

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

Composición, magnetización y magnetotransporte a bajas
temperaturas del semimetal WTe_2

Proyecto de Investigación

Nicolas Zapata González

Física

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de Licenciado en Física

Quito, 20 de diciembre de 2017

Universidad San Francisco de Quito USFQ
Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Composición, magnetización y magnetotrasporte a bajas temperaturas del
semimetal WTe_2

Nicolas Zapata González

Calificación:

Nombre del Profesor, Título Académico

Dario Niebieskikwiat, PhD.

Firma del Profesor

Quito, 20 de diciembre de 2017

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Nicolas Zapata González

Código: 00116240

Cédula de identidad: 1719639815

Lugar y fecha: Quito, 20 de diciembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

En principio quiero agradecer a Víctor Correa del Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico de Bariloche, Argentina. El es co-director de este trabajo de titulación y la persona con la que realicé todas las mediciones de magnetización y magnetotransporte, así como gran parte del análisis de datos del presente proyecto. Muchas gracias por tu ayuda y gran paciencia al momento de enseñarme todo lo necesario para la realización de este proyecto. También es necesario agradecer a Sergio Suarez del Laboratorio de Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche, con quién trabajé conjuntamente en el acelerador TANDEM, para realizar el método de espectroscopía RBS.

En segundo lugar quiero agradecer a mi madre, mi padre, mi tía Cris, mi tío Freddy y mi abuelita Isabel. Gracias por su incondicional apoyo, sin tantas cosas que me han enseñado todo esto no hubiera sido posible. Todo lo que he llegado a conseguir les debo a ustedes. Gracias por su paciencia en mis momentos más locos, su cariño en mis momentos más tristes y su aliento en los momentos más duros. Quiero agradecer a todo el resto de mi familia por siempre estar dispuestos a brindarme un consejo y ayudarme en los momentos más difíciles de mi vida.

Le agradezco también a todos los que fueron mis profesores, desde el colegio hasta el último semestre de universidad. He aprendido muchas cosas de ellos, tanto buenas como malas, que me han permitido crecer mucho como persona.

A Darío Niebieskikwiat y Vincent Vlamincck por su guía y apoyo con todo lo relacionado a este trabajo.

A mis amigos del departamento de física, con los cuales hemos vivido tantas alegrías y frustraciones a lo largo de todo este viaje llamado universidad. Sigán siempre adelante y no se dejan vencer por momentos duros que tal vez puedan aparecer en esta profesión.

Finalmente quiero agradecer a esa luz que me alegraba incluso en los días más tristes: mi novia Miry. Gracias por todos los pequeños momentos que hemos vivido juntos y enseñarme a ser dos sin necesidad de dejar de ser yo.

DEDICATORIA

A todo aquel que piense que la realidad es algo más que un círculo monótono y decadente

A mis hermanos Juan Martín y María Emilia,

sueñen siempre en algo grande

Resumen

En el presente trabajo se estudian la composición química, magnetización y propiedades de magnetotransporte del semimetal WTe_2 . La composición se analiza utilizando una técnica de espectroscopia RBS (Rutherford Backscatering) la cuál permite determinar una estequiometría promedio de $WTe_{2.61}$. Las desviaciones encontradas entre este valor y la estequiometría esperada se atribuyen a la formación de capas de oxido y suciedad en la superficie del material. La sensibilidad de este material a la oxidación o la suciedad, indica claras limitaciones para una posible aplicación de este material en circuitos electrónicos reales o sistemas de altas energías. Se encontró también que el material tiene un diamagnetismo de Van Vleck (independiente de la temperatura) en un rango 1.9 a 300 K. El estudio de las propiedades de magneto-transporte indica un aumento significativo de la resistividad del material a partir de temperaturas menores a 63 K, debido a la gran compensación de las densidades de huecos y electrones. Se observaron curvas de magnetoresistencia positivas con un comportamiento inusual por debajo de los 10 K. Estas no presentaron una saturación hasta 16 T y con valores que llegan hasta $2.15 \times 10^6 \%$ a 1.9K y 16 T. Se estudió también la dependencia de la movilidad promedio y densidad promedio de portadores para temperaturas entre 2 K y 10 K. Esto permitió obtener los valores aproximados de $\mu_{avg} \sim 10 m^2 V^{-1} s^{-1}$ y $n_{avg} \sim 4,4 \times 10^{19} cm^{-3}$ para temperaturas de 0 y 2 K respectivamente. El análisis de las oscilaciones Shubnikov-de Haas permite obtener 5 frecuencias características $F_1 = 90.6$ T, $F_2 = 122.5$ T, $F_3 = 146.3$ T, $F_4 = 159.9$ T y $F_\delta = 253.7$ T. Dos de ellas F_1 y F_4 se relacionan con los pockets de huecos presentes en la superficie de Fermi, mientras F_2 y F_3 se identifican con los pockets de electrones. La quinta frecuencia se atribuye a la aparición de un efecto túnel entre los pockets de huecos F_1 y F_4 (magnetic breakdown). Finalmente, se obtienen razonables aproximaciones de las masas efectivas de cada pocket utilizando la versión bidimensional de la formula Lishfitz-Kosevic, los cuales se encuentran en el rango 0.3-0.4 m_e .

Palabras clave: Espectroscopia Rutherford Backscatering, Magnetoresistencia, Semimetal, Oscilaciones Shubnikov-de Haas.

Abstract

In this work the composition, magnetization and magnetotransport properties of WTe_2 semimetal are studied. The composition was obtained using RBS spectroscopy (Rutherford Backscattering) which allowed to determine an average stoichiometry of $WTe_{2.36}$. The deviations between this value and the expected stoichiometry were attributed to the formation of superficial oxide and dirt. The susceptibility of this material to oxidation or dirt, indicates clear limitations for a possible application of this material in real electronic circuits or high energy systems. It was also found that the material has a Van Vleck diamagnetism (temperature independent) in the range 1.9 to 300 K. The study of the magnetotransport properties indicates a significant increase in the material resistivity for temperatures lower than 63 K, due to a great compensation of electrons and holes densities. Unusual MR positive curves were observed below 10 K with an unsaturated behavior up to 16 T with values reaching up to $2.15 \times 10^6 \%$ at 1.9K and 16 T. The dependence of the average mobility and average density of carriers for temperatures between 2 K and 10 K was also studied. This allowed to obtain the approximate values of $\mu_{avg} \sim 10 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $n_{avg} \sim 4,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for temperatures of 0 and 2 K respectively. The analysis of Shubnikov-de Haas oscillations gave 5 characteristic frequencies $F_1 = 90.6 \text{ T}$, $F_2 = 122.5 \text{ T}$, $F_3 = 146.3 \text{ T}$, $F_4 = 159.9 \text{ T}$ and $F_5 = 253.7 \text{ T}$. Two of them F_1 and F_4 are related to the hole pockets present on the Fermi surface, while F_2 and F_3 were identified with the electron pockets. The fifth frequency is attributed to the appearance of a tunneling effect between the hole pockets F_1 y F_4 (magnetic breakdown). Finally, reasonable approximations of the effective masses of each pocket are obtained using the two-dimensional version of the Lishfitz-Kosevic formula, which are in the range 0.3-0.4 m_e .

Key words: Rutherford Backscattering Spectroscopy, Magnetoresistance, Semimetal, Shubnikov-de Haas Oscillations.

Índice

1. Introducción	9
1.1. Espectroscopia RBS	12
1.2. Two-Band Model	14
1.2.1. Magnetoresistencia	16
1.3. Oscilaciones Cuánticas	17
1.3.1. Magnetic Breakdown	19
1.4. Motivaciones	20
2. Crecimiento y Composición	21
2.1. Crecimiento	21
2.2. Composición por Espectroscopía RBS	23
3. Resultados	26
3.1. Magnetización	26
3.2. Resistividad y Magnetotransporte	29
3.2.1. Magnetoresistencia	31
3.2.2. Movilidades y densidades promedio de portadores	35
4. Oscilaciones Shubnikov-de Haas	39
4.1. Determinación de Masas Efectivas	43
5. Conclusiones	46
6. Referencias	48

1. Introducción

Desde los años 60 se han realizado estudios importantes acerca del material WTe_2 . Estos permitieron conocer sus propiedades termodinámicas y electrónicas entre $6 - 300 K$, lo que proporcionó una idea de su estructura de bandas y relación de dispersión electrónica [1, 2]. Sin embargo, las motivaciones de dichos estudios se encontraba enfocada en la viabilidad de sus aplicaciones en el crecimiento de muestras de materiales semiconductores. Razón por la cuál no se realizaban estudios profundos acerca de sus propiedades de magnetotransporte. No fue hasta años recientes que este compuesto tuvo un papel protagónico en la física de la materia condensada.

Con la adquirida popularidad del Grafeno en las últimas décadas, debido a sus propiedades electrónicas y su peculiar relación de dispersión electrónica, se produjo un gran interés por la búsqueda de otros materiales 2D con características similares. Una alternativa prometedora se encontró en los denominados materiales TMD (Transition Metal Dichalcogenides). Estos consisten en semiconductores y semimetales monocristalinos del tipo AB_2 , donde A es un metal de transición del grupo IVB-VIB (típicamente Mo o W) y B es un átomo calcogenoide (grupo 16 en la tabla periódica) tales como S , Se or Te . Todos ellos poseen tres fases cristalinas importantes: prismática trigonal 2H, octahédrica distorsionada 1T y octahédrica demerizadas 1T' (ver Figura 1.1). La primera se caracteriza por un apilamiento ABA, donde planos de átomos calcógenos ocupan la misma posición A y se encuentran uno encima del otro en la dirección perpendicular a la capa (1,0,0). Por otra parte, la fases 1T y 1T' tienen un apilamiento del tipo ABC, el cuál es similar a la estructura ABA pero con desviaciones entre los planos de átomos calcógenos. La fase 1T' presenta una distorsión con respecto a la fase 1T, debido a la mayor interacción de los átomos calcógenos. Esto genera enlaces metal-metal que produce una subestructura en zig-zag unidimensional entre ellos [3]. En el caso particular de WTe_2 , se han observado las fases 2H y 1T' [5, 1, 4]. En cuanto a la primera, a presiones altas y bajas temperaturas el material presenta características propias de un superconductor. Por otra parte, la fase 1T' se caracteriza por un comportamiento semimetálico con inusuales propiedades de magneto-transporte, como por ejemplo magnetoresistencias positivas no saturadas hasta campos de 35 T [3]. Un semimetal se caracteriza por tener una densidad de estados a un semiconductor, pero con una pequeña intersección entre sus bandas de valencia y conducción. La Figura 1.2 muestra una densidad de estados típica de este tipo de

materiales.

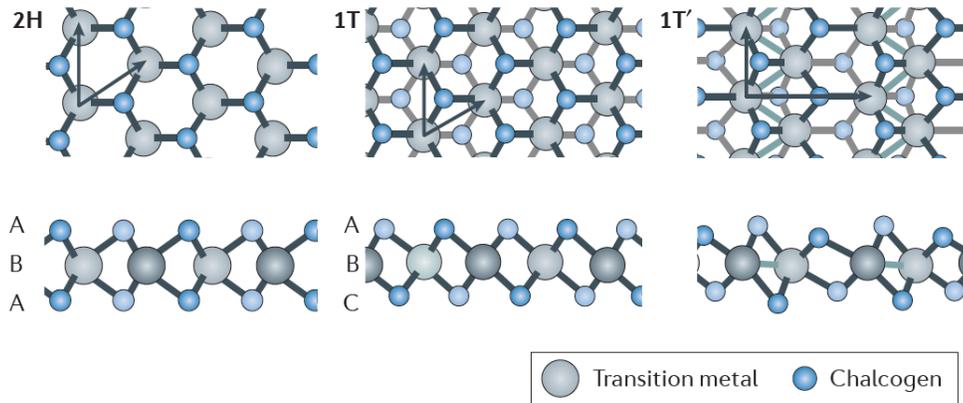


Figura 1.1: Diferentes fases de los materiales TMD [3]

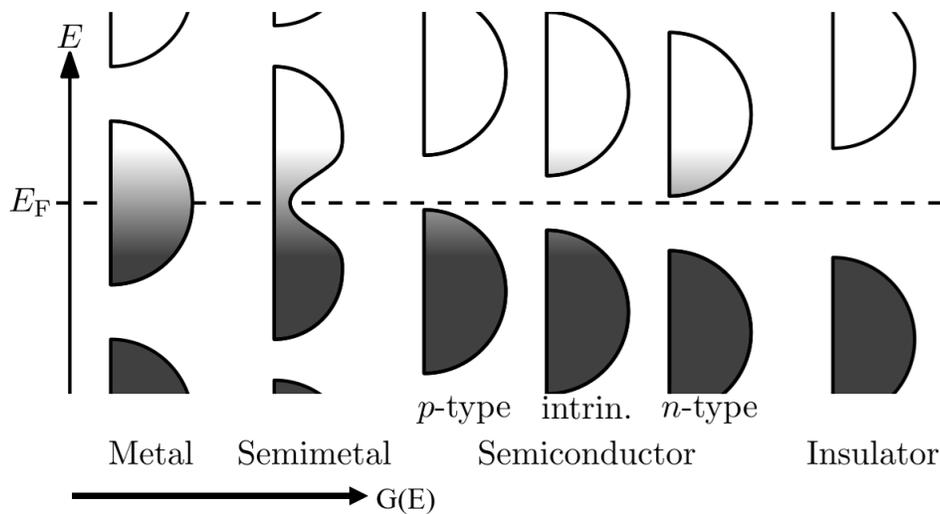


Figura 1.2: Densidades de estados de distintas clases de sólidos [6]

Un estudio publicado en 2014 en la revista Nature, reportó una exótica magnetoresistencia positiva no saturada a bajas temperaturas y campos hasta de 16 T para la fase 1T' del semimetal WTe_2 . Los valores reportados rondan los 452,700 % a 14.7 T, siendo estos incluso mayores a ciertas magnetoresistencias colosales encontradas anteriormente [7]. Esta clase de comportamiento resulta aún más peculiar debido que no se produce por efectos relacionados a la magnetización del material. Un análisis utilizando un cálculo de primeros principios, les permitió encontrar una forma aproximada de la estructura de bandas y la superficie de Fermi del material (Figura 1.3).

La existencia de magnetoresistencias no saturadas se atribuyó a una característica sobresaliente encontrada en el material a bajas temperaturas: existe una equipoblación casi compensada de huecos y electrones. De la misma forma, se encontró una anisotropía en la magnetoresistencia, siendo esta máxima cuando el campo magnético aplicado era paralelo a $[0,0,1]$ y la corriente paralela a la subestructura metal-metal a lo largo de la dirección $[1,0,0]$ [7].

