 4.26: Resistência basal R_b para a amostra GW (pontos), ajustada pela expressão 4.5 (linha tracejada) com $R_0 = 2m\Omega$, $R_{sat} = 2\Omega$ e $\alpha = 2$. O inset mostra os valores absolutos de R_c no mesmo intervalo de campos.

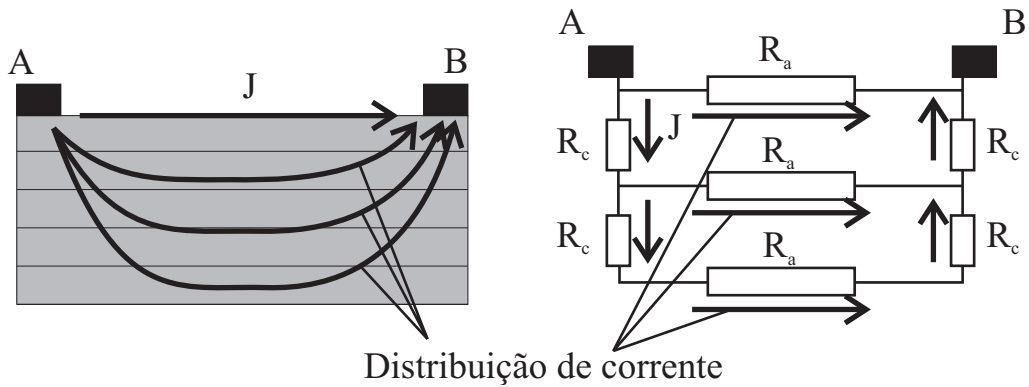


Figura 4.27: Ilustração da distribuição de correntes (indicado por setas) em uma amostra real (painel esquerdo) e um esquema simplificado do circuito elétrico associado (painel direito).

à transição entre o comportamento de MR positiva e MRN em medidas de $R_c(B)$.

Como mostrado anteriormente, o valor de $B_{max}(T)$ depende da amostra considerada. Em particular, nota-se que seus valores dependem da mosaicidade da grafite em questão. Isso é ilustrado na figura 4.28, onde os valores de B_{max} em função da mosaicidade das amostras são apresentados para uma temperatura fixa. Na figura,

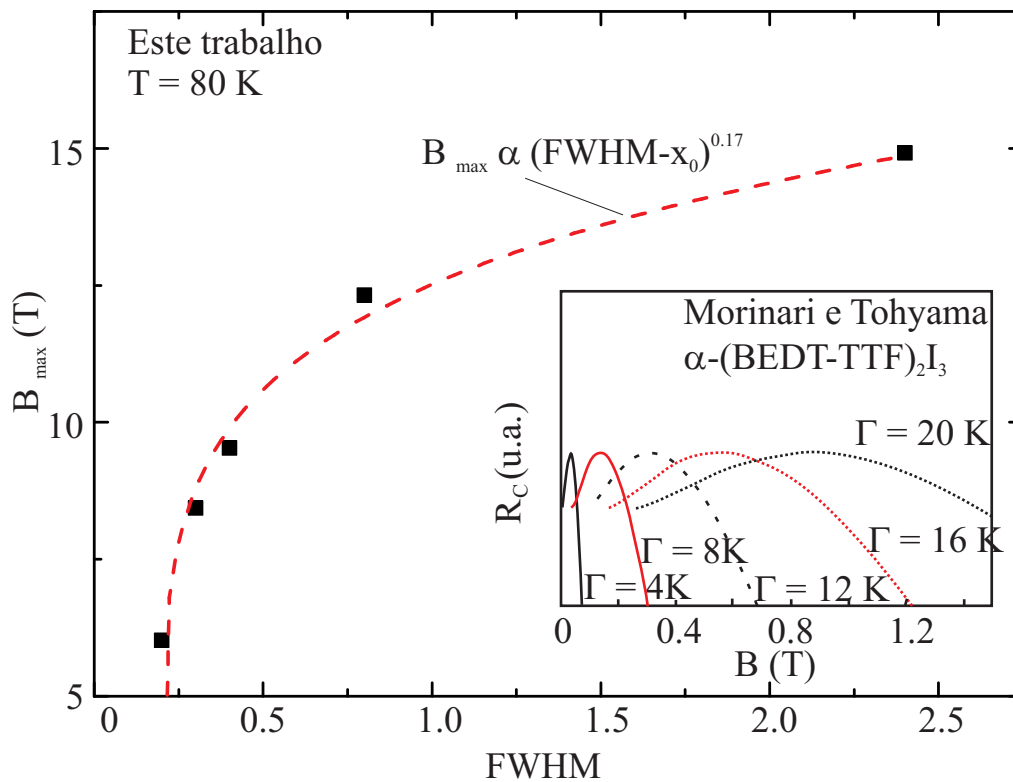


Figura 4.28: Dependência de B_{max} com a mosaicidade da grafite para uma temperatura fixa. A linha é um ajuste empírico dos dados por uma função do tipo $(FWHM - x_0)^\alpha$, com $\alpha \approx 0.17$ e $x_0 \approx 0.2$. O inset mostra cálculos da MR interplanar de $\alpha - (BEDT - TTF)_2I_3$ para diferentes larguras Γ dos níveis de Landau. Note que, quanto maior Γ , maior o valor onde o máximo ocorre. Extraído de [151].

mostra-se que $B_{max}(\text{FWHM})$ se ajusta bem à relação empírica

$$B_{max}(\text{FWHM}) \propto (\text{FWHM} - x_0)^{0.17}, \quad (4.7)$$

com x_0 uma constante.

A monotonicidade observada pode ser entendida em termos do aumento do acoplamento entre planos grafíticos com o aumento da mosaicidade no material: Amostras com menor FWHM possuem menor desalinhamento entre planos grafíticos adjacentes. Isso faz com que, nesses sistemas, o transporte via defeitos seja menos pronunciado do que em amostras com grandes valores de FWHM.

Para que a MRN seja observável em medidas de $R_c(B)$ em grafite, seria necessário que o transporte elétrico via tunelamento fosse mais pronunciado do que o transporte via defeitos. Isso ocorreria uma vez que esses dois mecanismos competem entre si como dois resistores em paralelo. Caso, ao se aumentar a mosaicidade da amostra (FWHM), o transporte via defeitos também aumente, campos magnéticos mais altos seriam necessários para que o tunelamento entre planos grafíticos voltasse a dominar as propriedades de transporte ao longo do eixo c em grafite. A região de MR positiva ($dR/dB > 0$) em medidas de R_c poderia então, ser descrita pela mistura de componentes do tensor de resistividade elétrica no material.

Essa mistura pode ser interpretada como consequência do alargamento dos níveis de Landau devido a desordem no sistema. Esse mecanismo foi proposto para o composto orgânico $\alpha - (BEDT - TFF)_2I_3$ por Morinari e Tohyama na referência [151]. A teoria desenvolvida mostra que a contribuição à MR devido ao transporte elétrico devido ao tunelamento de portadores de Dirac entre o mesmo nível de Lan-

dau (mesmo valor de n) de planos adjacentes é sempre negativa. Porém, caso haja tunelamento entre níveis de Landau com energias distintas que não seja exatamente paralelo ao eixo c do material, a uma contribuição positiva à MR no sistema será observada. Essa contribuição tem origem na não ortogonalidade das funções de onda entre níveis de Landau diferentes que habitem planos geométricos diferentes. Ela aumenta monotonicamente com o alargamento dos níveis de Landau do material e é mais pronunciada em valores baixos de campo magnético.

Ainda segundo a teoria, B_{max} marca o campo magnético a partir do qual o transporte elétrico é realizado exclusivamente por um único nível de Landau. Nessa situação os portadores devem habitar somente o menor nível de Landau ($n=0$), de modo que o tunelamento se dê somente entre níveis fundamentais - dando origem a MRN. Para isso, a relação entre as energias do primeiro nível excitado e do nível fundamental de Landau, $E_1 - E_0 < kT$, deve ser satisfeita. A presença de alargamento dos níveis de Landau exige campos magnéticos mais elevados para que a desigualdade seja alcançada, aumentando os valores de B_{max} . Caso, em grafite, o aumento da mosaicidade na amostra seja interpretado como uma medida do alargamento dos níveis de Landau no sistema, a dependência de $B_{max}(FWHM)$ observada para grafite HOPG poderia ser qualitativamente descrita pelo modelo de Morinari e Tohyama. A condição imposta seria somente a ocorrência de comportamento bidimensional na grafite.

No mecanismo proposto para a região de MR interplanar positiva, seria esperada uma redução nos valores de B_{max} com a redução da temperatura. Ao se observar a região de MRN em função da temperatura nas figuras 4.21 e 4.22, porém, percebe-se

que a posição do campo B_{max} não varia monotonicamente com T. Ao invés disso, a contribuição positiva da MR se torna mais pronunciada abaixo de uma determinada temperatura. Essa observação é ilustrada na figura 4.29, onde são plotados valores de B_{max} em função da temperatura para amostras com diferentes mosaici-dades (FWHM). Os resultados para a amostra UC foram extraídos de [32], onde foi realizado um estudo em baixos campos magnéticos de tal efeito.

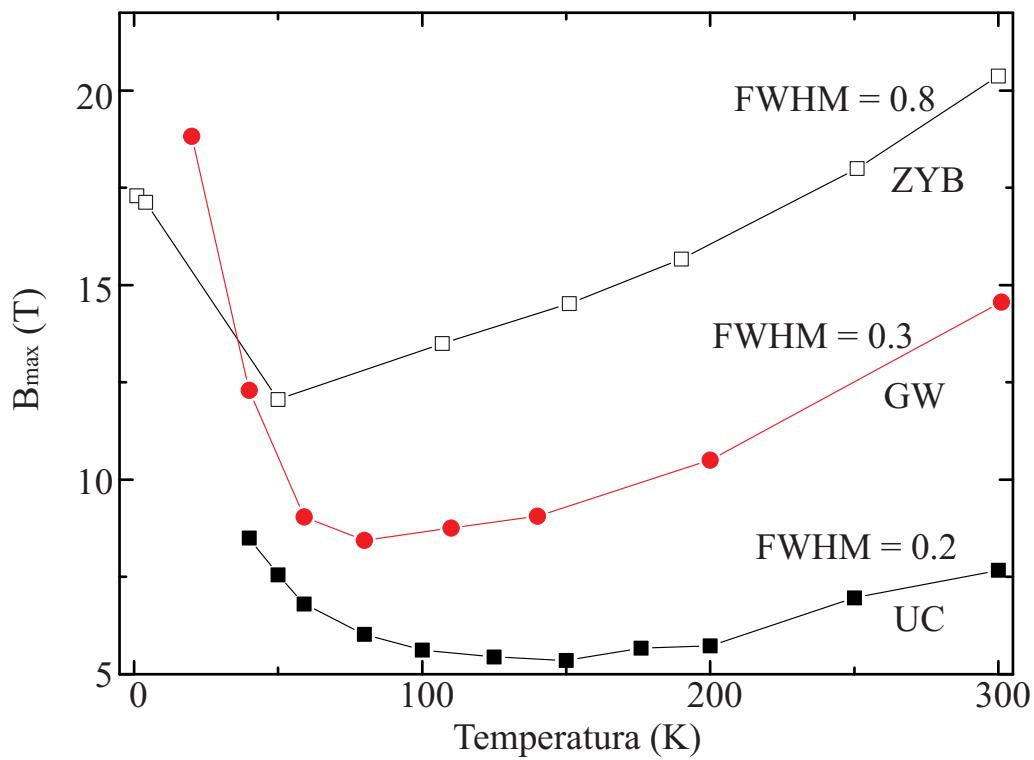


Figura 4.29: Dependência dos máximos obtidos em em curvas de magnetorresistência (R vs. B) com a temperatura da amostra. O gráfico mostra três amostras com valores de FWHM diferentes. Nota-se um comportamento não monotônico das curvas. Além disso note que, conforme o valor de FWHM aumenta, os valores médios de B_{max} são delocadas para campos magnéticos mais elevados.

Uma possível explicação para a não monotonicidade do valor de B_{max} com T é dada na referência [32] em termos do alargamento dos níveis de Landau e da relação entre energia de hopping e a energia térmica no material. Segundo o argumento, conforme a temperatura do sistema é reduzida a partir de 300 K, o alargamento dos níveis de Landau diminui. Essa diminuição faz com que o limite quântico no material seja alcançado em valores cada vez mais baixos de campo. Isso resulta na obtenção de MRN cada vez mais cedo, uma vez que a desigualdade $E_0 - E_1 < kT$ é alcançada para valores menores de B . Abaixo de uma determinada temperatura, a energia térmica kT seria inferior à energia de hopping do sistema ($kT < \gamma_1$). Nessa situação, o material deixaria de se comportar como um sistema essencialmente bidimensional, progressivamente caminhando para o limite 3D com a redução de T .

Segundo o modelo SWM, porém (veja a tabela 2.1), a energia de hopping entre planos de grafite (γ_1) gira em torno de 300 meV, o que corresponde a uma temperatura em torno de 3500 K. Caso esse valor esteja correto, não deveria haver uma transição entre comportamento 2D e 3D ao se reduzir a temperatura a partir de 300 K, e a não monotonicidade observada na fig. 4.29 não poderia ser explicada dessa maneira. Entretanto, resultados experimentais sugerem que o parâmetro γ_1 pode assumir valores tão baixos quanto 5 meV. Esse valor de γ_1 corresponde a uma temperatura em torno de 60 K [152].

A interpretação proposta para o mínimo observado em $B_{max}(T)$ suporta a hipótese de que a MR positiva em medidas de $R_c(B)$ seja devida ao mecanismo proposto por Morinari. O aumento do acoplamento entre planos abaixo de uma determinada temperatura levaria ao alargamento de níveis de Landau em grafite, aumentando a MR

positiva medida.

A fim de se averiguar a possível transição 2D - 3D em grafite, foi verificado o efeito da componente de campo magnético paralelo aos planos de grafite sobre as propriedades de transporte interplanar do material. Para isso, realizaram-se medidas de R_c para campos magnéticos alinhados com a direção basal ($B//b$) para a amostra ZYB. Foram escolhidas duas temperaturas distintas para o experimento: uma na região em que B_{max} diminuía com T ($\partial B_{max}/\partial T < 0$) e outra na menor temperatura disponível ($T = 4$ K). Os resultados são apresentados na figura 4.30, juntamente com

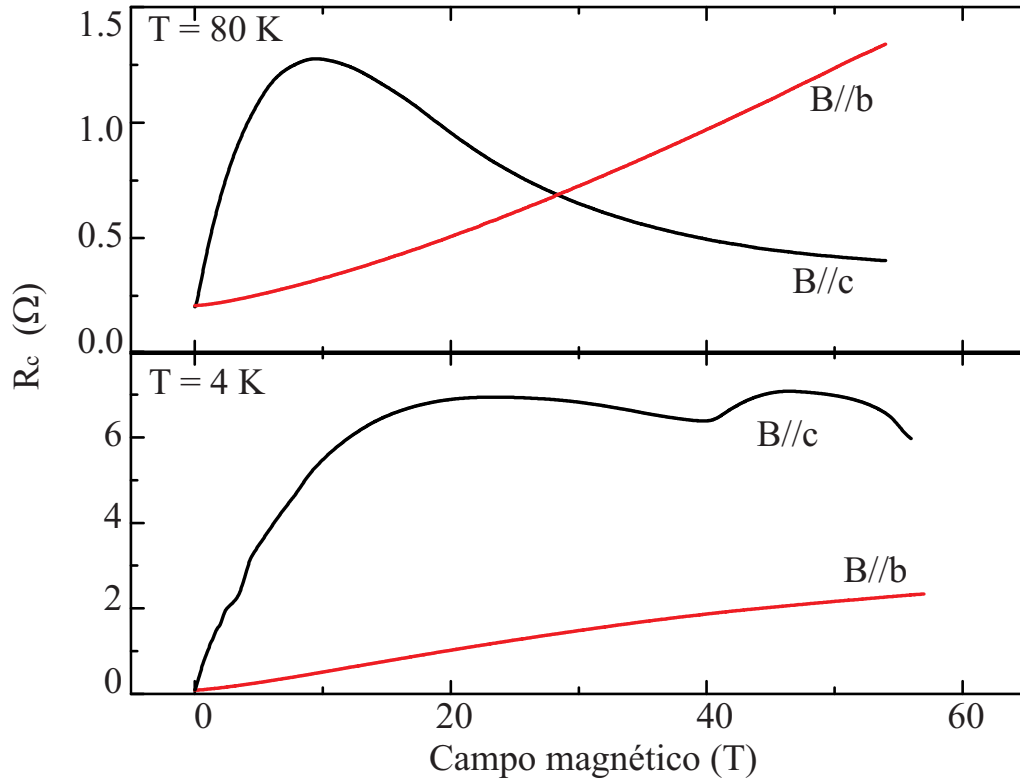


Figura 4.30: Medidas de magnetorresistência na amostra ZYB na configuração $B//b$ e $B//c$ em duas temperaturas distintas.

as curvas de $R_c(B//c)$ correspondentes.

Na figura observa-se uma grande contribuição à MR devido à componente de campo $B//b$, especialmente para $T = 80$ K. Essa contribuição não pode ser associada a eventuais desalinhamentos da amostra em relação ao campo magnético. Isso é ilustrado na figura 4.31, onde a resistência das amostras é plotada em função da componente do campo aplicado na direção do eixo c da grafite (B_{\perp}). Para as me-

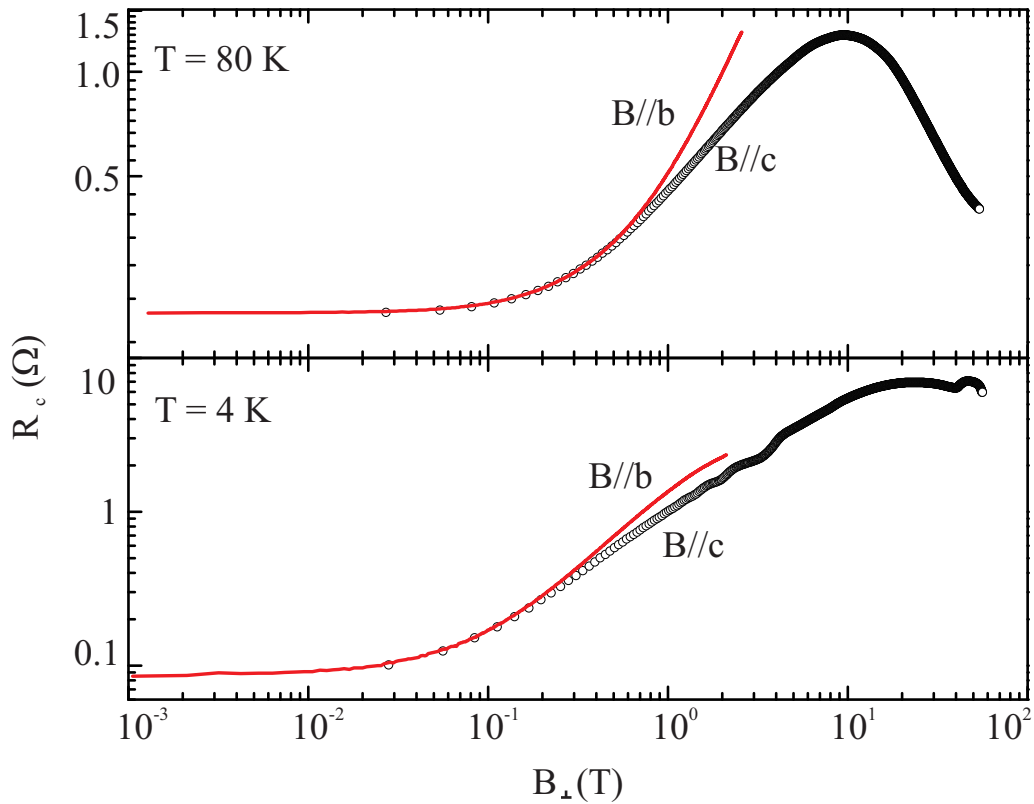


Figura 4.31: Medidas de resistência na amostra ZYB na configuração $B//b$ e $B//c$ em função da componente do campo magnético ao longo direção do eixo c (B_{\perp}) em duas temperaturas distintas. Note o comportamento divergente em $T = 80$ K para $B//b$.

didadas com $B//b$, o eixo x foi multiplicado por uma constante de modo que a curva coincidissem com aquela de $B//c$ no limite de baixos campos. Essa constante fornecia o seno do ângulo entre a direção dos planos da amostra e o campo magnético. Para a medida realizada em $T = 80$ K foi estimado um desalinhamento em torno de 1.5° , enquanto que para a medida em $T = 4$ K o valor girava em torno de 1.2° . Esses valores são da ordem da mosaicidade da amostra estudada (de 0.8°).

A contribuição extra associada à componente de campo $B//b$ pode ser entendida em termos da quebra de coerência no transporte interplanar no material. É proposto, por exemplo em [153], que em um condutor lamelar a condutividade interplanar σ_c possa ser escrita como a soma do transporte realizado coerentemente e incoerentemente nessa direção. Nessas condições, a condutividade σ_c assume a forma

$$\sigma_c = \sigma_{\perp}^{coerente}(B) + \sigma_{\perp}^{incoerente}(B = 0). \quad (4.8)$$

A presença de campos magnéticos paralelos à direção dos planos do material suprime o termo $\sigma_{\perp}^{coerente}(B)$ [153]. Isso corresponde à quebra de coerência no transporte elétrico na direção interplanar aos planos do material. A resistência nessa direção deve, então, apresentar comportamento divergente. A divergência observada em $R_c(B//b)$ em $T = 80$ K poderia, então, ser interpretada como uma assinatura de bidimensionalidade da grafite estudada. O mesmo comportamento não é evidente em $T = 4$ K, indicando que nessa temperatura o material seria menos anisotrópico.

A magnetorresistência obtida para $R_c(B//b)$ em $T = 80$ K apresentava um comportamento do tipo $R_c(B) - R_c(B = 0) \propto B^k$, com $k \approx 1.4$. Isso é ilustrado na figura 4.32. A mesma lei de potências não foi observada na região de baixos campos

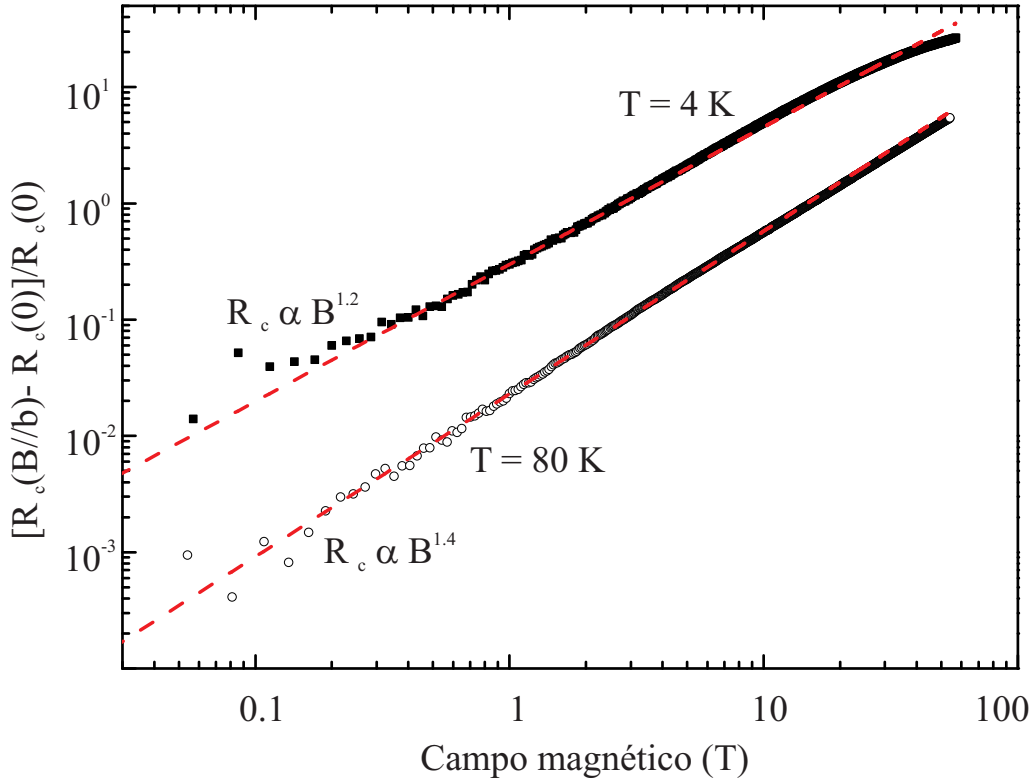


Figura 4.32: Medidas de magnetorresistência na amostra ZYB na configuração $B//b$ na escala logarítmica. As linhas tracejadas são ajustes pela lei de potências $MR \propto R^\alpha$.

da configuração $B//c$, indicando que a proporcionalidade obtida se trata de uma particularidade da orientação do campo magnético. Um comportamento semelhante é observado para a medida realizada em $T = 4\text{K}$, mas com coeficiente $k \approx 1.2$. Nessa temperatura, porém, a relação $R_c(B) - R_C(B = 0) \propto B^k$ não é tão pronunciada quanto em 80 K, apresentando desvio para valores de campo inferiores a 0.5 T e superiores a 20 T.

A lei de potencias encontrada para a MR com $B//b$ em $T = 80\text{K}$ também pode ser interpretada como indicativo da bidimensionalidade do material estudado. Foi

proposto por Strong et al. em [154] que, em sistemas altamente anisotrópicos, a presença de campos magnéticos $B \perp c$ reduzem o acoplamento entre planos do material. Segundo o modelo, essa redução ocorre devido à redução da energia de hopping (γ_1 no caso da grafite) induzida pela presença de campos magnéticos.

Em particular, é calculado que, para um material com $\gamma_1 = 1$ meV, a redução do acoplamento deve ocorrer para campos superiores a 2 T. Nesse caso, demonstrado em condutores orgânicos lamelares da família $(TMTSF)_2X$ [154], é esperado que a dependência da magnetorresistência com o campo magnético seja da forma $R_c(B//b) - R_c(B = 0) \propto (B//b)^{3/2}$ acima de um determinado valor de campo magnético ($B > 2$ T no caso do sistema da referência [154]).

O comportamento de $R_c(B//b) - R_c(B = 0) \propto B^{1.4}$ obtido em $T = 80$ K para a amostra ZYB possui expoente muito próximo a $3/2$ e poderia ser interpretado como indicativo de bidimensionalidade na grafite nessa temperatura. A lei de potências encontrada se mantém em todo o intervalo de campos magnéticos medido, sendo bem definida em campos superiores a 0.2 T.

O mesmo, porém, não pode ser afirmado sobre a medida realizada em 4 K. A curva presente na figura 4.32 mostra que a magnetorresistência nessa temperatura possui expoente próximo de $k \approx 1.2$. Ela não é tão bem ajustada pela lei de potências quanto a curva obtida em $T = 80$ K, principalmente no limite de altos campos ($B > 20T$). Além disso, para campos superiores a 10 T, nota-se a tendência de $R_c(B//b)$ a se ajustar à curva de magnetorresistência $R_c(B//c)$ (veja a figura 4.31). Isso indica que, em $T = 4$ K, a componente de campo $B//b$ não induz a quebra de acoplamento entre planos do material de maneira tão dramática como observado

em 80 K. A ausência de comportamento divergente em $R_c(B//b)$ em $T = 4$ K poderia, então, ser interpretada como uma assinatura do aumento do acoplamento entre planos em grafite com a redução da temperatura. Nessa situação, campos magnéticos mais elevados seriam necessários para se suprimir o transporte coerente entre planos grafíticos do material (eq. 4.8).

Juntamente com as curvas obtidas para $T = 80$ K, as medidas de $R_c(B//b)$ e $R_c(B//c)$ realizadas em $T = 4$ K reforçam a interpretação de que a ausência de monotonicidade observada em $B_{max}(T)$ se deve a uma mudança de dimensionalidade (2D para 3D) conforme se reduz a temperatura da grafite. Os resultados indicam que a mudança de 2D para 3D deve ocorrer em alguma temperatura inferior a 80 K. A condição de que o comportamento 3D é estabelecido quando $\gamma_1 < kT$ coloca um limite superior na energia de hopping em grafite em $\gamma_1 < 7$ meV = $k \times 80$ K - consistente com o resultado obtido em [152].

