

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo da interação entre supercondutividade e
magnetismo nos compostos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$,
 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$**

Jorge Luiz Pimentel Junior

Tese realizada sob a orientação do Dr. Paulo Pureur e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Porto Alegre

Abril de 2013

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradecimento



Paulo

Tu não foste apenas o orientador dos meus trabalhos realizados no âmbito acadêmico.

Tu foste, tal qual um pai, um exemplo de dedicação com suas obrigações e comprometimento ético com a tomada de decisões.

Tu és, tal qual um irmão, objetivo e criterioso nos elogios, sem perder a sensibilidade e a razão no momento do erro.

Tu serás um amigo sempre presente em minhas lembranças dos bons momentos da minha terceira década de vida...

Resumo

Este trabalho apresenta uma investigação experimental sobre as propriedades magnéticas e de magneto-transporte de sistemas caracterizados por correlações entre supercondutividade e magnetismo. Tais sistemas são amostras policristalinas do rutenocuprato $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, amostras texturizadas do ferro-calcogeneto $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e um monocristal do sistema $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$. No caso do sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ medidas de transporte térmico foram também realizadas. Três amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, distintas quando ao tratamento térmico utilizado na sua preparação, foram estudadas. Foi possível isolar a contribuição da sub-rede de rutênio à magnetização, possibilitando uma estimativa para o momento magnético efetivo para este subsistema no regime paramagnético. Estuda-se as propriedades de magneto-transporte, através de experiências de magnetorresistência e efeito Hall, nas fases normal e supercondutora. Observa-se que a condução na fase normal tem uma forte contribuição dos planos de átomos de Ru-O, e é consideravelmente afetada pelo magnetismo destas camadas. Efeitos de supressão de desordem de spin são observados. Discute-se também o processo de condução por duas correntes e a possível estabilização de polarons ferromagnéticos originados pela flutuação de valência do Ru.

Um estudo de magneto-transporte e magnetização foi realizado nas amostras dos supercondutores $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Os resultados de magneto-transporte do sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ mostram que o comportamento geral da resistividade se assemelha à fenomenologia do tipo rede de Kondo. Em altas temperaturas o transporte neste sistema é incoerente e feito predominantemente pelo mecanismo de saltos (*hopping*). Propomos que ressonâncias eletrônicas ocorram nos sítios do Fe por efeito de hibridização entre as bandas de elétrons e de lacunas. Tais ressonâncias correspondem a fortes variações na densidade eletrônica em torno dos sítios do Fe, favorecendo a formação progressiva, com a diminuição da temperatura, de momentos magnéticos locais. Resultados de efeito Seebeck nesta amostra reforçam esta interpretação. A amostra estudada do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, mesmo sendo um monocristal, apresenta efeitos de desordem associados à presença de junções fracas que são observáveis nas propriedades de magneto-transporte. Também neste sistema, a dependência em temperatura do coeficiente Hall na fase normal revela a ocorrência de flutuações de spin associadas à formação de ressonância eletrônica nos sítios de Fe.

Abstract

This work presents an experimental study of magnetic and magneto-transport properties of systems characterized by correlations between superconductivity and magnetism. Such systems are polycrystalline samples of rutenocuprate $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, textured samples of iron-chalcogenide $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and a single crystal of iron-pnictide $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$. In the sample of system $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thermal transport measurements were performed. Three distinct heat treatment were used in the preparation of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studied samples. In this system, was possible to isolate the contribution to the magnetization due to ruthenium subnet. It's allowed the estimative for the effective magnetic moment for this subsystem in the paramagnetic regime of the studied samples. Magneto-transport properties was studied through magnetoresistance and Hall Effect experiments in superconducting and normal phases. The electrical transport in the normal phase has a strong contribution from Ru-O atomic plans, which are considerably affected by the magnetism that stabilizes there. Effects of spin disorder suppression are observed. We also discuss the process of conduction by two bands model and the possible stabilization of ferromagnetic polarons generated by valence fluctuating of Ru. A study of magneto-transport and magnetization was also performed in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconducting samples. The $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ system shows a resistivity behavior that resembles the phenomenology of the Kondo type network. At high temperatures the transport is incoherent and predominantly done by hopping. We propose that electronic resonances occur at sites of Fe by the hybridization effect between electron and hole bands. This corresponds to strong variations in the electron density around the Fe sites, that promotes with decrease of the temperature a progressive formation of the local magnetic moments. Seebeck Effect results in this sample reinforce this interpretation. The $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ studied, even as a single crystal, shows effects of disorder associated with the presence of weak junctions, observable in the magneto-transport properties. In this system, the temperature dependence of Hall coefficient in the normal phase reveals the occurrence of fluctuations related to the spin electronic resonance formation at the site of Fe.

Introdução	9
Capítulo 1 - Um Breve Histórico das Correlações entre Supercondutividade e Magnetismo	11
1.1 - Introdução	11
1.2 - Os Supercondutores Magnéticos	13
1.2.1 - As Fases de Chevrel	13
1.2.2 - Os Boretos de Rhódio e Terra-Rara	17
1.2.3 - Os Carbetos de Níquel, Boro e Terra-Rara	18
1.2.4 - O composto UGe_2	20
1.3 - O Sistema $REBa_2Cu_3O_7$	21
1.4 - O Composto $RuSr_2GdCu_2O_8$	23
1.4.1 - Estrutura do Composto $RuSr_2GdCu_2O_8$	24
1.4.2 - A Transição Resistiva no $RuSr_2GdCu_2O_8$	26
1.4.3 - Propriedades Magnéticas do $RuSr_2GdCu_2O_8$	28
1.4.4 - A Estrutura Magnética do $RuSr_2GdCu_2O_8$	29
1.4.5 - O modelo de polarons magnéticos para o $RuSr_2GdCu_2O_8$	31
1.4.6 - Magneto-transporte no $RuSr_2GdCu_2O_8$	33
1.5 - Os supercondutores baseados em ferro-arsênio	37
1.5.1 - O sistema $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ - Família 1111	37
1.5.2 - O sistema $BaFe_2As_2$ - Família 1111	38
1.6 - Os supercondutores baseados em ferro-selênio-telúrio, $Fe(Se,Te)$ - Família 11	43
Capítulo 2 - Técnicas e Métodos Experimentais de Análises	54
2.1 - Magnetização	54
2.1.1 - Grandezas físicas e unidades de medidas	54
2.1.2 - Magnetômetro de SQUID	55
2.1.2.1 - Preparação das amostras para medidas de magnetização	58

2.1.2.2 - Procedimentos de medida de magnetização	59
2.2 - Transporte Eletrônico	61
2.2.1 - Plataforma PPMS	61
2.2.2 - Preparação das amostras para a medida de transporte elétrico	64
2.3 - Efeito Termoelétrico	67
2.3.1 - O sistema de medidas e preparação das amostras para a medida de transporte térmico	67
Capítulo 3 - Rutenocupratos	69
3.1 - Preparação das amostras	69
3.1.1 - Síntese e Tratamentos Térmicos	69
3.1.2 - Formato das amostras	72
3.1.3 - Caracterização por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura	73
3.2 - Caracterização Magnética	76
3.2.1 - Magnetização ZFC e FC em baixos campos Aplicados	76
3.2.2 - Contribuições à Magnetização do RuGd-1212	78
3.2.3 - A Magnetização da Sub-Rede de Gd	80
3.2.4 - A Magnetização da Sub-Rede de Ru	83
3.3 - Resultados de Resistividade Elétrica	87
3.3.1 - Resistividade Dependente de Temperatura	87
3.3.2 - Resistividade em função da temperatura em presença de campo magnético	89
3.3.3 - Transição Supercondutora	90
3.3.4 - Temperaturas $T_{\text{mín}}$ e T_{P}	93
3.3.5 - A temperatura de transição magnética	96
3.4 - Magneto-transporte no sistema RuGd-1212:	
Magnetoresistência e Efeito Hall	98
3.4.1 - Magnetoresistência	98
3.4.1.1 - Magnetoresistência acima de T_{M}	98
3.4.1.2 - Magnetoresistência na região intermediária entre T_{c} e T_{M}	101

3.4.1.3 - Magnetorresistência na região de temperaturas próximas a T_P	105
3.4.1.4 - Magnetorresistência na região de temperaturas próximas a T_c	107
3.4.2 - Anisotropia na Magnetorresistência	111
3.4.3 - Efeito Hall	116
Capítulo 4 - Supercondutores baseados em Ferro: Calcogenetos $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ e Pnictídeos $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$	
Pnictídeos $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$	119
4.1 - $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	119
4.1.1 - Preparação das amostras	119
4.1.2 - Caracterização das amostras através de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura	119
4.1.3 - Caracterização Magnética	121
4.1.3.1 - Magnetização DC	121
4.1.3.2 - Espectroscopia Mössbauer	124
4.1.4 - Caracterização Elétrica	126
4.1.4.1 - Resistividade elétrica	126
4.1.4.2 - Magnetorresistência	128
4.1.4.3 - Efeito Hall	131
4.1.4.4 - Efeito Seebeck	135
4.2 - $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$	138
4.2.1 - Magnetização DC	139
4.2.2 - Caracterização Elétrica	142
4.2.2.1 - Resistividade Elétrica	142
4.2.2.2 - Magnetorresistência	143
4.2.2.3 - Efeito Hall	146
Conclusões	148
Apêndice	154
Referências	168

Introdução

A questão principal que envolve o problema das correlações entre supercondutividade e magnetismo consiste em determinar se e como as ordens supercondutora e magnética podem coexistir em nível microscópico no mesmo volume de uma dada substância. A descoberta de sistemas em que supercondutividade e magnetismo atuam de forma cooperativa em escala microscópica confronta diretamente a concepção tradicional da supercondutividade. Em geral, a possibilidade de coexistência de um estado supercondutor estável com um ordenamento magnético é descartada, uma vez que a interação eletromagnética propicia a quebra dos pares de Cooper.