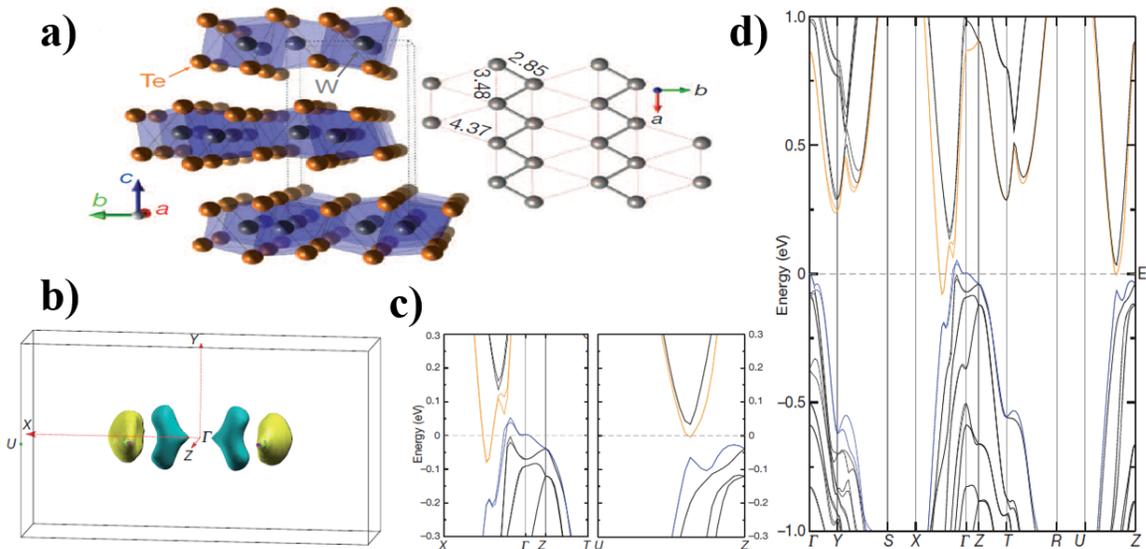


Figura 1.3: Características del Semimetal WTe_2 [7]: a) Estructura cristalina del tipo $1T'$ con capas poco interactuantes. La longitud de los ejes principales es de $a = 3.48\text{\AA}$, $b = 6.25\text{\AA}$ y $c = 14.05\text{\AA}$ [8]. Se muestra la subestructura unidimensional en zig-zag formada por el metal de transición W . b) Superficie de Fermi. Se observan dos pockets (superficies de nivel de la estructura de banda en el nivel de Fermi) de electrones (amarillos) y dos pockets de huecos (azules) alineados a lo largo de la dirección X paralela a \vec{a} . c) Puntos de Weyl que provee las características de semimetal a WTe_2 . d) Relación de dispersión electrónica del material. Una equipoblación de huecos y electrones se puede observar cerca del punto Γ .

Debido a las débiles interacciones entre planos (dominada especialmente por fuerzas Van Der Walls), muestras extremadamente delgadas (incluso monocapas) de WTe_2 se han obtenido por medio de un sencillo proceso de exfoliación. Estudios realizados sobre diferentes grosores del semimetal, los cuales van desde monocapas hasta muestras de 1 mm de espesor, han reportado la persistencia del comportamiento no saturado de la magnetoresistencia [9]. Esto ha dado lugar a la confirmación de su comportamiento 2D y la aparición de potenciales aplicaciones en nanodispositivos electrónicos a bajas temperaturas fabricados a base de WTe_2 [3].

1.1. Espectroscopia RBS

El método de espectroscopia por Rutherford Back-Scattering (RBS) es utilizado usualmente para caracterizar la composición química y estructura cristalina de un material. El principio físico de su funcionamiento fue propuesto por primera vez por Rutherford en 1911, pero no fue hasta acaba la segunda guerra mundial que se produjo una aplicación de este procedimiento en física de la materia condensada [10]. El método consiste en bombardear una muestra de un material a analizar con iones acelerados de elementos livianos (especialmente ${}^4\text{He}^+$ o ${}^1\text{H}^+$). Una cierta fracción de partículas experimentarán un scattering en retroceso, si los componentes del material tiene masas mayores a los iones incidentes. Se toma entonces un hard-sphere model scattering del cual se puede derivar una sección eficaz diferente para cada elemento dentro de la muestra. De esta forma, es posible obtener su composición mediante un análisis de su espectro de energías. Para ello se utiliza un arreglo experimental como el mostrado en la Figura 1.4.

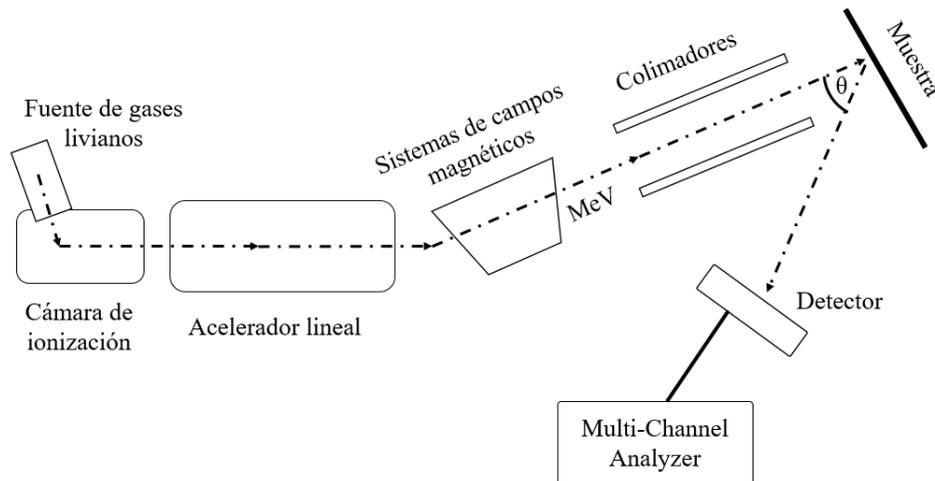


Figura 1.4: Arreglo experimental común utilizado para la técnica de Espectroscopia RBS. El ángulo θ del detector se mantiene fijo

Se envían inicialmente partículas provenientes de una fuente de gas de un elemento liviano, hacia una cámara de ionización. Los iones obtenidos pasan entonces por un acelerador Van der Graaff lineal y un sistema de campos magnéticos que le permiten llegar a energías del orden de MeV . Un sistema de colimadores producen entonces un haz uniforme de partículas que colisionan con la muestra. Esta se encuentra en una cámara de alto vacío para evitar cualquier introducción

de señales parásitos. También, esta se encuentra sostenida sobre un sustrato altamente puro de un elemento liviano y del cual se posee una espectro RBS bien conocido (suele ser principalmente silicio). A un cierto ángulo fijo, se encuentra un detector cuya señal es analizada por medio de un Multichannel Analyzer. Mediante una calibración previa que asigna valores de energía a cada canal, se puede determinar el espectro de energías obtenido.

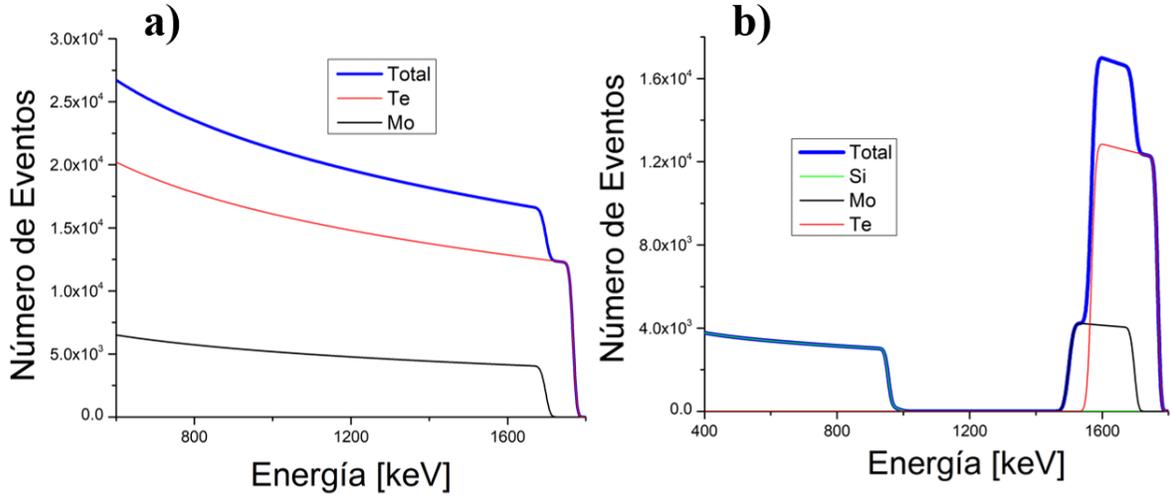


Figura 1.5: Ejemplo de espectro de energías obtenido por medio de espectroscopia RBS. Las gráficas se obtuvieron mediante una simulación utilizando el programa SIMNRA 6.05. Para ello se tomo una muestra de $MoTe_2$ en la cuál colisionan iones $4He^+$ de $2MeV$ con una tasa de 10^{12} partículas/segundo. El ángulo del detector se toma a $\theta = 165^\circ$. a) Espectro obtenido utilizando un ancho de la muestra y el sustrato de silicio de 10^{60} y 10^{15} átomos/cm² respectivamente. No se observa ninguna incidencia importante del silicio lo que implica que los iones no llegan a atravesar por completo el $MoTe_2$. b) Espectro obtenido utilizando un ancho de la muestra y el sustrato de silicio de 10^{15} y 10^{60} átomos/cm² respectivamente. Los iones en este caso atraviesan completamente el $MoTe_2$ y llegan a interactuar con el silicio.

Si la muestra consiste en una monocapa de estructura cristalina, se observarán picos pronunciados con un ancho muy pequeño (no necesariamente nulo debido a posibles procesos de back-scattering inelásticos) cerca de la energía correspondiente a cada uno de sus componentes. Sin embargo al tener la muestra un grosor mayor, los iones incidentes perderán cada vez más energía al interactuar con capas más profundas del material. De esta forma, se obtendrá un espectro de energía como el que se muestra en la Figura 1.5.a. En ella se asume una muestra de $MoTe_2$. El primer escalón de derecha a izquierda (el más energético) se produce precisamente por la interacción de los iones con los núcleos de Te (el elemento más pesado que produce energías de

backscattering más altas) en la primera capa de la muestra. Al tener esta varios elementos componentes, se observarán diferentes escalones relacionados con el scattering producido por cada uno de ellos. Los parámetros de la estequiometría del material, se pueden obtener entonces analizando las alturas relativas de cada uno de los escalones. Al conocer los valores de la sección eficaz de distintos elementos, se puede determinar la composición y estructura del material mediante el análisis de su espectro de energías [10].

1.2. Two-Band Model

En conjunto con las diferencias en la densidad de estados (Figura 2.2), los semimetales y semiconductores presentan distintas estructuras de banda. Si bien ambos presentan una estructura de doble banda en su relación de dispersión electrónica, el semimetal no posee un gap entre sus bandas de conducción y valencia. El nivel de Fermi en estos materiales cruza ambas bandas, como lo muestra la Figura 1.6 [6].

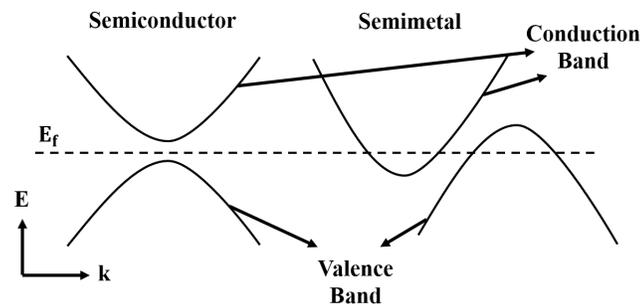


Figura 1.6: Relación de dispersión para materiales de dos bandas como semimetales y semiconductores

Para bajas temperaturas, es decir $T < T_F$ (T_F es la temperatura de Fermi), resulta válido tomar como aproximación una baja densidad de electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia respectivamente. De esta forma, ambos portadores se localizarán en la zona cuadrática de su respectiva banda. Esto permite considerarlos en conjunto, como gases de partículas libres con interacciones despreciable entre ellos [11]. Al someter al sistema entonces a la acción de campos eléctricos, la densidad de corriente total que se medirá será la suma de las contribuciones de ambas partículas.

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \mathbf{J}_p \quad (1.1)$$

Donde $\mathbf{J}_e, \mathbf{J}_p$ son las densidad de corriente de electrones y huecos respectivamente.

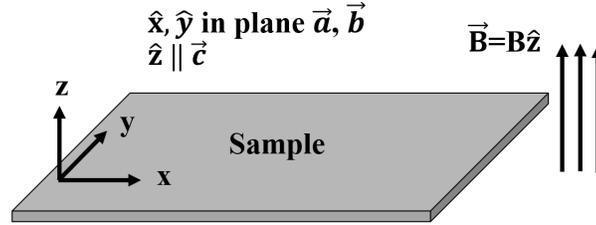


Figura 1.7: Muestra considerada de un material 2D. El campo magnético se asume a lo largo del eje principal $[0,0,1]$ y la corriente en el plano $(0,0,1)$

Se considera ahora una muestra de un material bidimensional como se presenta en la Figura 1.7. En ella se toman interacciones portador-portador despreciables en la dirección $[0,0,1]$ de la celda unitaria. Debido a su estructura 2D, las densidades de corriente y el campo eléctrico se encontrarán únicamente en el plano $x - y$. De esta forma, se esperaría encontrar una relación entre ellas de la forma:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Donde ρ_{xx}, ρ_{xy} son la resistividad longitudinal y Hall del material.

Utilizando una aproximación por tiempo de relajación y llamando n, p a las densidades de electrones y huecos respectivamente, se pueden obtener obtener las resistividades ρ_{xx}, ρ_{xy} de la siguiente forma [9, 12]:

$$\rho_{xx} = \frac{1}{|e|} \left[\frac{(n\mu_n + p\mu_p) + (n\mu_p + p\mu_n) \mu_p \mu_n (\mu_0 H)^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2 + (p - n)^2 \mu_p^2 \mu_n^2 (\mu_0 H)^2} \right] \quad (1.3)$$

$$\rho_{xy} = \frac{1}{|e|} \left[\frac{(p\mu_p^2 + n\mu_n^2) (\mu_0 H) + (p - n) \mu_p^2 \mu_n^2 (\mu_0 H)^3}{(n\mu_n + p\mu_p)^2 + (p - n)^2 \mu_p^2 \mu_n^2 (\mu_0 H)^2} \right] \quad (1.4)$$

Donde μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos respectivamente. Estas se relacionan

con sus respectivas masas efectivas y tiempos de relajación (los cuales pueden ser diferentes para ambos portadores) de la forma: $\mu_j = \frac{|e|\tau_j}{m_j}$, $j = n, p$.