A expectativa de tunelamento entre planos grafíticos quase desacoplados, a existência de magnetorresistência negativa na direção basal da grafite e a expectativa de energias de hopping da ordem de 1 meV não são previstas pelo modelo mais bem aceito para grafite (SWM [2]). Além disso, resultados na literatura mostram que esses não são os únicos efeitos em grafite que não são bem descritos pelo modelo teórico para este material. Medidas em função do campo magnético da densidade de massa de portadores de carga (realizadas por Nakamura et al.) e magnetostrição em HOPG (realizadas por Ive et al.) mostraram um aumento superlinear de ambas propriedades incondizentes com o esperado considerando-se o modelo SWM [155, 156]. Esses resultados são ilustrados na figura 4.33. Ambos os efeitos podem ser diretamente

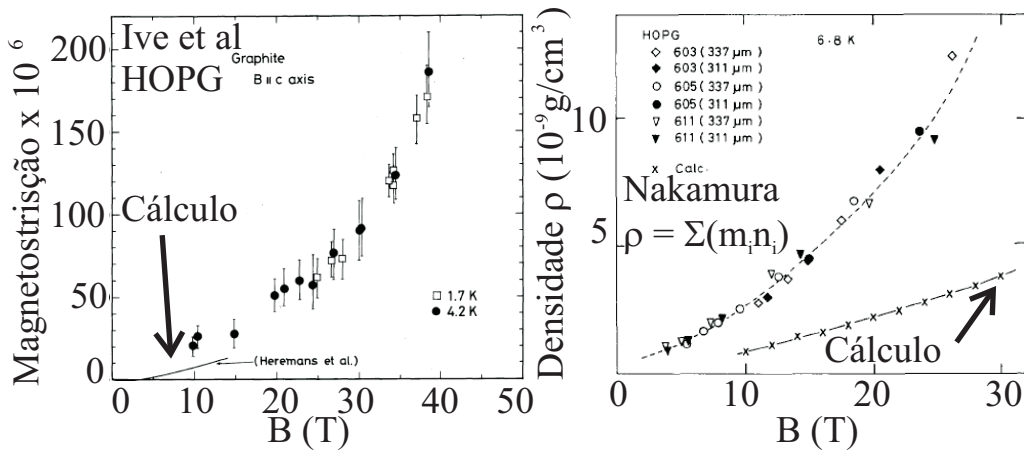


Figura 4.33: Medidas de magnetorristiçao e densidade de massa de portadores de carga em HOPG. Extraídos de [156] e [155]

relacionados com o aumento da concentração de portadores de carga em grafite, e portanto forneceriam uma medida da condutividade elétrica no material.

Curiosamente, os resultados de Ive e Nakamura escalam bem com a MRN obtida nas medidas de transporte elétrico deste trabalho, sugerindo que os fenômenos possam estar relacionados. Na figura 4.34 é apresentada uma curva de RxB para a amostra GW na temperatura de $T = 80K$. Essa é a temperatura para a qual a magnetorristência negativa na amostra se apresenta de maneira mais pronunciada. No mesmo gráfico são plotados valores proporcionais ao inverso do strain medido para grafite em [155] e ao inverso da densidade de massa de portadores obtido em [156] através de medidas de ondas Alphen. Na figura também é plotada uma curva $R \propto 1/(B + B_0) + R_0$ (R_0 constante), característica do tunelamento de férmions de Dirac no nível fundamental ($n=0$) [35], uma função do tipo $1/B^{0.5} + R_0$ e o ajuste dos dados de magnetorristência por uma função empírica do tipo $1/B^k + R_0$, com

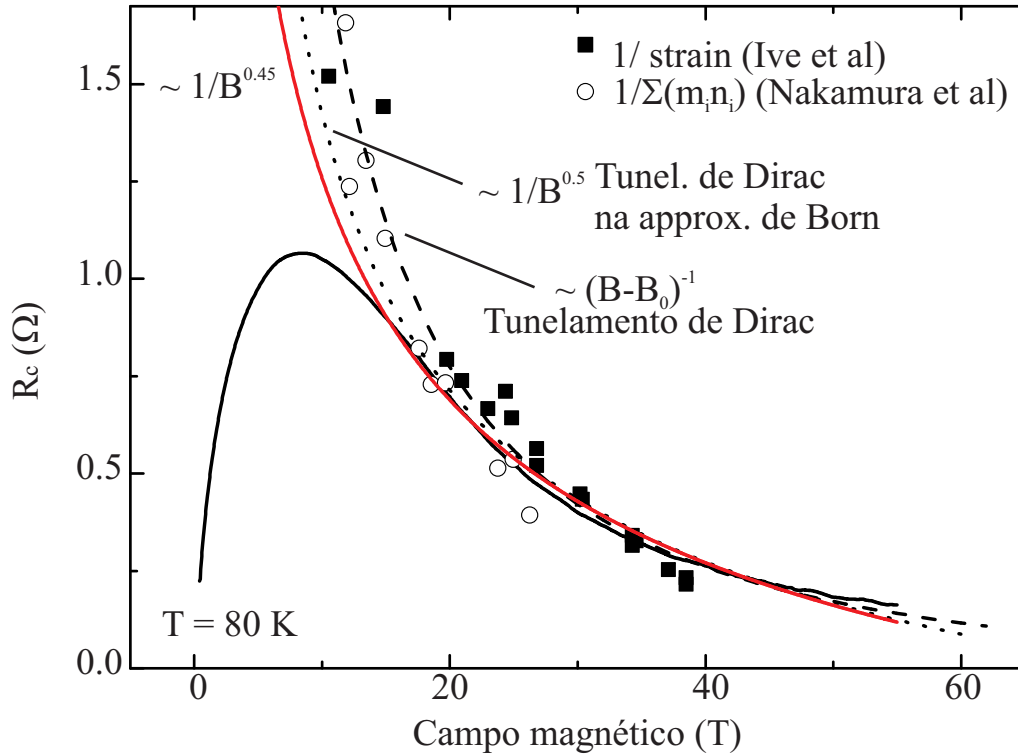


Figura 4.34: Curva de $R \times B$ para a amostra GW em $T = 80$ K, valores proporcionais ao inverso do strain e ao inverso da densidade de massa de portadores em grafite. As linhas correspondem ao melhor ajuste dos pontos (cinza contínua), à dependência esperada para o tunelamento de férmions de Dirac (preta tracejada) e a aproximação de Born para tunelamento entre níveis de Dirac no limite sujo (preta pontilhada).

$k = 0.45$, que foi a que melhor se ajustou aos pontos experimentais.

Tanto as curvas quanto os resultados da literatura se ajustam bem a medida de magnetotransporte no limite de altos campos. Esse resultado indica que a MRN poderia estar associada tanto ao tunelamento de partículas de Dirac entre planos grafíticos quanto ao aumento da concentração de portadores de carga no material induzido pela presença de campos magnéticos intensos. Em particular, a função empírica $R \propto B^k + cte$, que melhor se ajusta aos dados, possui um expoente k

próximo a -0.5. Esse expoente também é previsto pelo modelo de tunelamento de férmions de Dirac entre níveis fundamentais de Landau. Diferente da dependência $(B + B_o)^{-1}$, porém, a relação $R \propto 1/\sqrt{|B|}$ corresponde ao tunelamento interplanar de férmions de Dirac no limite sujo (tempo médio de espalhamento \approx tempo médio de relaxação) considerando-se a aproximação de Born [1].

Por último, verificou-se se a ocorrência da MRN estava associada ao aumento de portadores de carga em grafite com o campo magnético. Para isso, medidas de magnetização em campos pulsados (até $B = 55$ T) foram realizadas. A técnica experimental consistia na medida da susceptibilidade magnética utilizando-se bobinas enroladas ao redor da amostra. Os resultados obtidos para a amostra ZYB em três temperaturas estão na figura 4.35. Nela, é plotada a magnetização em função de $B^{1/2}$. Caso um aumento da concentração de portadores se desse de forma repentina a partir de um determinado valor de campo magnético, um desvio do módulo de $M(H)$ para valores maiores deveria estar presente.

Ao invés disso, porém, é observado um comportamento sublinear, assintótico a $M \propto B^{1/2}$ para altos valores de campo. Esse comportamento foi previsto teoricamente em grafeno por Slizovskiy e Betouras em [157]. No trabalho, essa proporcionalidade é atribuída ao aumento da degenerescência do nível fundamental de Landau dos portadores do tipo Dirac no sistema, que adiciona uma contribuição paramagnética na resposta diamagnética do material. Uma das curvas simuladas encontra-se no inset da figura 4.35. Os valores absolutos da magnetização e o comportamento qualitativo contra a temperatura são semelhantes aos previstos teoricamente, fornecendo indicativos adicionais à presença de férmions de Dirac no volume

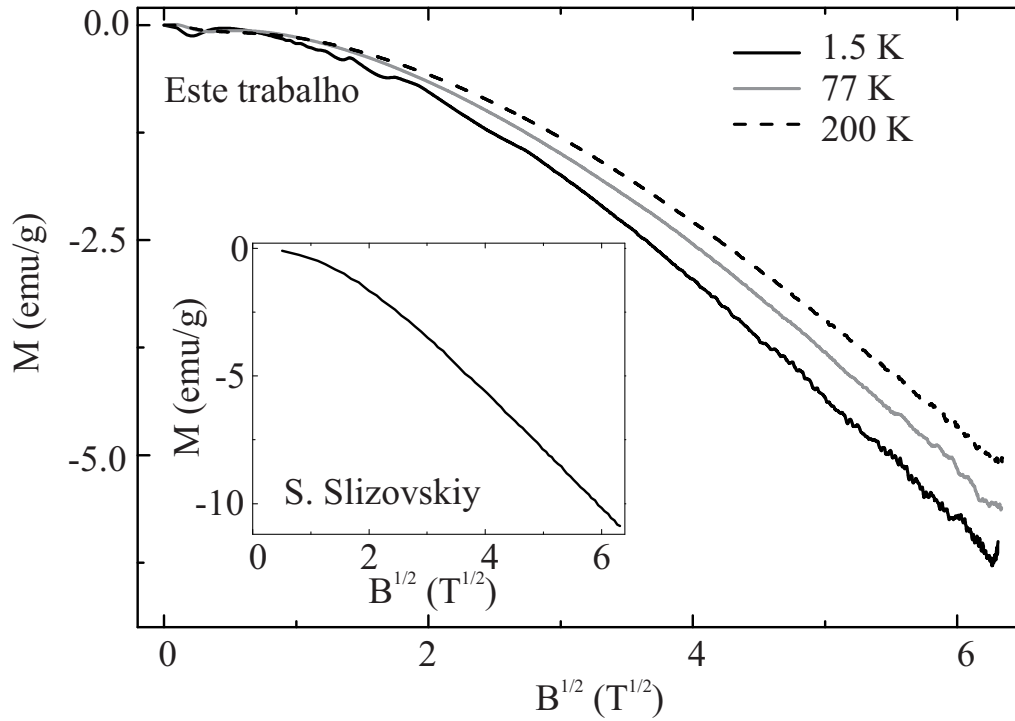


Figura 4.35: Magnetização em função do campo magnético para uma amostra ZYB. Em altos campos, a curva se aproxima à uma função do tipo $M \propto B^{1/2}$. O inset mostra dados calculados para grafeno em [157].

da grafite e descartando que a MRN encontrada em medidas interplanares esteja associada ao aumento da concentração de portadores no material.

Em suma, os resultados apresentados nesta parte do trabalho mostram a presença de férmions de Dirac no volume de grafite. Medidas de transporte elétrico na direção do eixo c ($R_c(B//c)$) apontam para a existência de tunelamento de férmions de Dirac entre planos adjacentes de grafite no limite ultraquântico. Isso mostra que férmions de Dirac dominam as propriedades de transporte elétrico no material nesse limite. Além disso, medidas de magnetorresistência interplanar com campos

magnéticos paralelos aos planos da grafite ($R_c(B//b)$) revelaram indícios de que a bidimensionalidade é mais pronunciada em grafite em altas temperaturas. Os resultados sugerem que a energia de hopping no material deva possuir valores inferiores a 7 meV (correspondendo a 80 K), muito inferiores aos 300 meV previstos na literatura. Ao mesmo tempo, o valor γ_1 obtido está em acordo com experimentos realizados por Haering e Wallace, que obtiveram $\gamma_1 \approx 5$ meV [152]. Além disso, medidas de momento magnético mostram resultados teoricamente esperados para grafeno, no qual uma magnetização sublinear é esperada em campos magnéticos suficientemente altos.

Os resultados apresentados são importantes para se compreender melhor os mecanismos de transporte elétrico em grafite, permitindo sua utilização em aplicações tecnológicas de alta precisão. Eles compõe um artigo em fase de preparação.

4.4 Efeitos anisotrópicos na superfície da grafite

Nesta seção são discutidas as propriedades elétricas de duas amostras de grafite HOPG na direção ρ_b . O objetivo do trabalho era compreender o papel que defeitos na superfície da grafite possuem sobre suas propriedades elétricas.

4.4.1 Preparação das amostras

As amostras estudadas nesta seção compreendiam amostras de HOPG semelhantes às aquelas apresentadas na seção 4.1. Os experimentos descritos foram realizados na amostra ZYB e em uma amostra de HOPG denominada UC. A amostra UC apresentava propriedades muito semelhantes à amostra ZYB. A diferença principal entre as duas jazia em suas mosaicidades. Na amostra UC a mosaicidade girava em torno de 0.2° , enquanto que em ZYB esse valor era de aproximadamente 0.8° . As amostras foram preparadas na forma de pequenos paralelepípedos com dimensões de $2.5 \times 2.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ e tiveram suas superfícies clivadas com fita adesiva antes da realização dos experimentos. A clivagem das amostras resultava em superfícies regulares, mas com a ocorrência de defeitos alinhados ao longo da direção em que a fita foi puxada (chamados aqui de defeitos lineares). Esses defeitos correspondiam à região de borda dos planos de grafite removidos pela clivagem e estão ilustrados na figura 4.36.

Para a realização de medidas de transporte elétrico, contatos de prata epóxi foram depositados nos quatro vértices da amostra, na configuração Van-der-Pauw. Um esquema da amostra preparada é ilustrado no inset da fig. 4.36. A disposição dos contatos tornava possível o fluxo de corrente tanto na direção paralela aos defeitos

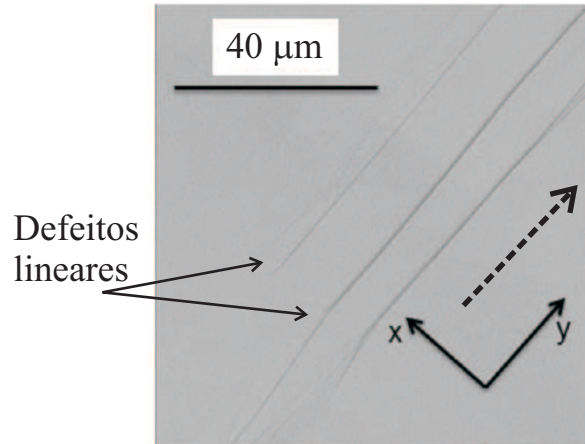


Figura 4.36: Imagem por microscopia eletrônica de varredura mostrando uma parte da superfície da amostra ZYB medida. Note a ocorrência de defeitos na forma de linhas, paralelos entre si. A seta pontilhada indica a direção de remoção da fita adesiva.

lineares quanto transversalmente a eles. Salvo menção contrária, será utilizada a notação introduzida na seção 3.1. As configurações $R_{12,34}$ e $R_{23,14}$ correspondiam à situação em que a corrente fluía paralelamente e transversalmente aos defeitos lineares. Elas serão denotadas por $R_{//}$ e R_{\perp} , respectivamente.

4.4.2 Resultados experimentais

As amostras apresentadas nesta seção foram caracterizadas através de medidas de difratometria de raios x e medidas de magnetotransporte ao longo dos planos da grafite ($R_b(B_c)$) em campos $-0.2T < B < 0.2T$ e temperaturas variando entre 2 K e 300 K. Medidas contra a temperatura em campo zero revelaram comportamento anisotrópico da resistência elétrica no plano do material. Enquanto que $R_{//}(T)$ apresentava comportamento metálico, $R_{\perp}(T)$ apresentava comportamento do tipo

isolante. Esse resultado é apresentado na figura 4.37, e mostra que a presença dos defeitos lineares na superfície da grafite afetam fortemente as propriedades elétricas da amostra. Ele sugere que os defeitos lineares possuem comportamento intrinsecamente isolante, servindo como barreiras ao movimento de elétrons se movendo transversalmente ao seu comprimento. Na direção ao longo das linhas, porém, o que se observa são basicamente as propriedades da grafite - indicando que elétrons viajando paralelamente a defeitos lineares não são afetados.

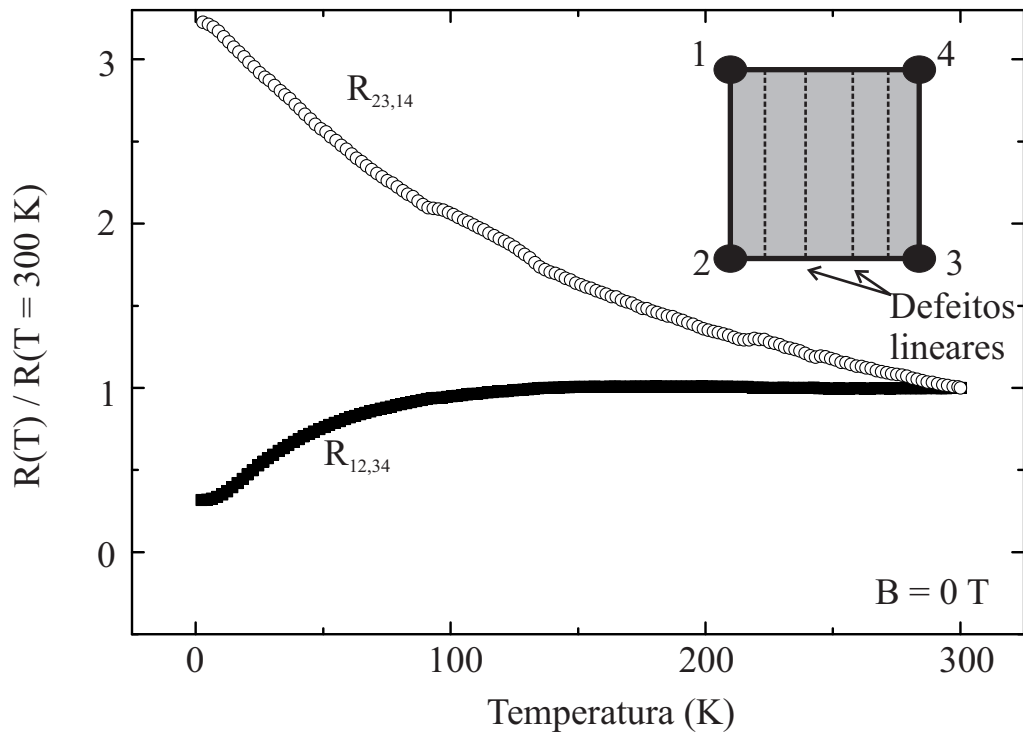


Figura 4.37: Dependência da resistência da amostra na direção paralela e perpendicular aos defeitos lineares na superfície da grafite. O inset mostra a configuração da amostra, onde as linhas pontilhadas representam a direção dos defeitos lineares no material.

É proposto nas referências [158] e [159] que a ocorrência de regiões de degrau na estrutura do grafeno possam atuar como barreiras ao movimento eletrônico com baixa probabilidade de transmissão, de modo semelhante à ocorrência de gaps na estrutura eletrônica do material. Como observado na figura 4.36, a distância entre dois defeitos lineares pode girar em torno de $2 \mu\text{m}$, que é comparável com o livre caminho médio que portadores podem alcançar em grafite [78]. Logo, a presença de defeitos lineares em nossas amostras podem ser interpretadas como fonte principal de espalhamento na direção R_{\perp} , explicando o comportamento isolante observado.

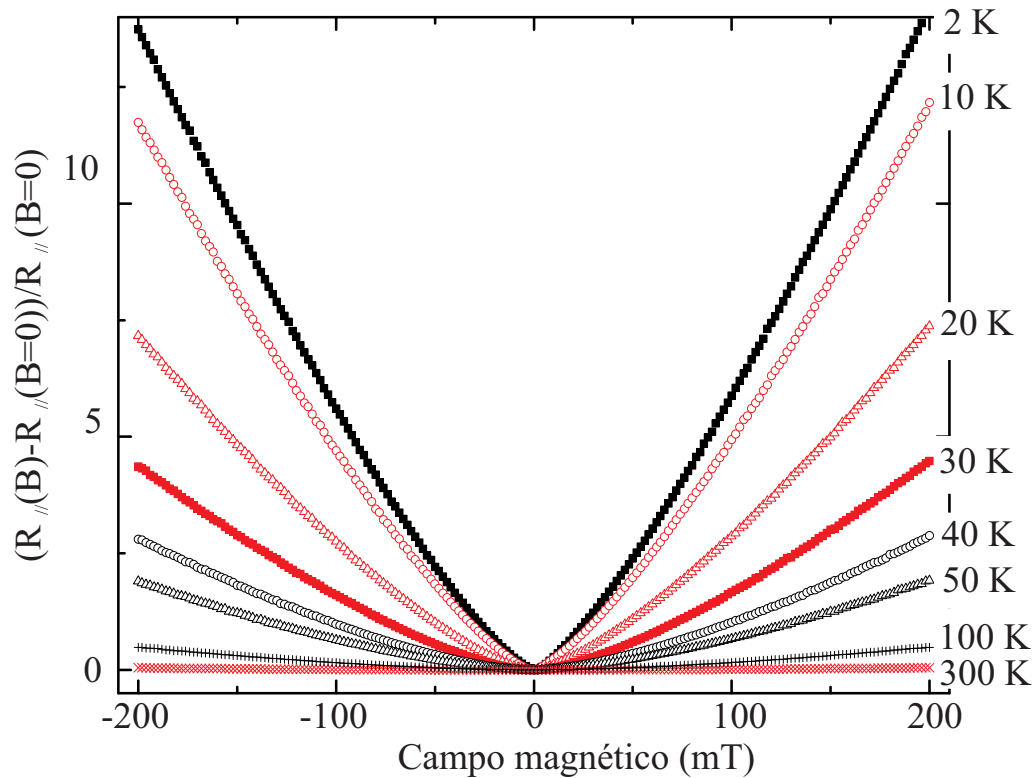


Figura 4.38: Magnetorresistência medida na direção paralela aos defeitos lineares na grafite.

A magnetorresistência observada nas amostras ao se introduzir um campo magnético na direção paralela ao eixo c do material também apresentou forte dependência com a direção da corrente elétrica no plano da grafite. Na configuração $R_{//}$, é observada a ocorrência de magnetorresistência positiva em todo o limite de campos magnéticos medidos. Resultados para a amostra UC são apresentados na figura 4.38.

O comportamento observado não pode ser descrito por uma função quadrática (como no caso da magnetorresistência clássica) ou uma função linear (como no caso da magnetorresistência quântica). Ao invés disso, todas as curvas apresentam dependência com o campo magnético da forma $R_{//} \propto B^{4/3}$. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se, por exemplo, resultados de Dreizin e Kykhne na referência [160]. Nela é demonstrado teoricamente que, em sistemas com inomogeneidades de dimensões superiores ao livre caminho médio de portadores, a relação $R \propto B^{4/3}$ é esperada.

No sistema apresentado neste trabalho, o comportamento $R_{//} \propto B^{4/3}$ pode ser interpretado como tendo origem em inomogeneidades na distribuição de portadores de carga na amostra. Sua presença promove rearranjos na distribuição de correntes na superfície do material, resultando na dependência de $R_{//}$ observada. Essas inomogeneidades podem ser entendidas considerando-se a presença dos defeitos lineares observados, que apresentariam densidade elevada de portadores (superiores àquelas no volume da grafite) [161].

O comportamento da magnetorresistência obtido na configuração R_{\perp} foi diferente daquele para $R_{//}$. Enquanto a MR observada em $R_{//}$ era superlinear e gigante ($\Delta R_{//}(B)/R_{//}(B=0) > 10$ em $B = 200$ mT), a MR observada em medidas de R_{\perp}

era não monotônica. Ela apresentava comportamento negativo na região de campo entre 0 e 25 mT (dependendo da temperatura estudada), com intensidades cerca de dez vezes menores do que $R_{//}$ ($\Delta R_{\perp}/R_{\perp}(0) \approx 0.7$ em $B = 200$ mT). Curvas de R_{\perp} em campos $B < 50$ mT para diferentes temperaturas são apresentadas na figura 4.39.

A MRN observada nas amostras de grafite apresenta comportamento linear no limite de baixos campos, como mostrado na figura 4.40 (que mostra detalhes da figura 4.39). O comportamento linear e negativo encontrado para R_{\perp} é semelhante ao observado em compostos orgânicos em campos magnéticos inferiores a 20 mT [37], sugerindo uma possibilidade para se descrever os resultados obtidos em grafite.

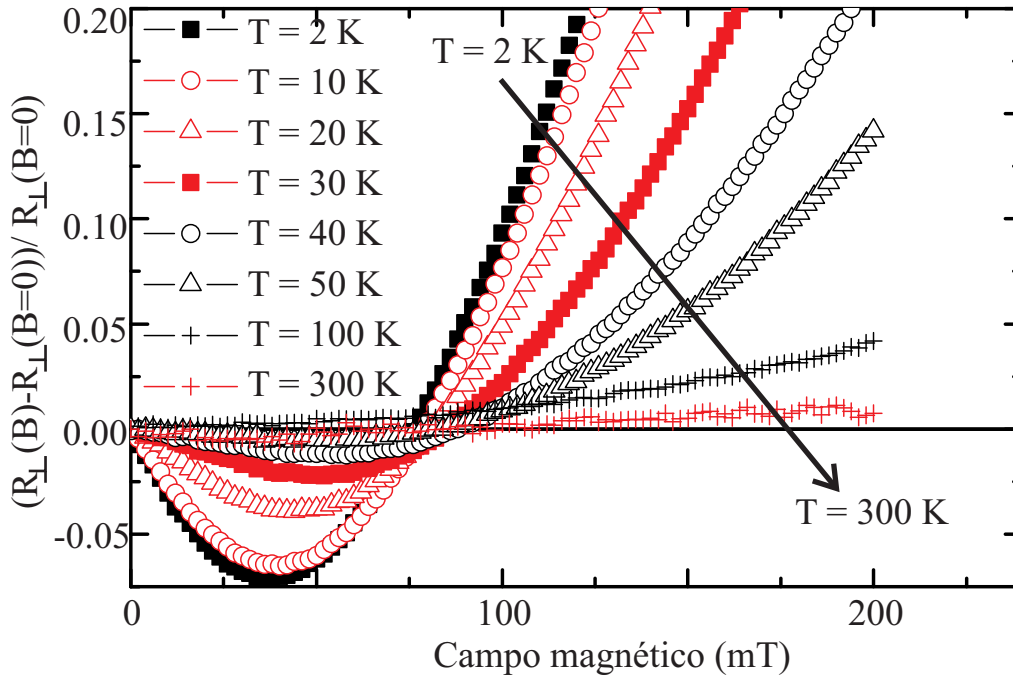


Figura 4.39: magnetorresistência medida na direção perpendicular aos defeitos lineares na grafite para campos magnéticos $B < 200$ mT.