Apesar do efeito de quebra de pares, o problema de interação entre supercondutividade e magnetismo passou a despertar forte atenção a partir dos anos 70, com a descoberta de certos compostos ternários supercondutores contendo íons de terras-raras. O tema problema voltou ao centro das atenções com a descoberta dos borocarbeto de níquel e terra-rara e dos rutenocupratos. Estes últimos apresentam forte parentesco estrutural, químico e eletrônico com os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC). Mais recentemente, a descoberta de materiais supercondutores com grande conteúdo de Fe (os ferropnictídeos e os ferrocalcogenetos) reforçou ainda mais o interesse no assunto das correlações entre magnetismo e supercondutividade. Os estudos sistemáticos realizados nos sistemas citados, e outros ainda, revelam a rica fenomenologia pertinente a este problema.

Esta tese teve como proposta inicial a realização de um estudo experimental em amostras do composto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (RuGd-1212), membro da família dos rutenocupratos, que faz parte de uma classe de supercondutores de alta temperatura crítica que desperta interesse em virtude da possível coexistência de supercondutividade e magnetismo. O RuGd-1212 possui estrutura cristalina fortemente anisotrópica, constituída por uma sucessão de planos atômicos de Ru-O_2 e Cu-O_2 , intercalados por camadas de Sr-O e Gd . A supercondutividade deste sistema deve-se aos planos de Cu-O_2 , enquanto que as propriedades magnéticas estão basicamente relacionadas aos planos de Ru-O_2 . A ordem magnética que esse sistema apresenta tem sido motivo de muita discussão. Primeiramente, o composto foi reportado como não magnético. Entretanto, pouco tempo após sua descoberta, verificou-se a ocorrência de uma transição magnética em aproximadamente 133 K, onde o ordenamento é predominantemente antiferromagnético. Contudo, uma componente fracamente ferromagnética, com momentos paralelos aos planos de Ru-O_2 , também tem sido observada em resultados obtidos por meio de diversas técnicas experimentais. O ordenamento magnético subsiste no estado supercondutor, que se estabiliza em $T_c \sim 40\text{-}50$ K, e influencia suas propriedades.

O núcleo da proposta deste trabalho também contempla a recente e relevante descoberta pertinente ao problema das correlações entre supercondutividade e magnetismo nos ferropnictídeos e ferrocalcogenetos. Em virtude de todas as questões em aberto acerca das propriedades supercondutoras dos HTSC, a descoberta de uma nova classe de compostos apresentando supercondutividade em temperaturas elevadas é sempre esperança de que o desconhecido seja, pelo menos em parte,

esclarecido. A efervescência resultante da descoberta dos novos compostos baseados em ferro e arsênio conduziu os pesquisadores da área de supercondutividade a um grande esforço de investigação desde o final da década passada. Em Tóquio, no ano de 2009, ocorreu a “*9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX)*”, onde, pela primeira vez desde a descoberta dos cupratos supercondutores na década de 1980, numa grande conferência na área da supercondutividade presenciou-se a apresentação de uma quantidade de trabalhos sobre os parentes do popular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ em número inferior a de um outro sistema. Foram os supercondutores baseados em ferro, onde a temperatura crítica de alguns compostos alcançam valores tão altos quanto 55 K, os responsáveis por tal façanha.

A descoberta da supercondutividade nos ferropnictídeos enriqueceu e abriu novos horizontes no campo da supercondutividade. A substituição do átomo pnictídeo por um calcogêneo, originou os compostos tetragonais FeSe e $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ com estrutura relativamente simples quando comparados àquelas dos supercondutores baseados em Fe e As. As camadas atômicas de $\text{Fe}(\text{Se}/\text{Te})$ estão empilhadas ao longo do eixo-c, com temperatura crítica $T_c \sim 15\text{K}$. O valor da temperatura crítica pode ser fortemente aumentado por efeito de pressão. Assim, sistemas supercondutores baseados em ferro foram naturalmente incorporados aos estudos realizados nesta tese.

Neste trabalho realizam-se experiências de magnetização, de magneto-transporte, de transporte térmico e de espectroscopia Mössbauer em amostras dos sistemas $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$.

Esta tese está assim dividida:

No capítulo 1 é feita uma breve revisão das propriedades físicas dos sistemas em que correlações entre supercondutividade e magnetismo são observadas. Enfatizam-se as propriedades dos sistemas $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, relacionadas com as investigações desta tese.

No capítulo 2 são abordadas as técnicas experimentais empregadas nas caracterizações das amostras estudadas. Descreve-se os principais equipamentos utilizados e os procedimentos de medida necessários para a obtenção dos resultados.

No capítulo 3 é descrita a preparação e caracterização das amostras do supercondutor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. São apresentados e discutidos os resultados experimentais de magneto-transporte e magnetização referentes aos estudos realizados.

No capítulo 4 é descrita a preparação e caracterização das amostras do supercondutor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. São apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos de magneto-transporte, condutividade térmica, magnetização e espectroscopia Mössbauer. Um estudo de magnetotransporte relativo ao supercondutor $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ é também apresentado e discutido.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

Capítulo 1 – Um Breve Histórico das Correlações entre Supercondutividade e Magnetismo.

Neste capítulo é apresentado um breve histórico sobre os principais sistemas em que correlações entre supercondutividade e magnetismo têm sido observadas. Alguns aspectos gerais à interação entre estes dois fenômenos são também discutidos, assim como são descritas as características mais importantes dos compostos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, alvos de estudo deste trabalho.

1.1 - Introdução

Grande parte da pesquisa em supercondutividade compreende estudos detalhados do comportamento dos sistemas supercondutores sob ação de campos magnéticos. A resposta supercondutora frente à aplicação de um campo magnético é, conhecidamente, diamagnética. A busca pelo entendimento da supercondutividade, porém, tem conduzido à descoberta de vários sistemas supercondutores nos quais o comportamento frente a campos magnéticos, externos ou internos, não é convencional.

O interesse sobre os efeitos competitivos entre supercondutividade e magnetismo, que de um modo geral são fenômenos mutuamente excludentes, teve início na década de 1950. O trabalho teórico publicado por Ginzburg [1], em 1957, sobre ferromagnetismo e supercondutividade foi o primeiro a ressaltar o caráter antagônico desses dois fenômenos. A Teoria BCS prediz que num supercondutor clássico, um campo magnético $\mu_0\vec{H}$, ou um momento magnético $\vec{\mu}$ dissolvido no material, podem interagir com os elétrons supercondutores via a interação Zeeman, ou via a interação eletromagnética entre o potencial vetor associado com $\mu_0\vec{H}$ ou $\vec{\mu}$ e os momentos lineares \vec{p} dos elétrons de condução (o termo contendo o produto escalar $\vec{p}\cdot\vec{A}$ no Hamiltoniano BCS). Ambas as interações aumentam a energia de um dos elétrons de um par de Cooper e diminuem a do outro, quebrando o par. Dessa forma, interações com \vec{B} ou $\vec{\mu}$ promovem diminuição na temperatura crítica, quando não a total supressão da supercondutividade. Basicamente, campos magnéticos externamente

aplicados, ou localmente gerados por impurezas magnéticas, rompem a simetria por reversão temporal, o que tende a desestabilizar o pareamento eletrônico responsável pela supercondutividade.

Nos supercondutores convencionais, do tipo onda-s, ocorre um efeito chamado de quebra de pares por efeito magnético (“*magnetic pair-breaking*”) em que momentos magnéticos locais quebram o singlete de *spin* dos pares de Cooper, reduzindo a temperatura crítica (T_c) em virtude das interações de troca entre o momento magnético localizado e os elétrons do par de Cooper, ou até mesmo suprimindo a supercondutividade. Isso explica o fato de que, em grande parte dos supercondutores, a presença de pequenas concentrações de impurezas magnéticas é capaz de destruir completamente a supercondutividade. O comportamento de T_c em função da concentração de impurezas magnéticas em sistemas supercondutores foi predito, de forma precisa, por Abrikosov e Gorkov [2]. Posteriormente, essa predição foi verificada experimentalmente no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ [3]. Também muito conhecida é a depressão da temperatura crítica do lantânio mediante a diluição de uma pequena concentração (1 at%) de impurezas de terra-raras magnéticas. A temperatura crítica diminui tanto mais quanto maior for o fator de De Gennes do terra-rara utilizado, conforme ilustrado pela figura 1.1

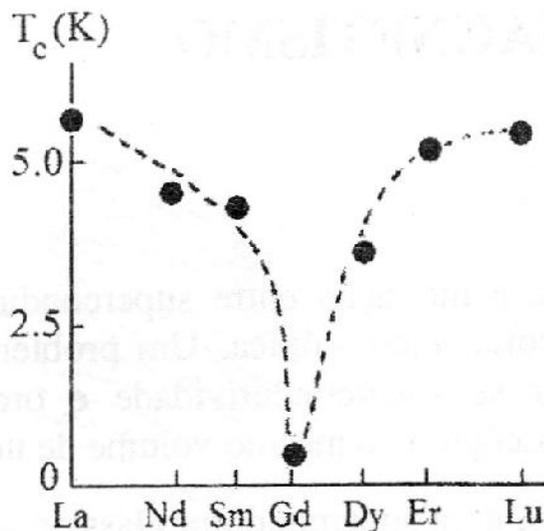


Figura 1.1 – Dependência da temperatura crítica com o átomo de terra-rara, RE, presente em ligas LaRE 1 at\% [4].