1.2.1. Magnetoresistencia

La magnetoresistencia (MR) en un material se entiende como la variación de su resistividad debido a la presencia de campos magnéticos. Muchos de los estudios realizados en este fenómeno se han enfocado especialmente en su aparición debida a efectos de magnetización [7]. Sin embargo, la MR generada por la estructura de bandas de un material es independiente de cualquier fenómeno magnético que este puede tener. Esto se ha observado recientemente en varios de los materiales TMD [3].

Una forma de cuantificar este fenómeno se obtiene al establecer su definición matemática como se muestra en la ecuación (1.5) [7, 12].

$$MR = \frac{\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \quad (1.5)$$

En el caso de un semimetal o semiconductor bidimensional, la ecuación (1.3) permite derivar su magnetoresistencia tomando un modelo de dos bandas:

$$MR = \left[\frac{(p\mu_p + n\mu_n)(p\mu_n + n\mu_p)\mu_p\mu_n + (p-n)^2\mu_p^2\mu_n^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2 + (p-n)^2\mu_p^2\mu_n^2} (\mu_0 H)^2 \right] \quad (1.6)$$

Un comportamiento de saturación de MR se espera para campos altos, si $n \neq p$. Si embargo, para sistemas casi compensados ($n \approx p$) como $WT e_2$, se tendrá una magnetoresistencia cuadrática y no saturada como se muestra en la ecuación (1.7) [12].

$$MR \approx \mu_{avg}^2 (\mu_0 H)^2 \quad (1.7)$$

Donde $\mu_{avg}^2 = \mu_p\mu_n$ es el promedio geométrico de las movilidades.

1.3. Oscilaciones Cuánticas

Un efecto interesante se produce en ciertos materiales cuando estos son sometidos a la acción de campos magnéticos. En conjunto con posibles fenómenos como lo son la aparición de una magnetoresistencia, magnetostricción, etc; se producen ciertas oscilaciones en los valores de susceptibilidad magnética y transporte a altos campos. Esto fue visto por primera vez por de Haas y van Alphen en compuestos de Bismuto en 1930 [13].

Para entender de forma cualitativa la aparición de este fenómeno, se toma primero un metal ideal al cual se le aplica un campo magnético uniforme y constante $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{z}}$. Se asume que este campo es lo suficientemente pequeño como para no generar una variación apreciable de la superficie de Fermi. La aparición de un término dependiente de \mathbf{H} en el hamiltoniano del sistema, produce una discretización de la esfera de Fermi inicial. Los electrones pueden ocupar ahora estados en el espacio recíproco unicamente a lo largo de cilindros en el interior de la esfera de Fermi inicial, llamados Tubos de Landau [14]. Cada uno de ellos, presentan una discretización de su área en el plano $k_x - k_y$, la cual depende linealmente de la magnitud del campo magnético. Es decir se tiene $A_n \propto nH$, donde n representa al enésimo tubo de Landau. Una representación gráfica de esto se presenta en la Figura 1.8. Se observa que el área extrema (la cuál puede ser un área máxima o mínima) de cada tubo, así como una mayor acumulación de dichos niveles, se produce cuando $k_z = 0$. De esta forma, se puede escribir $A_{max} = \pi k_F^2$.

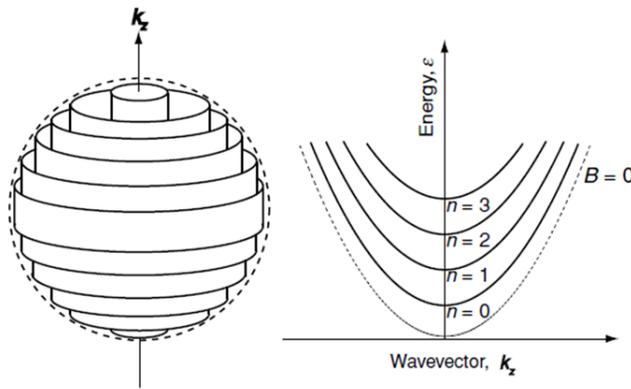


Figura 1.8: Discretización del nivel de Fermi debido a la acción de un campo magnético. Se observan los denominados tubos de Landau [14]

Una expansión de los niveles de Landau se producirá al incrementar la magnitud del campo

magnético. Cerca de $k_z = 0$, se podrá observar un comportamiento interesante como lo muestra la Figura 1.9. Para un cierto campo magnético H el tubo $n + 1$ sobrepasará el nivel de Fermi. De esta forma, los electrones que se encuentren en dicho tubo tendrían una energía mayor a E_F . A la par de este proceso, el área del nivel n se amplía también con el aumento campo magnético, incrementando así su número de estados libres. El sistema al buscar la configuración menos energética, permite que existan saltos de los electrones del tubo $n + 1$ al tubo n . Debido al carácter periódico de este fenómeno, se producirán oscilaciones en la densidad de estados del nivel de Fermi $D(E_F)$. Por lo tanto, se puede definir una pseudo frecuencia en unidades de campo magnético, la cuál se relaciona con el área extrema A_{ex} (en este caso máxima) mediante la ecuación (1.8). Esta relación se la conoce como la formula de Onsager [13].

$$F = \frac{1}{\Delta \left[\frac{1}{\mu_0 H} \right]} = \frac{\hbar}{2\pi e} A_{ex} \quad (1.8)$$

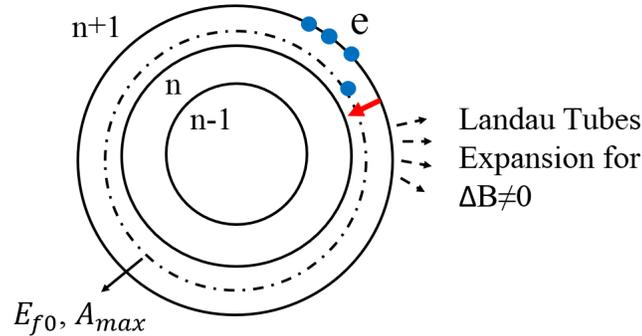


Figura 1.9: Expansión de los Tubos de Landau cerca de A_{max} debido a campos magnéticos variables

Estos saltos se producen por el scattering entre portadores cercanos al nivel de Fermi. Este tipo de interacciones aportan un valor de resistividad eléctrica del material. De esta forma, ya que el scattering portador-portador oscilará de la misma forma que $D(E_F)$, se espera entonces que se pueda observar en medidas tanto de ρ como de magnetoresistencia dichas oscilaciones. A este fenómeno se lo denomina efecto Shubnikov-de Haas.

Una condición importante para la aparición de dichas oscilaciones es que $\hbar\omega_c \gg k_B T$, donde $\omega_c = \frac{\mu_0 |e| H}{m}$ es la frecuencia de ciclotrón. Se observa entonces, que es necesario tener bajas

temperaturas, campos magnéticos altos (no lo suficiente para generar una desviación significativa del nivel de Fermi) y masas efectivas pequeñas, para que el sistema muestre oscilaciones cuánticas apreciables [13].

La imagen es mucho más complicada para sistemas reales. Sin embargo, la ecuación (1.8) funciona para materiales con diferentes pockets de huecos y electrones (los pockets son superficies cerradas y disjuntas que pueden aparecer en la superficie de Fermi de materiales con una estructura de doble banda como semimetales y semiconductores) . Por lo cual, es posible obtener cierta información de la superficie de Fermi mediante el estudio de las oscilaciones de la magnetoresistencia y resistividad de un material.

1.3.1. Magnetic Breakdown

Un efecto importante se produce en materiales que presentan varios pockets en el nivel de Fermi. Si para cierto rango de temperaturas existe un cruce entre ellos o el band gap que los separa se vuelve muy pequeño, existirá un solapamiento entre sus respectivos niveles de Landau para campos magnéticos altos. En el caso de un material con un band gap en su estructura de bandas, el solapamiento es indirecto y se produce por la aparición de un efecto túnel que permite la interacción entre bandas. De esta forma, una cierta cantidad de portadores podrán ocupar estados de Landau híbridos que tendrán un área mayor que lo tubos normales que se producen en cada pocket. Entonces, de acuerdo con la ecuación (1.8), aparecerán frecuencias altas en las oscilaciones Shubnikov-de Haas en un cierto rango de temperaturas. Esto se conoce como magnetic breakdown [13]. En la Figura 1.10 se muestra un esquema simplificado de la aparición de dicho fenómeno.

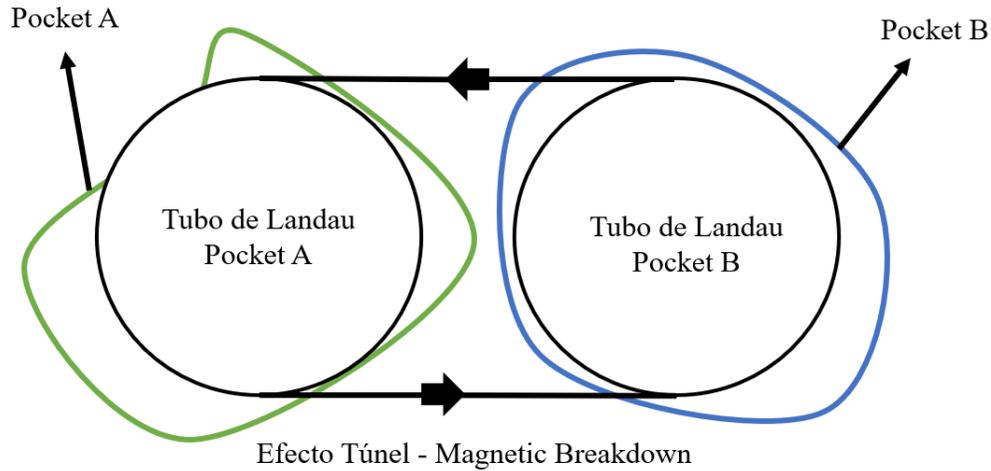


Figura 1.10: Magnetic Breakdown entre los pockets A y B de la superficie de Fermi

Existen dos criterios importantes para poder distinguir este efecto. El primero consiste en que a bajas temperaturas, la amplitud de las oscilaciones producidas por magnetic breakdown son mayores que aquellas relacionadas con cada uno de los pockets. Por otra parte, la intensidad de este efecto disminuye rápidamente con temperatura. Por ende, el decaimiento de la amplitud de las frecuencias híbridas será mayor que el observado para las frecuencias normales del sistema.

1.4. Motivaciones

Si bien una gran cantidad de información se ha obtenido en los últimos años acerca del semimetal WTe_2 , muchos desacuerdos se pueden encontrar todavía en la literatura debido a su complejidad. Entre las más importantes se pueden citar la falta de un conocimiento más completo de la forma y evolución de la superficie de Fermi a bajas temperaturas [7, 4, 1, 16] y la importancia de impurezas en fenómenos de magnetotransporte [15]. Por ello, se planea dilucidar las propiedades magnéticas y de transporte de este material mediante la aplicación de un modelo de dos Bandas para su magnetoresistencia, así como un estudio de las oscilaciones producidas por el efecto Shubnikov-de Haas. De forma adicional, una caracterización de la composición del material se realiza por medio espectroscopia RBS, para entender su comportamiento y viabilidad de su posible uso como detector en aceleradores de partículas.

2. Crecimiento y Composición

2.1. Crecimiento

Las muestras se crecieron con ayuda del Dr. Víctor Correa en el Laboratorio de Bajas temperaturas del Centro Atómico Bariloche, Argentina. El diagrama de fases binario $W - Te$ (Figura 2.1) muestra que el W tiene una temperatura de fusión mayor que Te . Debido a esto y la baja solubilidad entre ambos compuestos, se utilizó el método de autoflujo para el crecimiento de los cristales. Pequeños pedazos de Te (99.99 %) y trozos de alambre de W (99.95 %) en proporción atómica 1:99 son introducidos en el fondo de una ampolla de cuarzo por debajo de una pequeña cantidad de lana de alúmina (observar Figura 2.2). Entonces, se sella la cápsula en atmósfera de argón (gas Ar se introduce en el interior de la ampolla) y se lo coloca en un crisol de material cerámico. El gas argón funciona como un gas de transmisión para homogeneizar la temperatura en todo el interior de la ampolla. Luego, se calienta a todo el sistema hasta $850^{\circ}C$ y se lo mantiene en el horno por un mes. A esta temperatura el Te se encuentra en fase líquida, lo que genera una difusión de este elemento dentro del W . Posteriormente, se lleva al sistema hasta $525^{\circ}C$ en rampa de temperatura de $1^{\circ}C/hora$. Según Ali, et. al. [15] y el diagrama de fases mostrado en la Figura 2.1, esto permite la aparición de monocristales WTe_2 en la fase 1T' esperada. Finalmente, se centrifuga la ampolla a $525^{\circ}C$. De esta forma, el exceso de Te líquido se filtra por la lana de alúmina, mientras que los restos sólidos de WTe_2 se mantienen en ella. En la Figura 2.2 se pueden observar algunos de los cristales obtenidos.