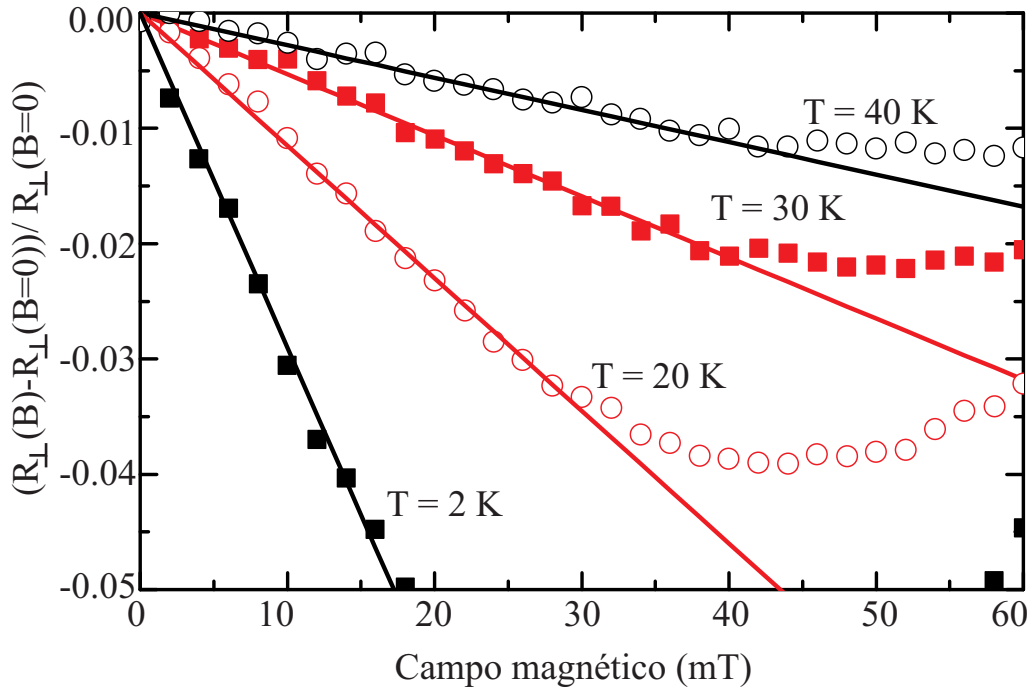


Figura 4.40: Detalhe da região de baixos campos da figura 4.38. As linhas são ajustes lineares do tipo $MR_{\perp} = cB$ com $c = 2.9 \mu T^{-1}$ ($T = 2$ K), $c = 1.15 \mu T^{-1}$ ($T = 20$ K), $c = 0.53 \mu T^{-1}$ ($T = 30$ K) e $c = 0.28 \mu T^{-1}$ ($T = 40$ K).

Como descrito na seção 1.3.2, A. S. Alexandrov propôs em [36] que a MRN linear observada em alguns compostos orgânicos poderia ser explicada em termos do tunelamento de portadores de carga entre estados com momento orbital não nulo ($m \neq 0$) [36]. Segundo a teoria, na presença de quebra de simetria de reversão temporal, a magnetorresistência em um sistema que apresente esse mecanismo deve ser da forma

$$MR_m \approx e^{-\alpha m B + \beta B^2} - 1, \quad (4.9)$$

com $\alpha \neq 0$, m e $\beta \neq 0$ discriminados na equação 1.74 e $MR = (R(B) - R(0))/R(0)$.

Antes de se aplicar o modelo proposto por Alexandrov às grafites estudadas neste trabalho, porém, uma pequena modificação deve ser realizada na equação 4.9. As amostras apresentadas aqui possuíam distribuição não homogênea de correntes em suas superfícies, algo evidenciado pelo comportamento de $R_{//}(B) \propto B^{4/3}$ observado em medidas de $R_{//}$ [160]. Dessa maneira, a magnetorresistência na direção transversal aos defeitos lineares no material poderia ser escrita como uma contribuição da MR em $R_{//}$ e R_{\perp} . Sua expressão assumiria a forma

$$\text{MR}_{\perp} = \frac{\text{MR}_{//}}{1+r} + \frac{\text{MR}_m}{1+\frac{1}{r}}, \quad (4.10)$$

com $r = R_m(B=0)/R_{//}(B=0)$.

Caso o transporte se dê pelo tunelamento de portadores entre estados com momento orbital não nulo ($m \neq 0$), a equação 4.10 pode ser aproximada (no limite de baixos campos) como

$$\text{MR}_{\perp} \approx -\alpha' B, \quad (4.11)$$

com $\alpha' > 0$ uma constante. A expressão 4.11 prevê o comportamento linear em B observado experimentalmente.

A expressão proposta na eq. 4.10 descreve bem os resultados experimentais, como ilustrado na figura 4.41. Nela, ajustes de três curvas de $\text{MR}_{\perp}(B)$ pela expressão 4.10 são apresentados, com $\text{MR}_m = \exp(-B/B_h) - 1$. Da figura, observa-se que o modelo utilizado ajusta bem tanto a região de MRN linear quanto o limite de altos campos nas medidas. Isso sugere que a principal contribuição ao transporte na direção transversal aos defeitos lineares em grafite (R_{\perp}) seja, de fato, devido ao

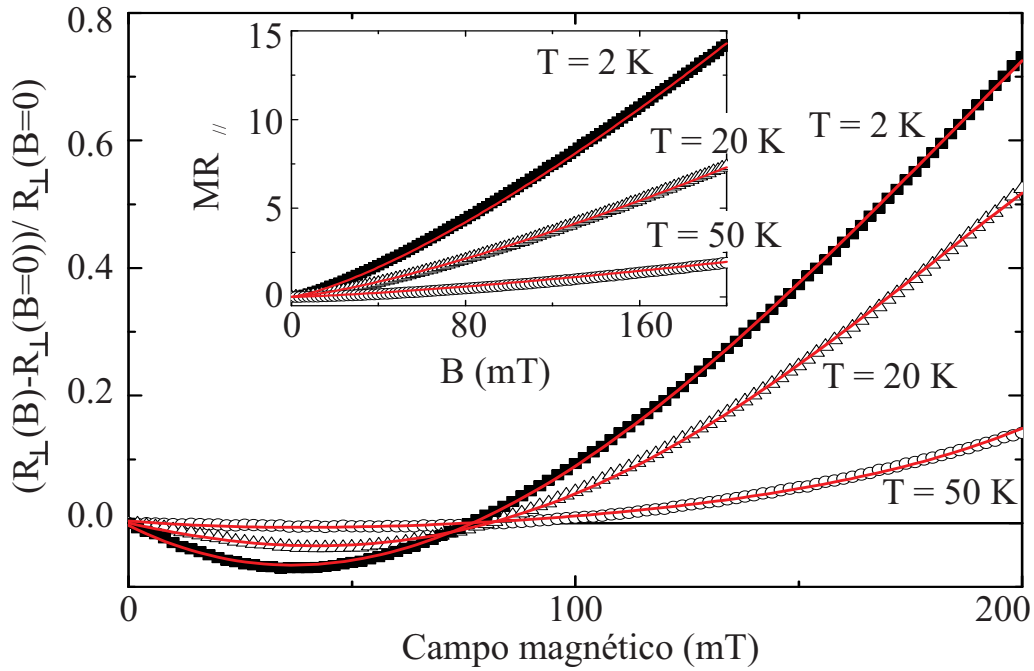


Figura 4.41: Ajuste da MR na configuração R_{\perp} pela expressão 4.10 com os parâmetros $r = 8.5$ e $B_h = 110$ mT ($T = 2$ K), $r = 2.8$ e $B_h = 80$ mT ($T = 20$ K) e $r = 2.0$ e $B_h = 195$ mT ($T = 50$ K). O inset mostra as curvas de $MR_{//}$ nas mesmas temperaturas, ajustadas por curvas do tipo $MR_{//} = (B/B_L)^{4/3}$ com $B_L = 26.9$ mT ($T = 2$ K), $B_L = 45$ mT ($T = 20$ K) e $B_L = 120$ mT ($T = 50$ K). Os dados são bem descritos pela curva proposta.

tunelamento de portadores entre estados com momento orbital não nulo.

Apesar de o modelo proposto descrever bem os resultados experimentais, ele exige a ocorrência da quebra de simetria de reversão temporal no material, algo que não é evidente na grafite analisada. Esse problema pode ser resolvido ao se considerar as regiões de defeitos lineares observadas na superfície das amostras. É demonstrado em [83], por exemplo, que a presença de uma rede de defeitos lineares na estrutura da grafite possa ser responsável pelo ferromagnetismo reportado no material. Os

momentos magnéticos presentes nas regiões de borda atuam, então, como campo magnético efetivo, ocasionando a quebra de simetria de reversão temporal exigida pelo modelo utilizado na descrição da MRN.

Em suma, nesta seção, foram apresentados resultados envolvendo a ocorrência de MRN na direção dos planos em grafite. A MRN observada é associada à existência de defeitos lineares na superfície do material. Ela ocorre somente abaixo de determinados valores de campos magnéticos e pode ser atribuída ao tunelamento de portadores de carga entre estados com momento orbital não nulo. Sua dependência linear em B para campos suficientemente baixos sugere a ausência de simetria de reversão temporal em nossas amostras. Essa ausência é atribuída à presença de momentos magnéticos em defeitos lineares na superfície do material.

Os resultados apresentados nesta parte do trabalho estão publicados na referência *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 466004 (2013) [162].

4.5 Interfaces entre grafite e silício

Nesta seção serão discutidos resultados referentes à caracterização de interfaces entre grafite e silício (G-Si). O trabalho tinha como objetivo se verificar a possibilidade da indução de propriedades supercondutoras nesse sistema. Ele foi motivado pela observação de propriedades supercondutoras em filmes finos de grafite depositados sobre substratos de SiN, como colocado na seção 1.4.4 [62].

4.5.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas nos experimentos eram compostas por um filme de grafite depositado sobre um substrato de silício cristalino. Os substratos utilizados foram, salvo menção contrária, obtidos a partir de um wafer de Si (100) dopado com o elemento B. Eles possuíam concentração de portadores de aproximadamente 10^{18} cm^{-3} . As dimensões laterais das amostras eram variáveis, com espessuras girando em torno de 0.5 mm. Antes de serem utilizados, todos os substratos foram limpos através do processo industrial conhecido como RCA. Esse processo foi desenvolvido por Werner Kern e remove íons metálicos, compostos orgânicos e óxidos da superfície do silício [163, 164]. Em seguida, grafite era depositada sobre os substratos.

Durante o trabalho foram utilizados dois diferentes métodos para a deposição de grafite na superfície do silício utilizado.

O primeiro modo consistia em deposição por fricção, no qual a grafite era depositada esfregando-se a ponta de um lápis recém-apontado sobre a superfície do substrato. Nessa situação a superfície da amostra se tornava rugosa, e a espessura da camada de grafite girava em torno de $1 \mu\text{m}$. Uma imagem obtida através de

microscopia eletrônica de varredura (SEM) está presente na figura 4.42 e mostra a topologia da amostra antes e depois da deposição da grafite.

Na superfície da amostra eram colocados quatro contatos de prata (conforme descrito na seção 3.1). Na parte inferior do substrato utilizado eram depositados dois contatos de índio (In), conforme ilustrado no diagrama da fig. 4.43. Essa disposição permitia a medida de propriedades elétricas na configuração planar (I_{14} e V_{23} - seguindo a notação da sec. 3.1 e considerando-se a amostra representada na fig. 4.43), semi-planar (I_{15} e V_{23}) e vertical (I_{15} e V_{26}).

O segundo modo de deposição da grafite consistia na pré-clivagem de uma amostra de HOPG colada em uma lâmina de vidro até que se obtivessem flocos de dimensões

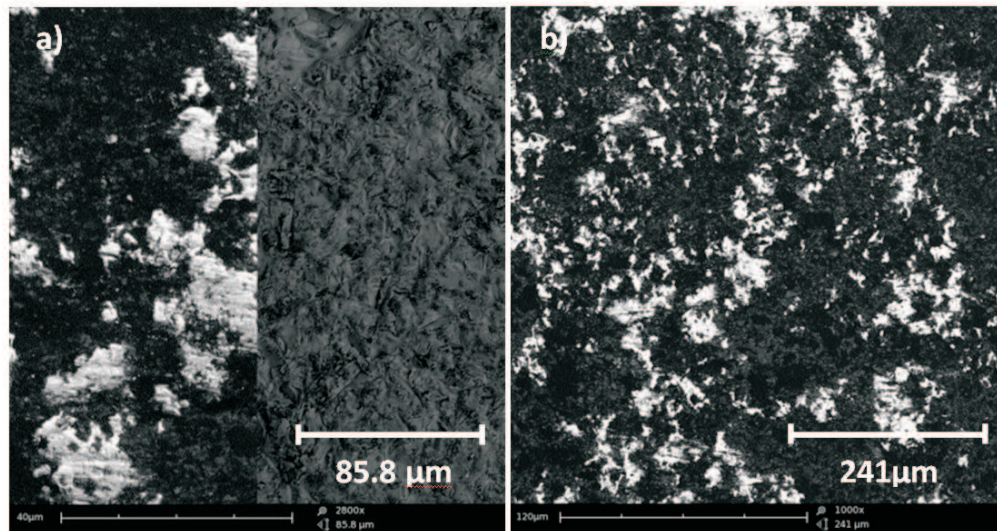


Figura 4.42: Imagem de uma das amostras, obtida por microscopia eletrônica de varredura. O painel da esquerda mostra a superfície de Si antes (direita) e depois (esquerda) da aplicação da camada de grafite. O painel da direita mostra a visão geral de uma área totalmente coberta por grafite. As regiões mais claras correspondem a partes mais elevadas da superfície.

laterais da ordem de alguns milímetros e espessura em torno de 80-100 nm. Após a obtenção de um filme de HOPG com as dimensões desejadas, a grafite era removida do vidro mergulhando-se a lâmina em um béquer com álcool etílico ou acetona. Em seguida preparava-se o substrato de Si. Seu preparo consistia na oxidação de toda a superfície do substrato, seguida da remoção do óxido somente em uma área específica, de dimensões laterais inferiores as da grafite. A grafite esfoliada era, então, transferida para um béquer contendo água destilada para se remover o álcool ou acetona de sua superfície. Em seguida, a lâmina de grafite era removida da água com o auxílio de um arame em forma de arco e depositada sobre a área limpa do substrato. Sobre a grafite evaporava-se uma fina camada de Au metálico (com cerca de 1 μm de espessura) em regiões específicas, de modo a facilitar a manipulação de contatos elétricos na amostra (veja o diagrama da fig. 4.43). A aderência da grafite no silício se dava por forças de Van-der-Waals, tornando muito difícil a separação dos dois materiais sem a destruição parcial da superfície da amostra. Na parte inferior do substrato se situavam dois contatos de In. A disposição final dos contatos se

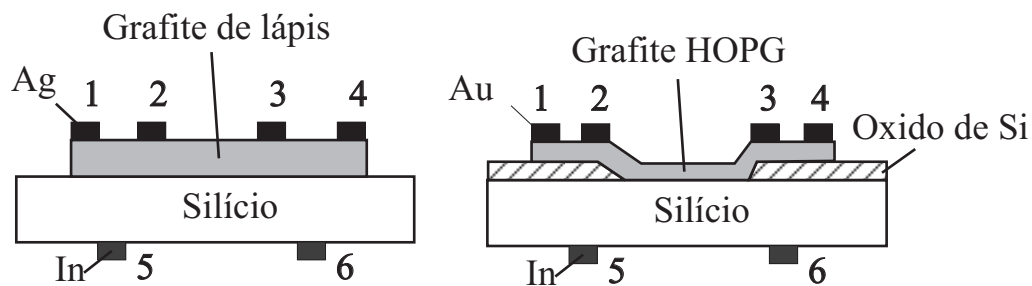


Figura 4.43: Esquema da disposição de contatos utilizada em medidas de transporte elétrico nas amostras de G-Si preparadas com grafite de lápis (esquerda) e grafite HOPG (direita).

assemelhava àquela das amostras obtidas com grafite de lápis, e está representada no painel direito da fig. 4.43.

Por simplicidade na notação utilizada, definir-se-ão os valores experimentais nas medidas de transporte elétrico com o auxílio de quatro subíndices. Como exemplo, medidas de diferença de potencial na amostra serão representadas por

$$V_{ij,kl}. \tag{4.12}$$

Os índices i e j se referem aos contatos utilizados para se medir a diferença de potencial no material e k e l se referem aos contatos utilizados para se injetar corrente na amostra. Também serão citadas, ao longo do texto, as expressões “geometria horizontal” e “geometria vertical”, se referindo à medidas de $V_{23,14}$ e $V_{23,15}$ respectivamente.

4.5.2 Resultados experimentais

Os experimentos apresentados nesta seção se concentraram em medidas de transporte elétrico em função da temperatura em interfaces entre grafite e silício (G/Si) preparadas através de fricção. Para esses experimentos, foi utilizado um substrato de silício com orientação cristalina (100) do tipo P dopado com Boro (B) e grafite de lápis como fonte de grafite. A concentração de portadores do substrato foi definida através de medidas de efeito Hall e girava em torno de $+10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Uma caracterização inicial da grafite e do substrato utilizados nos experimentos não acusou quaisquer evidências de anomalias nas suas propriedades de transporte elétrico, como ilustrado na figura 4.44. Tanto a grafite quanto o substrato utilizados

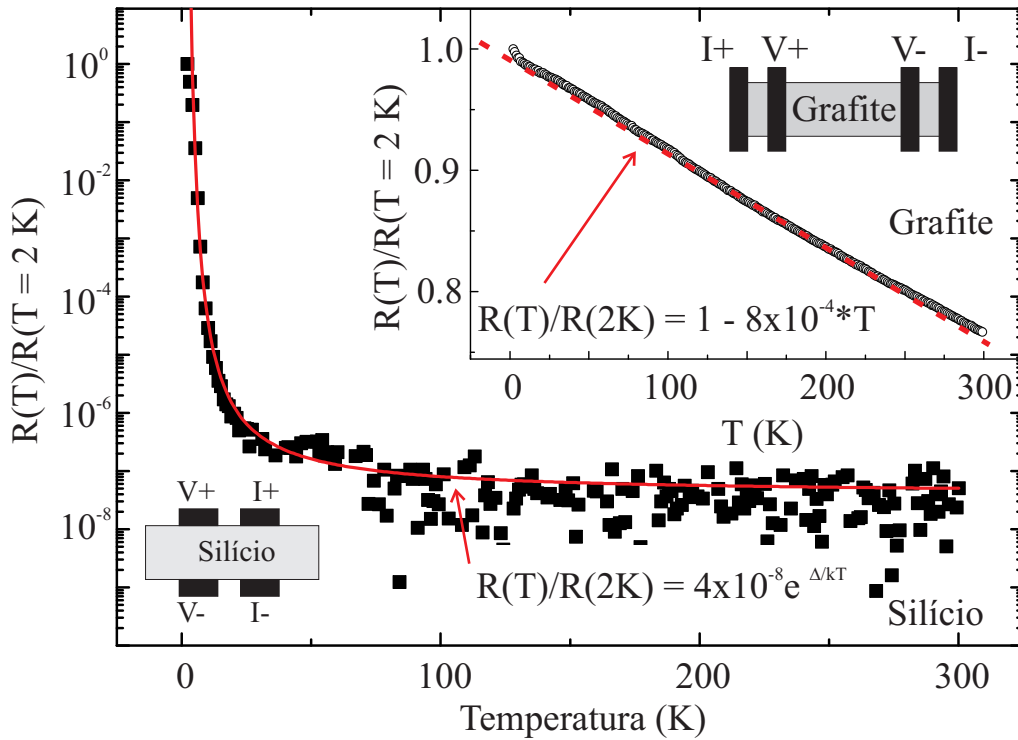


Figura 4.44: Medidas de resistência contra a temperatura para o substrato de Si dopado com Boro (painel principal) e para a grafite de lápis utilizada (inset). Os desenhos mostram a disposição de contatos para cada uma das medidas. As linhas representam ajustes pelas funções indicadas, com $\Delta = 7$ meV.

apresentaram curvas de $R \times T$ contínuas e sem a presença de transições para estados de baixa resistividade. O silício utilizado apresentou uma resistência em função da temperatura do tipo $R(T) = R_0 \exp(\Delta/kT)$ com $\Delta = 7$ meV e saturação em baixas temperaturas. O comportamento observado é típico de semicondutores e indica um gap de cerca de 7 meV no substrato utilizado. Já a resistência da grafite utilizada apresentava redução com a temperatura e dependência do tipo $R(T) \approx R_0 - \alpha T$, com α constante.

Uma vez constatada a ausência de propriedades supercondutoras em medidas de transporte elétrico para a grafite e substrato envolvidos nos experimentos, construíram-se dispositivos G-Si por fricção como descritos na seção 4.5.1. Diversas amostras foram preparadas, quatro das quais serão apresentadas. Todas elas apresentaram resultados semelhantes, e por isso não serão mostrados todos os dados obtidos para cada uma das amostras escolhidas.

As medidas de transporte elétrico contra a temperatura nos dispositivos preparados foram realizadas em duas geometrias distintas: vertical ($V_{23,15}$) e horizontal ($V_{23,14}$). As medidas contra temperatura na geometria vertical foram realizadas em duas variações. Essas variações correspondiam à geometria vertical com corrente fluindo da grafite para o substrato (de 1 para 5, denominada I+) ou do substrato para a grafite (de 5 para 1, denominada I-).

Na figura 4.45 são apresentados resultados obtidos para uma das amostras preparadas por fricção. Os resultados foram reproduzidos nas demais amostras preparadas da mesma maneira. Medidas na geometria vertical ($V_{23,15}$) revelaram uma transição para um estado de baixa resistência nas amostras em torno de $T = 20K$. Abaixo de 7 K, se observa a presença de uma transição para um estado de alta resistência, que será discutido mais adiante. Nessa geometria os resultados obtidos para as duas polaridades de corrente (I+ e I-) são qualitativamente iguais, o que pode ser visto na figura. Nenhuma assinatura da transição foi observada em geometria horizontal ($V_{23,14}$).

A fim de se verificar se a origem da transição observada estava relacionada a algum contaminante presente na grafite de lápis utilizado, novos experimentos foram

realizados utilizando-se amostras preparadas a partir de filmes finos de grafite HOPG. O método de preparo está descrito na seção 4.5.1. O resultado obtido para uma das amostras está apresentado no inset da figura 4.45. Ele mostra a ocorrência de uma transição para um estado de baixa resistência em torno de 30 K. A transição era independente da polaridade de corrente utilizada. A transição retratada é semelhante àquela para o caso da grafite de lápis, indicando que o efeito é, de fato, relacionado à

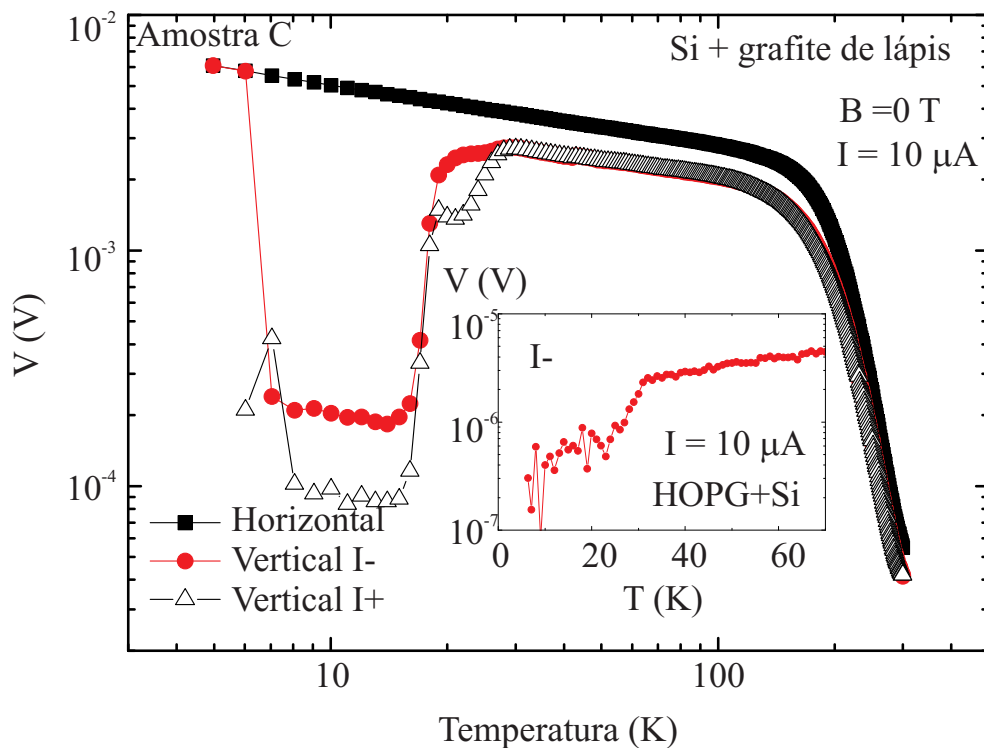


Figura 4.45: Medidas de resistência contra temperatura para uma das amostras de G-Si utilizando-se o substrato Si-B em duas geometrias distintas. Observe a ocorrência de uma transição em torno de $T = 20$ K na geometria vertical. O inset mostra resultados na geometria vertical para uma amostra composta por grafite HOPG depositado sobre silício. Note a presença de uma transição em torno de $T = 30$ K nesse caso.

interface entre grafite e silício e não a algum componente aquém da grafite que esteja presente na composição do lápis. Uma vez esclarecido esse ponto, prosseguiu-se com o estudo das amostras preparadas pelo método de fricção.

Mediante a aplicação de campos magnéticos, a transição observada é suprimida. Curvas obtidas para uma das amostras são apresentadas na figura 4.46. Nelas, o campo magnético foi aplicado paralelamente à superfície da amostra. Percebe-se, do gráfico, a supressão da transição devido ao efeito do campo magnético para temperaturas inferiores a 20 K. Essa supressão é coerente com a hipótese de que a transição observada se trata da ocorrência de supercondutividade na interface entre os dois materiais.

Os resultados obtidos mostram que, quando aplicados paralelamente à interface, campos magnéticos em torno de 10 T são necessários para suprimir a transição encontrada. Supondo-se esse como o campo crítico H_{C2} do material, é possível se estimar o comprimento de coerência supercondutor na interface (segundo a equação 1.86) como $\xi \approx 60 \text{ \AA}$.

Assumindo a existência de supercondutividade na região de interface entre G/Si, a supressão da transição para campos magnéticos orientados paralelamente a superfície da amostra pode ser explicada em termos da formação de vórtices no sistema. Nessa situação, o fluxo de correntes elétricas pelo material - independente de seu sentido (I+ ou I-) - promoverá o movimento dos vórtices na região de interfaces. Esse movimento induzirá tensões na amostra, suprimindo a supercondutividade observada.

O modo como se dá a supressão da transição observada depende, ainda, da maneira como o campo magnético é orientado em relação à amostra. Para cam-

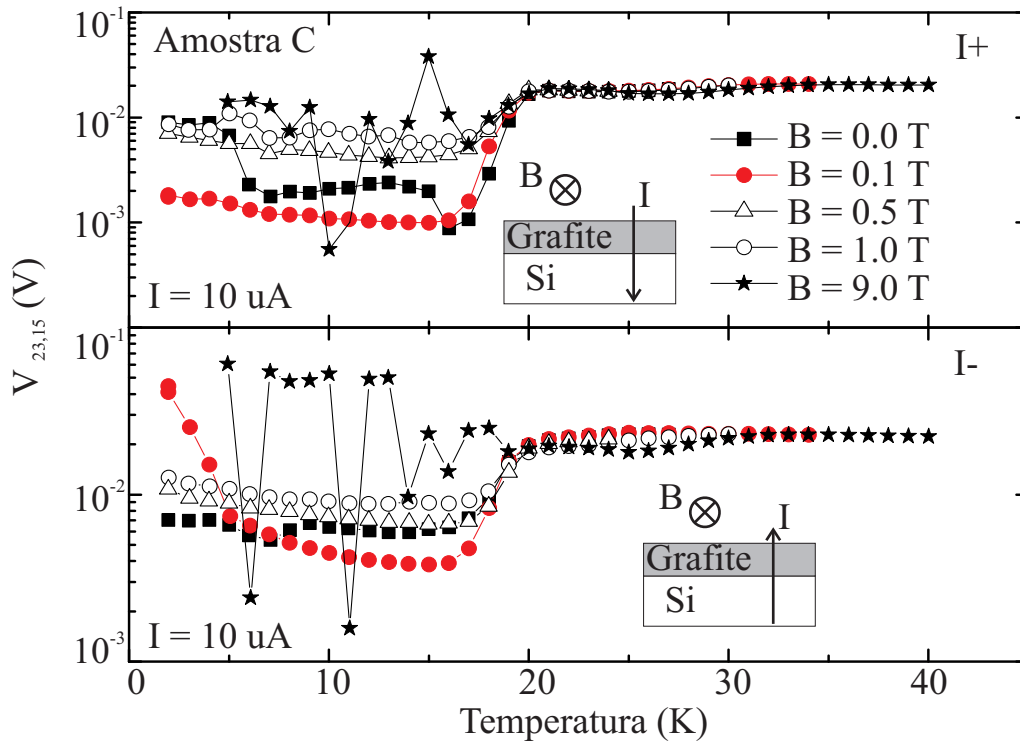


Figura 4.46: Transição observada na geometria vertical em função do campo magnético aplicado paralelo à superfície da amostra. I- e I+ correspondem à corrente fluindo do substrato para a grafite e da grafite para o substrato, respectivamente, e estão representadas nos desenhos nas figuras.

pos magnéticos aplicados perpendicularmente à interface (denotados por B_{\perp}), a supressão ocorre de maneira mais proeminente do que na situação em que os campos estejam paralelos à interface (B_{\parallel}). Esse resultado é demonstrado na figura 4.47, onde resultados para duas amostras são apresentados.