1.2 - Os Supercondutores Magnéticos

A pesquisa de uma nova classe de supercondutores, genericamente chamados de supercondutores magnéticos, teve início com a descoberta das fases de Chevrel. Outra classe de materiais deste tipo são os compostos ternários RERh_4B_4 (onde RE é um terra-rara) [5], [6]. Nestes materiais, mesmo com a presença de átomos com momento magnético não nulo, foi verificada a ocorrência da supercondutividade. Mais recentemente, Eisake, ao estudar as propriedades do sistema $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ (especificamente, RE = Ho, Er, Tm), verificou a ocorrência da competição entre a supercondutividade e o magnetismo relacionado aos átomos RE [7]. Em vários outros sistemas se tem observado a interação entre supercondutividade e magnetismo. Dentre estes, estão os rutenocupratos e os supercondutores baseados em ferro (calcogenetos e pnictídeos), que serão discutidos em seções posteriores.

1.2.1 - As Fases de Chevrel

As fases de Chevrel tiveram papel precursor na discussão relacionada às propriedades de sistemas em que ocorre a coexistência de ordem magnética com supercondutividade. Em 1971, R. Chevrel e colaboradores reportaram a existência de uma série de compostos ternários do tipo $\text{X}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$, onde X é um átomo metálico (X= Li, Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Cs, Ba, Pb) e y assume valores entre 1 e 4, dependendo de X [8]. A peculiar estrutura destes compostos, de simetria cúbica e na forma de clusters, está representada na Figura 1.2*. O composto SnMo_6S_8 já havia sido reportado em 1967 por Espelund [9], mas coube a Roger Chevrel evidenciar a existência de uma nova classe de materiais deste tipo. Em homenagem a ele, os compostos derivados do sistema $\text{X}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ receberam a denominação de Fases de Chevrel.

Em 1972, B. T. Matthias e colaboradores reportaram que muitas dessas novas fases são supercondutoras [10]. A maior temperatura crítica alcançada foi na composição PbMo_6S_8 , onde se obtém $T_c \approx 13,7$ K. Um ano depois, Ø. Fischer, R. Odermatt e colaboradores descobriram que muitos desses novos compostos eram supercondutores mesmo quando submetidos a elevados campos magnéticos [11], [12], [13]. A sequência deste trabalho, influenciada pela descoberta dos compostos binários Mo_6Se_8 e Mo_6Te_8 , reportados por Opalowski e Fedorov [14] e por Spiesser e colaboradores [15], conduziu à descoberta de novas séries do tipo $\text{X}_y\text{Mo}_6\text{Se}_8$ e $\text{X}_y\text{Mo}_6\text{Te}_8$.

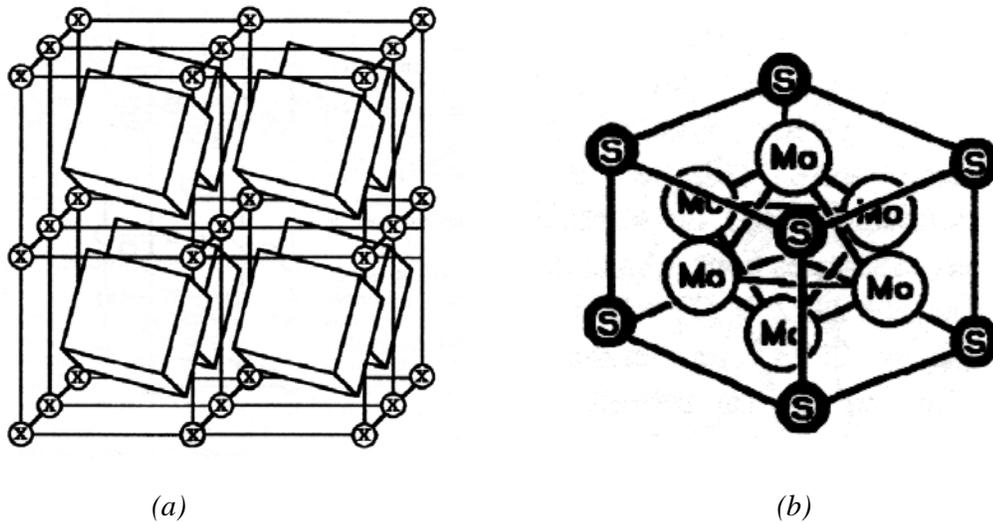


Figura 1.2 - (a) Estrutura das fases de Chevrel (os cubos representam os clusters de Molibdênio-Enxofre (Mo-S), $X=Li, Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Cs, Ba, Pb$). (b) Cluster de Mo-S.

*ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, http://lanoswww.epfl.ch/studinfo/courses/cours_supra/Materiaux/default.htm

A descoberta da supercondutividade no sistema $REMo_6S_8$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) causou impacto na comunidade científica [16]. Era a primeira vez que se observava a ocorrência de supercondutividade em um sistema contendo uma rede regular de íons magnéticos. A ordem magnética encontrada nesses sistemas foi presumida como sendo de curto alcance, do tipo *vidro-de-spin* [17], [18], [19]. A Figura 1.3 mostra a dependência da temperatura crítica supercondutora com a concentração x de íons de Eu na série $Sn_{1,2(1-x)}Eu_xMo_{6,35}S_6$.

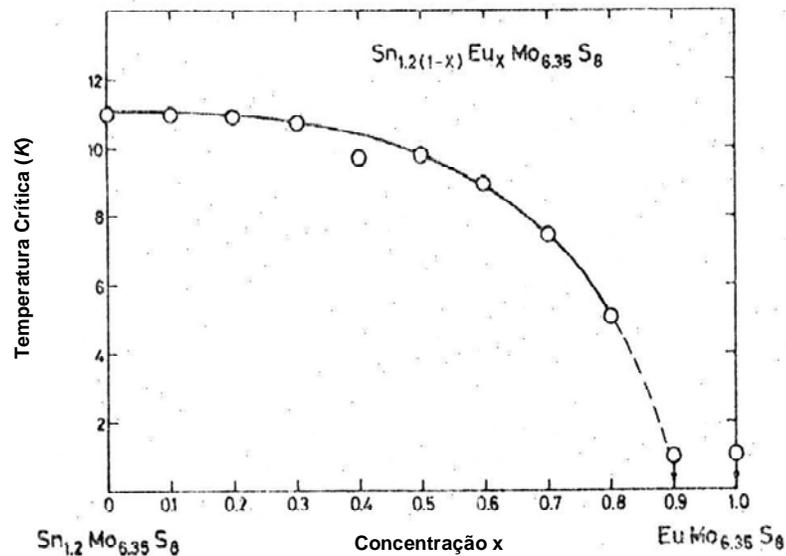


Figura 1.3 - Temperatura crítica versus concentração x dos íons de Eu no composto $Sn_{1,2(1-x)}Eu_xMo_{6,35}S_6$ [16].

As propriedades magnéticas das fases de Chevrel com íons terra-rara foram amplamente estudadas [20]. A primeira indicação de uma transição de fase magnética no estado supercondutor foi obtida em uma medida de calor específico no GdMo_6Se_8 [21]. Esse composto apresentou uma anomalia do tipo λ em $T_\lambda = 3,5$ K, que é inferior àquela em que se estabiliza o estado supercondutor, em $T_c = 5,5$ K. Esse comportamento é mostrado na Figura 1.4, juntamente com a dependência do calor específico com a temperatura dos compostos LaMo_6Se_8 e $\text{Lu}_{1,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$, que são supercondutores mas não apresentam magnetismo. O pico observado em $T_\lambda = 3,5$ K não é atribuído a uma ordem magnética de longo alcance, pois não corresponde a um ordenamento completo dos *spins* do Gd. Entretanto, outro pico em $T_N = 0,8$ K, medido posteriormente, foi reportado como resultado de um completo ordenamento magnético desses íons.

Ishikawa e Fischer propuseram a coexistência de supercondutividade com uma ordem antiferromagnética em $\text{RE}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ para $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ e Er [22], confirmada por experimentos de espalhamento de nêutrons [21].