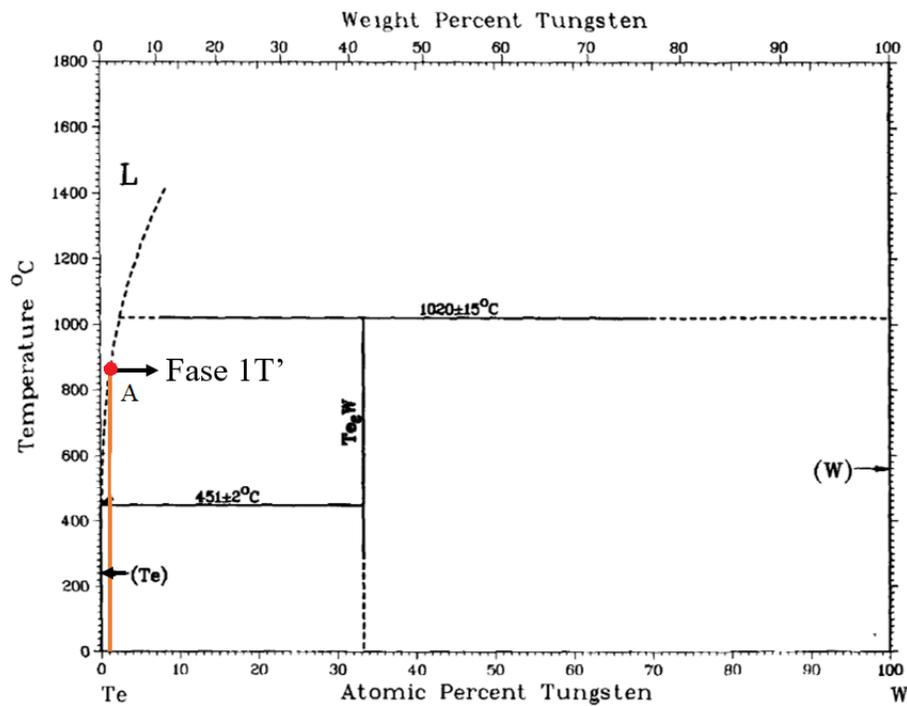


Figura 2.1: Diagramas de fases para $W - Te$ [17]. El crecimiento se realiza de tal manera que se forme WTe_2 con las condiciones mostradas en el punto A. La literatura indica que en este punto el cristal se encontrará en la fase $1T'$ deseada [15]

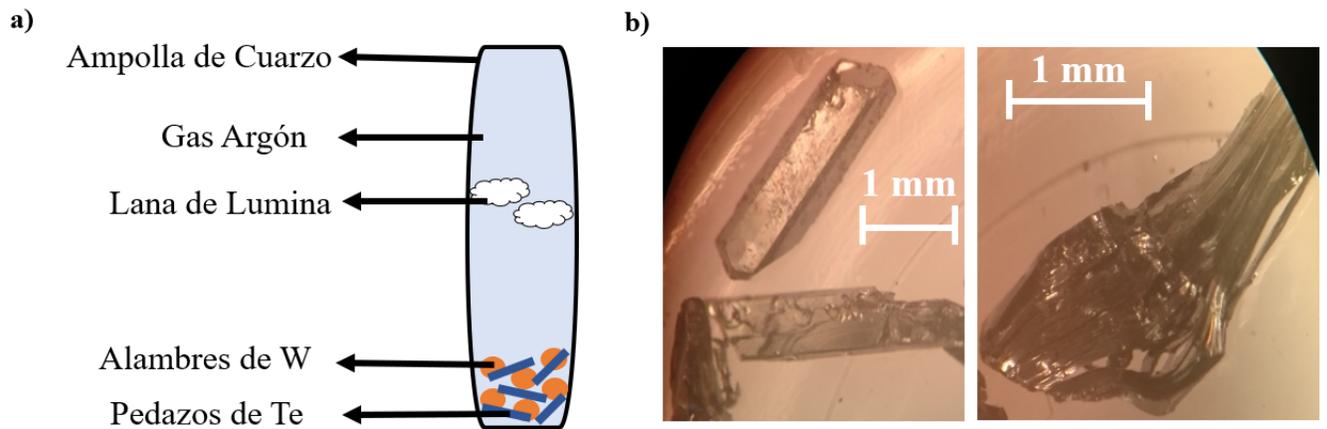


Figura 2.2: Crecimiento del cristal WTe_2 . a) Esquema de la ampolla de cuarzo que se utilizó en el crecimiento. b) Imágenes tomadas usando un microscopio óptico de los cristales obtenidos por el método de autoflujo. En la derecha se pueden observar la aparición de planos de apilamiento, los cuales son perpendiculares al vector \vec{c} de la celda primitiva

2.2. Composición por Espectroscopía RBS

Para determinar la composición de los cristales obtenidos se utiliza espectroscopía RBS. Esto se realizó utilizando un Acelerador Lineal TANDEM ubicado en el Laboratorio de Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche. La configuración del sistema que se utilizaron fueron las siguientes: iones He^+ incidentes con energía de 2000 keV, ángulo del detector fijo en $\theta = 15^\circ$, flujo de partículas de corriente $I \sim 0.8 \mu A$ y ancho del haz incidente $\sim 2 \mu m$ (microhaz). Se utilizó una muestra de WTe_2 con una geometría similar a la mostrada en la Figura 2.3, la cuál fue montada en un sustrato de Silicio. Debido a su gran tamaño, se bombardeó con iones He^+ en tres puntos distintos A, B y C. La muestra se monto de tal forma que el impacto de estas partículas se produzca en la dirección $[0,0,1]$. El análisis del espectro de energías se realizó utilizando el programa SIMNRA 6.05, en el cual se supuso un sistema formado por capas de WTe_x y Si con espesores de $48 \mu m$ (según al espesor de la muestra encontrado por medio de un perfilómetro óptico Veeco) y $1 mm$ (espesor mucho más grande que el de la muestra) respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.4.

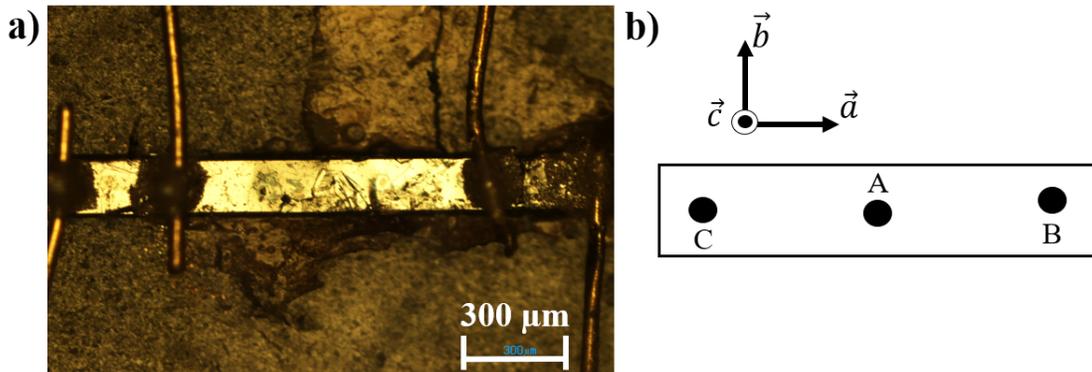


Figura 2.3: Muestras utilizadas para el método RBS. a) Imagen tomada utilizando un perfilómetro óptico Veeco NT1100. Las dimensiones encontradas de la muestra son $l = 960 \pm 10 \mu m$ $w = 192 \pm 0.05 \mu m$ y $t = 48 \pm 2.5 \mu m$. b) Puntos de impacto del microhaz del acelerador TANDEM. Las direcciones de los vectores principales \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} se determinaron utilizando difracción electrónica y microscopía electrónica de barrido.

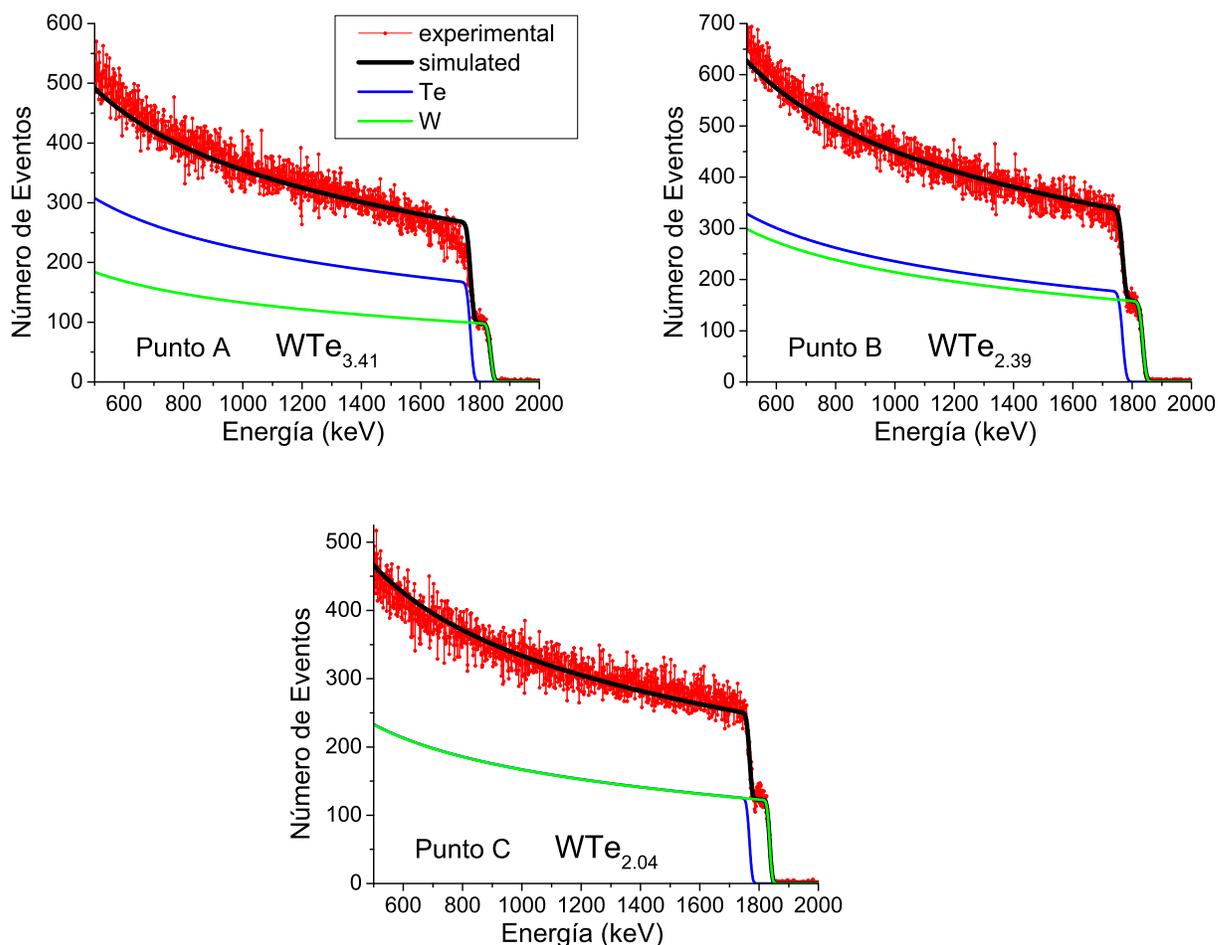


Figura 2.4: Resultados de la espectroscopia RBS del semimetal WTe_2 en diferentes puntos

Los gráficos anteriores muestran una clara desviación de la estequiometría esperada, con excepción del punto C (Figura 2.3). Los ajustes obtenidos para los puntos A y B muestran un incremento en el número de eventos cerca del escalón correspondiente a Te , con relación a los espectros de energía experimentales. Sin embargo, ninguna mejora importante se obtiene al suponer la existencia de impurezas con masas atómicas cercana a W y Te . La falta de escalones representativos a bajas energías sugiere que no existen impurezas importantes de elementos livianos. Por lo tanto, los valores anómalos obtenidos para el coeficiente x parecerían no ser causados por la existencia de impurezas. Usando los resultados mostrados en la Figura 2.4, se puede encontrar en promedio que la estequiometría obtenida es $WT_{2.61}$.

Por otra parte, por la estructura monocristalina del semimetal se esperaría que ningún efecto

provocado por dislocaciones o fronteras entre granos afecten a sus espectros de scattering RBS. La forma que estos presentan (no se observa el espectro de la placa de silicio, ni picos pronunciados en las energías cercanas a W o Te), indica que los iones no lloran atravesar el cristal de WTe_2 hasta la placa de silicio. Por ende, se pueden descartar también cualquier interacción de frontera importante entre las capas de Si y WTe_2 . El haz se bombardea a lo largo de la dirección $[0,0,1]$. Esto se realiza debido a que su estructura cristalina distorsionada evita la aparición de fenómenos de channeling. Los iones He^+ tienen una gran probabilidad de interactuar con los átomos de W en las primeras capas bidimensionales de la muestra (ver Figura 1.1). A excepción del espectro cercano al escalón de Te en el punto A, no se observa ningún decrecimiento en el número de eventos de la curva experimental con relación a los datos obtenidos por medio de la simulación. Un posible channeling dentro del material produciría un decrecimiento sistemático en el número de eventos detectados a lo largo de todo el espectro. Por ende, la ausencia de una tendencia significativa de esta clase de comportamiento en los espectros encontrados, determina que en efecto en la muestra no se produjeron fenómenos de channeling.

Por lo tanto, las desviaciones encontradas en la estequiometría del material pueden deberse a la existencia de una pequeña capa de óxido o suciedad en la superficie de material. Debido a que este tipo de espectroscopía es susceptible a posibles defectos superficiales de la muestra, estas capas podrían ser las causantes de la desviación en la estequiometría calculada. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Manzeli, et. al. [3], donde se determina la gran susceptibilidad de los materiales TMD a la suciedad y oxidación. Esta propiedad de los cristales de WTe_2 limita la viabilidad para su uso dentro de sistemas electrónicos o como detector dentro de aceleradores de partículas. Una cuidadosa manipulación de este material así como un estudio riguroso de los componentes del sistema que pudieran incrementar su oxidación, serían necesarios para su correcta implementación en una aplicación real. Incluso teniendo en cuenta esas consideraciones, este elemento debería ser continuamente reemplazado debido a su corto tiempo de oxidación. Esto implicaría un mayor consumo de tiempo y recursos.

3. Resultados

3.1. Magnetización

Las mediciones de magnetización del material se realizaron en el Laboratorio de Bajas Temperaturas en el Centro Atómico de Bariloche. Para ello se utilizó un magnetómetro SQUID de Quantum Design a temperaturas de 1.9 a 255 K con un campo magnético de 10000 Oe. La muestra consistía en 8.13 mg del semimetal WTe_2 , el cuál se montó sobre un sorbete de plástico y se lo fijó por medio de la grasa criogénica Apiezon N. La Figura 3.1 muestra los resultados obtenidos.