Curiosamente, na configuração de campo B_{\perp} , o efeito do campo magnético sobre a amostra depende da polaridade de corrente utilizada (algo que não é observado na configuração B_{\parallel}). Para a polaridade I+, campos magnéticos de cerca de 1 T

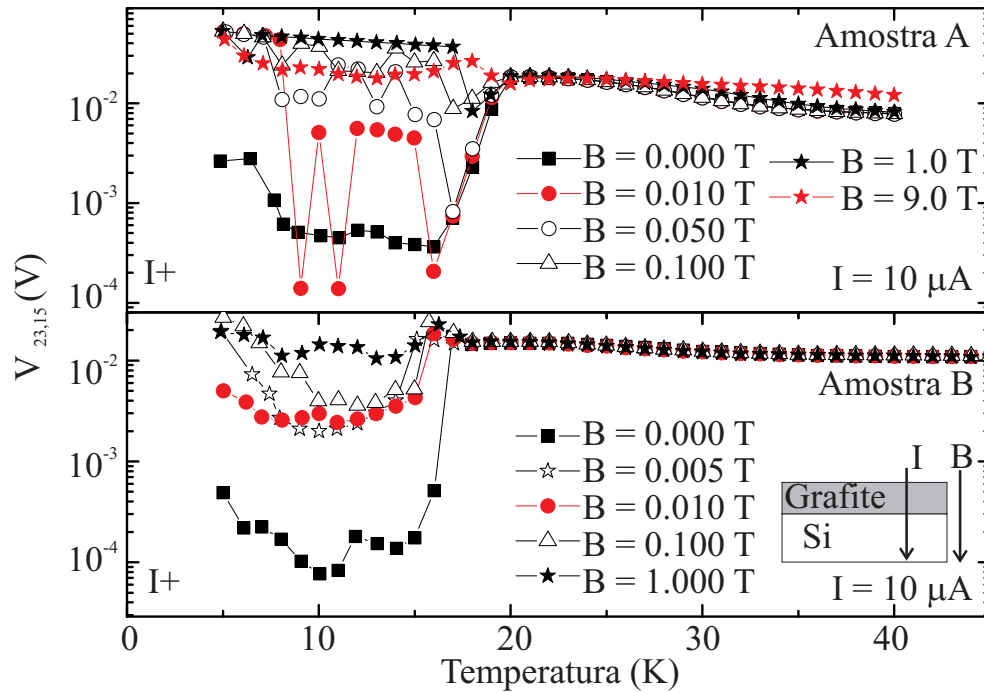


Figura 4.47: Transição observada na geometria vertical para diferentes campos magnéticos aplicados. O campo foi aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. A corrente foi aplicada fluindo da grafite para o substrato.

são suficientes para se suprimir a transição encontrada. Porém, como ilustrado na fig. 4.48, na polaridade de corrente I- o campo magnético não surte nenhum efeito aparente.

Em princípio, a dependência da supressão da transição com a polaridade da corrente para B_{\perp} poderia ser explicada caso houvessem correntes spin-polarizadas fluindo no sistema. É demonstrado experimentalmente que a injeção de correntes com polarização bem definida de spins em um material supercondutor reduz a corrente elétrica necessária para causar a destruição da supercondutividade no sistema (também chamada de corrente crítica do supercondutor I_C) [165, 166].

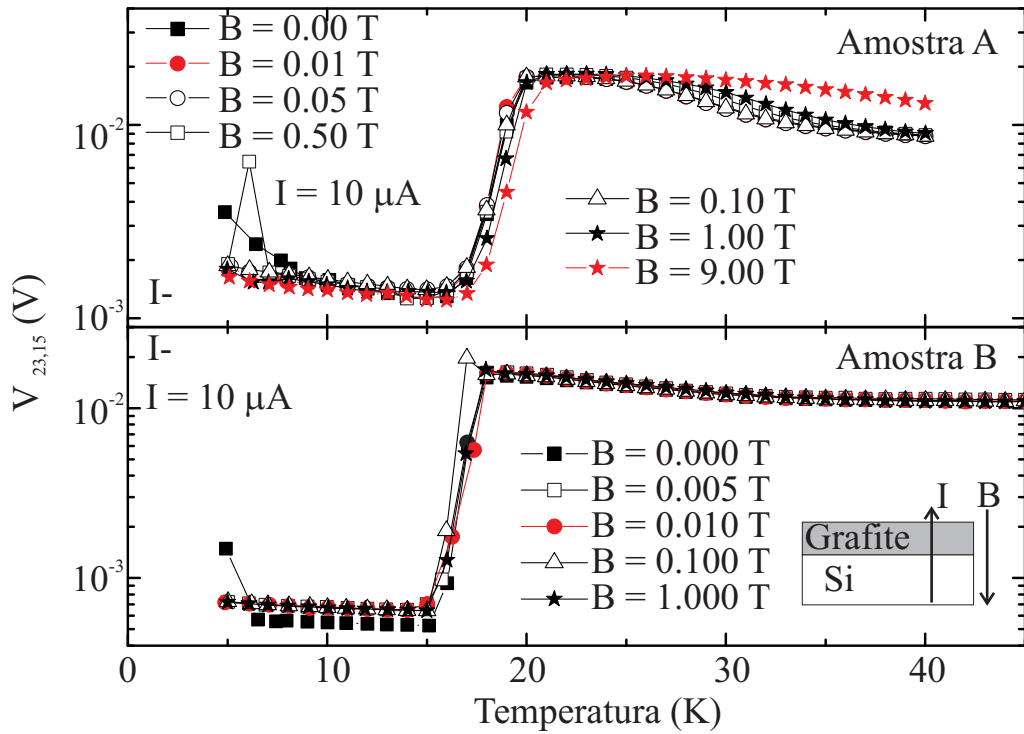


Figura 4.48: Transição observada na geometria vertical para diferentes campos magnéticos aplicados. A corrente foi aplicada fluindo do substrato para a grafite.

Em nossas amostras, a supressão da transição supercondutora na situação em que a corrente flui da grafite para o substrato (I+) sugere que a corrente que deixa a grafite seja spin-polarizada. Ao deixar a grafite e penetrar na região de interface supercondutora, o excesso de portadores polarizados destruiria progressivamente a supercondutividade existente. O papel do campo magnético, nesse caso, seria afetar a polarização de spins na grafite. Na situação em que a corrente flui do substrato para a grafite (I-), o mesmo efeito não é visível. Nesse caso, a supressão não ocorreria devido a ausência de correntes spin-polarizadas fluindo para a região supercondutora e da configuração livre de forças de Lorentz ($\mathbf{B} // \mathbf{J}$).

Medidas de características $V \times I$ em nossas amostras reforçam a hipótese de que a supressão da supercondutividade observada esteja relacionada à existência de correntes spin-polarizadas no sistema. Resultados para uma das amostras experimentadas são apresentados na figura 4.49, e revelam a presença de comportamento não ôhmico abaixo de T_C . Todas as amostras estudadas apresentaram curvas semelhantes. Na figura observa-se que, para valores de $|I| < 10 \mu A$, a supressão da supercondutividade no sistema é observada somente no ramo positivo de corrente ($I+$). Esse resultado pode ser entendido em termos de resultados da literatura (veja o inset na figura), que

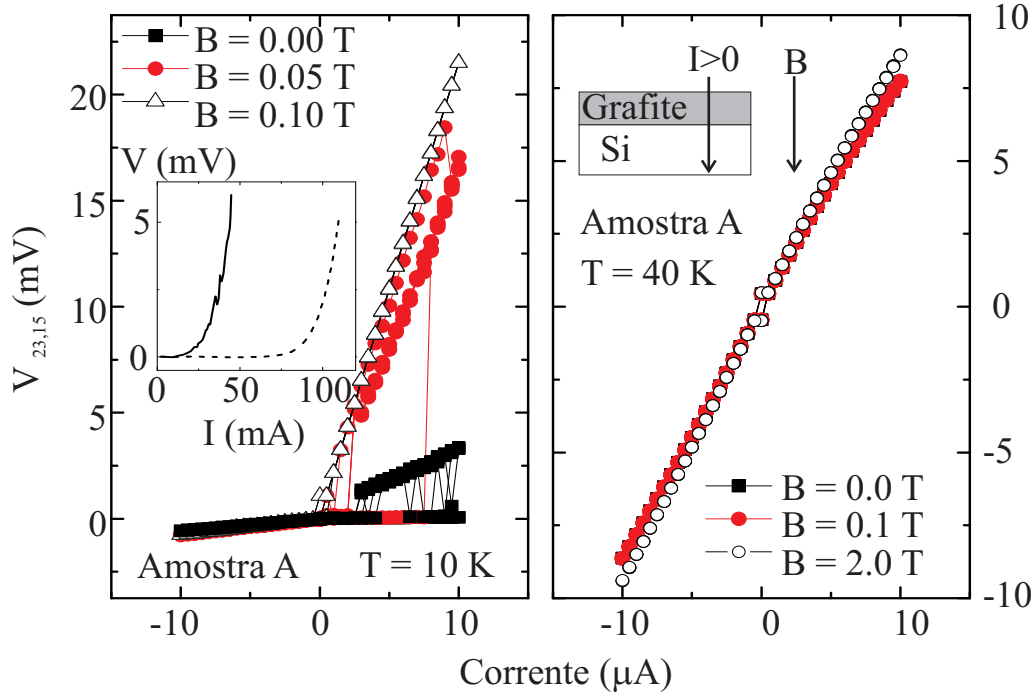


Figura 4.49: Características $I \times V$ para uma das amostras de G-Si na configuração $V_{34,15}$ abaixo (painel esquerdo) e acima (painel direito) de T_C . O inset mostra curvas $I \times V$ para $YBa_2Cu_3O_7$ sem (curva pontilhada) e com (curva contínua) a injeção de correntes spin-polarizadas na amostra - Adaptado de [167].

mostram que a injeção de correntes spin-polarizadas no meio supercondutor reduz drasticamente a corrente crítica do supercondutor [167]. Acima da temperatura de transição não é observada nenhuma assimetria nas curvas IxV, como esperado caso a supercondutividade na interface cessasse de existir acima de T_C .

Além da presença de comportamento não ôhmico abaixo de T_C nas curvas IxV da figura 4.49, nota-se a presença de comportamento biestável no ramo positivo de corrente. Isso é denotado pela presença de loops de histerese nas curvas IxV medidas. O mesmo comportamento é observado nas medidas de $V(T)$ da fig. 4.47, onde biestabilidade é observada abaixo de $T = 20$ K para campos magnéticos suficientemente altos. Para se obter informações sobre essa possível biestabilidade nas amostras estudadas, realizaram-se medidas de transporte elétrico em função do tempo em temperaturas fixas abaixo de T_C .

Os resultados para uma das amostras encontram-se na figura 4.50, e foram reproduzidos em todas as amostras medidas. Eles foram obtidos aplicando-se uma corrente I+ constante no material em $T = 10$ K e medindo-se a diferença de potencial na amostra em intervalos de tempo uniformes com cerca de 20 s entre duas medidas consecutivas. Os efeitos discutidos também são observados na polaridade I-, apesar de possuir amplitude muito menor (veja o inset da figura). Na figura, observam-se dois níveis de tensão bem definidos, indicando que as oscilações no sinal medido (como observado nas figuras 4.46, 4.47 e 4.49) ocorrem devido ao comportamento biestável da amostra. Não são observadas assinaturas de biestabilidade acima de 20 K, independentemente da polaridade de corrente utilizada.

Os resultados obtidos referentes à biestabilidade são semelhantes àqueles observa-

dos em filmes finos de materiais supercondutores abaixo da temperatura de transição T_c . Uma ilustração desse comportamento para filmes de titanato de molebidênio (MoTi) amorfo abaixo de T_c é apresentada no inset da figura 4.50. Os dados experimentais foram obtidos por S. Okuma et al. na referência [168] e mostram a ocorrência de dois patamares bem definidos de tensão em função do tempo em uma amostra submetida a uma corrente fixa. Esses patamares correspondem a oscilações entre

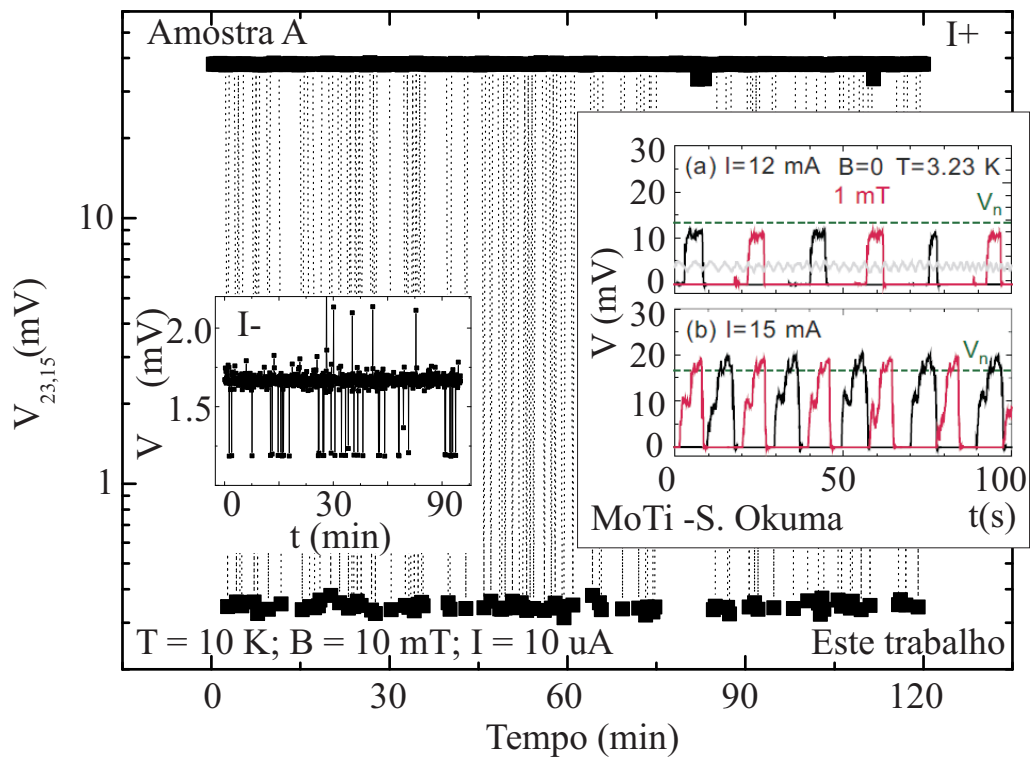


Figura 4.50: Medida da diferença de potencial na amostra G-Si em função do tempo. O experimento foi realizado na geometria vertical com a corrente fluindo da grafite para o silício (I+). Note a existência de dois patamares de tensão distintos. O inset da direita mostra resultados para filmes de MoTi obtidos por S. Okuma em [168], com mesmo comportamento qualitativo. O inset da esquerda mostra a mesma medida realizada para I-.

um estado metálico e um estado normal do sistema. O chaveamento pode ser explicado em termos de supercondutividade granular no material. A existência de “hot spots” - regiões de aquecimento local devido a defeitos causados pela granularidade - destrói localmente a supercondutividade na amostra, proporcionando o comportamento biestável observado. As escalas de tempo envolvidas estão relacionadas ao tempo necessário para dissipação de calor no material.

Nas amostras deste trabalho, a destruição local da supercondutividade também pode ser atribuída à presença de “hot spots” no material. Ela ocorreria de maneira mais pronunciada na polaridade de corrente I+ por causa da supressão da supercondutividade devido à polarização de spins na grafite. Esse resultado também explicaria a presença das histereses observadas em curvas IxV.

O fato de a transição do tipo supercondutora ser observada no sistema estudado somente na situação em que a corrente aplicada atravessa a interface G/Si sugere que o efeito está associado à transferência de cargas entre a grafite e o silício. Caso esta hipótese fosse verdadeira, as amostras de G/Si deveriam apresentar algum indicativo de tal transferência de carga na ausência de correntes.

A fim de se verificar essa questão, realizaram-se medidas de microscopia de transmissão de raios-x em algumas amostras de grafite e G/Si. Os experimentos foram conduzidos por colaboradores dos laboratórios da empresa *Hewlett-Packard* em Palo Alto (nos EUA). O experimento consistia em se focar um feixe de raios-x em um ponto do espaço, no qual uma amostra é posicionada. Medindo-se a intensidade espectral do feixe transmitido com o auxílio de fotodetectores, se obtém informações sobre o espectro de absorção da amostra.

Os resultados obtidos para grafite HOPG volumétrica (bulk) e grafite HOPG sobre a qual foi depositada uma fina camada de Si estão apresentados na figura 4.51. Os gráficos retratam o espectro de absorção das amostras e mostram que, na presença de silício, os picos característicos da grafite são deslocados para energias mais baixas. Esses deslocamentos não podem ser associados a um offset no detetor utilizado, uma vez que a distância entre dois picos consecutivos de um mesmo espectro não permanece inalterada. Os deslocamentos medidos nas energias dos picos de absorção são da ordem de 0.1 eV - a resolução do experimento é da ordem de 10 meV. Eles

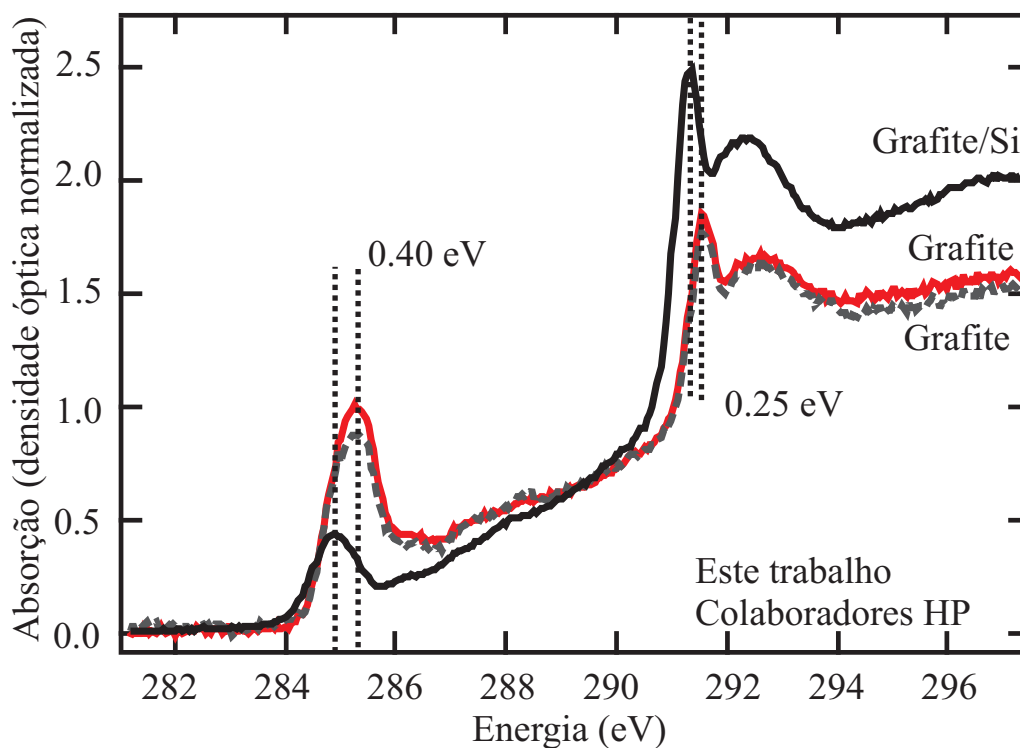


Figura 4.51: Espectros obtidos através de medidas de microscopia de transmissão de raios x em grafite volumétrica e interfaces entre grafite e Si. Note o deslocamento do espectro causado pela interação entre Si e a grafite.

podem ser interpretados como consequência da deformação dos orbitais eletrônicos na grafite devido a transferência de carga com o silício.

Outro indicativo de tal transferência pode ser observado em experimentos envolvendo transporte elétrico no material. Medidas de $V_{15,26}$ em função da corrente aplicada mostraram a ocorrência de efeito do tipo diodo na interface entre G/Si. Esse fato é ilustrado na figura 4.52. O efeito já foi reportado na literatura para interfaces entre multigrafenos e silício (veja, por exemplo, a ref. [169]). Ele é relacionado ao

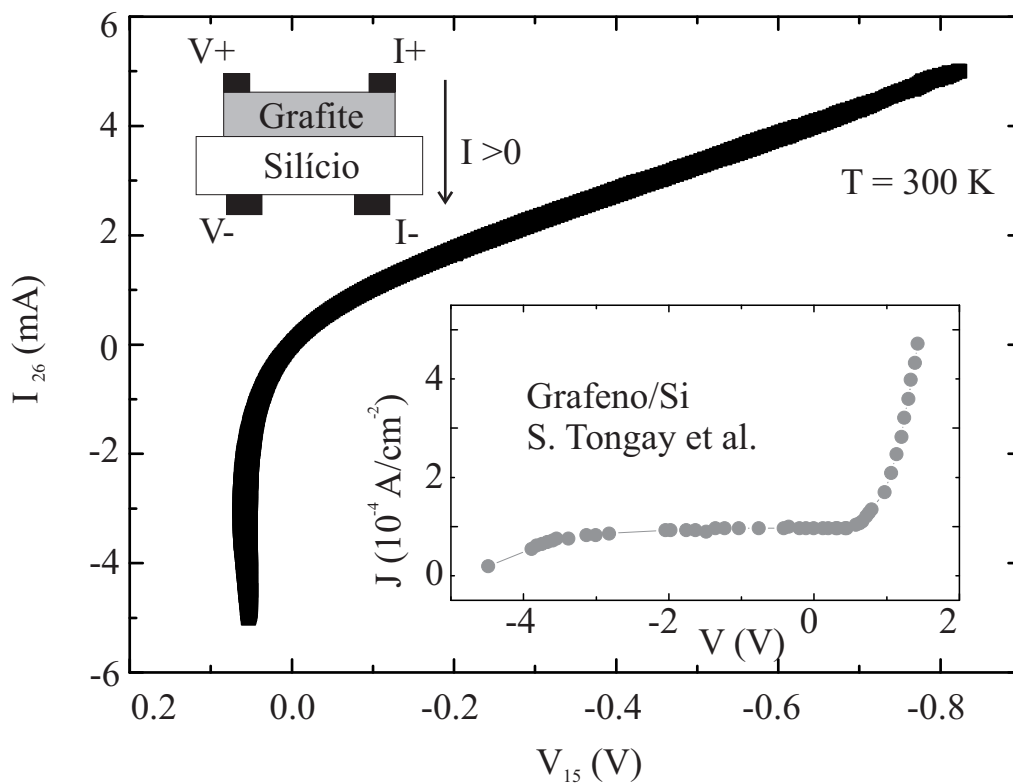


Figura 4.52: Características $I \times V$ da junção G/Si. Note a ocorrência de um efeito do tipo diodo, que pode ser atribuído à formação de uma barreira Schottky na região da interface. O inset mostra resultados da referência [169] para um sistema semelhante, na mesma geometria.

surgimento de uma barreira Schottky entre os dois materiais utilizados, que também é associada à transferência de cargas na região de interfaces.

Uma observação cuidadosa das medidas de $V \times T$ em nossas amostras na geometria vertical revela, ainda, a ocorrência uma aparente transição reentrante abaixo de T_C (veja as figuras 4.45, 4.47 e 4.48 em campo zero). O comportamento é observado em mais de uma amostra e em temperaturas abaixo de 8 K, como mostrado na figura 4.53. Os resultados obtidos são semelhantes a observações realizadas em supercondutores granulares como, por exemplo, $Ba_2Pb_2BiO_2$ [170] na presença de campos magnéticos baixos e $Sr_{1-x}K_xBiO_3$ na ausência de campos magnéticos [171]. No inset da figura 4.53, são exibidos resultados da literatura para comparação.

O comportamento reentrante encontrado em nossas amostras pode ser explicado em termos da ocorrência de supercondutividade granular na região de interfaces do sistema estudado [172]. Abaixo de T_C , a supercondutividade em nossas amostras ocorreria em pequenas regiões isoladas na interface entre grafite e silício, separadas por zonas de material normal. Essa configuração corresponde à formação de uma malha de junções Josephson na amostra. Nessa situação, abaixo de T_c , a resistência do sistema é reduzida devido ao caminho mais condutivo oferecido pelos grãos supercondutores e pelo transporte devido ao tunelamento de pares de Cooper entre as regiões supercondutoras adjacentes.

Conforme a temperatura é reduzida, porém, o número de pares de Cooper localizados nos grãos supercondutores aumenta. Isso faz com que a sua energia de repulsão coulombiana E_C também aumente. Na condição em que essa energia passa

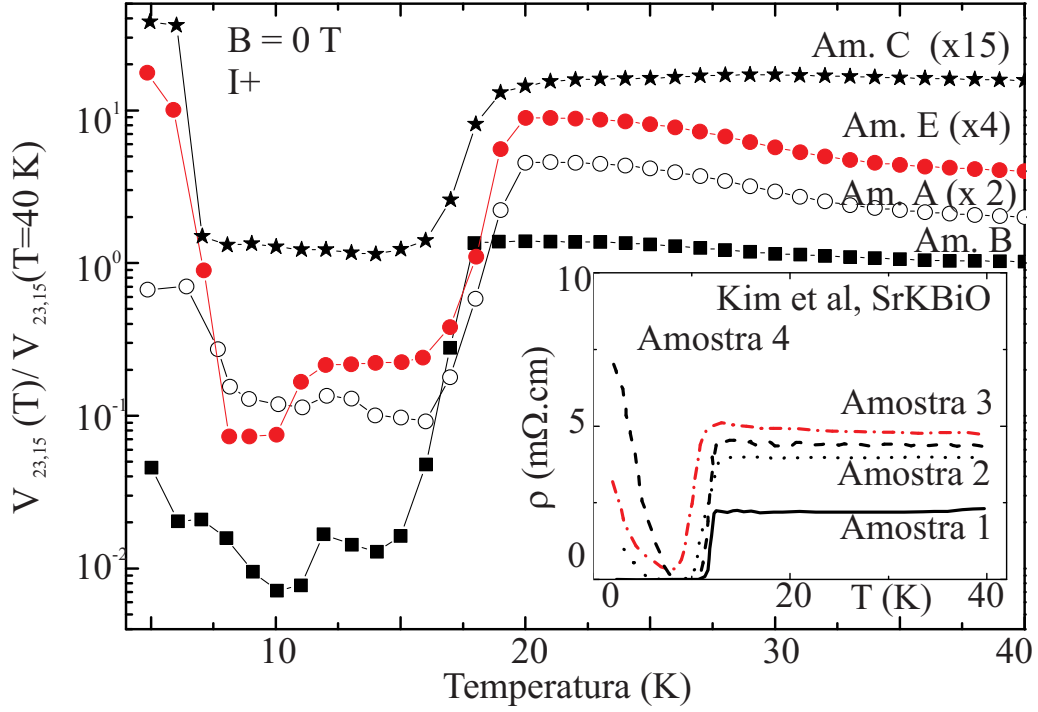


Figura 4.53: Transição reentrante observada em amostras de G/Si. O inset mostra resultados para uma transição supercondutora reentrante em $Sr_{1-x}K_xBiO_3$ obtidos por Kim et al. [171]. Note a semelhança no efeito observado. As curvas de $V(T)$ das amostras G/Si foram normalizadas pelo valor da tensão medida em 40 K, e estão multiplicadas por constantes para se facilitar a visualização.

a ser maior do que a energia Josephson E_J :

$$E_C = \frac{4e^2}{2C} > \frac{\hbar I_C}{2e} = E_J, \quad (4.13)$$

o tunelamento entre grãos supercondutores é suprimido e o estado reentrante é observado. Na expressão 4.13, C corresponde à capacitância dos grãos supercondutores

e I_C à corrente crítica da junção:

$$I_C = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR_n} \tanh\left(\frac{\Delta}{2kT}\right). \quad (4.14)$$

Na equação 4.14, R_n corresponde à resistência do estado normal e $\Delta(T)$ ao gap supercondutor na temperatura T .