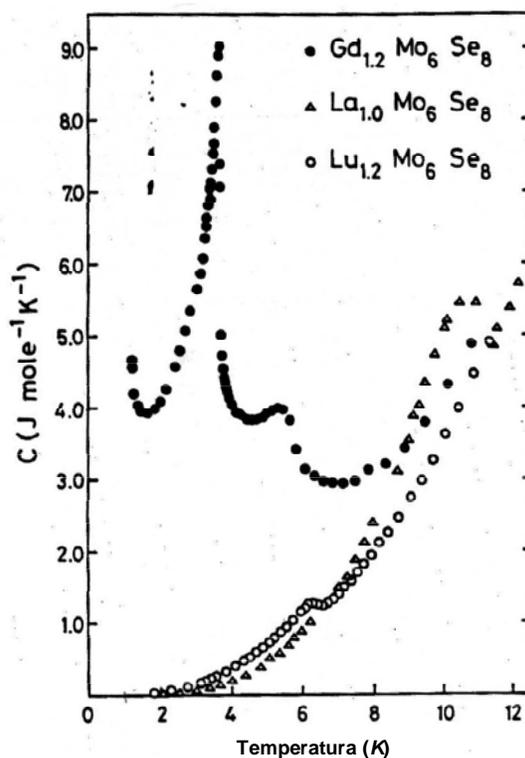


Figura 1.4 - Anomalia do calor específico do GdMo_6S_8 .^[21]

Não foi encontrada nenhuma correlação entre a ocorrência da supercondutividade nas fases de Chevrel $\text{X}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ e as propriedades supercondutoras do elemento X. Esse resultado,

combinado à existência de supercondutividade no sistema $RE_xMo_6Q_8$ ($x = 1,0$ ou $1,2$; RE = Terra Rara, exceto Ce e Eu; Q = Se ou S), com elevados campos críticos e à particular estrutura de clusters de muitos desses compostos, levou à conclusão de que os elétrons de condução nesses sistemas são elétrons 4d do Molibdênio [16]. A supercondutividade foi, portanto, atribuída aos clusters de Mo_6Q_8 , enquanto que o elemento X entra na fase de Chevrel como um íon transferindo carga para o cluster, permitindo a coexistência entre ordens supercondutora e magnética. O ordenamento magnético observado nos compostos $RE_xMo_6Q_8$, em virtude da rede de íons magnéticos, na maioria dos casos coexiste com a supercondutividade. A ordem estabelecida em $T_N < T_c$ é do tipo antiferromagnética.

A Tabela 1.1 mostra as temperaturas de Néel e a temperatura crítica de transição supercondutora de alguns desses compostos [23]. Destaca-se o peculiar comportamento reentrante do $HoMo_6S_8$, com $T_c = 2K$, que se orienta ferromagneticamente em $T_{Curie} = 0,65K$, destruindo a supercondutividade. A transição do estado supercondutor para o estado normal ferromagnético é de primeira ordem. Além desse exemplo, outros sistemas da série exibem reentrância quando submetidos à aplicação de campos magnéticos. Observou-se que as correlações supercondutoras persistem mesmo em campos elevados, onde o estado de resistência nula não é mais alcançado [24].

Composto	T_N (K)	T_c (K)
$LaMo_6S_8$	-	7,0
$NdMo_6S_8$	0,85	3,3
$GdMo_6S_8$	0,84	1,4
$TbMo_6S_8$	0,9	1,4
$DyMo_6S_8$	0,4	2,1
$HoMo_6S_8$	0,65*	2,0
$ErMo_6S_8$	0,15	1,9
$YbMo_6S_8$	2,6	9,2

*Tabela 1.1 - Temperatura de Néel e temperaturas críticas supercondutoras das fases de Chevrel $ReMo_6S_8$ (Re = terra rara). *Reentrante com estado fundamental ferromagnético [23].*

1.2.2 - Os Boretos de Ródio e Terra-Rara

No sistema $RERh_4B_4$, compostos com $RE = Nd, Sm, Er, Tm$ ou Lu exibem supercondutividade, enquanto que compostos com $RE = Gd, Ho, Tb$ ou Dy evoluem para um ordenamento ferromagnético [25]. A pesquisa desenvolvida a partir das fases de Chevrel mostrou que supercondutividade pode coexistir com um ordenamento antiferromagnético de curto alcance. Entretanto, nenhuma evidência experimental havia sido encontrada, até então, da coexistência de supercondutividade e uma ordem magnética de longo alcance. A presença de supercondutividade e ferromagnetismo no sistema $RERh_4B_4$ ($RE =$ terra-rara) sugeriu que esses dois fenômenos pudessem coexistir em alguns compostos dessa série. W. A. Fertig reportou que, abaixo da temperatura de transição supercondutora do composto $ErRh_4B_4$ ($T_{c1} \sim 8,7$ K), ocorre uma segunda transição, em $T_{c2} \sim 0,9$ K, onde o estado resistivo normal é reestabelecido e o composto exibe um ordenamento magnético de longo alcance relacionado ao momento magnético do Er^{3+} (Figura 1.5) [6].

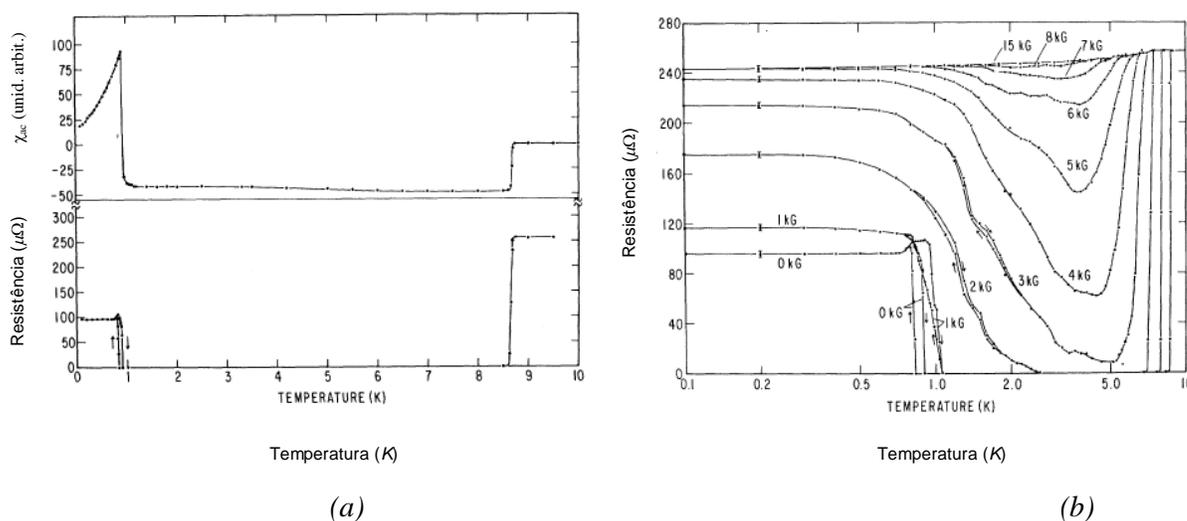


Figura 1.5 - (a) Susceptibilidade magnética (acima) e resistência elétrica (abaixo) versus temperatura para o $ErRh_4B_4$ em campo nulo. (b) Resistência elétrica versus temperatura para $ErRh_4B_4$ para campos aplicados entre 0 e 15 kG [6].

Os íons de Er, que estabilizam a fase supercondutora (tetragonal primitiva) do $ErRh_4B_4$, são os mesmos que, em baixas temperaturas, destroem a supercondutividade no composto. Em contraste com os resultados reportados para o sistema $RE_xMo_6Se_8$ ($x = 1,0$ ou $1,2$; $RE =$ Terra Rara) [26], onde o magnetismo de longo alcance não destrói a supercondutividade, o ordenamento magnético que acompanha o retorno ao estado normal do $ErRh_4B_4$ foi a primeira evidência do fenômeno de reentrância que caracteriza a competição entre ordens supercondutora e magnética.

Dois tipos de ordenamento magnético foram reportados para o ErRh_4B_4 . Para policristais de estrutura tetragonal primitiva, o ordenamento é ferromagnético [5], enquanto que para monocristais de estrutura tetragonal de corpo centrado é a ordem antiferromagnética que se estabiliza [27].

1.2.3 - Os Carbetos de Níquel, Boro e Terra-Rara

Em 1994 descobriu-se que os compostos da série $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}$) [28], denominados carbetos de níquel/boro/terra-rara, ou simplesmente borocarbetos, evoluíram para o estado supercondutor, incluindo aqueles que contavam com os íons terra-rara magnéticos, Tm, Er, Ho ($T_c = 7,5$ K para o Ho). A maior temperatura crítica alcançada, $T_c = 16,6$ K, ocorre para a composição $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Nesse mesmo ano, observou-se que os compostos da série $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{RE} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tb}$) [7] pertenciam à mesma classe das famílias RERh_4B_4 e REMo_6S_8 , apresentando coexistência entre supercondutividade e antiferromagnetismo. A Figura 1.6 mostra as transições resistivas para os borocarbetos de Tm, Er, Ho na presença de campos magnéticos aplicados.