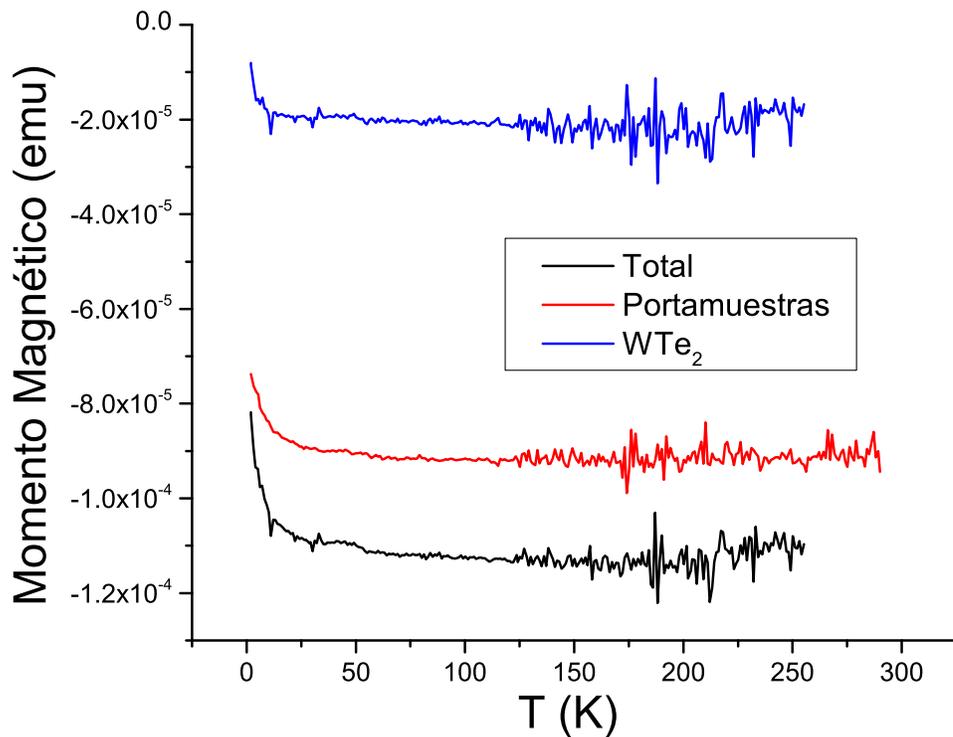


Figura 3.1: Resultados de momento magnético en un rango de 1.9 - 255 K a 10000 Oe. El portamuestras consiste en un sistema Sorbete + Apiezon N.

Debido a la baja señal obtenida por el conjunto total, se decidió medir el momento magnético obtenido únicamente con el portamuestras (sorbete + Apiezon N). Se obtiene entonces el valor del momento magnético de WTe_2 restando ambas señales. Como se puede observar en la Figura 3.1, la mayor parte de la señal encontrada proviene del portamuestras. Se determina entonces que

el material estudiado presenta un comportamiento diamagnético muy débil, en concordancia con lo reportado en la literatura [18].

$$\chi' = \frac{\mu}{mH} \quad (3.1)$$

Donde μ es el momento magnético y m la masa de la muestra.

Utilizando la ecuación (3.1), se puede obtener la susceptibilidad magnética por unidad de masa. La dependencia de χ' con temperatura se observa en la Figura 3.2. En ella se realizó un smoothing con una ventana de 100 puntos para eliminar las oscilaciones encontradas a altas temperaturas. La Figura 3.2 muestra que no se pierde información importante mediante este procedimiento, ya que estas oscilaciones provienen del ruido en las mediciones. En ella también se evalúa la contribución magnética de los átomos de *Te* y *W*. Para ello se asume una baja interacción magnética entre estos átomos, de forma que su aporte a la susceptibilidad por unidad de masa de la muestra puede escribirse como: $2\chi'_{Te} + \chi'_W$, donde χ'_{Te} y χ'_W son las susceptibilidades Van Vleck de cada elemento.

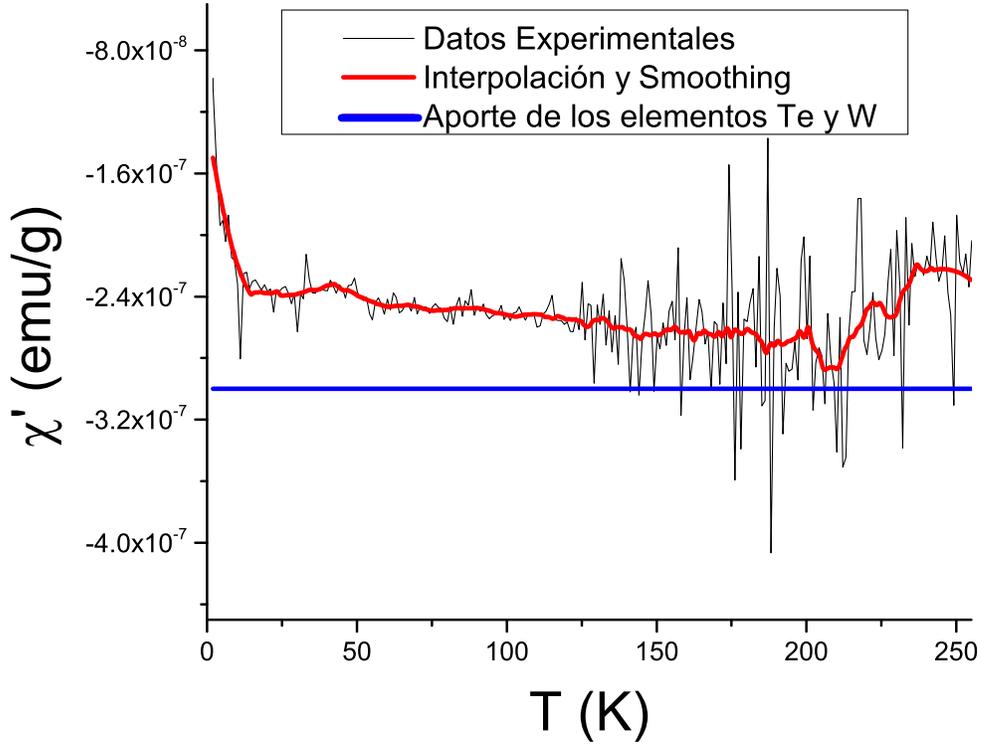


Figura 3.2: Resultados obtenidos para la susceptibilidad en un rango de 1.9 a 255 K y con un campo magnético de 10000 Oe. La curva de color rojo muestra un smoothing realizado sobre una interpolación a 1000 puntos de los datos iniciales. La curva azul muestra el aporte de la susceptibilidad Van Vleck de los elementos Te y W , utilizando la aproximación $2\chi'_{Te} + \chi'_W$. Para esta curva se tomaron los valores $\chi'_{Te} = -2.98 \times 10^{-7}$ emu/g y $\chi'_W = 2.88 \times 10^{-7}$ emu/g [19].

En la Figura 3.2 se observa para $T > 10$ K variaciones muy pequeñas en la susceptibilidad del material, lo que indica un comportamiento magnético independiente de la temperatura. Por otra parte, los valores de susceptibilidad de la muestra presentan una significativa relación a la susceptibilidad que aporta cada elemento, calculado usando la relación $2\chi'_{Te} + \chi'_W$ (curva azul de la Figura 3.2). La diferencia entre estas curvas se puede atribuir a una contribución paramagnética de las impurezas en la grasa Apiezon N, la cuál se encontraba adherida en pequeñas proporciones a la muestra. De esta forma, la divergencia de χ' que se observa para bajas temperaturas se debe precisamente a dichas impurezas y no a un reordenamiento magnético propio del material. La persistencia de este comportamiento divergente en el momento magnético del sistema completo muestra + portamuestras (ver Figura 3.1), es una evidencia más de que esto no

es un efecto producido por la muestra analizada. Finalmente, se puede concluir que el semimetal WTe_2 se encuentra dominado por un pequeño diamagnetismo Van Vleck (independiente de la temperatura).

3.2. Resistividad y Magnetotransporte

Para obtener la curva de resistividad en función de temperatura, se utilizó la muestra que se presenta en la Figura 2.3. Se usa la técnica de cuatro puntas, con 5 inversiones de corriente para cada valor en la rampa de temperatura. La corriente se toma en dirección $[1,0,0]$, es decir paralela a la subestructura unidimensional que forma los enlaces W-W. Las mediciones se realizaron en el Laboratorio de Bajas Temperatura del Centro Atómico de Bariloche. Se utilizó un crióstato Gifford-McMahon para la obtención de las curvas de resistencia sin campo magnético en un rango de 2 a 285 K. Por otra parte, se usó un Oxford 18 T Superconducting Magnet para analizar la resistencia en presencia de campos magnéticos de 16 T y en un rango de 2 a 155 K. La muestra se montó de tal forma que el campo magnético sea paralelo a la dirección $[0,0,1]$. El cálculo de la resistividad del material se lo realiza teniendo en cuenta las dimensiones de la muestra, las cuales fueron obtenidas por medio del perfilómetro óptico Veeco (Figura 2.3). Para ello, se utiliza la ecuación (3.2).

$$\rho = R \frac{tw}{l} \quad (3.2)$$

donde $l = 960 \pm 10 \mu\text{m}$, $w = 192 \pm 0.05 \mu\text{m}$ y $t = 48 \pm 2.5 \mu\text{m}$ son la longitud, ancho y espesor de la muestra respectivamente.

La Figura 3.3 muestra los resultados obtenidos. Para eliminar el ruido de las mediciones a bajas temperaturas, se realizó una interpolación y un smoothing de las curvas de resistividad en un rango de 2 a 10 K.

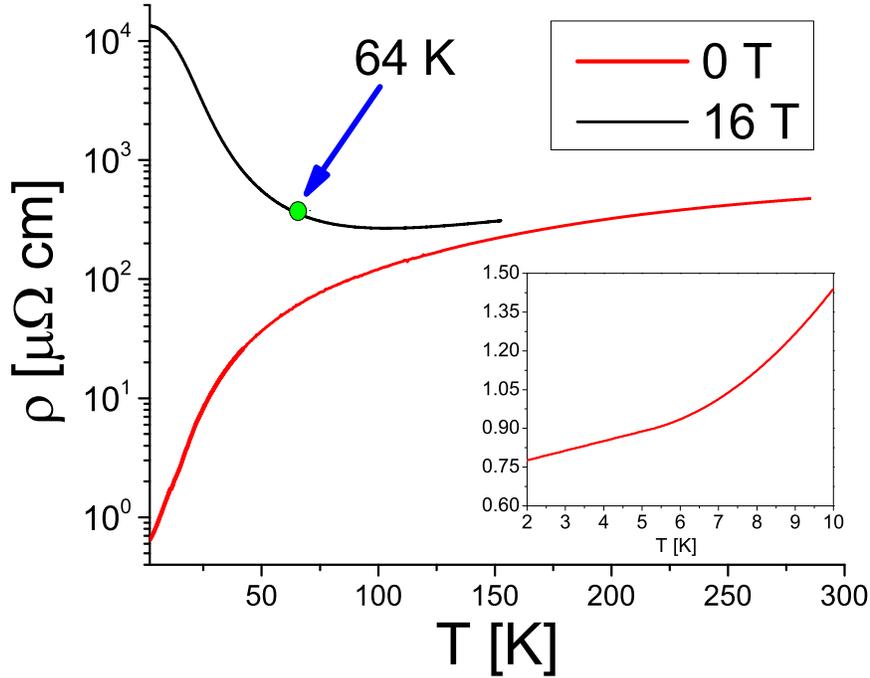


Figura 3.3: Curvas de resistividad vs temperatura. El campo magnético se aplicó paralelo a la dirección $[0,0,1]$ y la corriente paralela a la dirección $[1,0,0]$. En el recuadro interior se muestra la interpolación y el smoothing realizado para la resistividad a campo magnético cero y temperaturas entre 2 y 10 K.

Según las curvas obtenidas, se determina que en ausencia de campos magnéticos el material presenta una resistividad $\sim 0.75 \mu\Omega cm$ para temperaturas cercanas a 2 K y una resistividad de $473.76 \mu\Omega cm$ a 285 K. Se calcula también el coeficiente RRR (residual resistivity ratio) de la forma: $\rho(285K) / \rho(4K) \sim 590$. Este coeficiente permite obtener una idea de la pureza y calidad de las muestras. Para bajas temperaturas los principales mecanismos de scattering, que producen resistividades no nulas, son aquellos asociados con impurezas y defectos cristalográficos (tales como dislocaciones y efectos granulares en el caso de policristales). Entonces, coeficientes RRR grandes se esperarían si la muestra presenta pocas impurezas y una estructura cristalina uniforme [20]. Para materiales que satisfacen estas condiciones se encuentran valores típicos de RRR mayores a 300. De esta forma, en concordancia con lo encontrado por medio de la espectroscopia RBS y su estructura monocristalina, se tiene que las muestras de WTe_2 analizadas presentan un alto nivel de pureza y homogeneidad cristalina.

Para la curva ρ vs T en campos magnéticos de 16 T se observa un aumento pronunciado de la resistividad para temperaturas por debajo de 64 K. Este comportamiento no se observa en ausencia de campo magnético, lo que indica una variación en las propiedades de transporte del material a bajas temperaturas y campos magnéticos altos. Estudios anteriores reportan también un aumento pronunciado de la resistividad para temperaturas cercanas a 60 K [21]. En ellos se observa también la existencia de una clara relación entre esta temperatura y aquella por debajo de la cual se produce la compensación entre huecos y electrones. Esto indica que de hecho la equipoblación de portadores dentro de WTe_2 juega un papel importante en sus propiedades de magnetotransporte.

3.2.1. Magnetoresistencia

Con el fin de estudiar con más detalle la magnetoresistencia (MR) de la muestra de WTe_2 mostrada en la Figura 2.3.a, se utiliza un Oxford 18 T Superconducting Magnet a campos magnéticos de 0 a 16 T y a temperaturas de 1.9 K, 3.1 K, 5 K, 7 K y 10 K. El campo se aplicó en la dirección $[0,0,1]$ y la corriente nuevamente en la dirección $[1,0,0]$. En base a las mediciones de resistividad en función de campo magnético, es posible obtener las curvas de MR utilizando la definición (1.5). En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos.