Em nossas amostras, T_C ocorre por volta de 20 K. Isso permite se estimar o valor de $\Delta(T)$ para $T = 6$ K, a temperatura em torno da qual a transição reentrante é observada. Utilizando-se o resultado numérico da teoria BCS para o gap Δ em $T/T_C = 6/20 = 0.3$ (veja o cap. 3.65 da referência [39]), se obtém

$$\Delta(T = 6K) \approx \Delta(T = 0K) = 1.76kT_C. \quad (4.15)$$

Substituindo esse valor na expressão 4.14, encontra-se

$$I_C(T = 6K) \approx \frac{\pi\Delta(T = 0K)}{2eR_n} \tanh\left(\frac{0.88T_C}{6K}\right). \quad (4.16)$$

Supondo que $R_n(T) \approx 1k\Omega$ (conforme mostra a curva I- da figura 4.45) se obtém $I_C \approx 5 \mu A$.

Experimentalmente, I_C pode ser estimado a partir de curvas IxV em campo zero como o menor valor de corrente a para qual se observa biestabilidade nas características IxV da amostra (veja a fig. 4.49). Isso permite a estimativa de I_C em torno de $2.5 \mu A$ - próximo ao valor obtido a partir da expressão 4.14. Se, em $T = 6$ K (temperatura para a qual a reentrância ocorre) $E_c \approx E_J$, o valor experimental ob-

tido para I_C nos permite estimar a capacitância dos grãos supercondutores por par de Cooper. A partir da equação 4.13, se obtém $C \approx 1 \times 10^{-2}$ fF. O resultado é cerca de duas ordens de grandeza inferior a observações reportadas na literatura e sugere a presença de grãos supercondutores de tamanho reduzido fracamente acoplados na superfície do material. Como exemplo, resultados experimentais mostram a existência de junções Josephson com capacitâncias específicas (em função da área do grão supercondutor) em torno de $20 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$ [173] e capacitâncias absolutas de 1 fF [174].

Por último, verificou-se a reprodutibilidade da transição observada utilizando-se diferentes substratos. Para isso, foram experimentados três substratos diferentes: Si(100) dopado com N, Si(111) dopado com N e Si(111) dopado com B. Todos substratos possuíam concentração de dopantes similares, girando em torno de 10^{18} cm^{-3} . Em nenhum deles foi observada uma clara transição para o estado de baixa resistividade como a obtida no substrato de Si(100) dopado com B, independentemente da geometria utilizada. As medidas de $V \times T$ para todos os substratos experimentados são apresentadas na figura 4.54. As curvas obtidas não apresentaram comportamento do tipo semiconductor ($R(T) \propto \exp(\Delta/T)$) ou linear com T ($R(T) \propto 1 - \alpha T$), indicando que as curvas obtidas não são relacionadas à grafite ou aos substratos utilizados. Os resultados sugerem que tanto a orientação cristalina quanto o tipo de portadores do substrato são importantes na indução da transição tipo supercondutora observada em Si(100) dopado com B.

Em particular, observa-se que a resistência das amostras preparadas com substratos de Si-B(111) e Si-N(111) apresenta um aumento abrupto abaixo de 15 K. O

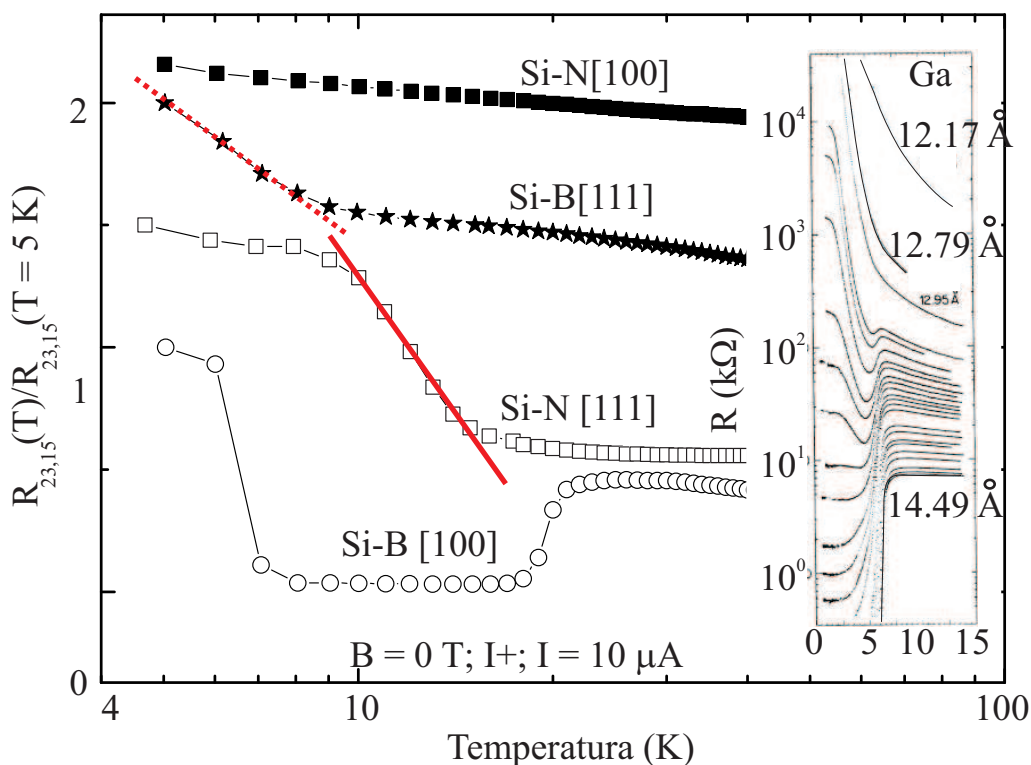


Figura 4.54: Medidas de $V \times T$ na configuração vertical para amostras de G-Si com diferentes substratos. Cores e símbolos diferentes correspondem a substratos diferentes. As linhas contínuas e pontilhadas correspondem a funções do tipo $R(T)/R(T = 40K) = 1.7 * \ln(2/T) + 4$ e $R(T)/R(T = 40K) = 0.7 * \ln(2/T) + 2.7$, respectivamente. O inset mostra medidas de resistividade em filmes de Ga em função da espessura [175]. Filmes suficientemente finos apresentam aumento de resistividade abaixo de T_C .

comportamento é qualitativamente semelhante ao observado em filmes muito finos de supercondutores (como, por exemplo, Gálio [175]), que é atribuído ao aumento da granularidade nas amostras com a redução de sua dimensionalidade. Nesses sistemas, é observado um aumento da resistência da amostra abaixo de T_C ao invés de sua redução. Em nossas amostras, a divergência de $R(T)$ em baixas tempera-

turas é logarítmica do tipo $R(T) \propto \ln(T_0/T) + R_0$, com $T_0 = 2$ K. O coeficiente T_0 encontrado sugere que o transporte nessa região de temperaturas possua caráter bosônico (caracterizado por valores de $T_0 \approx 0.1 - 10$) [176]. O comportamento se assemelha àquele de supercondutores bidimensionais no regime de pares de Cooper fracamente localizados [176]. Dessa maneira, o estado de alta resistividade obtido em baixos valores de T para as amostras de grafite sobre substratos de Si-N (111) e Si-B (111) pode indicar a presença de supercondutividade nessas amostras. Porém, um estudo mais cuidadoso é necessário para se chegar a quaisquer conclusões acerca de supercondutividade nesse caso.

Um modelo simples que pode descrever os resultados apresentados envolvendo supercondutividade em interfaces entre grafite e silício de maneira qualitativa é composto por quatro resistores associados (veja a fig. 4.55). Dois deles correspondem às resistências do substrato e da grafite. Os outros dois correspondem à resistência

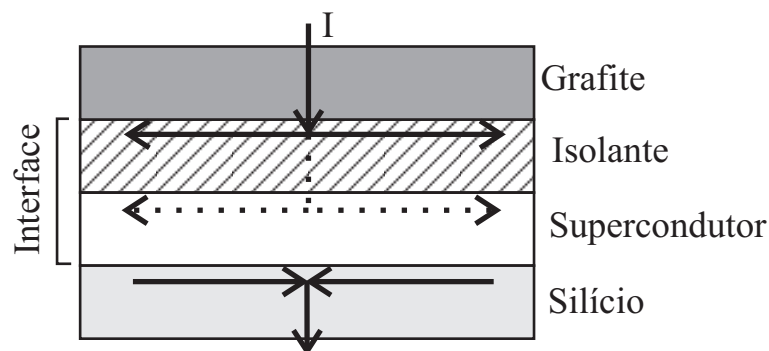


Figura 4.55: Ilustração mostrando uma possível interpretação para os resultados experimentais obtidos. Abaixo de T_C , a interface entre os dois materiais seria dotada de uma região isolante e uma região supercondutora adjacentes. As setas indicam a suposta distribuição de correntes.

da interface entre os dois materiais devido a propriedades induzidas em cada um deles pelo seu vizinho. A associação entre os resistores que modelam a interface é em paralelo, pois a corrente se distribuiria entre as duas partes da interface.

Abaixo de uma determinada temperatura crítica, uma das componentes de interface apresentaria comportamento supercondutor e a outra apresentaria comportamento do tipo isolante. Na geometria vertical, a resistência medida ao longo da superfície da amostra passaria a ser somente aquela correspondente à componente supercondutora (que é muito mais baixa que a do substrato ou da grafite). Caso a corrente não seja forçada através da interface, ela não penetraria na região supercondutora devido à presença da camada isolante e a transição não será observada na geometria horizontal. A suposição da presença da camada isolante estaria, ainda, de acordo com a injeção de correntes spin-polarizadas na região supercondutora da interface a partir da grafite [166].

Os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes àqueles recentemente reportados por A. Ballestar et al. em [62], parcialmente apresentados na figura 1.21. Em seu trabalho, Ballestar e coautores realizaram dopagem eletrostática em lamelas de HOPG depositadas em substratos de nitreto de silício. Após um determinado valor crítico de voltagem de gate, transições do tipo supercondutoras foram observadas. Os resultados são semelhantes àqueles mostrados nas figuras 4.45, 4.46 e 4.47. A diferença, porém, reside no modo como o experimento foi realizado: enquanto que aqui a transição foi induzida para correntes atravessando a interface do material, em [62] é utilizada a geometria horizontal na presença de tensões de gate.

Dada a geometria não usual utilizada neste trabalho, é natural desconfiar que a

ocorrência de erros experimentais ou mesmo de instrumentação sejam os responsáveis pela transição supercondutora observada nas interfaces estudadas. Essa hipótese, porém, pode ser descartada utilizando-se os seguintes argumentos:

- Primeiramente, a transição observada foi reportada em mais quatro amostras diferentes, preparadas utilizando-se os mesmos métodos. Isso indica que os experimentos são reproduzíveis.

- A transição encontrada é presente mesmo ao se trocar a fonte de grafite utilizada na confecção da interface, como apresentado na figura 4.46.

- Por último, os resultados apresentados foram reproduzidos em outros laboratórios, em amostras confeccionadas e medidas por outros profissionais. A diferença principal entre os resultados obtidos nesta tese e os reproduzidos reside na temperatura da transição encontrada. Experimentos realizados por terceiros apresentaram transições para estados de baixa resistência entre 50 e 250 K - dependente da polaridade da corrente - como ilustrado na figura 4.56.

Essas considerações descartam a possibilidade de que os resultados apresentados nesta parte da tese sejam oriundos de artifícios experimentais, contaminantes ou erros de instrumentação.

Em suma, os resultados apresentados nesta parte do trabalho reportam a ocorrência de possível supercondutividade em interfaces entre grafite e silício. Eles mostram a existência de uma transição para um estado de baixa resistividade nas amostras abaixo de $T = 20$ K, suprimida pela presença de campos magnéticos paralelos ou normais à interface. A presença dessa transição depende da geometria adotada no sistema e do tipo de portadores e orientação cristalina do substrato utilizado. Isso,

associado ao efeito anisotrópico do campo magnético, indica que o comportamento do tipo supercondutor se trata, de fato, de um efeito de interfaces. As assimetrias nas propriedades IxV nas amostras estudadas podem ser explicadas considerando-se a ocorrência da polarização de spins na grafite utilizada.

Os resultados referentes à esta parte do trabalho são parcialmente publicados no meio de divulgação para a indústria *Revista ABM - Metalurgia, materiais e mineração* **69**, 269 (2013) [177].

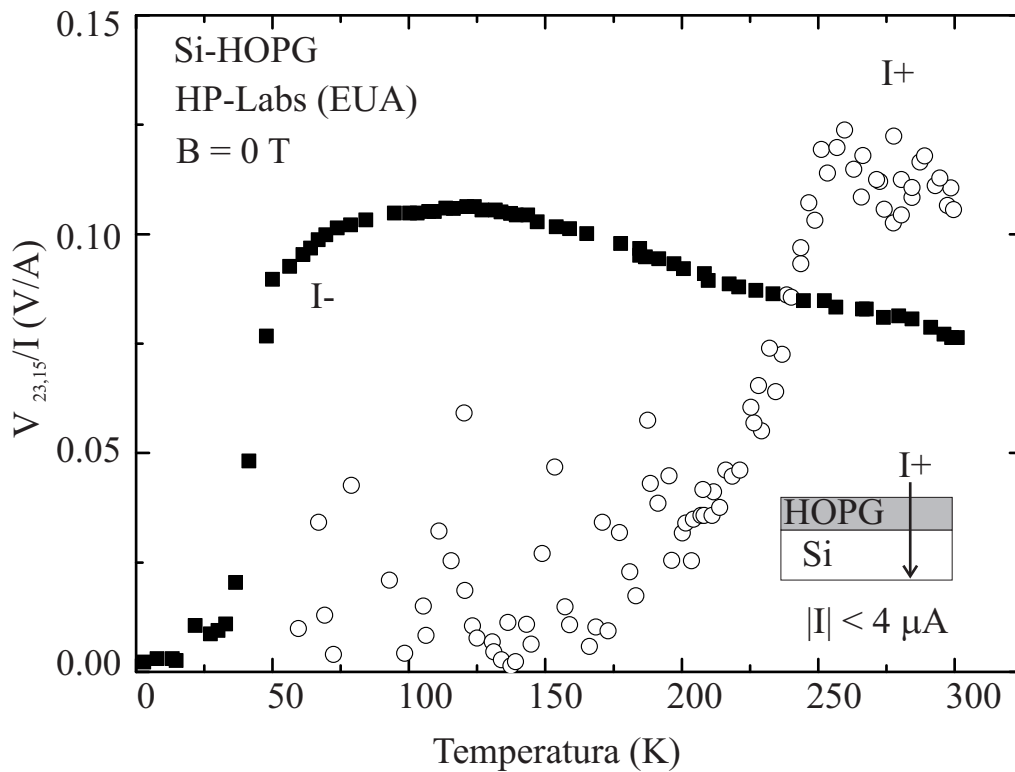


Figura 4.56: Resultados obtidos em uma amostra de G-Si na geometria vertical por colaboradores em outro laboratório. O inset mostra uma representação da amostra medida.

4.6 Supercondutividade em compostos de Sb-Au

O trabalho descrito nessa seção iniciou como uma tentativa de se promover a indução de propriedades supercondutoras em ligas de BiSb através de sua dopagem com átomos de Au. Durante o processo, foi encontrada uma fase supercondutora em ligas de Sb-Au. Nesta seção, será descrita a caracterização do estado supercondutor observado.

4.6.1 Preparação das amostras

O trabalho em compósitos Sb-Au iniciou com a dopagem de Sb com Au. Os elementos químicos foram comprados da companhia Sigma Aldrich e possuíam purezas superiores a 99.999% para Au e 99.995 % para Sb. Os contaminantes conhecidos e suas concentrações estão na tabela 4.3 e foram extraídos do certificado de análise fornecido pelo fabricante.

As amostras foram preparadas misturando-se diferentes proporções estequiométricas dos elementos em um almofariz de ágata, seguido pelo pastilhamento em matrizes de

Tabela 4.3: Impurezas conhecidas para os reagentes utilizados.

Impureza:	em Au (ppm)	em Sb (ppm)
Si	-	7.0
Ag	-	1.0
Ca	0.3	0.4
Cu	0.3	-
Fe	2.3	1.0
Mg	-	0.1
Na	1.1	-
Ti	0.1	-

aço. O resultado desse processo era um *pellet* contendo a mistura estequiométrica, que era selado em um tubo de quartzo contendo atmosfera residual de argônio em pressão de 10^{-2} Torr. Esse tubo era, então, submetido ao tratamento térmico ilustrado na figura 4.57. A estequiometria final da amostra não era conhecida exatamente, devido a segregações entre os elementos durante o processo de crescimento. No total foram preparadas amostras com oito concentrações diferentes de Au, listadas na tabela 4.4. Os valores listados na tabela correspondem às estequiometrias e massas pretendidas para cada elemento nas amostras. Seus valores reais possuíam uma variação de, no máximo, 5% em relação aos valores na tabela.

O tratamentos térmicos tinham como objetivo a estimulação da reação entre os elementos químicos. Em um primeiro momento, diferentes amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos com o objetivo de se aumentar a fração supercondutora observada na mistura. O perfil de aquecimento mais utilizado está ilustrado na figura 4.57, e foi aquele com o qual foram crescidas todas as amostras

Tabela 4.4: Estequiometrias preparadas de $Sb_{1-x}Au_x$ e massas envolvidas

x	m_{Sb} (mg)	m_{Au} (mg)	# de amostras	Fração SC ^a (%)
0.00	500	0	1	-
0.01	492	8	3	0.14
0.10	424	76	3	0.15
0.20	356	144	2	0.13
0.35	267	233	2	-
0.50	192	308	3	-
0.70	105	395	2	-
0.90	6.4	93.6	1	-

^a Médias das frações supercondutoras volumétricas estimadas em T = 2.0 K e H = 100 Oe.

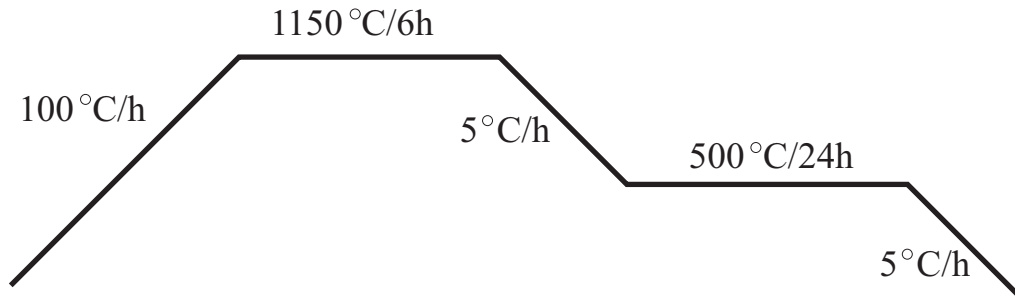


Figura 4.57: Exemplo de perfil térmico do tratamento realizado nas amostras de SbAu.

listadas na tabela 4.4. Amostras submetidas a este tratamento térmico apresentavam maior fração supercondutora em torno de 1000 ppm, enquanto que os demais tratamentos experimentados resultavam em amostras com cerca de 50 ppm de fração supercondutora. Em geral, em diferentes rampas térmicas variavam-se os tempos de annealing e a temperatura máxima. A temperatura na qual o annealing era realizado (cerca de 500°C) é ligeiramente inferior à temperatura de fusão do antimônio, e foi escolhida em uma tentativa de se aumentar a cristalinidade do material final [178]. As amostras apresentadas neste trabalho correspondem àquelas tratadas termicamente conforme o diagrama da fig. 4.57.

As amostras foram caracterizadas através de medidas magnéticas (com o SQUID) e estruturais (por difratometria de raios x). Os procedimentos experimentais estão descritos na seção 3.1. Nas medidas de magnetização, as amostras foram medidas após o tratamento térmico sem sofrerem quaisquer alterações (não foram partidas, cortadas, comprimidas, etc...). Para as medidas de difratometria de raios-x, as amostras foram trituradas após o tratamento térmico (as medidas foram realizadas amostras em pó).

4.6.2 Resultados experimentais

Na figura 4.58 são apresentados resultados obtidos para uma das amostras de $Sb_{1-x}Au_x$ pertencentes ao grupo com $x = 0.1$. Os resultados foram qualitativamente reproduzidos para todas as amostras com valores de x no intervalo entre 0.01 e 0.2. As medidas de magnetização mostram a ocorrência de uma transição na resposta magnética do material em torno de 4.5 K. Essa transição apresenta características supercondutoras, sendo suprimida com o aumento do campo magnético aplicado.

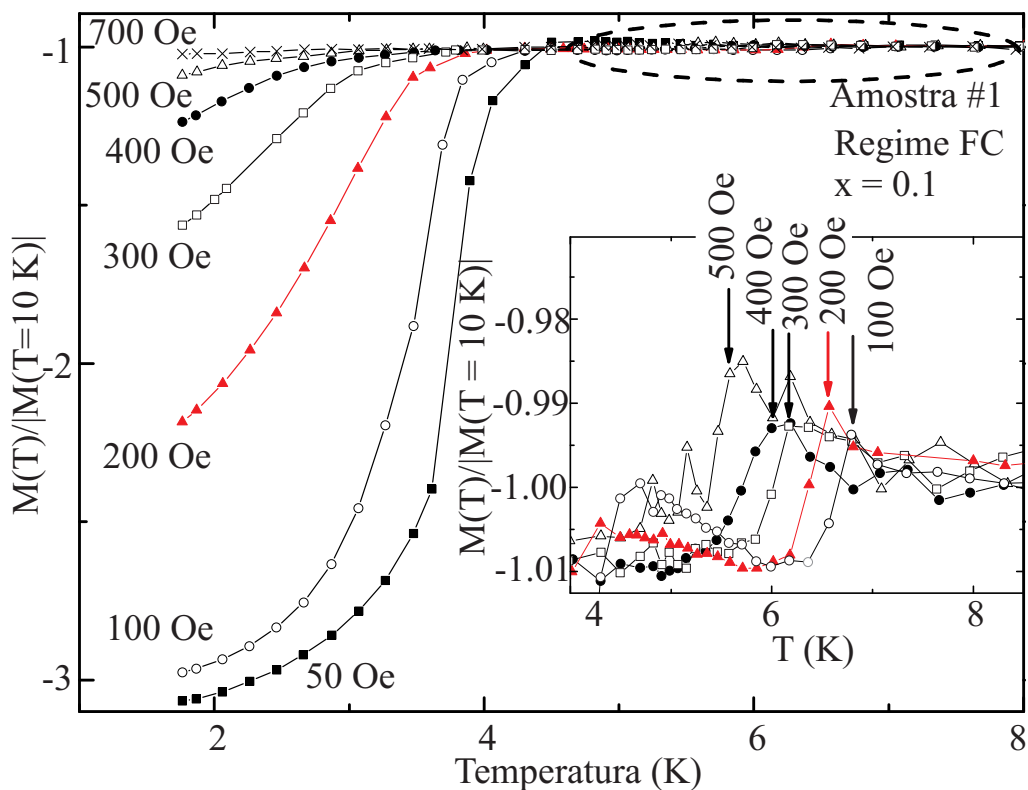


Figura 4.58: Medidas de magnetização para uma amostra de $Sb_{(1-x)}Au_x$ com $x = 0.1$. As curvas foram normalizadas pelo valor da magnetização em $T = 10$ K. O inset mostra a magnificação da região em torno de $T = 7$ K.

Em particular, nas amostras do grupo com $x = 0.1$, ela é acompanhada por uma segunda transição em torno de $T = 6.5$ K. Devido sua baixa intensidade, porém, a mesma não é visível em campos magnéticos inferiores a 70 Oe.

Medidas de magnetização em função do campo magnético ($M(H)$) em temperaturas abaixo de 4.5 K indicaram a presença de loops característicos de supercondutores do tipo II no material, como mostra a figura 4.59. Nela, ΔM corresponde à magnetização total da amostra após a subtração de um background diamagnético linear em H . O campo crítico I ($H_{C1}(T)$) pode ser estimado do gráfico como o aquele a partir do qual $\Delta M(H)$ desvia da linearidade. Utilizando-se este método, se obtém três valores de $H_{C1}(T)$ (um para cada temperatura apresentada na figura). Isso permite a construção de um pequeno diagrama de fases $H_{C1} \times T$ a partir dos dados, como mostrado no inset esquerdo da figura. Ajustando-se os pontos do diagrama por uma função empírica do tipo $H_{C1}(T) = H_C(T = 0)[1 - (T/T_C)^2]$, com $T_C = 4.6$ K (a obtenção desse valor de T_C será mostrada mais adiante), é possível se realizar a estimativa do valor de $H_{C1}(T = 0)$ na amostra. A partir do ajuste, se obtém que o campo crítico H_{C1} da transição supercondutora encontrada gira em torno de 170 ± 20 Oe.

Uma vez constatado que a amostra apresenta supercondutividade com curvas $M(H)$ características de um supercondutor do tipo II e estimado o campo crítico inferior da transição supercondutora (H_{C1}), analisaram-se as curvas $M(T)$ obtidas em diferentes valores de campos magnéticos. Através da evolução da temperatura de transição com o campo magnético aplicado, foi possível a construção de um diagrama de fases $H_{C2} \times T$ para todas as amostras estudadas. Resultados para o grupo com $x = 0.1$ estão apresentados na figura 4.60. As temperaturas críticas fo-

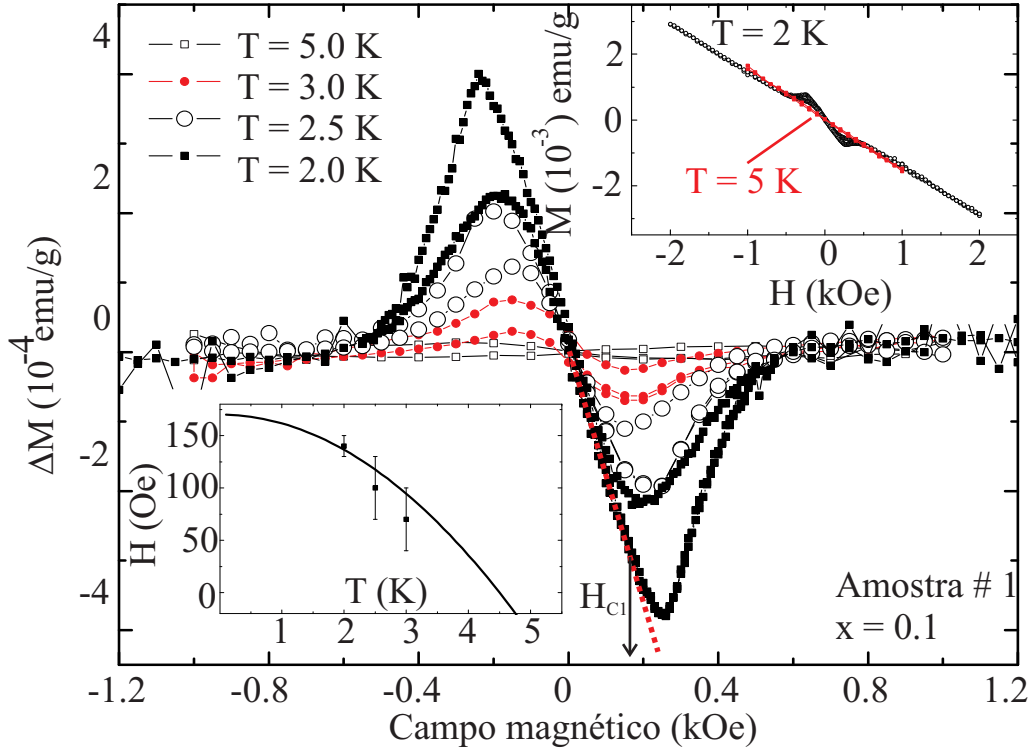


Figura 4.59: Loops de magnetização $M(H)$ para a mesma amostra de SbAu da fig. 4.58 (com $x = 0.1$) após a subtração de um background diamagnético linear $\Delta M(H) = M(H) - \chi_0 H$, com $\chi_0 = 1.45 \times 10^{-6}$ emu/gOe. O inset da direita mostra as curvas de $T = 2$ K (símbolos abertos) e $T = 5$ K (símbolos fechados) antes da subtração do background diamagnético. O inset da esquerda mostra o diagrama de fases $H_{C1}(T) \times T$ para as curvas apresentadas. A linha no inset corresponde ao ajuste dos dados por uma função empírica (veja o texto).

ram estimadas a partir da intersecção das extrapolações lineares durante e após a transição medida (como ilustrado no inset da figura 4.60). No gráfico, observa-se que os pontos seguem uma mesma tendência. Eles se ajustam bem a uma função do tipo $H_C = H_0(1 - T/T_C)^\alpha$ com $\alpha \approx 1$, como ilustrado na figura 4.61 para uma das amostras desse grupo.