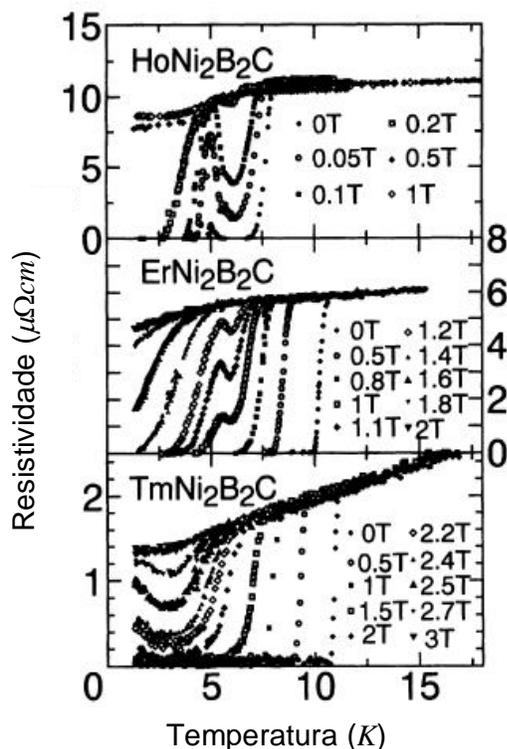


Figura 1.6 - Dependência da resistividade com a temperatura na presença de campos magnéticos para os compostos $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$.^[6]

A anomalia mais pronunciada é observada no composto com Ho, onde, nas medidas com campos abaixo de 0,2 T, a primeira transição resistiva para o estado supercondutor ocorre em torno de 7 K. Porém, em 5 K observa-se um pico na resistividade, indicando que a amostra recupera o estado resistivo normal, retornando em seguida para o estado supercondutor em temperaturas mais baixas. Nesse composto, quando um campo magnético maior que H_{c2} é aplicado, observa-se também um decréscimo na susceptibilidade abaixo de 5 K, indicando que a temperatura em que ocorre o ordenamento magnético coincide com a temperatura em que começa o comportamento resistivo reentrante, dando fortes evidências de que a reentrância é associada ao antiferromagnetismo.

A Figura 1.7-(a) ilustra o comportamento anômalo de H_{c2} em função da temperatura mostrado pelos compostos em que RE = Tm, Er e Ho, comparativamente ao comportamento normal dos sistemas em que RE = Y e Lu. A Figura 1.7 (b) apresenta resultados de susceptibilidade magnética em função da temperatura para os compostos $RENi_2B_2C$ em que RE = Dy e Ho.

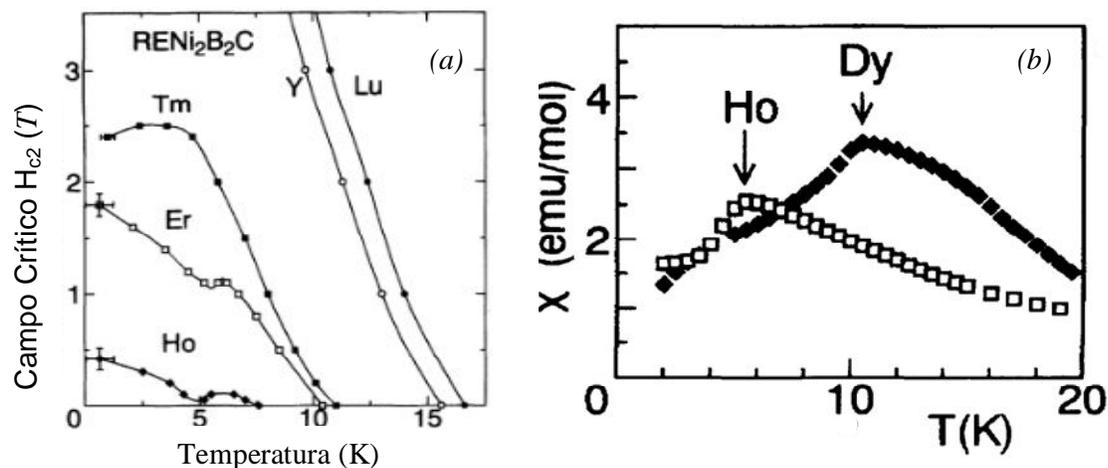


Figura 1.7 - (a) Campo crítico superior H_{c2} como função da temperatura para os compostos $HoNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$ e $TmNi_2B_2C$. Resultados em que os íons RE são os terras-raras não magnéticos Y e Lu também são mostrados. (b) Susceptibilidade como função da temperatura para os compostos $HoNi_2B_2C$ e $DyNi_2B_2C$. Para o $HoNi_2B_2C$ um campo magnético de 5 kG, maior que H_{c2} , foi aplicado para eliminar a contribuição diamagnética devido à supercondutividade^[6] (subtende-se que a susceptibilidade em unidades de emu/mol seja equivalente a emu/mol.Oe).

Nos sistemas da série $RENi_2B_2C$ (RE= Er, Ho, Tm, Dy, Tb), ocorre tanto a transição para o estado supercondutor quanto a estabilização de uma ordem antiferromagnética. As temperaturas críticas de transição supercondutora desses compostos estão entre 2 K e 15 K, enquanto que o ordenamento antiferromagnético geralmente ocorre em temperaturas mais

baixas, sendo que a razão típica T_N/T_c é da ordem de 0,1 ~ 0,5, onde T_N é a temperatura de Néel.

Supercondutividade e magnetismo coexistindo em escala microscópica é, portanto, uma realidade em alguns sistemas. Isso, porém, contraria as previsões dos estudos teóricos de Ginzburg [1], que descartam a possibilidade de tal coexistência devido à quebra dos pares de Cooper causado pela interação de troca. Atribui-se a peculiar coexistência entre supercondutividade e magnetismo nos compostos mencionados ao fato de que as estabilizações das ordens magnética e supercondutora estão relacionadas a sítios cristalográficos diferentes. Dessa forma, os íons magnéticos estão espacialmente isolados dos caminhos da supercorrente, o que enfraquece a interação dos momentos magnéticos locais com os elétrons de condução, que condensam no estado supercondutor com coerência de longo alcance.

1.2.4 - O composto UGe₂

Em todos os exemplos de sistemas em que ocorre a coexistência de supercondutividade e magnetismo citados até esta seção, as estabilizações da ordem magnética e do estado supercondutor ocorrem em sítios cristalográficos distintos. Entretanto, recentemente verificou-se que em alguns compostos binários (ZrZn₂ [29] e UGe₂ [30]) a coexistência ocorre de forma genuína, onde os mesmos elétrons são responsáveis pelas propriedades magnéticas e supercondutoras. No caso do UGe₂, acredita-se que a supercondutividade deve-se não mais à formação de pares tipo singleto-de-*spin*, mas resulta da estabilização dos pares de Cooper num estado tipo tripleto-de-*spin*. Nesse composto a supercondutividade é estabilizada dentro da fase ferromagnética, com temperatura crítica máxima em torno de 1 K, num regime de altas pressões (entre 1 e 1,5 GPa). A Figura 1.8 ilustra a estrutura do UGe₂ e o diagrama de fases Temperatura versus Pressão, mostrando o “domo” supercondutor estabilizado por pressão dentro da fase ferromagnética

Em condições de pressão ambiente, o UGe₂ é um ferromagneto de bandas, de estrutura cristalina ortorrômbica, cuja temperatura de Curie é 53 K. Tal como mostra a Figura 1.8-(b), na presença de pressão hidrostática a temperatura de ordenamento ferromagnético diminui monotonicamente até que, em pressões superiores a um valor crítico p_c , situado entre 1.6 e 1.7 GPa, a fase ferromagnética é totalmente suprimida. O fato interessante, contudo, refere-se à observação de supercondutividade em temperaturas inferiores a 1 K na presença de pressões logo inferiores a p_c , ou seja, ainda na presença da fase ferromagnética (ver a Fig. 1.8(b)).

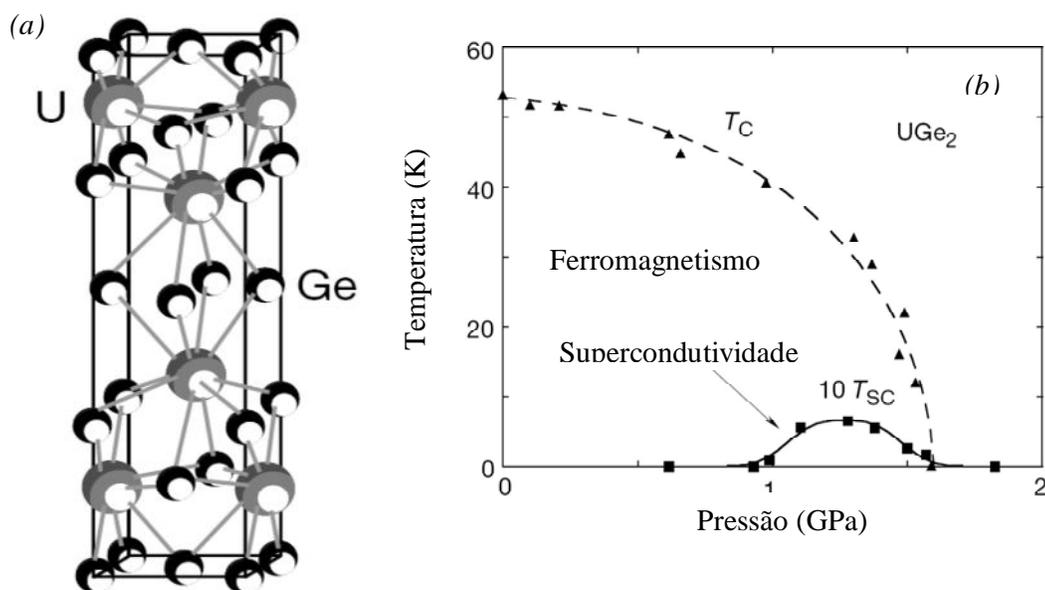


Figura 1.8 - (a) Estrutura do UGe_2 . (b) Diagrama de fases “temperatura versus pressão” para o composto UGe_2 , onde T_C denota a temperatura de Curie, enquanto que T_{sc} corresponde à temperatura de transição supercondutora. No diagrama, T_{sc} está multiplicada por um fator 10 [30].