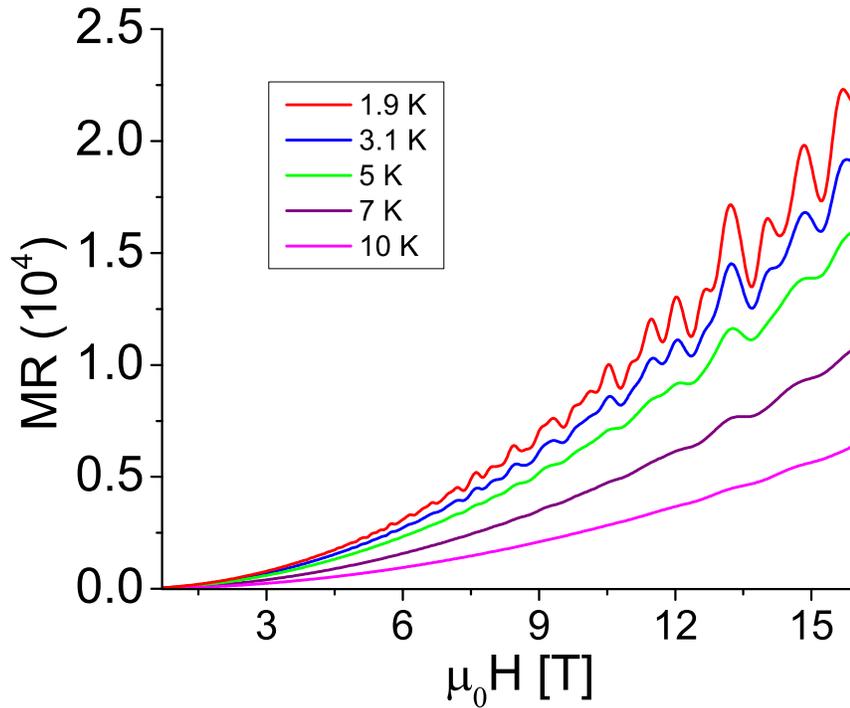


Figura 3.4: Curvas de MR del semimetal WTe_2 a bajas temperaturas

En la Figura 3.4 se pueden observar grandes magnetoresistencias positivas y sin rastro de alcanzar un valor de saturación para ninguna de las temperaturas analizadas. Esto tiene relación con lo reportado para la fase $1T'$ de WTe_2 . En particular, a 1.9 K y 16 T, se obtiene un valor MR de $2.15 \times 10^6 \%$. Debido a los resultados obtenidos en la sección 3.1, en los que se observaron pequeñas susceptibilidades magnéticas de WTe_2 entre 1.9 y 300 K, se puede determinar que estos grandes valores de magnetoresistencia no se deben a la existencia de interacciones magnéticas. Esto indica que este fenómeno pudiera deberse únicamente a la estructura de bandas del material. Este tipo de comportamiento es inusual ya que en general materiales no magnéticos no presentan variaciones tan significativas en sus valores de MR [3]. Sin embargo, como se menciona más arriba, es importante tener en cuenta la equipoblación de portadores de WTe_2 a bajas temperaturas.

Para poder analizar las curvas de MR obtenidas, se utiliza el modelo de dos bandas mostrado en la sección 1.2. Debido a la naturaleza 2D y semimetálica del cristal WTe_2 , sus valores de magnetoresistencia se deberían poder analizar por medio de la ecuación (1.6). Esta expresión predice

una MR de saturación si las densidades de huecos y electrones son diferentes y un comportamiento no saturado y cuadrático si ambas densidades son iguales. Claramente, las curvas mostradas en la Figura 3.3 parecerían satisfacer la segunda condición (sin contar las oscilaciones Shubnikov - de Haas observadas). Esto permite determinar que en efecto $n \sim p$ en el rango de temperatura 2-10 K, en acuerdo con resultados teóricos (obtenidos utilizando cálculos de primeros principios) encontrados en la literatura [7].

Para obtener el promedio geométrico de las movilidades de portadores μ_{avg} , se realiza una regresión de la forma mostrada en la ecuación (1.7) para cada curva de MR. La Figura 3.5 muestra los resultados obtenidos por estos ajustes. En ella se puede observar con más detalle la clara concordancia con el comportamiento cuadrático de fondo de la magnetoresistencia de $WT e_2$.

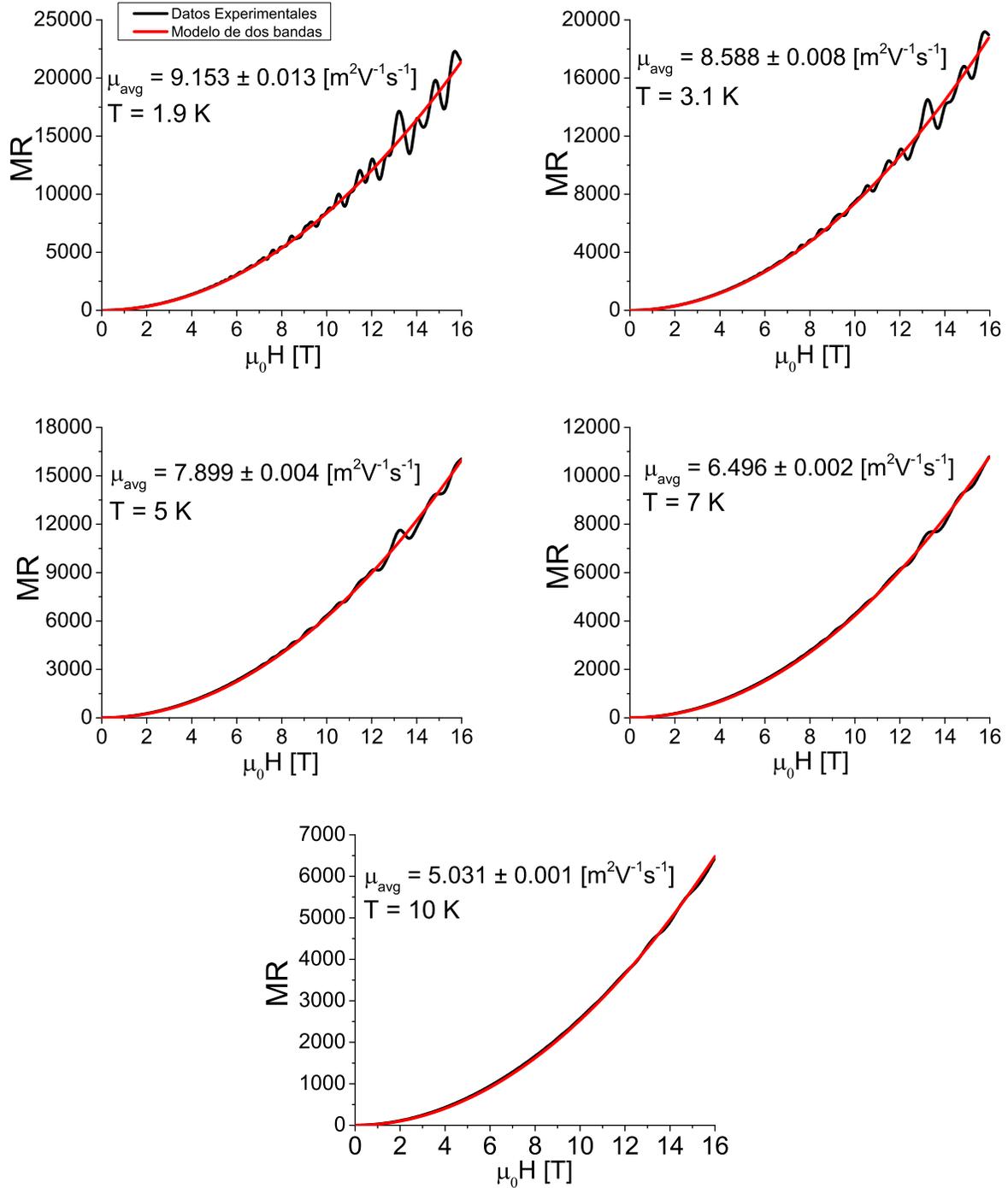


Figura 3.5: Análisis de las curvas de MR utilizando el modelo de dos bandas

3.2.2. Movilidades y densidades promedio de portadores

En base a las regresiones mostradas en la Figura 3.4, se pueden obtener las movilidades promedio para las 5 temperaturas en que se realizó el experimento. Sin embargo, resulta útil obtener μ_{avg} en todo el rango de 2 a 10 K. Para ello, se recuerda primero que para semiconductores y semimetales el tiempo de relajación producido por interacciones portador-fonón sigue una tendencia proporcional a $T^{-3/2}$ para bajas temperaturas [12]. Debido a la pequeña cantidad de impurezas encontradas en el material y a su estructura monocristalina, se puede asumir que el scattering portador-impurezas y portador-fronteras no afecta de forma significativa a las propiedades de transporte del material. De esta forma, el tiempo de relajación relacionado a estas interacciones es un término constante entre 2 K y 10 K. Por otra parte, para esta clase de materiales se espera también interacciones portador-portador mucho más pequeñas en comparación al scattering portador-fonón. Como se mencionó en la sección 1.3, sin estas interacciones no se pudieran observar las oscilaciones Shubnikov-de Haas en las curvas de MR. Se asume entonces que su magnitud es tal que permite la aparición de este efecto pero, el tiempo de relajación dado por estas interacciones es despreciable en comparación al que se obtiene del scattering portador-fonón. Debido a que los portadores en un semimetal se encuentran localizados en una pequeña región del espacio recíproco (pockets de la superficie de Fermi), estos experimentarán mayores interacciones con las vibraciones cristalinas del material que entre ellos [12].

Al utilizar la regla de Matthiessen, se puede encontrar el tiempo de relajación total que experimentará cada portador del semimetal WTe_2 a bajas temperaturas. Esto se muestra en la relación (3.3).

$$\frac{1}{\tau} = D + AT^{\frac{3}{2}} \quad (3.3)$$

donde D es una constante que esta relacionada con las interacciones portador-impureza y portador-frontera.

La movilidad de cada portador (hueco y electrón) es proporcional a τ/m^* , donde m^* es su masa efectiva. Sin embargo, en el rango de 2 a 10 K no se espera una distorsión significativa de la estructura de bandas del material. Por ende, la masa efectiva permanecería invariante para estas

temperaturas. De esta forma, las movilidades de ambos portadores tendrán la misma dependencia en temperatura que sus respectivos tiempos de relajación. En general no existe razón para una igualdad entre las movilidades de electrones y huecos. Si bien su dependencia en temperatura puede ser similar, distintas constantes de proporcionalidad pueden producir comportamientos diferentes para cada uno. No obstante, estudios previos señalan que de hecho para el caso de WTe_2 , ambas movilidades son bastante similares para temperaturas menores a 10 K (ver la estructura de bandas de la Figura 1.1) [21]. De esta forma, se puede deducir una expresión matemática para μ_{avg} , utilizando los argumentos anteriores. Esto se muestra en la ecuación (3.4).

$$\mu_{avg}(T) = \frac{\mu_{avg}(0K)}{1 + CT^{\frac{3}{2}}} \quad (3.4)$$

Entonces, se realiza una regresión de la forma mostrada en la ecuación anterior sobre las movilidades promedio obtenidas para 1.9 K, 3.1 K, 5 K, 7 K y 10 K. La Figura 3.6 muestra el resultado del ajuste.

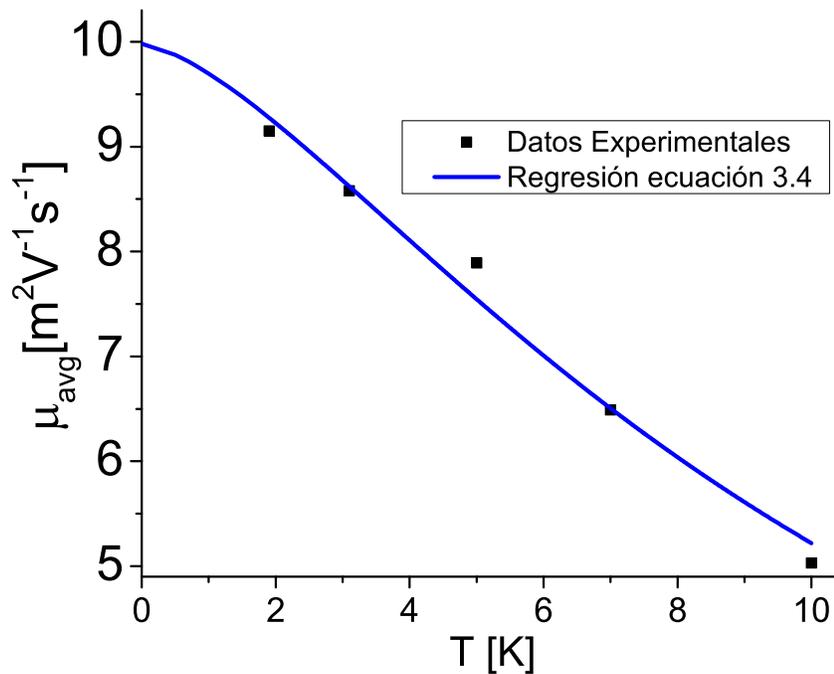


Figura 3.6: Evolución de la movilidad promedio con temperatura

La Figura 3.6 muestra que la ecuación (3.4) presenta una razonable concordancia con los datos experimentales. Sin embargo, una mayor cantidad de mediciones a diferentes temperaturas son necesarias para obtener resultados más concluyentes. Por lo pronto, el análisis realizado permite obtener únicamente una aproximación moderada para la movilidad promedio de portadores, la cuál se encontró cercana a $10 \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ para 0 K. Por otra parte, la ecuación (1.4) indica que la inclusión de las mediciones de la resistividad Hall permitirían analizar las movilidades de huecos y electrones de forma independiente. Esto permitiría obtener resultados más precisos y realizar un análisis más detallado de la evolución de las movilidades con temperatura.

La densidad promedio de portadores se puede encontrar tomando un campo magnético nulo en la ecuación (1.3). Esto permite derivar que $\rho^{-1} = |e|n\mu_n + |e|p\mu_p$. Para WTe_2 a bajas temperaturas se tiene que $n \sim p \sim n_{avg}$ y $\mu_n + \mu_p \approx 2\mu_{avg}$. De esta forma, la expresión (3.5) resulta una buena aproximación para el valor de n_{avg} entre 0 K y 10 K.

$$n_{avg} = \frac{1}{2\mu_{avg}\rho|e|} \quad (3.5)$$

Se puede obtener la evolución de la densidad promedio de portadores en función de la temperatura, utilizando los resultados de resistividad a campo cero y la regresión de μ_{avg} en el rango de 2 a 10 K. La Figura 3.7 muestra la curva n_{avg} vs T resultante.