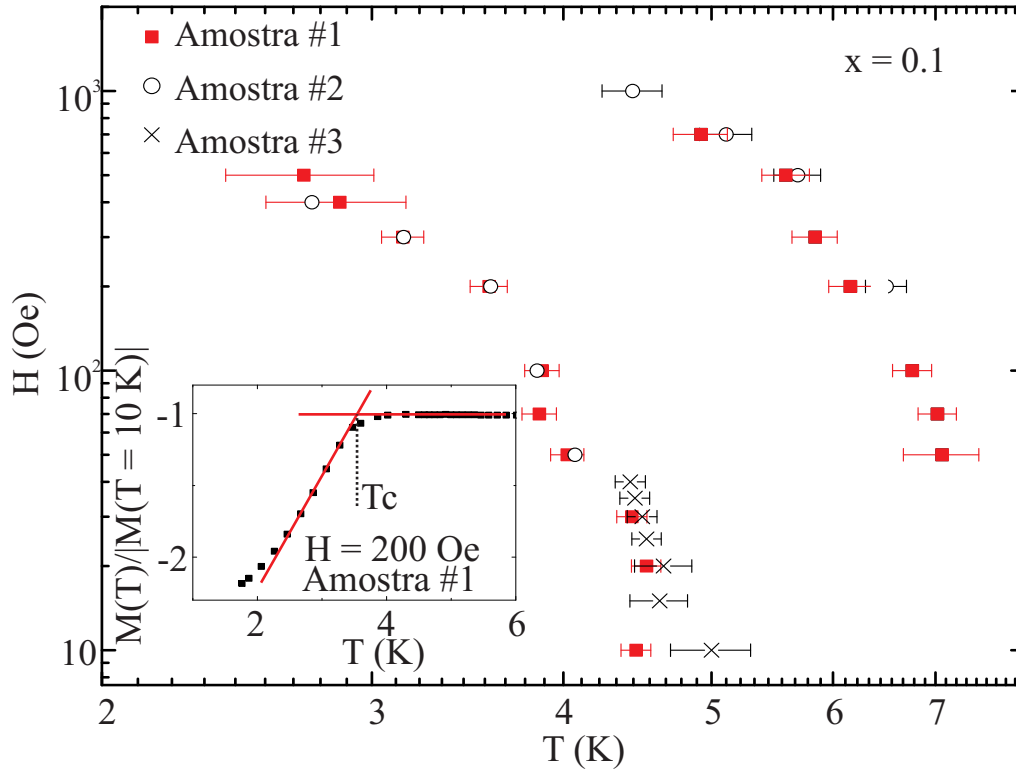


Figura 4.60: Diagrama de fases de $H \times T$ obtido a partir de medidas $M(T,H)$ para amostras com $x = 0.1$. Note que os pontos para todas as amostras se encontram na mesma região do diagrama de fases, indicando que a transição observada em todos os sistemas tem origem comum. O inset mostra o critério adotado para a estimativa da temperatura da transição.

A forma funcional obtida $H_C = H_0(1 - T/T_C)$ é a mesma esperada pela teoria de GL para supercondutores do tipo II em temperaturas próximas a T_C [39], o que permite a identificação de H_0 como o campo crítico II da transição supercondutora. Analisando-se diagramas de fase como os da figura 4.61 para todas as amostras do grupo com $x = 0.1$, obtiveram-se valores semelhantes para T_C , H_{c2} e α , que são mostrados na tabela 4.5.

A partir dos valores de H_{C1} e H_{C2} obtidos através das medidas de $M(T,H)$, foi possível se obter estimativas para o comprimento de coerência supercondutor ξ e do comprimento de penetração λ do material. As expressões envolvidas (eqs 1.86 e 1.94) estão descritas na seção 1.4.3. O procedimento fornece valores de $\xi \approx 500 \pm 20 \text{ \AA}$ e $\lambda \approx 1100 \pm 100 \text{ \AA}$ para todas as amostras. A razão entre esses dois comprimentos característicos fornece um parâmetro de Ginzburg-Landau $\kappa = \lambda/\xi \approx 2.2 \pm 0.2 > 1$, que caracteriza o material estudado como um supercondutor do tipo II.

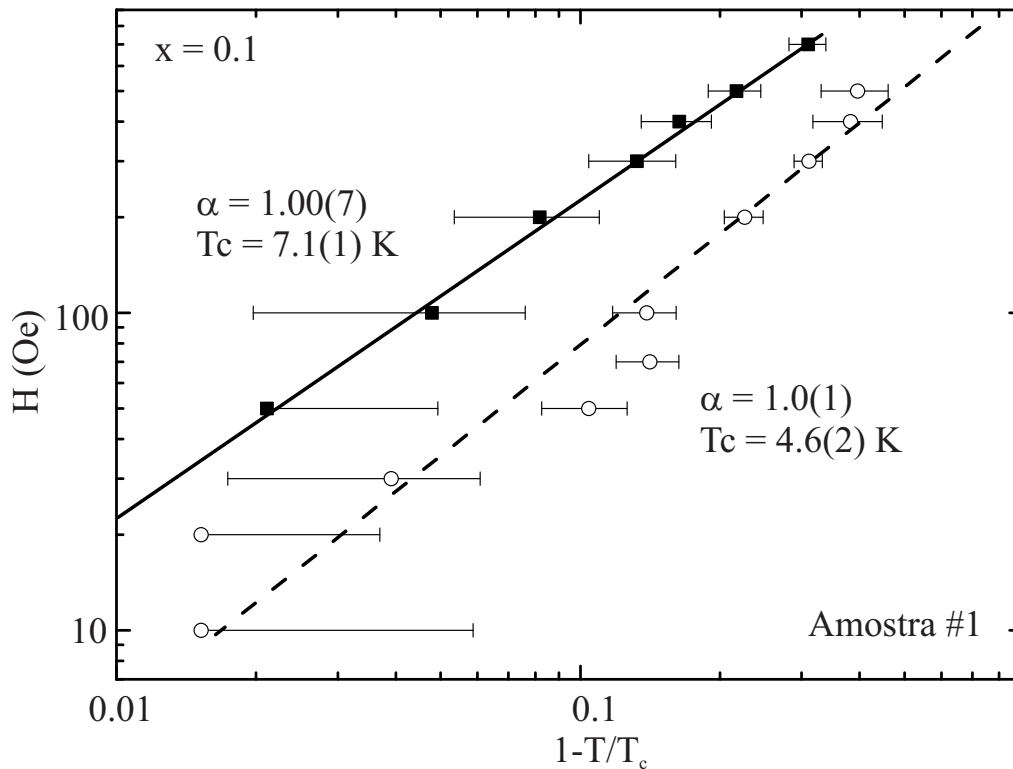


Figura 4.61: Diagrama de fases $H \times 1-(T/T_c)$ obtido a partir de medidas $M(T)$ para uma das amostras com $x = 0.1$. Note que as duas transições são bem descritas por uma função do tipo $H = H_0(1 - T/T_c)$.

Tabela 4.5: Valores de T_C e H_{C2} para amostras com $x = 0.1$

Amostra	T_C (K)	$H_{C2}(T = 0)$ (kOe)	α
1	4.6(1)	1.2(1)	1.0(1)
2	4.6(1)	1.6(4)	0.95(5)
3	4.7(1)	1.0(1)	0.9(1)

Os resultados obtidos para as amostras com $x = 0.1$ são semelhantes àqueles para as amostras com $x = 0.01$ e $x = 0.2$. Isso é ilustrado no gráfico 4.62, que mostra uma série de curvas $M(T)$ obtidas para uma das amostras com $x = 1\%$. Tanto a transição observada quanto a fração supercondutora da amostra com $x = 1\%$ são semelhantes àquelas obtidas para amostras com $x = 10\%$. A diferença entre amostras com estequiometrias diferentes residia no valor da temperatura de transição T_C obtido. Analisando-se os resultados de medidas $M(T)$ para todas as amostras estudadas, observou-se que a temperatura de transição T_C era levemente alterada dependendo da concentração de Au (x) no material. A dependência observada era não monotônica, com $T_C(x)$ assumindo seu valor máximo em torno de $x = 0.1$. Essa característica, que será mostrada mais adiante, é semelhante ao observado, por exemplo, em cupratos em função da concentração de portadores no material [179]. Ela indica que a introdução extra de portadores em Sb causada por átomos de Au possui papel importante na indução da supercondutividade em nossas amostras.

A fração supercondutora e a presença de supercondutividade no material não dependem, ainda, da ocorrência de estruturas cristalinas relacionadas ao composto Sb_2Au . Para ilustrar esse fato, na figura 4.63 são mostrados difratogramas obtidos a partir do pó de uma das amostras com $x = 0.1$ e uma amostra com $x = 0.01$. Amostras com mesmas estequiometrias apresentaram difratogramas semelhantes.

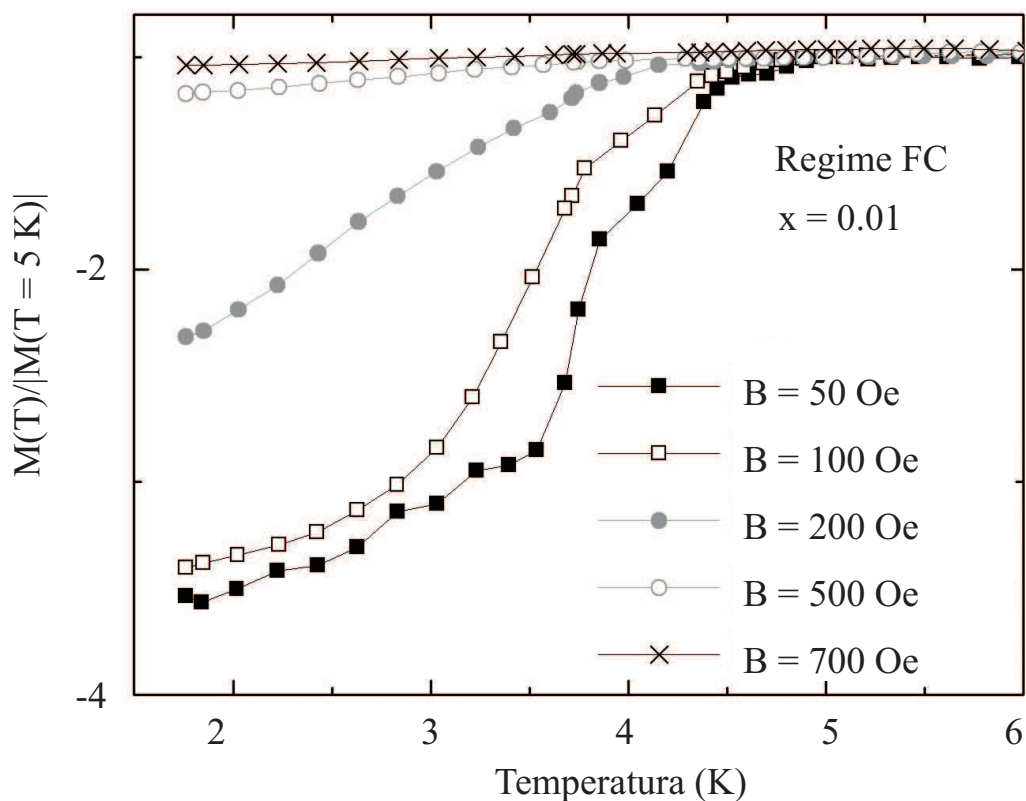


Figura 4.62: Medidas de magnetização para uma amostra de SbAu com $x = 0.01$. As curvas foram normalizadas pelo valor da magnetização em 5K, para se facilitar a visualização.

Como pode ser observado na figura, ambos os difratogramas possuem os picos característicos do elemento Sb, indicados por setas contínuas. A amostra com $x = 0.1$ apresenta, ainda, características da estrutura cristalina do composto Sb_2Au (setas tracejadas). Como as duas amostras apresentaram frações supercondutoras volumétricas similares (veja a tabela 4.4), pode-se descartar que a estrutura cristalina específica do composto Sb_2Au seja a responsável pela supercondutividade no material. Esses resultados são consistentes com a fração supercondutora estimada (cerca

de 0.1% do volume da amostra), uma vez que o limite de detecção do difratômetro utilizado gira em torno de 1% volumétrico. Assim, caso alguma estrutura cristalina em particular fosse relacionada à ocorrência de supercondutividade no material, ela não deveria ser visível nos difratogramas.

O fato das frações volumétricas serem baixas e nenhuma estrutura característica ser observada nos difratogramas sugere que a supercondutividade ocorre em regiões isoladas dentro da amostra. Isso explicaria também a fraca dependência da mesma com a variação de x (veja a tabela 4.4). A presença de ilhas supercondutoras no material seria explicada caso houvesse segregação do elemento Au em meio ao Sb.

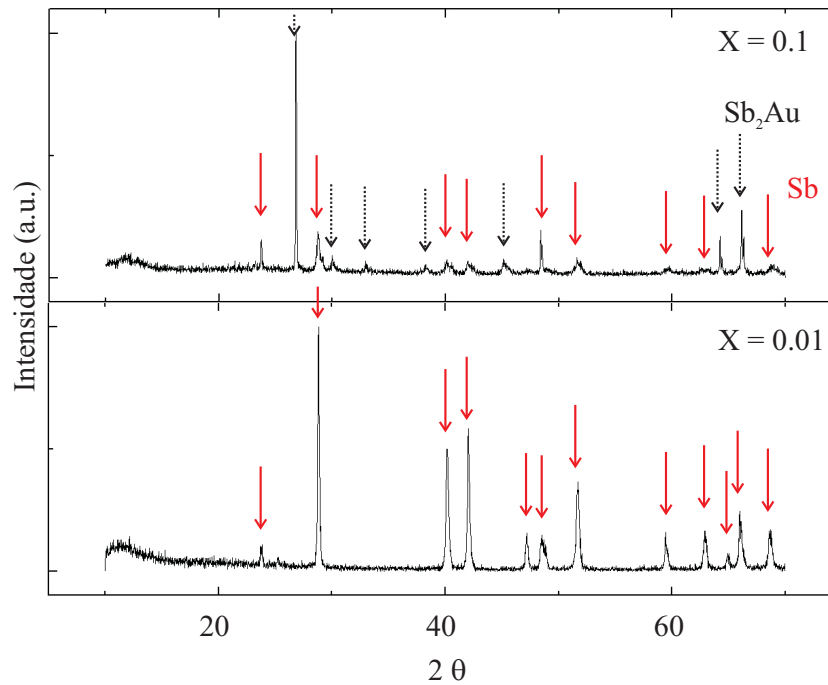


Figura 4.63: Difratogramas do pó de amostras de $SbAu$ com $x = 0.01$ (painel inferior) e $x = 0.1$ (painel superior). As setas contínuas e tracejadas indicam picos relacionados a Sb_2Au e Sb , respectivamente.

Nessa situação, a concentração das regiões supercondutoras no material não deveria depender necessariamente da concentração de Au na amostra. Isso ocorre uma vez que clusters de Au podem absorver o excesso de Au metálico em solução. O resultado seria uma redução (ou invariância) da fração volumétrica estimada ao aumentar-se a concentração de Au na mistura.

De fato, como mostra a figura 4.64, ocorre segregação de fases na superfície das amostras com $0.1 < x < 0.7$. A segregação se torna mais evidente a medida em

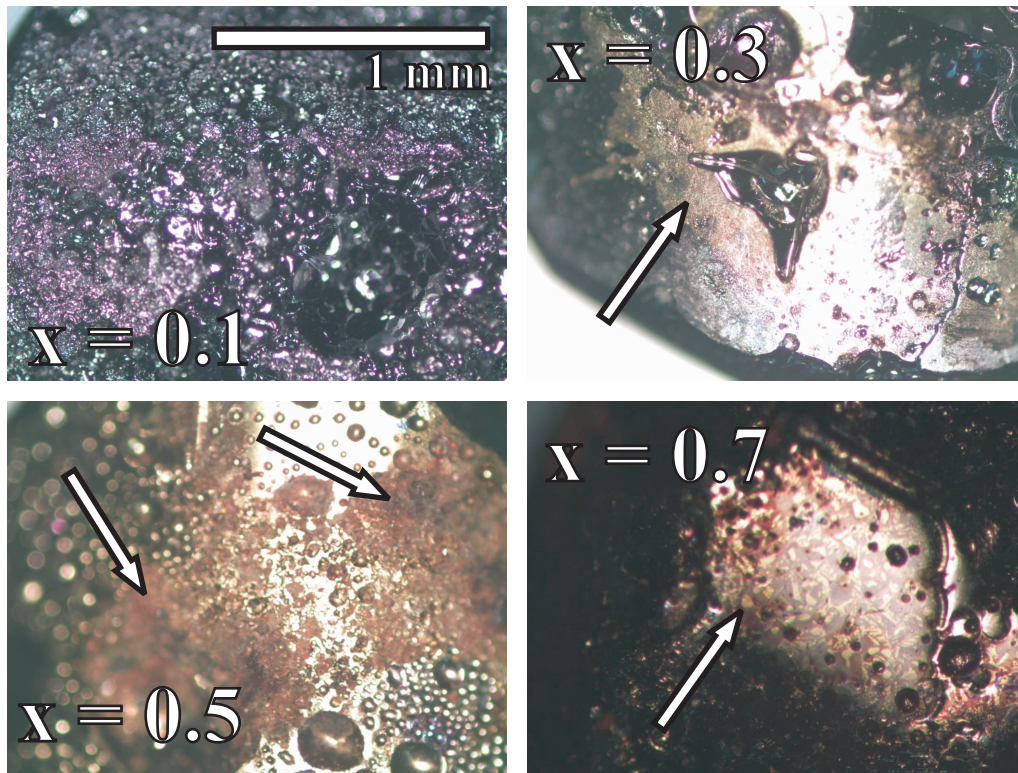


Figura 4.64: Imagem óptica de amostras de SbAu com $x = 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7 . Ela mostra a ocorrência de fases heterogêneas na superfície das amostras, indicadas por setas (exceto para $x = 0.1$).

que aumenta-se a quantidade de Au na amostra. Em particular, nenhuma evidência dessa segregação foi observada para as amostras com $x = 0.01$. Para todas as outras amostras é observada clusterização de pequenas ilhotas na superfície do cristal de Sb após o tratamento térmico (veja a fig. 4.65).

A fim de se verificar se a transição observada tinha como origem algum elemento além dos Sb e Au, medidas de fluorescência foram realizadas para algumas das amostras que apresentaram a transição supercondutora. Resultados para as três amostras do grupo com $x = 0.1$ revelaram a presença de sete contaminantes no material, que são listados na tabela 4.6. Dentre eles, o elemento Si estava relacionado ao modo como a medida foi realizada e pode ser associado ao porta-amostras utilizado (veja a seção 3). A quantidade indicada na tabela corresponde ao maior valor obtido entre as três amostras. Os resultados não mostram, dentro da resolução experimental (que

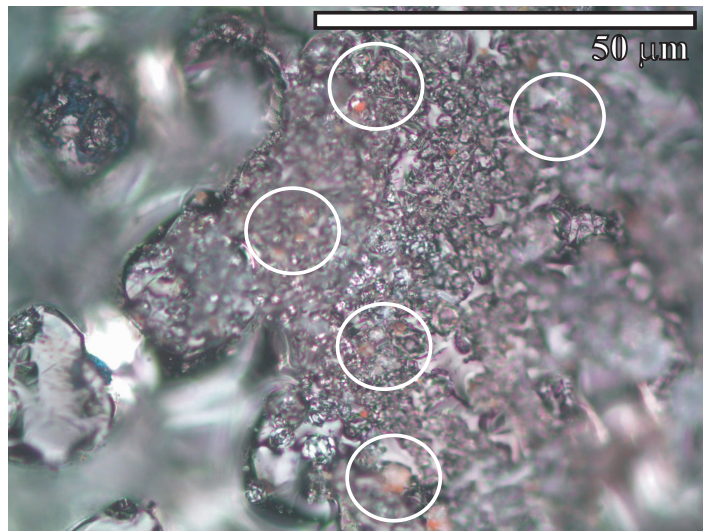


Figura 4.65: Ampliação da imagem óptica da amostra de SbAu com $x = 0.1$. Note a ocorrência de segregação de fases na superfície da amostra, indicadas por círculos.

Tabela 4.6: Impurezas medidas nas amostras do grupo III.

Impureza:	concentração (at. %)
Cr	0.14
Cu	0.02
Na	0.03
Zn	0.05
Fe	0.12
Si	1.94

era de 0.01% atômico), a presença de nenhum elemento supercondutor ou elementos que formem ligas supercondutoras com Sb. Esse resultado é um indicativo de que a supercondutividade observada está associada aos elementos Sb e Au, e não a algum contaminante. Como exemplo, para que transição supercondutora observada em 0.1% do volume da amostra tivesse o contaminante chumbo (Pb) como origem, seria necessária uma concentração de 0.3% atômico de Pb no sistema - algo não observado. As medidas realizadas também permitiram se determinar experimentalmente a fração de Au nas amostras estudadas. Os resultados serão apresentados no diagrama de fases da fig. 4.67.

Variando-se a concentração estequiométrica de Au para $x \approx 35\%$, observa-se a supressão da transição supercondutora, como mostrado na figura 4.66. A figura mostra curvas MxT para amostras de $Sb_{(1-x)}Au_x$ no intervalo entre $0 < x < 0.35$ em um campo magnético de 100 Oe. Observa-se que tanto as amostras com $x = 0$ quanto $x \geq 0.35$ não apresentam evidência de uma transição do tipo supercondutora, ao contrário das demais.

Todos os resultados obtidos podem ser condensados em um esboço do diagrama de fases do composto $Sb_{(1-x)}Au_x$, mostrando T_C em função de x . Ele é apresentado

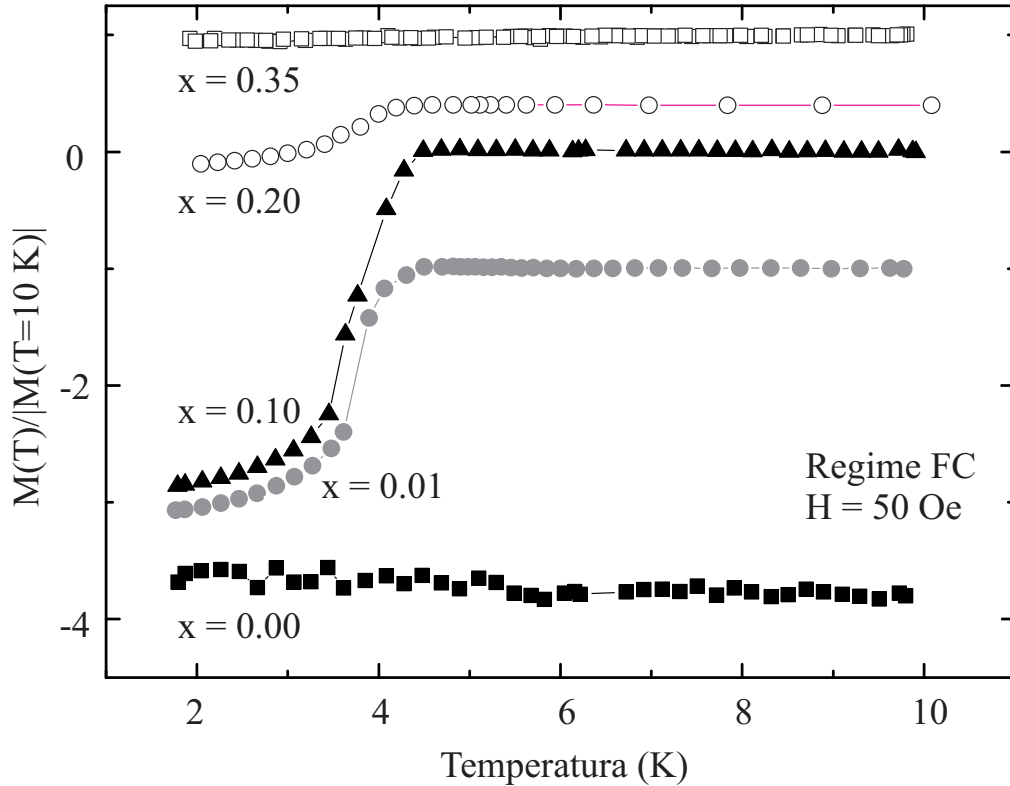


Figura 4.66: Curvas $M(T)$ obtidas para amostras de SbAu com concentrações de Au entre 0 e 35%. As curvas estão deslocadas verticalmente por claridade.

na figura 4.67. No gráfico, pontos fechados correspondem à estequiometria nominal das amostras e os pontos abertos às estequiometrias obtidas através das medidas de fluorescência. O diagrama mostra a ocorrência de um estado supercondutor para $x < 35\%$.

A temperatura crítica do supercondutor varia com a concentração de Au no material apresentando uma curva do tipo domo, de modo semelhante ao observado, por exemplo, em cupratos em função da dopagem eletrônica no sistema [180]. Isso pode ser observado comparando-se os resultados do sistema estudado aqui com aqueles

da literatura. O painel direito da figura 4.67 mostra o diagrama de fases de três diferentes cupratos em função da concentração de buracos induzido pela presença de dopantes [180]. O diagrama para as amostras de SbAu possuem mesmo comportamento qualitativo daqueles para os cupratos. Esse resultado indica que a variação

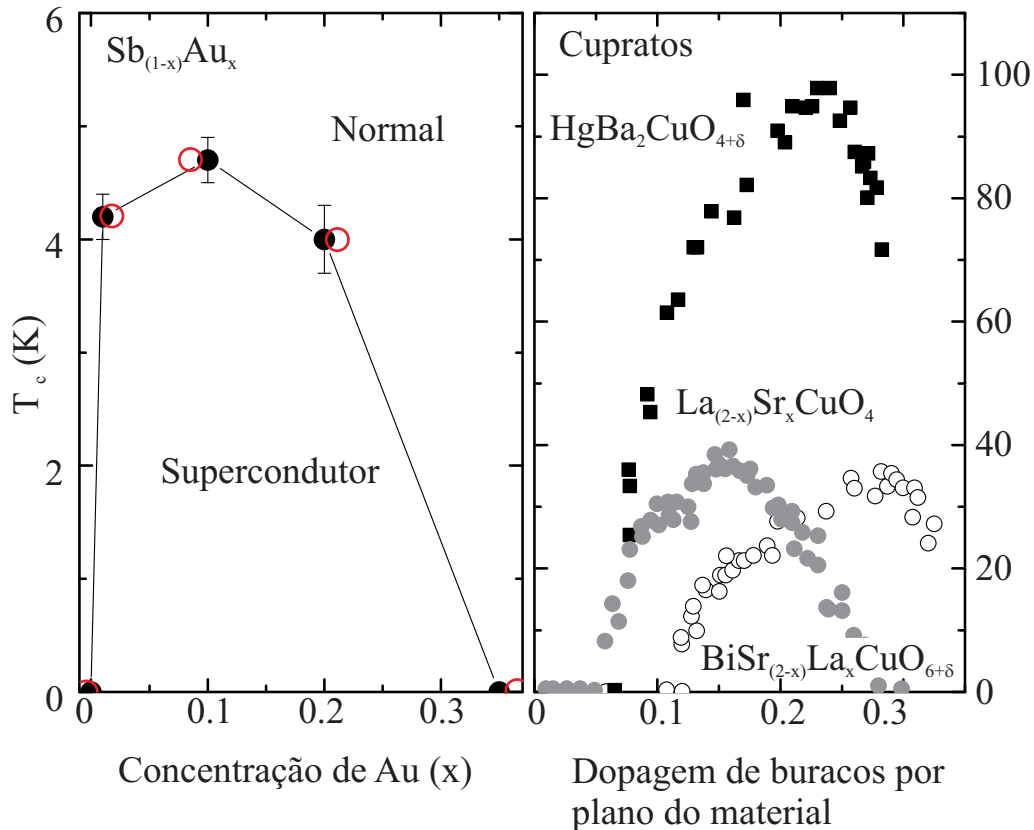


Figura 4.67: Painel esquerdo: Diagrama de fases de $Sb_{1-x}Au_x$ mostrando os intervalos em que a amostra apresenta comportamento supercondutor em função da concentração de Au no material. Pontos fechados (abertos) correspondem à concentração nominal (experimental) de Au nas amostras. As linhas são somente guias para os olhos. O painel direito mostra o diagrama de fases para três diferentes cupratos em função da concentração de portadores no sistema, construído a partir da dados de diversos autores (adaptado de [179]).

da concentração de Au na amostra promove a dopagem de regiões supercondutoras no material, e que a dopagem ótima é alcançada para valores de $x \approx 0.1$.