1.3 - O Sistema $REBa_2Cu_3O_7$

O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) foi o primeiro composto a exibir supercondutividade numa temperatura superior ao ponto de ebulição do nitrogênio líquido ($T_c \approx 92$ K) [31]. A valência 3+ do ítrio motivou a substituição deste íon por outros elementos terras-raras. Em especial, os sistemas $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (REBCO, RE = Nd, Gd, Sm, Dy, Er, Ho) [32] apresentam temperaturas críticas superiores a 90 K e ordenam-se antiferromagneticamente em temperaturas muito baixas (ver Tabela 1.2). A Figura 1.9 mostra o calor específico do $GdBa_2Cu_3O_7$. Este resultado revela claramente o ordenamento antiferromagnético em $T_N \approx 2,2$ K. Isto foi surpreendente, pois a expectativa era de que a presença de um íon magnético tipo 4f (RE^{3+}) suprimisse a supercondutividade, como em geral ocorre nos supercondutores convencionais. A anisotropia do íon de terra-rara (cujo sinal depende do íon RE), associada com o campo elétrico cristalino e os fatores de Stevens de segunda ordem [33], afeta o alinhamento dos momentos magnéticos nos compostos $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Íon R^{3+}	Ho [34]	Nd [35]	Er [34]	Sm [35]	Dy [34], [35]	Gd [35]
$T_N(K)$	0,17	0,5	0,6	0,7	0,95	2,23

Tabela 1.2 - Temperaturas de Néel para amostras do sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

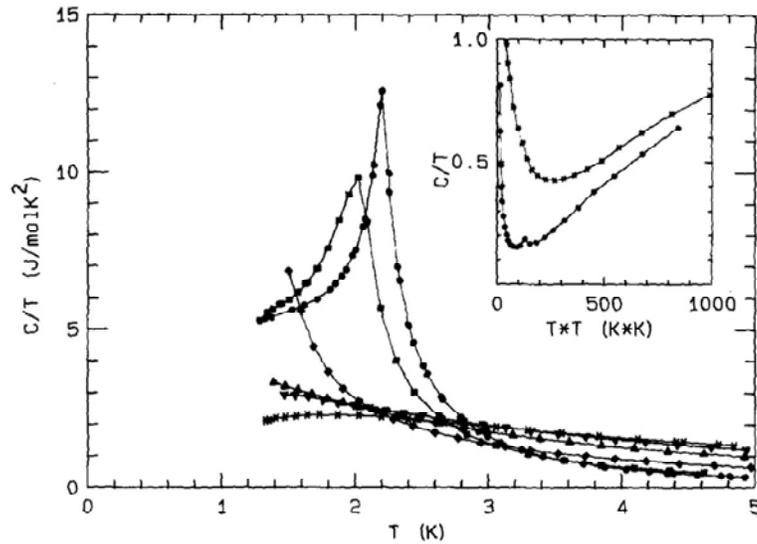


Figura 1.9 - Calor específico do $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [36].

Quando $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}$ e Nd , os momentos magnéticos dos íons de terra-rara são paralelos ao eixo c . Nesta configuração, a susceptibilidade paralela ao eixo c é maior que a susceptibilidade perpendicular, enquanto que para $\text{RE} = \text{Er}$, com momento magnético perpendicular ao eixo c , ocorre o inverso, ou seja, a susceptibilidade magnética perpendicular é maior.

A supercondutividade de alta temperatura nos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ levantou várias questões relativas à coexistência de magnetismo e supercondutividade nestes compostos. Diversas técnicas experimentais reportam que os íons RE^{3+} não exercem influência sobre a temperatura de transição supercondutora. Esses resultados têm sido interpretados com base na estrutura cristalina dos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde os íons RE^{3+} estão posicionados isoladamente em relação às camadas de Cu-O_2 responsáveis pela condução (Figura 1.10-(a)). Assim, espera-se que existam apenas interações fracas entre os momentos dos íons RE^{3+} e as camadas supercondutoras, insuficientes para degradar a supercondutividade [37]. Estudos teóricos [38] reforçam a ideia de que a interação dipolo-dipolo é responsável pela transição magnética observada em baixas temperaturas nos compostos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sugerindo que os elétrons de condução não estão acoplados com os íons magnéticos.

Através de experiências de difração de nêutrons, foi possível obter a orientação e o tamanho dos momentos magnéticos em campo zero dos compostos $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [35], [39], [40], [41]. No caso do sistema $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a direção do momento magnético do íon Dy é paralela ao eixo c , tal como ilustra a Figura 1.10-(b).

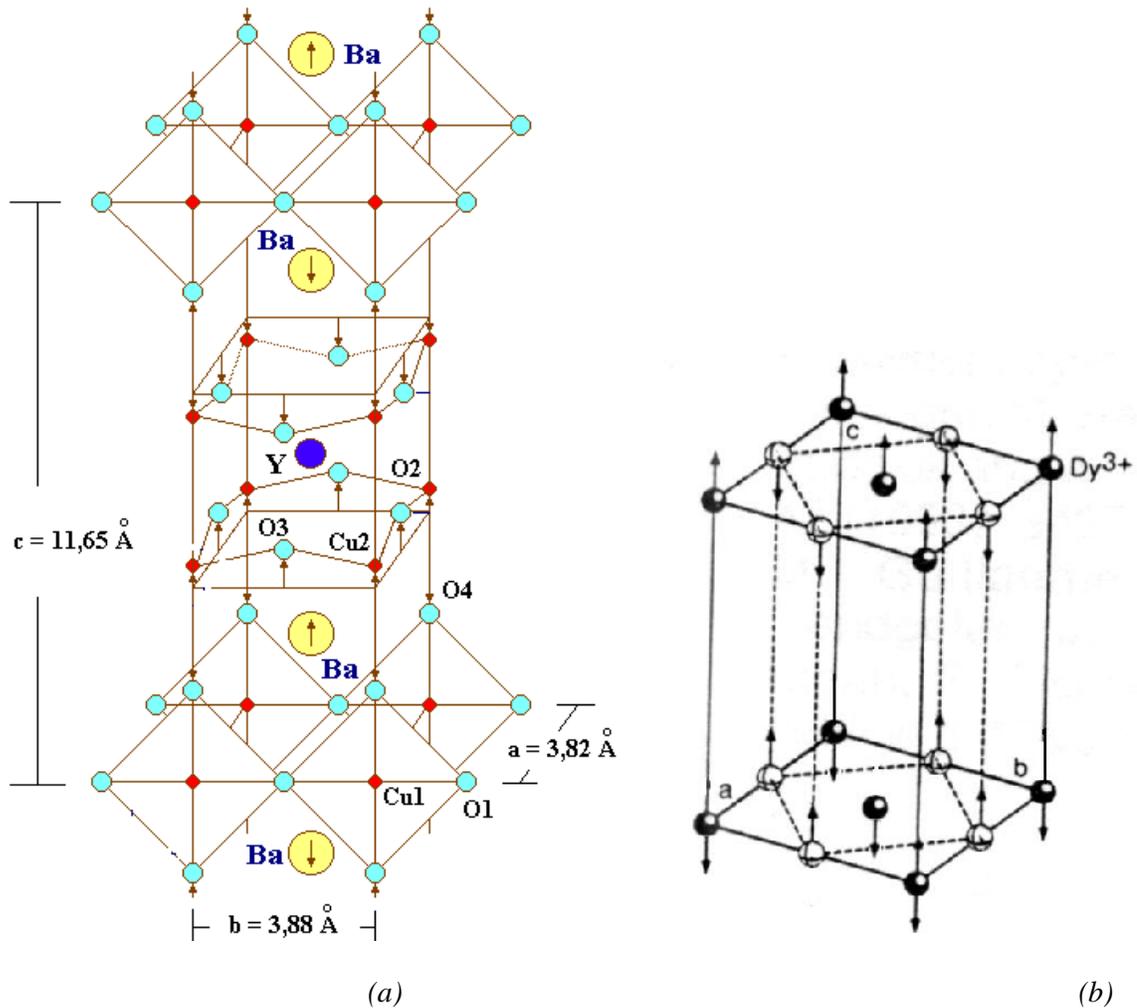


Figura 1.10 – (a) Estrutura cristalina da cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{7.8}$. A estrutura cristalina dos compostos do tipo $REBa_2Cu_3O_{7.8}$ é obtida substituindo-se com o átomo de Y pelo terra-rara (RE) [42]. (b) Estrutura magnética básica para os momentos do Dy^{3+} no supercondutor $DyBa_2Cu_3O_7$ [43]. Os íons de terra-rara ordenam-se segundo uma estrutura antiferromagnética com os momentos magnéticos alinhados paralelamente ao eixo c.