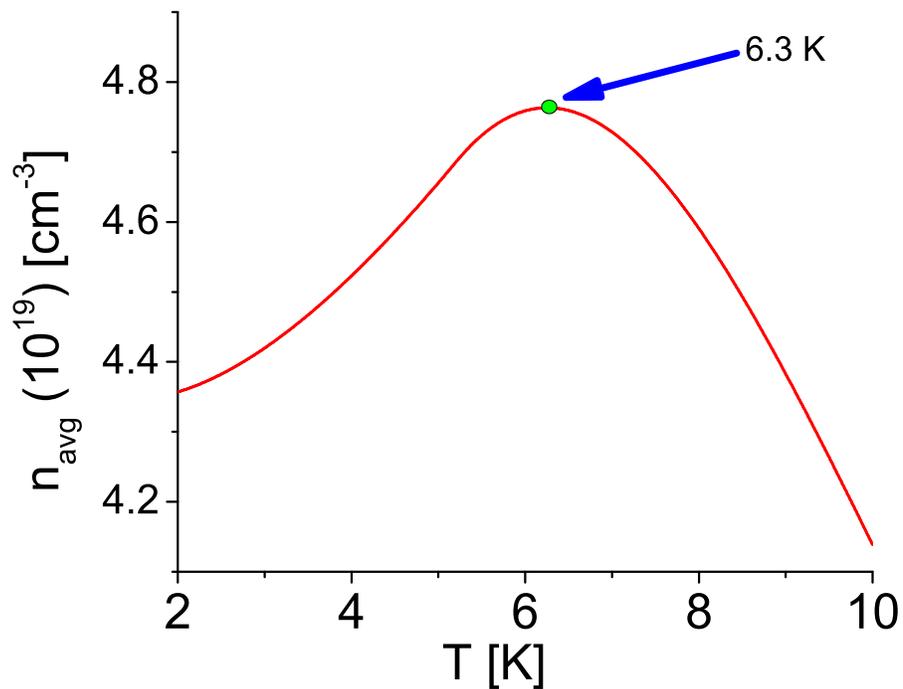


Figura 3.7: Densidad promedio de portadores en función de temperatura. Se observa un máximo cerca de 6.3 K

Según la Figura 3.7, se puede obtener que a temperatura 2 K la densidad de promedio de portadores es cercana a $4,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Se encuentra un significativo acuerdo entre este valor y los resultados teóricos obtenidos en la literatura utilizando un cálculo por primeros principios ($\sim 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [7]. Por otra parte, se puede observar un máximo cerca de 6.3 K en la curva n_{avg} vs T obtenida. La aparición de este valor se debe a que la densidad de huecos disminuye a medida que la temperatura aumenta, mientras que la densidad de electrones que aportan en la conducción eléctrica se incrementa. De esta forma, se esperaría encontrar un máximo para la densidad promedio de portadores. La temperatura correspondiente a este máximo se puede interpretar como aquella en donde n comienza a sobrepasar a p . El mismo comportamiento lo encuentra también Yi, et. al. [21], utilizando cálculos de primeros principios. Sin embargo el máximo se sitúa cerca de 50 K. Este desacuerdo podría surgir por una subestimación del trabajo teórico al momento de calcular las interacciones interbandas que experimentan los portadores a bajas temperaturas.

4. Oscilaciones Shubnikov-de Haas

Para analizar las oscilaciones Shubnikov-de Haas (SdH) obtenidas en las mediciones de magnetoresistencia, se sustrae el fondo cuadrático de las curvas MR para las 5 temperaturas analizadas. Los resultados se presentan en la Figura 4.1.

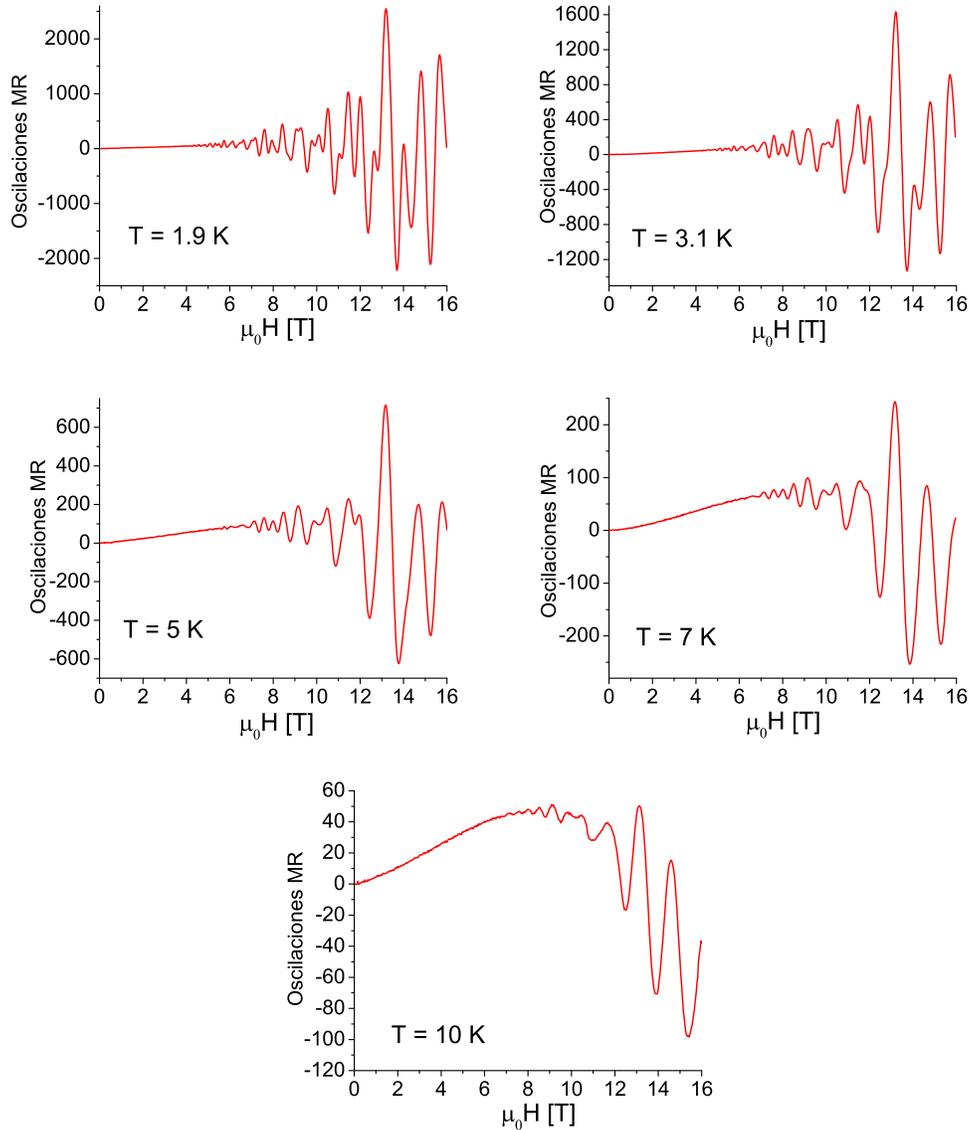


Figura 4.1: Oscilaciones Shubnikov-de Haas observadas en el semimetal WT_{e2}

Se pueden observar una curvas centradas en el eje x , para las temperaturas más bajas y a campos mayores a 8 T (1.9 K, 3.1 K y 5 K). Sin embargo, esta propiedad no se encuentra en

las oscilaciones SdH a temperaturas de 7 K y 10 K. Esto indica que el comportamiento de fondo de la magnetoresistencia a estas temperaturas deja de ser estrictamente cuadrático, es decir la ecuación (1.7) no se satisface. Para analizar esta desviación se observa que si la diferencia entre las densidades de huecos y electrones empieza a ser apreciable, se deben tomar términos de orden mayor en la expansión de Taylor de la ecuación (1.6). Esto generaría una magnetoresistencia de la forma $a(\mu_0 H)^2 + b(\mu_0 H)^4 + c(\mu_0 H)^6$. Esta expresión respeta el hecho de que una inversión de campo magnético no debería cambiar la magnetoresistencia logitudinal del material. La Figura 4.2 muestra los resultados obtenidos al realizar una regresión de la forma mencionada para las curvas de MR a 7 y 10 K. La aparición de un término cuártico negativo en la MR de ambas temperaturas señala el inicio de un comportamiento de saturación para $T \gtrsim 7$ K. Eso indica que en este rango de temperaturas se comienza a perder la fuerte compensación entre huecos y electrones. Por otra parte, se observa que para 10 K y campos bajos (menores a 8 T) todavía se observa un comportamiento asimétrico similar al presentado en la Figura 4.1. Esto señala la posible influencia de términos de orden mayor en la curva MR para esta temperatura. Si embargo, debido a que las oscilaciones Shubnikov-de Haas comienzan a ser apreciables por encima de 8 T y en este rango se obtiene una simetría en las curvas de oscilaciones para 7 K y 10 K, el ajuste realizado resulta suficiente para el análisis de este fenómeno.

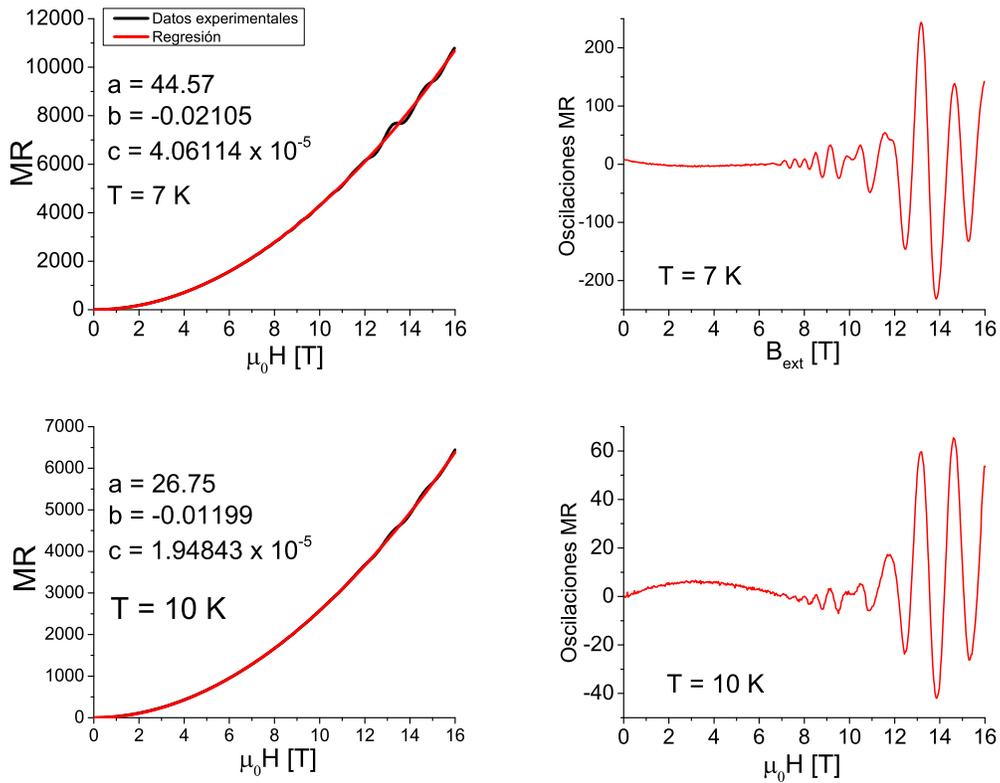


Figura 4.2: Regresiones cúbicas de las curvas MR y oscilaciones Shubnikov-de Haas correspondientes para 7 K y 10 K

Una vez restado el fondo de las curvas de MR, se realiza un FFT (Fast Fourier Transform) sobre los datos obtenidos de las oscilaciones de Shubnikov-de Haas. Esto se realiza en el intervalo de campos 8-16 T, donde el efecto SdH es mayor y se lo puede observar claramente. La Figura 4.3 muestra los resultados obtenidos.

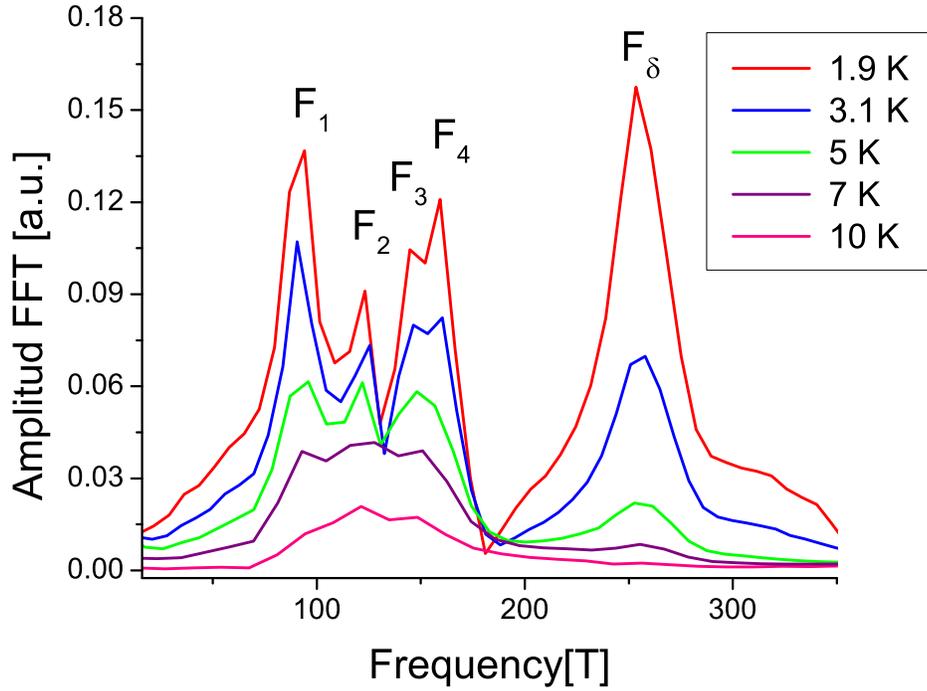


Figura 4.3: Espectro FFT obtenido para las oscilaciones Shubnikov-de Haas. La transformada de Fourier se realiza en el rango 8-16 T. Para las temperaturas 1.9 K, 3.1 K y 5 K se utilizan las curvas observadas en la Figura 4.1, mientras que para 7 K y 10 K se usan los resultados de la Figura 4.2.

En la Figura 4.3 se pueden apreciar 5 frecuencias características $F_1 = 90.6$ T, $F_2 = 122.5$ T, $F_3 = 146.3$ T, $F_4 = 159.9$ T y $F_\delta = 253.7$ T. Estos valores tienen relación con resultados previos reportados en diferentes publicaciones [21, 9, 16]. Cálculos de primeros principios tomados de la literatura [22], permiten identificar las frecuencias F_1 , F_4 y F_2 , F_3 respectivamente con áreas extremas de los pockets de huecos y electrones de la superficie de Fermi mostrada en la Figura 1.2. Se podría creer que la aparición de la frecuencia F_δ implicaría la existencia de un quinto pocket o un área extrema adicional en al menos uno de los otros pockets. Sin embargo, el decrecimiento más pronunciado de su amplitud al aumentar la temperatura, indica que un mecanismo diferente genera la aparición de la frecuencia F_δ .