Por aparecer somente no grupo de amostras com $x = 0.1$, a análise realizada para a transição mais proeminente não pode ser estendida para a transição em torno de $T = 6.5$ K. É possível, porém, que as duas transições estejam relacionadas, uma vez que $x = 0.1$ corresponde à concentração de Au na qual T_C observada é mais elevada dentre todas as amostras experimentadas. Também é possível que a transição em $T = 6.5$ K esteja presente em outras amostras, mas sua baixa intensidade e baixos valores de campo crítico não tornem possível sua identificação.

Em suma, os resultados apresentados nesta seção mostram a ocorrência de supercondutividade em compósitos de $Sb_{(1-x)}Au_x$ para valores de x no intervalo $0 < x < 0.35$. A baixa fração supercondutora observada, bem como a ausência de estruturas cristalinas características, sugere que a supercondutividade observada é localizada em pequenas regiões do material. A dependência da temperatura crítica encontrada com a concentração de Au no sistema indica que, além de gerar as ilhas supercondutoras no material, o elemento Au tem papel de dopante no sistema. Ele dispararia a supercondutividade observada após uma determinada concentração de portadores ser alcançada em determinadas regiões no material. Dentro do conhecimento do autor, a transição supercondutora encontrada não foi reportada na literatura para o compósito $Sb_{(1-x)}Au_x$ e compõe um resultado inédito deste trabalho. Entretanto, alguns pontos do trabalho apresentado necessitam de esclarecimento adicional antes se preparar os resultados para publicação (veja a seção 6).

5 Conclusões

Neste trabalho foram apresentados os principais resultados obtidos pelo autor no decorrer de seu doutorado. As principais observações podem ser sumarizadas nos próximos parágrafos.

O estudo de efeitos de desordem estrutural sobre oscilações quânticas em grafite revelou que a mosaicidade da grafite estudada (FWHM), largamente utilizado para se determinar a qualidade de amostras HOPG, pode não ser o melhor parâmetro de desordem estrutural adotado. Foi observado nas amostras estudadas a ausência de correlação entre a amplitude de oscilações quânticas em grafite e sua mosaicidade. Por outro lado, porém, foi encontrada uma clara correlação entre a rugosidade superficial, a mobilidade eletrônica média no material e a amplitude do efeito dHvA. Resultados dessa parte do trabalho indicam que deformações da superfície da grafite afetam severamente a mobilidade do material (reduzindo a amplitude de oscilações quânticas) sem reduzir sua anisotropia. Os efeitos observados podem, ainda, estar relacionados com a existência de interfaces bem definidas na estrutura interna da grafite - algo que não foi possível se verificar durante o estudo. Resultados desta parte do trabalho compõem um artigo em fase final de preparação.

No espírito do estudo dos efeitos de desordem estrutural em grafite, investigou-se a possibilidade da abertura de gaps em grafeno através da interação do material com o substrato ou mesmo através do fenômeno de catalise magnética. Medidas inéditas até campos de 60 T em grafeno crescido apitaxialmente sobre substratos de SiC indicaram que quaisquer gaps induzidos nesse sistema não afetam o regime de quantização de Landau no grafeno. Os resultados desta parte da tese estão apresentados

na referência *Physical Review B* **89**, 085422 (2014) [149].

Estudaram-se, também, as propriedades de transporte elétrico interplanar em grafite na presença campos magnéticos de até 60 T. O trabalho tinha como objetivo a extensão de medidas previamente realizadas em campos abaixo de 9 T, a fim de se comprovar o domínio de férmions de Dirac sobre as propriedades de transporte elétrico em grafite [32]. Medidas de transporte elétrico ao longo do eixo c em diferentes amostras acusaram a presença de magnetorresistência positiva seguida por uma região de magnetorresistência negativa pronunciada acima de um determinado valor de campo magnético. Esse efeito, persistente até temperatura ambiente, é bem explicado no contexto do tunelamento de férmions de Dirac entre planos de grafeno adjacentes dentro da grafite [1].

Experimentos realizados em diferente amostras de grafite revelaram, ainda, que a MRN interplanar observada é mais pronunciada em sistemas com menor mosaicidade. Isso sugere que o alargamento de níveis de Landau seja responsável pela MR positiva observada nas medidas ao longo do eixo c da grafite. Além disso, experimentos com orientações de campo magnético paralelo a direção dos planos da grafite apresentaram indícios de que o material se torna mais tridimensional com a redução da temperatura. Os resultados indicam que a integral de overlap interplanar em grafite possui valor $\gamma_1 < 7$ meV, sendo muito inferior àquela reportada na literatura considerando-se o modelo SWM ($\gamma_1 \approx 380$ meV) [2]. Ao mesmo tempo, porém, o valor estimado para γ_1 neste trabalho está em acordo com resultados experimentais $\gamma_1 \approx 5$ meV obtidos por Haering e Wallace na referência [152]. Os resultados desta parte do trabalho compõem um artigo em fase final de preparação.

A MRN em grafite também foi observada no limite de baixos campos magnéticos em medidas na direção dos planos, como discutido na seção 4.4. A presença de defeitos lineares paralelos na superfície de grafite HOPG, criados durante a clivagem do material, dão origem a MRN na situação em que a corrente é aplicada transversalmente a esses defeitos. A MRN encontrada é linear com B, consistente com a hipótese que o transporte nessa direção seja regido pelo tunelamento de portadores de carga entre estados com momento orbital não nulo ($m \neq 0$). O comportamento encontrado indica a ausência de simetria de reversão temporal na grafite estudada, provavelmente causada pela existência de momentos magnéticos abrigados ao longo dos defeitos lineares presentes na superfície do material. Resultados desta parte do trabalho estão apresentados na referência *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 466004 (2013) [162].

Ao longo do trabalho também foram estudadas propriedades de interface entre grafite e de silício. Os resultados mostraram o surgimento de uma transição do tipo supercondutora na região de contato entre esses dois materiais com T_c em torno de 20 K, denotada pela queda de duas ordens de grandeza na resistência medida. A supressão da transição na presença de campos magnéticos se dava de maneira não isotrópica, indicando que a supercondutividade observada possuía caráter bidimensional. Além disso, a transição dependia do substrato utilizado, indicando tratar-se realmente de um efeito de interface. Os resultados obtidos nesta parte do trabalho foram reproduzidos em diversas amostras e por outros grupos. As características encontradas nas amostras preparadas são condizentes com a existência de correntes spin-polarizadas no sistema, possivelmente devido à propriedades da grafite utili-

zada. O trabalho mostra a possibilidade da criação de dispositivos supercondutores utilizando-se técnicas simples de fabricação. Os resultados referentes à esta parte do trabalho são parcialmente publicados no meio de divulgação para a indústria *Revista ABM - Metalurgia, materiais e mineração* **69**, 269 (2013) [177]

Por fim, foi observada a presença de supercondutividade no semimetal topológico antimônio na presença de ouro como dopante. A análise dos dados experimentais permitiu se classificar a supercondutividade observada como do tipo II. A máxima temperatura crítica T_C ocorria em torno de 4.6 K para amostras com 10% de Au em sua composição. A baixa fração supercondutora medida e a ausência de correlações com fases cristalinas sugere que a supercondutividade ocorre em pequenas regiões no volume da amostra. Além disso, o diagrama de fases de T_c em função da concentração de Au no material revelou um formato do tipo domo. Isso sugere que a supercondutividade observada no sistema seja induzida através da introdução de portadores causada pelo elemento Au em meio a Sb. Dentro de nosso conhecimento, os resultados referentes à esta parte do trabalho não foram reportados na literatura até o momento da conclusão desta tese. Eles compõem um trabalho em andamento.

6 Perspectivas

O trabalho apresentado nesta tese levanta questões acerca de alguns dos fenômenos estudados. Como tópicos de pesquisa a serem considerados como continuidade à esta tese, são propostos:

Efeitos de desordem em grafite Na seção 4.1 foi discutido o efeito que a rugosidade superficial possui sobre as oscilações quânticas em grafite, e como esse parâmetro de desordem pode ser utilizado para se descrever a qualidade de amostras. Porém, do trabalho realizado, não foi possível se determinar se a presença de interfaces internas bem definidas possuem papel sobre a mobilidade das amostras, e se essas estruturas contribuem para as oscilações quânticas no material. O que se observou foi somente que amostras com interfaces internas mais difusas apresentam oscilações quânticas de menor amplitude.

Para se resolver essa questão, como continuidade ao trabalho realizado, se propõe um estudo das propriedades elétricas, magnéticas e morfológicas de amostras de HOPG em função da estrutura lamelar da amostra. O principal desafio a ser superado é o crescimento de amostras ou o isolamento de um número de lamelas bem definido sem se introduzir desordem no material. Uma caracterização cuidadosa da grafite em função do tipo de interfaces entre lamelas gráficas deverá fornecer informações importantes sobre como esse tipo de defeito estrutural afeta as propriedades do material.

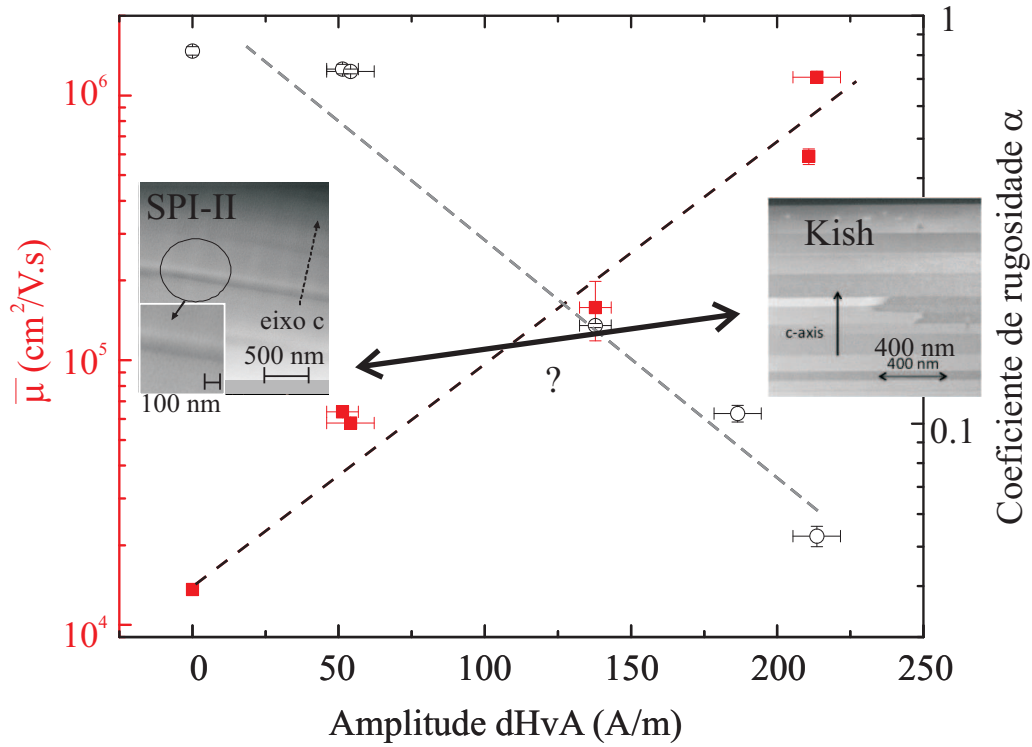


Figura 6.1: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da estrutura lamelar de duas amostras de grafite e sua relação com a rugosidade, mobilidade eletrônica média e amplitude de oscilações SdH em grafite.

MRN em grafite ultraquântico Na seção 4.3 foi demonstrado que a ocorrência de MRN em grafite na situação em que $B//J//c$ pode ser atribuída ao tunelamento de férmions de Dirac entre planos adjacentes no material. Um passo natural para se confirmar essa hipótese consiste na modulação das amostras de grafite utilizadas para se verificar a reprodutibilidade do fenômeno.

Em particular, a realização de experimentos em multigrafenos de poucas camadas deve fornecer informações adicionais acerca do tunelamento de férmions de Dirac em grafite. Caso medidas de magnetorresistência transversal nessas amostras apresentem

o mesmo comportamento observado em grafite HOPG volumétrica, seria possível se atribuir a MRN observada em HOPG à presença de uma determinada estrutura interna no material (e.g. bilayers de grafeno empilhados).

Interfaces entre grafite e silício Na seção 4.5 foram apresentados resultados mostrando a ocorrência de comportamento do tipo supercondutor em interfaces de grafite/silício. Na discussão realizada, foi colocado que a transferência de carga entre as duas componentes de interface seria a responsável pelas propriedades observadas.

Como extensão ao trabalho discutido, propõe-se a construção de dispositivos compostos por uma fina camada de grafite depositado sobre um substrato de silício [100] dopado com B. Sobre essa fina camada deve ser crescido um material isolante, de modo que seja possível a aplicação de tensões de gate no sistema. Se a camada de grafite for fina o suficiente, deverá ser possível se realizar a modulação direta da concentração de portadores na região de interface entre G-Si. Caso a supercondutividade esteja associada a uma condição ideal de polarização na região de interface (atualmente alcançada somente através de medidas na geometria vertical), o procedimento proposto deverá permitir a indução de propriedades supercondutoras na geometria horizontal.

Além disso, a realização de medidas locais de magnetização na superfície do material (através do uso de, por exemplo, sensores Hall) devem esclarecer a possível ocorrência de momentos magnéticos na interface G-Si. Esses experimentos devem permitir se verificar a hipótese da presença de correntes spin-polarizadas no sistema, que seriam responsáveis pelas assimetrias observadas nas propriedades $I \times V$ das amostras.

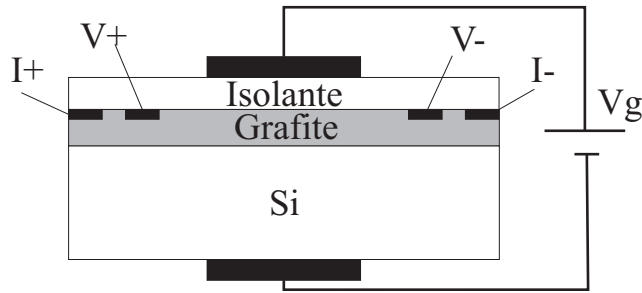


Figura 6.2: Geometria proposta para a modulação da concentração de portadores na região de interface entre grafite e silício.

Supercondutividade em Sb-Au A discussão realizada na seção 4.6 mostrou a ocorrência de supercondutividade em sistemas Sb-Au. A supercondutividade encontrada é disparada pela presença de Au no sistema, e possui maior T_C em amostras crescidas com 10% de Au em sua composição. O próximo passo no trabalho desenvolvido seria a determinação da fase estrutural responsável pela supercondutividade observada. Isso seria alcançável experimentando-se diferentes tratamentos térmicos (a fim de se aumentar a fração supercondutora observada), o que permitiria a identificação da fase supercondutora em medidas de raios-x. Alternativamente, caso a supercondutividade esteja relacionada a efeitos de interfaces, o crescimento de heteroestruturas de Sb-Au deveria responder essa questão.

Além disso propõe-se, como continuidade ao trabalho desenvolvido, o estudo das propriedades magnéticas de amostras de $Sb_{1-x}Au_x$ com $x > 0.35$. Resultados não apresentados ao longo da tese mostram, para o intervalo de concentrações $0.5 < x < 0.7$, a ocorrência de uma transição do tipo *charge density wave* (CDW) em $3.5 \text{ K} < T < 5.5 \text{ K}$ (veja a fig. 6.3). Ela é denotada por um comportamento irreversível em medidas de $M(T)$ nos regimes ZFC e FC. As temperaturas em que

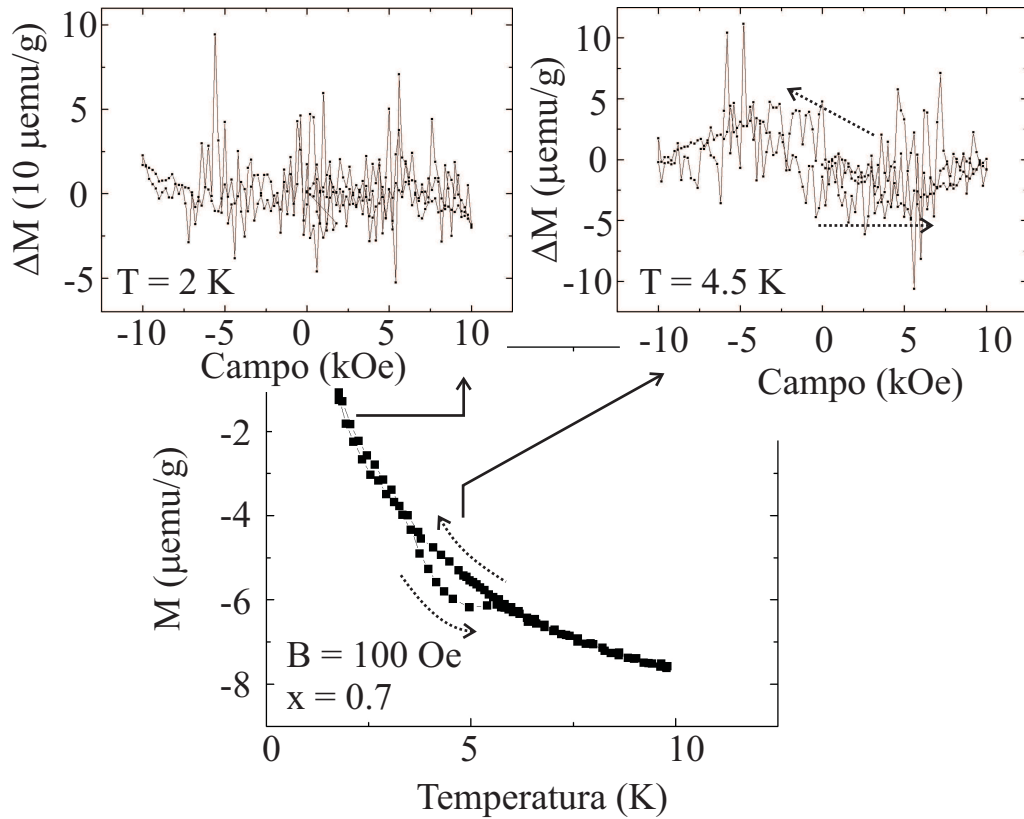


Figura 6.3: Painel inferior: curvas ZFC e FC de $M(T)$ obtidas para uma amostra de SbAu com $x = 0.7$. Os painéis superiores mostram curvas de $M(H)$ após a subtração de um background diamagnético linear. Neles, $\Delta M = M(H) - \chi_0 H$, com $\chi_0 \approx 5 \times 10^{-8}$ emu/g.Oe para o painel direito e $\chi_0 \approx 1,8 \times 10^{-8}$ emu/g.Oe para o painel esquerdo. As setas contínuas indicam a região de temperatura em que as curvas foram obtidas. As setas tracejadas indicam o sentido da medida

as irreversibilidades encontradas ocorrem são próximas àquela na qual a supercondutividade é observada em amostras com $x < 0.35$. Essa anomalia em medidas de magnetização não é acompanhada por irregularidades em medidas de transporte elétrico no material. Isso indica que apenas uma pequena fração do volume da amostra contribui para tal efeito, e sugere que a transição do tipo CDW em $0.5 < x < 0.7$

e a supercondutividade observada em $x < 0.35$ possam estar relacionadas.

Para os valores de x no qual o comportamento irreversível é observado, medidas de $M(H)$ foram realizadas em $T = 4.5$ K e $T = 2$ K. Essas temperaturas correspondem, respectivamente, a pontos dentro e fora das regiões de temperatura na qual a irreversibilidade é observada. Os resultados mostram a ocorrência de loops de magnetização vagamente semelhantes à loops do tipo supercondutores somente na região onde ocorre a histerese da medida de $M(T)$. Nada é observado em temperaturas

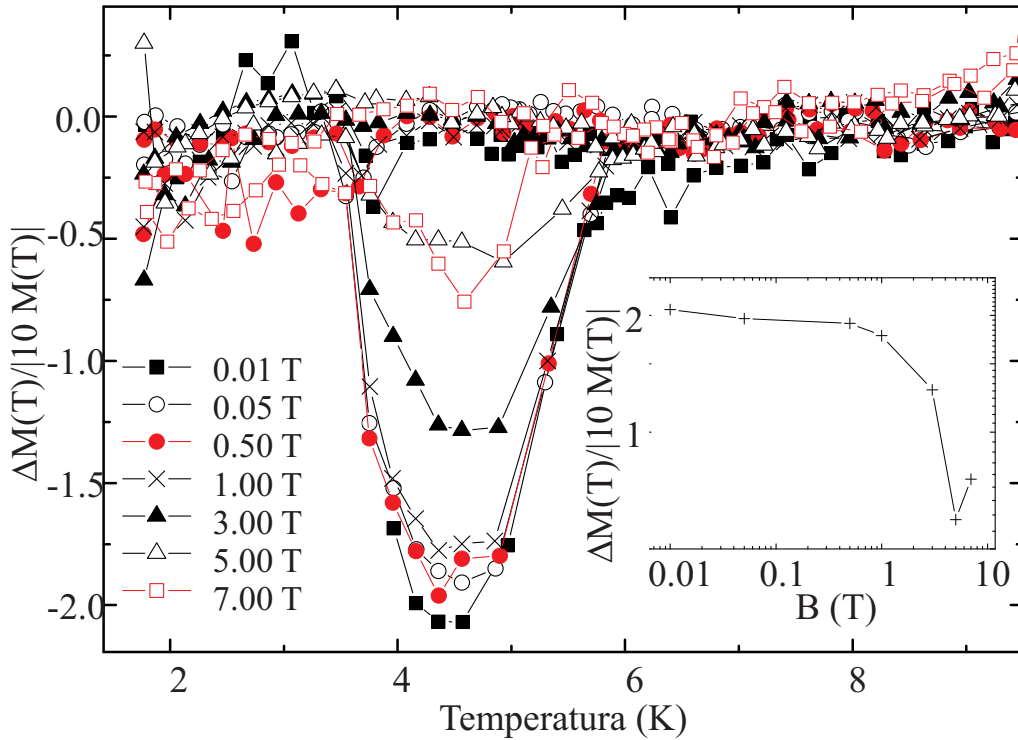


Figura 6.4: Curvas de $\Delta M(T)/B$ em função da temperatura para uma das amostras com $x = 0.7$. Aqui, ΔM se refere à diferença entre as magnetizações ZFC e FC. O inset mostra a amplitude da histerese obtida em função do campo magnético aplicado.

inferiores. Este efeito acontece no intervalo $0.5 < x < 0.7$.

Ao aumentar-se o campo magnético no material até $B = 5$ T, observa-se uma progressiva supressão da irreversibilidade encontrada. A tendência de supressão não ocorre até 7T, campo para o qual a amplitude relativa da região reentrante aumenta novamente. Curvas de $\Delta M(T)/M(ZFC)$ para uma amostra com $x = 0.7$ estão apresentadas na fig. 6.4 e ilustram esse efeito. Nelas, $\Delta M(T)$ corresponde à diferença entre a magnetização no regime FC e ZFC.

As curvas obtidas são consistentes com a presença de supercondutividade reentrante no material. Os resultados, porém, não descartam a possibilidade de que a irreversibilidade observada esteja associada a uma transição do tipo charge-density-wave ou mesmo spin-density-wave no sistema. Um estudo mais cuidadoso do fenômeno observado deve fornecer informações sobre a natureza da transição encontrada.

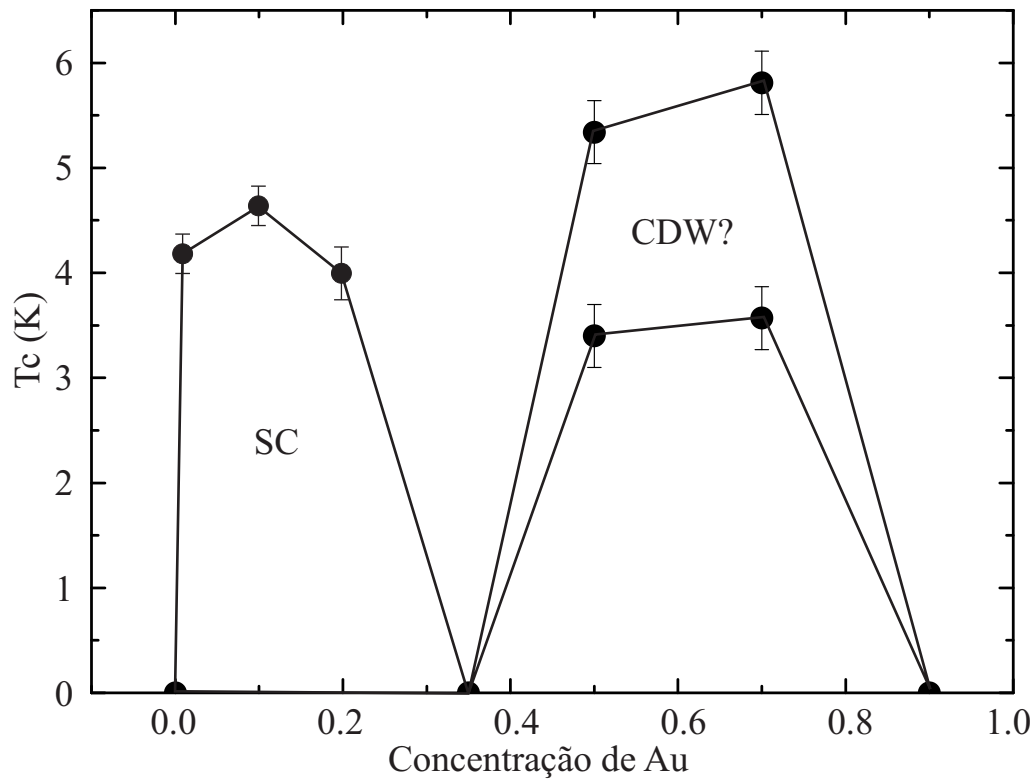


Figura 6.5: Diagrama de fases de $Sb_{1-x}Au_x$ mostrando os intervalos em que a amostra apresenta comportamento supercondutor (SC) e irreversibilidade em medidas de $M(T)$ devido à transição do tipo CDW em função da concentração de Au no material. As linhas são somente guias para os olhos.

7 Referências

- [1] Toshihito Osada. Negative interlayer magnetoresistance and zero-mode Landau level in multilayer Dirac electron systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(8):084711, 2008.
- [2] D. D. L. Chung. Review graphite. *Journal of material science*, 37:1475–1489, 2002.
- [3] Claude Cohen-Tannoudji. *Quantum Mechanics*. Wiley-VCH, 1992.
- [4] Igor A. Luk'yanchuk and Yakov Kopelevich. Dirac and normal fermions in graphite and graphene: Implications of the quantum Hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 97:256801, Dec 2006.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197–200, 2005.
- [6] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976.
- [7] W. J. de Haas and P. M. van Alphen. Note on the dependance of the susceptibility of diamagnetic metals on the field. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Science*, 7:680, 1930.

- [8] J. W. de Haas and P. M. van Alphen. The dependence of the susceptibility of bismuth single crystals upon the field. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Science*, 35:454, 1932.
- [9] I. M. Lifshitz and A. M. Kosevich. Theory of magnetic susceptibility in metals at low temperatures. *Soviet Physics JETP*, 2:636, 1956.
- [10] D. Shoenberg. *Magnetic oscillations in metals*. Cambridge University Press, 1984.
- [11] R. B. Dingle. Some magnetic properties of metals. ii. the influence of collisions on the magnetic behavior of large systems. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 211:517, 1952.
- [12] Igor A. Luk'yanchuk and Yakov Kopelevich. Phase analysis of quantum oscillations in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 93:166402, Oct 2004.
- [13] T. Champel and V. P. Mineev. de Haas–van Alphen effect in two- and quasi-two-dimensional metals and superconductors. *Philosophical Magazine Part B*, 81(1):55–74, 2001.
- [14] L. Onsager. Interpretation of the de Haas-van Alphen effect. *Phylosophical magazine series 7*, 344:1005, 1952.
- [15] L. Schubnikov and W. J. de Haas. Magnetische Widerstandsvergrößerung in Einkristallen von Wismut bei tiefen Temperaturen. *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Science*, 33:130, 1930.