1.4 - O Composto $RuSr_2GdCu_2O_8$

Muita ênfase foi dada na substituição atômica nos materiais REBCO, possibilitando a geração de novos compostos supercondutores magnéticos. Entre eles, encontramos os sistemas $MRE_{1.5}Ce_{0.5}Sr_2Cu_2O_{10}$ (M-1222, M = Nb, Ru, Ta, RE = Terra Rara, em geral Eu ou Gd) [44], [45] e $RuSr_2(Gd, Eu)Cu_2O_8$ (Ru-1212) [46]. Este último diferencia-se dos outros compostos óxidos supercondutores, apresentando um ordenamento magnético de longo alcance em $T_M \approx 122-180$ K. Essa temperatura é mais elevada que a da transição supercondutora, que ocorre em $T_c \approx 15-50$ K. A temperatura de transição dos compostos tipo Ru-1212 é fortemente

dependente do método de preparação da amostra. Segundo a literatura, a temperatura crítica mais elevada reportada para este composto é $T_c = 50$ K [47].

Os compostos $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) e $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1,5}\text{Ce}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222), onde $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$, denominados de rutenocupratos, foram inicialmente reportados em 1995 como sendo supercondutores não magnéticos por L. Bauernfeind e colaboradores [46], [48]. Em 1997, I. Felner e colaboradores [49] reportaram a ocorrência de uma transição magnética nos rutenocupratos do tipo Ru-1222 em torno de 133 K. A ordem magnética foi presumida como sendo do tipo ferromagnética. Em 1999, uma série de trabalhos [50], [51], [52], [53], [54] intensificou os estudos a respeito da coexistência entre supercondutividade e magnetismo nos rutenocupratos. Alguns trabalhos [55], [56] indicavam que as propriedades magnéticas e supercondutoras eram dependentes do método de preparação das amostras.

1.4.1 - Estrutura do Composto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

A estrutura cristalina do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, analisada por difração de raios x [57] e por difração de nêutrons [58], é tetragonal ($a = b < c$). O difratograma da Figura 1.11 mostra que, numa amostra policristalina de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (RuGd-1212), pode ocorrer a formação de fases espúrias de SrRuO_3 . No RuGd-1212 formam-se planos de Cu-O_2 e Ru-O_2 que se empilham, alternadamente, na direção perpendicular ao eixo-c [59].

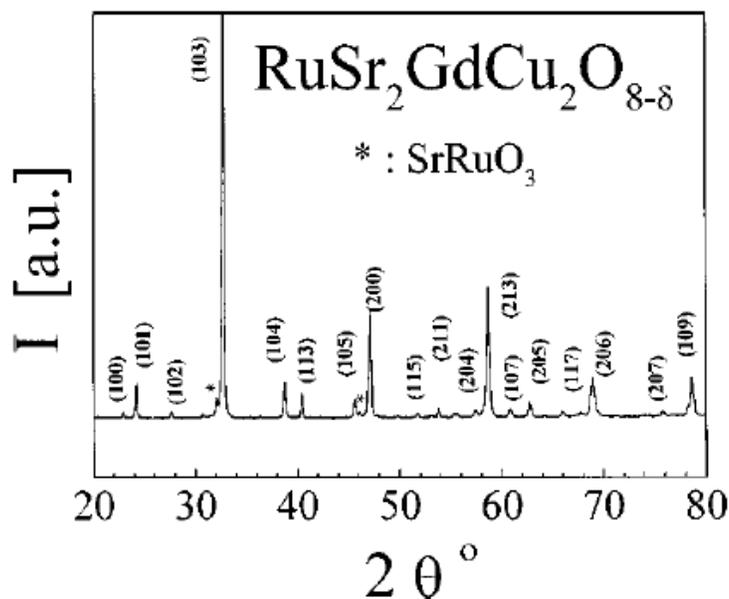


Figura 1.11 - Difratograma de Raios X de uma amostra de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Os parâmetros de rede são $a = b = 3.8218(6)$ Å e $c = 11.476(1)$ Å. * Foi observada, nessa amostra, uma pequena quantidade do composto SrRuO_3 [59]. Também pode ocorrer a formação da fase CuGd_2O_4 durante a preparação das amostras [60].

Comparando com o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, observa-se a semelhança estrutural entre estes dois compostos. Substituindo os átomos de Y, Ba e o Cu das cadeias atômicas Cu-O do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por Gd, Sr e Ru, respectivamente, obtêm-se a estrutura do $\text{RuGd}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$ [61] (Figura 1.12). Por ser pentavalente, o íon de Ru liga-se a um átomo de oxigênio a mais do que o íon de Y no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Assim, no RuGd-1212 não existem as cadeias de Cu-O paralelas ao eixo cristalino b, tal como no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que é ortorrômbico.

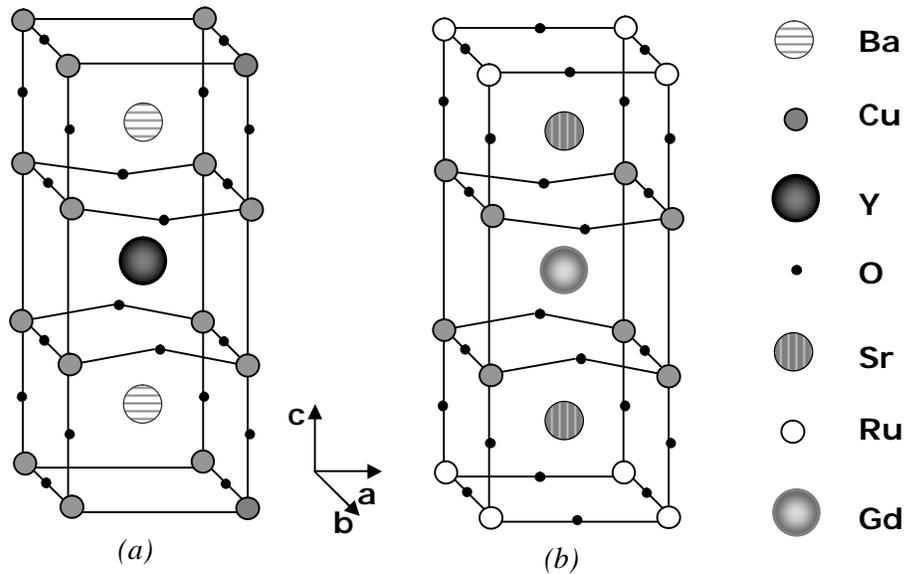


Figura 1.12 - Estruturas (a) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e (b) do $\text{RuGd}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$ [62].

A cela unitária do RuGd-1212 pode ser descrita [52], também, como sendo formada por um arranjo de octaedros com íons de oxigênio nos vértices e um átomo de Ru no centro. Os átomos de Cu encontram-se numa posição coordenada por cinco íons de oxigênio, formando uma estrutura piramidal. A Figura 1.13 – (a) ilustra essa estrutura. A distância inter-atômica Cu-O(1) (2,190 Å) é maior que a Ru-O(1) (1,912 Å). Então, o Cu interage mais fracamente com o O(1). Assim, os planos de Cu-O₂(1) podem ser considerados como estruturas eletrônicas bidimensionais (2D). Para preencher o espaço com maior eficiência, os octaedros RuO₆ (Figura 1.13 -(b)) sofrem uma rotação de aproximadamente 14° em torno do eixo-c. Assim, a estrutura do RuGd-1212 é melhor caracterizada pelo grupo espacial $P4/mbm$ [61]. Isso faz com que ocorram modificações nas posições dos sítios cristalográficos de alguns átomos. Essa distorção estrutural pode perturbar fortemente o magnetismo do íon de Ru, e, conseqüentemente, do composto.

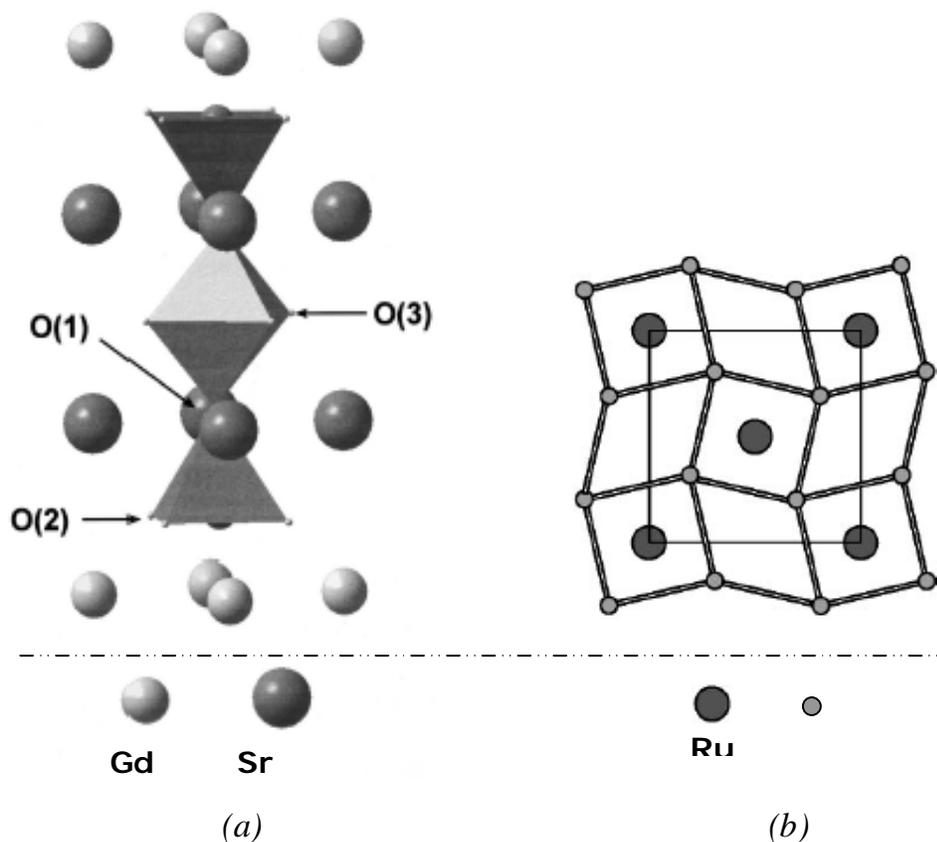


Figura 1.13 - Estrutura do RuGd-1212: (a) O átomo de Ru encontra-se no centro do octaedro. Os átomos de Cu encontram-se no centro da base das pirâmides. A posição O(1) é denominada apical. A posição O(2) é coordenada com os átomos de Cu, enquanto que a posição O(3) é coordenada com o átomo de Ru [52].
(b) Distorções no plano Ru-O(3) [63].