Claramente, el comportamiento no magnético del semimetal WTe_2 permite descartar cualquier clase de interacción o acople magnético debido a la presencia de una magnetización importante dentro del material. Por ende, no se puede explicar la aparición de F_δ como consecuencia de

interacciones magnéticas en el interior de la muestra. Una posible explicación sería la existencia de magnetic breakdown entre los pockets de huecos F_1 y F_4 . El rápido decrecimiento de la amplitud relacionada a esta frecuencia es una importante indicación de la existencia de este fenómeno [13]. El efecto túnel por el cuál se produce magnetic beakdown surge por una disminución considerable de los procesos de scattering de ambos portadores a bajas temperaturas [13]. La intensidad de este efecto decae fuertemente con temperatura, incluso más rápido que las amplitudes relacionadas a las frecuencias de cada pocket. Este comportamiento es de hecho el que se observa en la Figura 4.3. El solapamiento de los tubos de Landau relacionado a ambos pockets que experimentan magnetic breakdown generaría un área extrema mayor y por ende una frecuencia adicional en las oscilaciones SdH. Si el solapamiento es casi completo, es decir si la distancia entre los pockets es pequeña, se tendrá que $A_{max} \sim A_{F_1} + A_{F_4}$. Al utilizar la relación de Onsager, se puede encontrar entonces que $F_\delta \sim F_1 + F_4$. Al observar las frecuencias obtenidas, se tiene que de hecho se cumple esta condición ($F_1 + F_4 = 250.5 \text{ T} \sim F_\delta$), lo que brinda una indicación de la existencia de magnetic breakdown. Esto tiene relación con resultados obtenidos por medio de cálculos de primeros principios [7] y utilizando espectroscopía ARPES (angle-resolved photoemission) [4, 23], donde se determina una gran proximidad entre los pockets F_1 y F_4 a bajas temperaturas.

4.1. Determinación de Masas Efectivas

Mediante el estudio del decaimiento con temperatura de las oscilaciones SdH, se puede obtener información importante acerca de la estructura del material. La dependencia con temperatura de las amplitudes de cada modo de oscilación (frecuencias F_i con $i = 1, 2, 3, 4$), se relaciona con la masa efectiva m^* de cada pocket mediante la versión 2D de la formula Lifshitz-Kosevic (LK). Su expresión matemática se presenta en la ecuación (4.2).

$$Amplitud \propto \frac{\gamma T}{\bar{B}} \left[\sinh \left(\frac{\gamma T}{\bar{B}} \right) \right]^{-1}; \quad \gamma = \frac{2\pi^2 m^* k_B}{\hbar |e|} \quad (4.1)$$

Donde \bar{B} es el valor medio del rango de campo magnético en que se ejecuta el análisis de Fourier. Se utiliza esta expresión y no la generalización 3D, debido a que las propiedades de

transporte del semimetal son principalmente bidimensionales (gracias a su estructura cristalina 2D).

Se realiza entonces una regresión de las curvas Amplitud vs T para cada frecuencia, utilizando la ecuación (4.1). La Figura 4.4 muestra los resultados obtenidos. En ella también se presentan las masas efectivas encontradas para cada frecuencia (pocket).

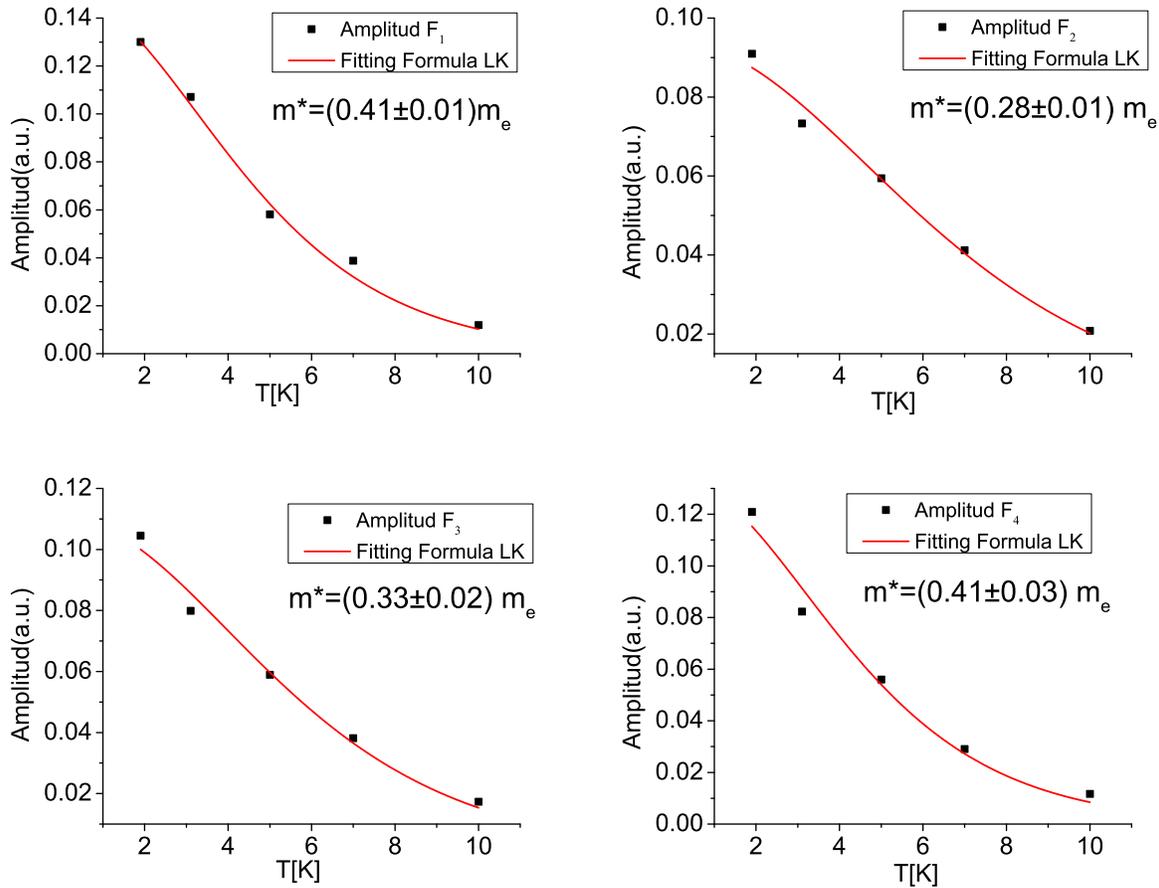


Figura 4.4: Relación de las amplitudes de oscilación SdH con temperatura. Para las regresiones se utiliza $\bar{B} = 12$ T. Las masas efectivas se presentan en unidades m_e : masa en reposo del electrón.

La Figura 4.4 muestra que la formula LK permite obtener ajustes razonables de los datos experimentales, lo que determina que las masas efectivas calculadas pueden ser tomadas como buenas aproximaciones de los valores reales. Por otra parte, se obtuvo que las masas efectivas de huecos ($\sim 0.4 m_e$) son mayores que las masas efectivas de electrones ($\sim 0.3 m_e$), lo que sugiere que la movilidad de electrones será mayor que la de huecos, ya que μ es inversamente proporcional a la

masa efectiva y se asume que a bajas temperaturas los tiempos de relajación de ambos portadores son similares [22]. Esto impone una restricción importante a la validez de la aproximación $\mu_n \sim \mu_p$ considerada al momento de obtener la curva μ_{avg} vs T. Sin embargo, el acuerdo encontrado entre los valores de la Figura 4.4 y resultados obtenidos en estudios previos [15, 22, 16], señala una compensación de esta diferencia al momento de calcular μ_{avg} .

5. Conclusiones

Mediante un análisis por espectroscopía RBS se pudo obtener una estequiometría promedio de $WTe_{2.61}$, para las muestras crecidas por el método de autoflujo. Si bien este resultado presenta una desviación considerable con la composición esperada, los espectros RBS de energía observados permiten determinar que esto no se debe a la aparición de impurezas en el material. Tampoco se observaron fenómenos de channeling en los espectros, de forma que se puede concluir que este material presenta despreciables defectos cristalográficos. De esta forma, los errores encontrados en la estequiometría se atribuyen a la formación de pequeñas capas de óxido o suciedad en la superficie de la muestra analizada. Esto indica una importante restricción en el uso de este material para circuitos electrónicos y sistemas de altas energías. Contrario a lo que varios estudios han mencionado [7, 15, 3], una aplicación real de las propiedades de este material sería limitada ya que se necesitaría de un excesivo cuidado para evitar su oxidación o suciedad.

El análisis de la susceptibilidad magnética del material permite encontrar un comportamiento no magnético entre temperaturas de 1.9 a 300 K. De la misma forma, se encuentra una curva χ vs T a 10000 Oe independiente de temperatura en todo el rango mencionado. Esto indica que el semimetal se rige especialmente por un diamagnetismo de Van Vleck.

El estudio de sus propiedades de magnetotransporte indica que para campos magnéticos grandes (cerca de 16 T), se produce un crecimiento importante de su resistividad a temperaturas menores a 64 K. Esto se debe a la aparición de una compensación casi total entre las densidades de hueco y electrones. Un estudio de su magnetoresistencia para bajas temperaturas por medio de un modelo de dos bandas, sustenta esta afirmación. Esto, ya que se encuentran valores grandes para las curvas MR, así como un comportamiento positivo y no saturado para campos magnéticos de hasta 16 T, tal como lo predice el modelo utilizado si se cumple la condición de equipoblación de portadores ($n \sim p$). Utilizando este modelo, se obtienen también aproximaciones de los valores de movilidad promedio y densidad promedio de portadores a bajas temperaturas. Estos fueron $\mu_{avg} \sim 10 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 0 K y $n_{avg} \sim 4,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a 2 K.

Por otra parte, el análisis de las oscilaciones Shubnikov-de Haas indican que de hecho para temperaturas mayores a 7 K el comportamiento cuadrático y no saturado de las curvas MR predicho por el modelo de dos bandas, empieza a disminuir. Esto se concluye debido a la aparición

de asimetrías en dichas oscilaciones y términos cuárticos negativos apreciables en la interpolaciones realizadas sobre estas curvas. Por ende, el uso del modelo de dos bandas debería limitarse a temperaturas menores a 7 K.

Un FFT realizado sobre las oscilaciones SdH observadas, permite derivar 5 frecuencias características $F_1 = 90.6$ T, $F_2 = 122.5$ T, $F_3 = 146.3$ T, $F_4 = 159.9$ T y $F_\delta = 253.7$ T. Dos de ellas F_2 y F_3 se relacionan con los dos pockets de electrones del nivel de Fermi observado en la Figura 1.2, mientras que F_1 y F_4 se identifican con los pockets de huecos. En cuanto a la quinta frecuencia F_δ , debido a su relación con las frecuencias F_1 y F_4 ($F_1 + F_4 \sim F_\delta$) y la rápida disminución de su amplitud FFT con relación al aumento de temperatura, se atribuye su aparición con un posible magnetic breakdown entre los pockets de huecos.

Al analizar la dependencia de las amplitudes del resto de frecuencias, se encontraron aproximaciones razonables para las masas efectivas de cada pocket. Esto se hizo utilizando la versión 2D de la formula Lishfitz-Kosevic. Se obtuvieron masas mayores para los pockets de huecos, lo que indica movilidades mayores para los electrones a bajas temperaturas.

Finalmente, se encontraron varias limitaciones en cuanto a la precisión de las aproximaciones y regresiones realizadas, así como la resolución de las frecuencias obtenidas por medio de FFT sobre las oscilaciones SdH. Debido a ello, no se pudo llegar a resultados tan determinantes sobre todo en los valores de las masas efectivas y movilidades promedio a bajas temperaturas. Por lo tanto, resulta importante ampliar el presente proyecto utilizando curvas MR para más temperaturas en el rango de 0 a 10 K, mediciones de resistividad Hall que permitan obtener de forma independiente las movilidades de electrones huecos y valores de resistividad a temperaturas menores a 1.9 K. De esta forma, se pudiera realizar un análisis más detallado de las propiedades estructurales y de magnetotrasporte del semimetal WTe_2 .

6. Referencias

Referencias

- [1] Kabashima, S. (1966). Electrical Properties of Tungsten-Ditelluride WTe_2 . Journal of Physical Society of Japan. 5, 21.
- [2] Callanan, J. et, al. (1992). Thermodynamic properties of tungsten ditelluride (WTe_2). Journal of Chemical Thermodynamics. 6, 24.
- [3] Manzeli, S. et, al. (2017). 2D transition metal dichalcogenides. Nature Materials. 2, 17033
- [4] Pletikosić, I. et, al. (2015). Electronic Structure Basis for the Extraordinary Magnetoresistance in WTe_2 . Physical Review Letters. 113, 216601
- [5] Chia-Hui, L. et, al. (2015). Tungsten Ditelluride: a layered semimetal. Scientific Reports. 5, 10013
- [6] Dirk, J. (2011). Structure–property relationships of iron arsenide superconductors. Journal of Material Chemistry. 36
- [7] Ali, M. et, al. (2014). Large non-saturating magnetoresistance in WTe_2 . Nature. 504, 13763
- [8] Hq Graphene. (2007). WTe_2 (Tungsten Ditelluride). Recuperado desde <http://www.hqgraphene.com/WTe2.php>
- [9] Fatemi, V. et, al. (2017). Magnetoresistance and quantum oscillations of an electrostatically tuned semimetal-to-metal transition in ultrathin WTe_2 . Physical Review B. 95, 041410
- [10] Grob, J. J. & Siffert, P. (1984). RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROSCOPY (R.B.S.). Groupe PHASE: Francia
- [11] Singleton, J. (2001). Band Theory and Electronic Properties of Solids. UK: Oxford
- [12] Ziman, J. M. (1972). Principles of Theory of Solids. UK: Cambridge.
- [13] Shoenberg, D. (2009). Magnetic Oscillation in Metals. UK: Cambridge
- [14] Coey, J. M. (2009). Magnetism and Magnetic Materials. UK: Cambridge
- [15] Ali, M. et, al. (2014). Correlation of crystal quality and extreme magnetoresistance of WTe_2 . EPL. 110, 67002
- [16] Cai, P. L. et, al. (2015). Drastic Pressure Effect on the Extremely Large Magnetoresistance in WTe_2 : Quantum Oscillations Study. Physical Review Letters. 115, 057202
- [17] Okamoto, H. (2010). Phase Diagrams for Binary Alloys. Ohio: ASM International

- [18] Mar, A. et, al. (1992). Metal-Metal vs Tellurium-Tellurium Bonding in WTe₂ and its Ternary Variants TaIrTe₄ and NbIrTe₄. American Chemical Society. 114, 8963-8971
- [19] Landolt, H & Börnstein, R. (1986). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, II/16, Diamagnetic Susceptibility. Heidelberg: Springer.
- [20] Marder, M. P. (2010). Condensed Matter Physics. Canadá: John Wiley & Sons
- [21] Yi, Ya. et, al. (2017). Thickness dependent magneto transport properties of WTe₂ thin films. Solid State Communications. 260, pp 45-49
- [22] Zhu, Z. et, al. (2015). Quantum Oscillations, Thermoelectric Coefficients, and the Fermi Surface of Semimetallic WTe₂. Physical Review Letters. 114, 176601
- [23] Jiang, J. et, al. (2015). Signature of Strong Spin-Orbital Coupling in the Large Nonsaturating Magnetoresistance Material WTe₂. Physical Review Letters. 115, 166601