- [16] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the theory of metals*. Elsevier Science Publishers B. V., 1988.
- [17] F. Aristone, J. C. Portal, J. F. Palmier, and J. C. Harmand. Shubnikov-de Haas-like oscillations in the vertical transport of semiconductor superlattices. *Brazilian Journal of Physics*, 29:375, 1999.
- [18] C. Kittel. *Introduction to solid state physics, 8th ed.* Wiley, 2004.
- [19] Paul A. Tipler and Gene Mosca. *FÍSICA PARA CIENTISTAS E ENGENHEIROS VOL.2, 6a ed.* LTC, 2009.
- [20] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45:494–497, Aug 1980.
- [21] R. B. Laughlin. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 23:5632–5633, May 1981.
- [22] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Copressure: Topological insulators. *Reviews of modern physics*, 82:3045, 2010.
- [23] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal’ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim. Unconventional quantum Hall effect and Berry’s phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physics*, 2:177, 2006.
- [24] P. Kapitza. The change of conductivity in strong magnetic fields. *Royal Society Proceedings A*, 119:358, 1928.

- [25] P. Kapitza. The study of specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems. *Royal Society Proceedings A*, 119:292, 1929.
- [26] A. A. Abrikosov. Galvanometric phenomena in metals in the quantum limit. *Soviet Physics JETP*, 29:746, 1969.
- [27] A. A. Abrikosov. Quantum magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 58:2788–2794, Aug 1998.
- [28] Gerd Bergmann. Physical interpretation of weak localization: A time-of-flight experiment with conduction electrons. *Phys. Rev. B*, 28:2914–2920, Sep 1983.
- [29] Y. Aharonov and D. Bohm. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Phys. Rev.*, 115:485–491, Aug 1959.
- [30] S. McPhail, C. E. Yasin, A. R. Hamilton, M. Y. Simmons, E. H. Linfield, M. Pepper, and D. A. Ritchie. Weak localization in high-quality two-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, 70:245311, Dec 2004.
- [31] David K. Ferry and Stephen M. Goodnick. *Transport in nanostructures*. Cambridge university press, 1997.
- [32] Y. Kopelevich, R.R. da Silva, J.C.M. Pantoja, and A.M. Bratkovsky. Negative c-axis magnetoresistance in graphite. *Physics Letters A*, 374:4629, 2010.
- [33] N. Morozov, L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, L. N. Bulaevskii, M. P. Mailey, Yu. I. Latyshev, and T. Yamashita. High-field quasiparticle tunneling in

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Negative magnetoresistance in the superconducting state. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1784–1787, Feb 2000.
- [34] Heon-Jung Kim, Ki-Seok Kim, J.-F. Wang, M. Sasaki, N. Satoh, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Yang, and L. Li. Dirac versus Weyl fermions in topological insulators: Adler-Bell-Jackiw anomaly in transport phenomena. *Phys. Rev. Lett.*, 111:246603, Dec 2013.
- [35] Naoya Tajima, Shigeharu Sugawara, Reizo Kato, Yutaka Nishio, and Koji Kajita. Effect of the zero-mode Landau level on interlayer magnetoresistance in multilayer massless Dirac fermion systems. *Phys. Rev. Lett.*, 102:176403, Apr 2009.
- [36] Alexandre S. Alexandrov, Valentin A. Dediu, and Victor V. Kabanov. Hopping magnetotransport via nonzero orbital momentum states and organic magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 108:186601, Apr 2012.
- [37] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. L. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M. K. Al-Suti, and M. S. Khan. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B*, 72:205202, Nov 2005.
- [38] Dirk van Delft and Peter Kes. The discovery of superconductivity. *Physics today*, 63:38, 2010.
- [39] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity 2nd ed.* McGraw-Hill, Inc., 1996.

- [40] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44):787–788, 1933.
- [41] Sítio na internet. http://en.wikipedia.org/wiki/Meissner_effect, Acessado em 08.08.2013.
- [42] Norman E. Phillips. Heat capacity of aluminum between 0.1°k and 4.0°k. *Phys. Rev.*, 114:676–685, May 1959.
- [43] A.A. Abrikosov. The magnetic properties of superconducting alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2(3):199 – 208, 1957.
- [44] E. P. Harris and D. E. Mapother. Critical field of superconducting aluminum as a function of pressure and temperature above 0.3°k. *Phys. Rev.*, 165:522–532, Jan 1968.
- [45] D. K. Finnemore, D. E. Mapother, and R. W. Shaw. Critical field curve of superconducting mercury. *Phys. Rev.*, 118:127–129, Apr 1960.
- [46] G. Chanin and J. P. Torre. Critical-field curve of superconducting lead. *Phys. Rev. B*, 5:4357–4364, Jun 1972.
- [47] M.S. Lubell. Empirical scaling formulas for critical current and critical field for commercial NbTi. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 19(3):754–757, 1983.
- [48] M. P. Marthur, D. W. Deis, and J. R. Gavaler. Lower critical field measurements in NbN bulk and thin films. *Journal Applied Physics*, 43:3158, 1972.

- [49] J. L. Smith, J. S. Brooks, C. M. Fowler, J. D. Goettee, W. L. Hults, J. C. King, P. M. Mankiewich, E. I. de Obaldia, M. L. O'Malley, D. G. Rickel, and W. J. Skocpol. Low-temperature critical field of YBCO. *Journal of Superconductivity*, 7:269, 1994.
- [50] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 106:162–164, Apr 1957.
- [51] Leon N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. *Phys. Rev.*, 104:1189–1190, Nov 1956.
- [52] V. Z. Kresin and S. A. Wolf. *Fundamentals of Superconductivity*. Plenum Press, 1990.
- [53] Myron Strongin, O. F. Kammerer, J. E. Crow, R. D. Parks, D. H. Douglass, and M. A. Jensen. Enhanced superconductivity in layered metallic films. *Phys. Rev. Lett.*, 21:1320–1323, Oct 1968.
- [54] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. *Nature*, 419:378, 2002.
- [55] A. D. Caviglia, N. Reyren, S. Thiel, L. F. Kourkotis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Rueetschi, M. Gabay, D. A. Muller, J. M. Triscone, and J. Mannhart. Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*, 317:1196, 2007.

- [56] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, K. Nimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki. Discovery of superconductivity in $KTaO_3$ by electrostatic carrier doping. *Nature nanotechnology*, 22:408, 2011.
- [57] K. Ueno, S. Nakamura, Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, A. oki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki. Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nature materials*, 7:855, 2008.
- [58] K. Prassides. Interfaces heat up. *Nature materials*, 9:96, 2010.
- [59] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, Marvin L. Cohen, and C. S. Koonce. Dependence of the superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting $SrTiO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 14:305–307, Mar 1965.
- [60] A. Gozar, G. Logvenov, L. F. Kourkoutis, L. A. Giannuzzi, D. A. Muller, and I. Bozovic. High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides. *Nature*, 455:782, 2008.
- [61] Nicolas Emery, Claire Hérold, Jean-François Marêché, and Philippe Lagrange. Synthesis and superconducting properties of CaC_6 . *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(4):044102, 2008.
- [62] A. Ballestar, P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, S. Dusari, F. Bern, R.R. da Silva, and Y. Kopelevich. Possible superconductivity in multi-layer-graphene by application of a gate voltage. *Carbon*, 72(0):312 – 320, 2014.

- [63] K.I. Bolotina, K.J. Sikes, Z. Jianga, M. Klimac, G. Fudenberg, J. Honnec, P. Kima, and H.L. Stormera. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146:351–355, 2008.
- [64] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817):1379, 2007.
- [65] Johan Nilsson, A. H. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres. Electronic properties of bilayer and multilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 78:045405, Jul 2008.
- [66] Eva Y Andrei, Guohong Li, , and Xu Du. Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport. *Reports on Progress in Physics*, 75:056501, 2012.
- [67] Fengnian Xia, Thomas Mueller, Yu ming Lin, Alberto Valdes-Garcia, and Phaedon Avouri. Ultrafast graphene photodetector. *Nature nanotechnology*, 4:839–843, 2009.
- [68] E. J. FREISE. Structure of graphite. *Nature*, 193:671–672, 1962.
- [69] S. B. Hubbard, T. J. Kershaw, A. Usher, A. K. Savchenko, and A. Shytov. Millikelvin de Haas–van Alphen and magnetotransport studies of graphite. *Physical review B*, 83:035122, 2011.

- [70] L. A. PENDRYS, C. ZELLELE, and F. L. VOGEL. Electrical transport properties of natural and synthetic graphite. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 15:2108, 1980.
- [71] J. G. Castle. Heat conduction in carbon materials. *Proceedings of the conferences on carbon*, 1:13, 1955.
- [72] Jan M. Zazula. On graphite transformations at high temperature and pressure induced by absorption of the LHC beam. Technical report, LHC Project Note 78 / 97, 1997.
- [73] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Physical Review*, 108:272–279, 1958.
- [74] Brandt, Chudinov, and Ponomarev. *Semimetals: Graphite and its compounds*. North-Holland, 1988.
- [75] Sítio na internet. http://en.wikipedia.org/wiki/Fermi_surface, Acessado em 01.08.2013.
- [76] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, Steven G. Louie, and A. Lanzara. First direct observation of Dirac fermions in graphite. *Nature Physics*, 2:595 – 599, 2006.
- [77] Y. Kopelevich, B. Raquet, M. Goiran, W. Escoffier, R. R. da Silva, J. C. Medina Pantoja, I. A. Luk'yanchuk, A. Sinchenko, and P. Monceau. Searching for the fractional quantum Hall effect in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 103:116802, Sep 2009.

- [78] S. Dusari, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, and N. Garcia. Ballistic transport at room temperature in micrometer-size graphite flakes. *Phys. Rev. B*, 83:125402, Mar 2011.
- [79] J. W. McClure. Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.*, 104:666–671, Nov 1956.
- [80] N. Ganguli and K. S. Krishnan. The magnetic and other properties of the free electrons in graphite. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 177:168, 1941.
- [81] P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, and M. Lösche. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Phys. Rev. B*, 66:024429, Jul 2002.
- [82] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, and S. Moehlecke. Ferromagnetic- and superconducting-like behavior of graphite. *Journal of Low Temperature Physics*, 119(5-6):691–702, 2000.
- [83] J. Cervenka, M. I. Katsnelson, and C. F. J. Flipse. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. *Nature Physics*, 5:840, 2009.
- [84] Oleg V. Yazyev. Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 101:037203, Jul 2008.
- [85] Xiaochang Miao, Sefaattin Tongay, and Arthur F. Hebard. Extinction of ferromagnetism in highly ordered pyrolytic graphite by annealing. *Carbon*, 50(4):1614 – 1618, 2012.

- [86] D. W. Boukhvalov, S. Moehlecke, R. R. da Silva, and Y. Kopelevich. Effect of oxygen adsorption on magnetic properties of graphite. *Phys. Rev. B*, 83:233408, Jun 2011.
- [87] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S Torres, R. R. Silva, H. Kempa, F. Mrowka, and T. Ocana. Metal-insulator-metal transitions, superconductivity and magnetism in graphite. *Studies of high temperature superconductors*, 45:59, 2003.
- [88] Y. Kopelevich and P. Esquinazi. Graphene physics in graphite. *Advanced Materials*, 19:4559, 2007.
- [89] H. Kempa, P. Esquinazi, and Y. Kopelevich. Field-induced metal-insulator transition in the *c*-axis resistivity of graphite. *Phys. Rev. B*, 65:241101, May 2002.
- [90] B. T. Kelly. *Physics of Graphite*. Applied Science Publishers Ltd, 1981.
- [91] Y. Kopelevich, J. C. Medina Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. Universal magnetic-field-driven metal-insulator-metal transformations in graphite and bismuth. *Phys. Rev. B*, 73:165128, Apr 2006.
- [92] H. Kempa, H. C. Semmelhack, P. Esquinazi, and Y. Kopelevich. Absence of metal-insulator transition and coherent interlayer transport in oriented graphite samples in parallel magnetic field. *Solid state communications*, 125:1, 2003.
- [93] D. E. Soule. Magnetic field dependence of the hall effect and magnetoresistance in graphite single crystals. *Phys. Rev.*, 112:698–707, Nov 1958.

- [94] J. W. McClure and W. J. Spry. Linear magnetoresistance in the quantum limit in graphite. *Phys. Rev.*, 165:809–815, Jan 1968.
- [95] Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, and P. Esquinazi. Reentrant metallic behavior of graphite in the quantum limit. *Phys. Rev. Lett.*, 90:156402, Apr 2003.
- [96] H. Ochimizu, T. Takamasu, S. Takeyama, S. Sasaki, and N. Miura. High-field phase in the magnetic-field-induced electronic phase transition of graphite. *Phys. Rev. B*, 46:1986–1991, Jul 1992.
- [97] Y. Iye, P. M. Tedrow, G. Timp, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Furukawa, and S. Tanuma. High-magnetic-field electronic phase transition in graphite observed by magnetoresistance anomaly. *Phys. Rev. B*, 25:5478–5485, Apr 1982.
- [98] J. Barzola-Quiquia, J.-L. Yao, P. Radiger, K. Schindler, and P. Esquinazi. Sample size effects on the transport characteristics of mesoscopic graphite samples. *phys. stat. sol. (a)*, 205(12):2924–2933, 2008.
- [99] J. Barzola-Quiquia, A. Ballestar, S. Dusari, and P. Esquinazi. *Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications*. InTech, 2011.
- [100] P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra, and M. Potemski. How perfect can graphene be? *Phys. Rev. Lett.*, 103:136403, Sep 2009.

- [101] Igor A. Luk'yanchuk, Yakov Kopelevich, and Mimoun El Marssi. Dirac fermions in graphite: The state of art. *Physica B: Condensed Matter*, 404:404, 2009.
- [102] Sítio na internet. <http://www.lenntech.com.pt/periodico/antimony.htm>, Acessado em 10.08.2013.
- [103] Peng-Fei Zhang, Zheng Liu, Wenhui Duan, Feng Liu, and Jian Wu. Topo-electronic transitions in Sb(111) nanofilm: the interplay between quantum confinement and surface effect. *arXiv:1203.3379 [cond-mat.mes-hall]*, 2012.
- [104] L. M. Falicov and P. J. Lin. Band structure and fermi surface of antimony: Pseudopotential approach. *Phys. Rev.*, 141:562–567, Jan 1966.
- [105] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. *Science*, 323(5916):919–922, 2009.
- [106] D. Hsieh., L. Weay, D. Qian., Y. Xia, J. H. Dil, F. Meier, L. Patthey, J. Osterwalder, G. Bihlmayer, T. S. Hor, R. J. Cava., and Z. Hasan. Direct observation of spin-polarized surface states in the parent compound of a topological insulator using spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy in a Mott-polarimetry mode. *New Journal of Physics*, 12:125001, 2010.

- [107] J. Seo, P. Roushan, H. Beidenkopf, Y. S. Hor, R. J. Cava, and A. Yazdani. Transmission of topological surface sstate through surface barriers. *Nature Letters*, 466:343, 2010.
- [108] J. G. Analytis, R. D. McDonald, S. C. Riggs, J. H. Chu, and G. S. G. S. Boebinger. R. Fisher. Two-dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator. *Nature Physics*, 6:960, 2010.
- [109] Z Li, G Li, N L Wang, and J L Luo. The metal–insulator-like and insulator–metal-like behaviors in antimony. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(23):235232, 2008.
- [110] Naoki Satoh and Susumu Sakakibara. Wavelet analysis of the longitudinal Shubnikov–de Haas oscillation in antimony. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 2A):680–684, 2002.
- [111] L.R. Windmiller and M.G. Priestley. The fermi surface of antimony. *Solid State Communications*, 3(8):199 – 203, 1965.
- [112] T. R. Rj McDonald, E. Gregory, and G. S. Barberich. Superconductivity of antimony. *Physics Letters*, 14:16, 1965.
- [113] W. F. Love. Superconductivity in tin-bismuth and tin-antimony alloys. *Phys. Rev.*, 92:238–243, Oct 1953.
- [114] N. Pessall, K.P. Gupta, C.H. Cheng, and Paul A. Beck. Low temperature specific heat of B.C.C. alloys of 3d transition elements and aluminum. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(9):993 – 1003, 1964.

- [115] B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. B. Compton. Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 35:1–22, Jan 1963.
- [116] T.F. Smith. Superconductivity at high pressure in the A15 compounds. *Journal of Low Temperature Physics*, 6(1-2):171–195, 1972.
- [117] H.R. Khan. Superconducting gold alloys. *Gold Bulletin*, 17(3):94–100, 1984.
- [118] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, 452:970, 2008.
- [119] Luís Augusto Gomes Baring. *Supercondutividade em semimetais e isolantes topológicos*. PhD thesis, IFGW - UNICAMP, 2013.
- [120] X-L Qi and S-C Zhang. The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Physics today*, 63:33, 2010.
- [121] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava. Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its implications for pairing in the undoped topological insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 104:057001, Feb 2010.
- [122] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1, 1958.
- [123] Sítio na internet. <http://en.wikipedia.org/wiki/Coilgun>, Acessado em 02.04.2014.

- [124] David Halliday, Resnick, and Jearl Walker. *Fundamentos de física, volume 3*. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [125] Homepage do laboratório de campos magnéticos intensos (Incmi). <http://incmi.cnrs.fr/?lang=fr>, Acessado em 02.04.2014.
- [126] B. D. Josephson. The discovery of tunnelling supercurrents. *Rev. Mod. Phys.*, 46:251–254, Apr 1974.
- [127] Simon Foner. Vibrating sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 27(7):548–548, 1956.
- [128] B. C. Dodrill. Low moment measurements with a vibrating sample magnetometer. *Lakeshore, internal publication*.
- [129] A. J. Matthews, A. Usher, and C. D. H. Williams. A low-temperature high-sensitivity torsion balance magnetometer with in situ stator adjustment. *Review of Scientific Instruments*, 75(8):2672–2677, 2004.
- [130] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd ed.* 1992.
- [131] Oxford Instruments Analytical Limited. *Wavelength Dispersive X-ray Microanalysis explained*, ref: oia/011/b/0502 edition, 2002.
- [132] Sítio na internet. http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence#/media/File:X-ray_fluorescence_simple_figure.svg, acessado em 02.07.2014.

- [133] Spi-instruments homepage. <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.php>, Acessado em 04.09.2013.
- [134] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2):47 – 57, 2007.
- [135] Michael E. Fisher. Interface wandering in adsorbed and bulk phases, pure and impure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 82:1569–1603, 1986.
- [136] E. Gogolides, C. Boukouras, G. Kokkoris, O. Brani, A. Tserepi, and V. Constantoudis. Si etching in high-density sf6 plasmas for microfabrication: surface roughness formation. *Microelectronic engineering*, 73:312, 2004.
- [137] J. Krim and J. O. Indekeu. Roughness exponents: A paradox resolved. *Phys. Rev. E*, 48:1576–1578, Aug 1993.
- [138] Cheng-Kai Chang, Satender Kataria, Chun-Chiang Kuo, Abhijit Ganguly, Bo-Yao Wang, Jeong-Yuan Hwang, Kay-Jay Huang, Wei-Hsun Yang, Sheng-Bo Wang, Cheng-Hao Chuang, Mi Chen, Ching-I Huang, Way-Faung Pong, Ker-Jar Song, Shoou-Jinn Chang, Jing-Hua Guo, Yian Tai, Masahiko Tsujimoto, Seiji Isoda, Chun-Wei Chen, Li-Chyong Chen, and Kuei-Hsien Chen. Band gap engineering of chemical vapor deposited graphene by in situ BN doping. *ACS Nano*, 7(2):1333–1341, 2013.
- [139] Marco Papagno, Stefano Rusponi, Polina Makarovna Sheverdyeva, Sergio Vlaic, Markus Etzkorn, Daniela Pacilé, Paolo Moras, Carlo Carbone, and Ha-

- rald Brune. Large band gap opening between graphene Dirac cones induced by Na adsorption onto an Ir superlattice. *ACS Nano*, 6(1):199–204, 2012.
- [140] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro neto, and A. Lanzara. Substrate-induced bandgap opening in epataxial graphene. *Nature materials*, 6:770, 2007.
- [141] I. A. Shovkovy. Magnetic catalisys: A review. *Lecture notes in physics*, 871:13, 2013.
- [142] Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer. Ultrathin epitaxial graphite:? 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):19912–19916, 2004.
- [143] Walt A. de Heer, Claire Berger, Ming Ruan, Mike Sprinkle, Xuebin Li, Yike Hu, Baiqian Zhang, John Hankinson, and Edward Conrad. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(41):16900–16905, 2011.
- [144] H. P. Wei, D. C. Tsui, M. A. Paalanen, and A. M. M. Pruisken. Experiments on delocalization and universality in the integral quantum Hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1294–1296, Sep 1988.

- [145] T. Shen, A. T. Neal, M. L. Bolen, J. J. Gu, L. W. Engel, M. A. Capano, and P. D. Ye. Quantum-Hall plateau-plateau transition in top-gated epitaxial graphene grown on SiC (0001). *Journal of Applied Physics*, 111(1):–, 2012.
- [146] D. V. Khveshchenko. Ghost excitonic insulator transition in layered graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 87:246802, Nov 2001.
- [147] E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, V. A. Miransky, and I. A. Shovkovy. Magnetic field driven metal-insulator phase transition in planar systems. *Phys. Rev. B*, 66:045108, Jul 2002.
- [148] D. V. Khveshchenko. Magnetic-field-induced insulating behavior in highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 87:206401, Oct 2001.
- [149] B. Jabakhanji, A. Michon, C. Consejo, W. Desrat, M. Portail, A. Tiberj, M. Paillet, A. Zahab, F. Cheynis, F. Lafont, F. Schopfer, W. Poirier, F. Bertran, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, D. Kazazis, W. Escoffier, B. C. Camargo, Y. Kopelevich, J. Camassel, and B. Jouault. Tuning the transport properties of graphene films grown by CVD on SiC(0001): Effect of in situ hydrogenation and annealing. *Phys. Rev. B*, 89:085422, Feb 2014.
- [150] Daijiro Yoshioka and Hidetoshi Fukuyama. Electronic phase transition of graphite in a strong magnetic field. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(3):725–726, 1981.
- [151] Takao Morinari and Takami Tohyama. Crossover from positive to negative interlayer magnetoresistance in multilayer massless Dirac fermion system with

- non-vertical interlayer tunneling. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(4):044708, 2010.
- [152] R. R. Haering and P. R. Wallace. The electric and magnetic properties of graphite. *Journal of physics and chemistry of solids*, 3:253, 1957.
- [153] Urban Lundin and Ross H. McKenzie. Indications of coherence-incoherence crossover in layered metallic transport. *Phys. Rev. B*, 68:081101, Aug 2003.
- [154] S. P. Strong, David G. Clarke, and P. W. Anderson. Magnetic field induced confinement in strongly correlated anisotropic materials. *Phys. Rev. Lett.*, 73:1007–1010, Aug 1994.
- [155] Yasuhiro Iye, Joseph Heremans, Kazuo Nakamura, Giyuu Kido, Noboru Miura, Jean-Pierre Michenaud, and Sei ichi Tanuma. Magnetostriction of bismuth and graphite in fields up to 40 tesla. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(5):1692–1700, 1983.
- [156] K. Nakamura and N. Miura. Magneto-plasma wave propagation in graphite under high magnetic fields. *Solid State Communications*, 42(2):119 – 122, 1982.
- [157] Sergey Slizovskiy and Joseph J. Betouras. Nonlinear magnetization of graphene. *Phys. Rev. B*, 86:125440, Sep 2012.
- [158] J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, M. S. Nevius, F. Wang, K. Shepherd, J. Palmer, F. Bertran, P. Le Fevre, J. Kunc, W. A. de Heer, C. Berger, and E. H. Conrad. A wide-bandgap metal–semiconductor–metal nanostructure made entirely from graphene. *Nature Physics*, 9:49, 2013.

- [159] Jesper Toft Rasmussen, Tue Gunst, Peter Bøggild, Antti-Pekka Jauho, and Mads Brandbyge. Electronic and transport properties of kinked graphene. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 4:103–110, 2013.
- [160] Y. A. Dreizin and A. M. Dykhne. Anomalous conductivity of inhomogeneous media in a strong magnetic field. *Journal of experimental and theoretical physics*, 36:127, 1973.
- [161] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, and Koichi Kusakabe. Localized electronic states on graphite edge. *Czechoslovak Journal of Physics*, 46(5):2429–2430, 1996.
- [162] Y Kopelevich, R R da Silva, B C Camargo, and A S Alexandrov. Extraordinary magnetoresistance in graphite: experimental evidence for the time-reversal symmetry breaking. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(46):466004, 2013.
- [163] Werner Kern. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *J. Electrochem Soc.*, 137:1887, 1990.
- [164] Manual de processo rca. www.if.ufrgs.br/microel/reserva/Manual_RCA.pdf, Acessado em 19.08.2013.
- [165] N.-C. Yeh, R. P. Vasquez, C. C. Fu, A. V. Samoilov, Y. Li, and K. Vakili. Nonequilibrium superconductivity under spin-polarized quasiparticle currents in perovskite ferromagnet-insulator-superconductor heterostructures. *Phys. Rev. B*, 60:10522–10526, Oct 1999.

- [166] Guoya Sun, Zhiming Zheng, D Y Xing, Jinming Dong, and Z D Wang. Injection of spin-polarized carriers in ferromagnet/superconductor tunnel junctions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(4):627, 2001.
- [167] Daniel Koller, M. S. Osofsky, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, R. J. Soulen, R. M. Stroud, C. R. Eddy, J. Kim, R. C. Y. Auyeung, J. M. Byers, B. F. Woodfield, G. M. Daly, T. W. Clinton, and Mark Johnson. Suppression of superconductivity by injection of spin-polarized current. *Journal of Applied Physics*, 83(11):6774–6776, 1998.
- [168] S. Okuma, S. Morishima, and M. Kamada. Dynamic transition and metastability in the nonlinear I - V regime in a Corbino disk superconductor. *Phys. Rev. B*, 76:224521, Dec 2007.
- [169] S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B. R. Appleton, and A. F. Hebard. Rectification at graphene-semiconductor interfaces: Zero-gap semiconductor-based diodes. *Phys. Rev. X*, 2:011002, Jan 2012.
- [170] V. I. Zdravkov, J. Kehrle, G. Obermeier, S. Gsell, M. Schreck, C. Müller, H.-A. Krug von Nidda, J. Lindner, J. Moosburger-Will, E. Nold, R. Morari, V. V. Ryazanov, A. S. Sidorenko, S. Horn, R. Tidecks, and L. R. Tagirov. Reentrant superconductivity in superconductor/ferromagnetic-alloy bilayers. *Phys. Rev. B*, 82:054517, Aug 2010.
- [171] D. C. Kim, J. S. Kim, H. R. Kang, G. T. Kim, A. N. Baranov, Y. W. Park, J. S. Pshirkov, and E. V. Antipov. Observation of anomalous reentrant superconductivity. *Phys. Rev. B*, 64:064502, Jul 2001.

- [172] E. Šimánek. Origin of the resistivity minima in granular superconductors. *Phys. Rev. B*, 25:237–244, Jan 1982.
- [173] D. Winkler, Y. M. Zhang, P. Å. Nilsson, E. A. Stepantsov, and T. Claeson. Electromagnetic properties at the grain boundary interface of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bicrystal Josephson junction. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1260–1263, Feb 1994.
- [174] M. A. Sillanpaa, T. Lehtinen, A. Paila, Yu. Makhlin, L. Roschier, and P. J. Hakonen. Direct observation of Josephson capacitance. *Phys. Rev. Lett.*, 95:206806, Nov 2005.
- [175] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, A. M. Goldman, and B. G. Orr. Threshold for superconductivity in ultrathin amorphous gallium films. *Phys. Rev. B*, 34:4920–4923, Oct 1986.
- [176] D. Das and S. Doniach. Weakly localized bosons. *Phys. Rev. B*, 57:14440–14443, Jun 1998.
- [177] Y. Kopelevich, R. R. Silva, and B. C. Camargo. Um supercondutor quente. *Revista ABM - Metalurgia, materiais e mineração*, 69:269, 2013.
- [178] H. Kitagawa, H. Noguchi, T. Kiyabu, M. Itoh, and Y. Noda. Thermoelectric properties of Bi-Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing. *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 65:1223, 2004.
- [179] K. Jin, N. P. Butch, K. Kirshenbaum, J. Paglione, and R. L. Greene. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. *Nature*, 476:73, 2011.

- [180] T. Honma and P. H. Hor. Unified electronic phase diagram for hole-doped high-Tc cuprates. *Phys. Rev. B*, 77:184520, May 2008.