1.4.2 - A Transição Resistiva no $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

Uma característica inerente aos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica é a dependência quase linear e crescente da resistividade elétrica com a temperatura em uma região que se estende desde temperaturas superiores à ambiente até valores próximos à transição supercondutora. Esse comportamento ilustra o caráter do tipo metálico apresentado por esses compostos nesse intervalo de temperatura. No $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, esse comportamento é observado até próximo de $T_M \approx 133$ K, onde ocorre uma transição magnética (ver Figura 1.14). Abaixo de $T \approx 100$ K, o comportamento resistivo de certas amostras desse sistema é semelhante ao de um semicondutor, e se estende até a transição supercondutora, tal como está ilustrado na Figura 1.14.

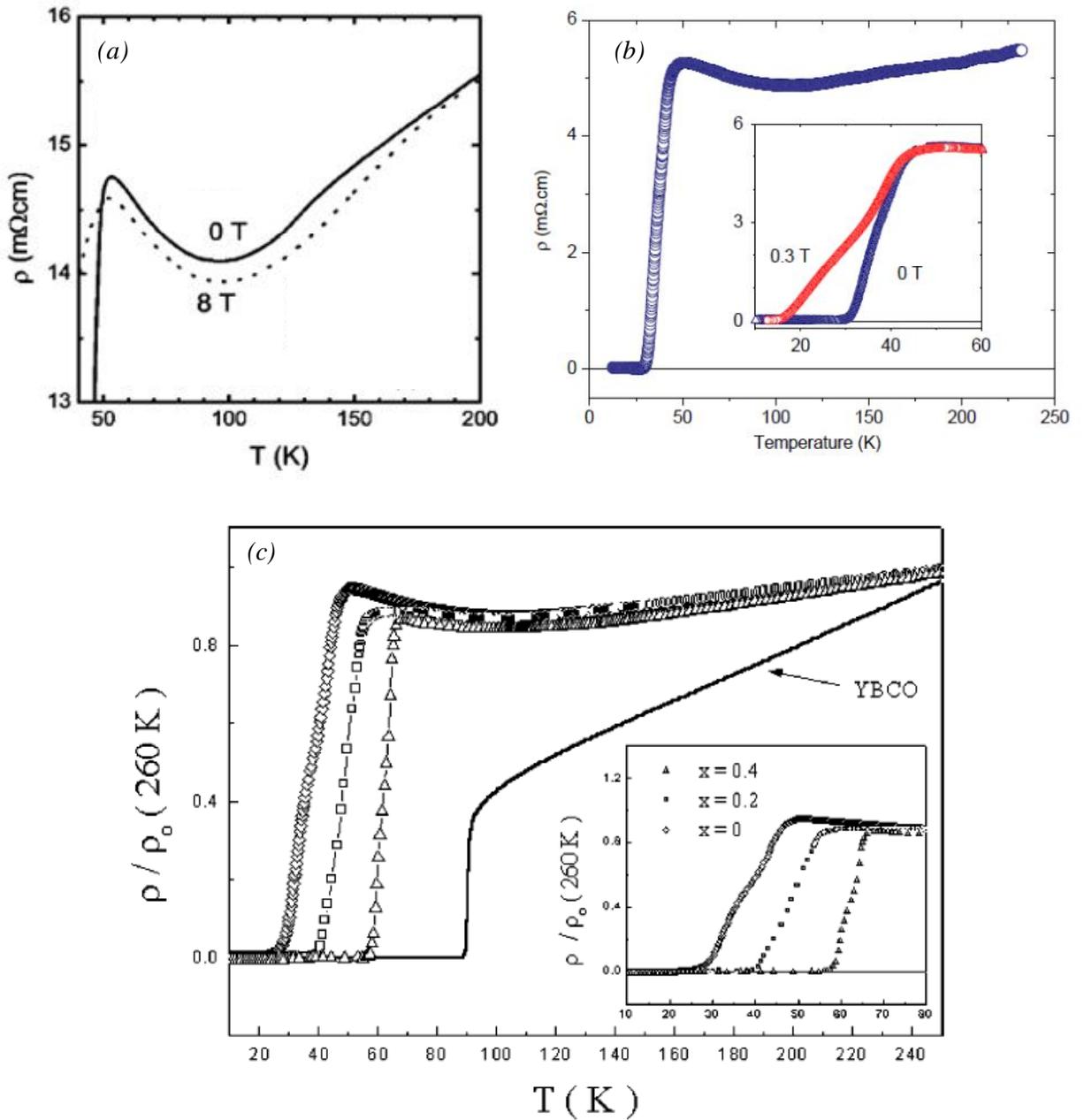


Figura 1.14 – Resultados representativos para a dependência da resistividade elétrica do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ com a temperatura. (a) Em campo nulo e em $B = 8 \text{ T}$ [64]. (b) Em campo nulo e em $B = 0,3 \text{ T}$ [65].

(c) Resistividade normalizada em $T = 250 \text{ K}$ para compostos da série $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_{2+x}\text{O}_8$. A concentração x está indicada na figura. A medida que aumenta a quantidade de Cu, a temperatura crítica aumenta. Compara-se, ainda, com o comportamento resistivo do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO). O inserto mostra uma ampliação da região em que ocorre a transição supercondutora [66].

1.4.3 - Propriedades Magnéticas do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

As primeiras caracterizações do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (RuGd-1212) descreviam-no como sendo um sistema onde é estabelecida uma ordem ferromagnética associada aos momentos magnéticos do Ru ($\mu^{\text{Ru}} \approx 1\mu_B$) em $T_{\text{Curie}} \approx 133\text{-}136\text{ K}$ [51], [54]. A cúspide observada na susceptibilidade ZFC desse composto (Figura 1.15-(a)) e a magnetização FC (Figura 1.15-(b)) foram interpretadas como evidências de ordenamento ferromagnético.

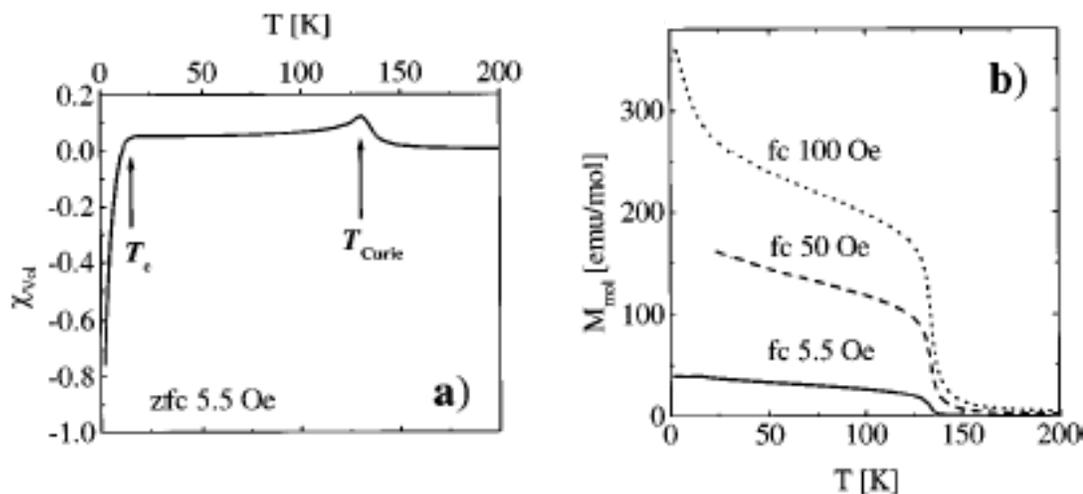


Figura 1.15 - Dependência com a temperatura (a) da susceptibilidade magnética ZFC e (b) da magnetização FC do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ [51].

A substituição do Gd por Y no $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, resultou no composto $\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$, onde se pôde eliminar a contribuição magnética do Gd, comprovando, em medidas de NMR, que a transição magnética observada em $T_M \sim 133\text{ K}$ deve-se ao subsistema Ru-O₂. No RuGd-1212, a transição para o estado supercondutor ocorre em $T_c \approx 15\text{-}50\text{ K}$ [67]. Somente em 2,6 K os íons de Gd ($\mu^{\text{Gd}} \approx 7,4\mu_B$) ordenam-se antiferromagneticamente [51], provavelmente em razão da interação dipolar. Nesse sistema, a surpresa maior foi a descoberta de que a ordem do tipo ferromagnética se mantinha inalterada mesmo no regime supercondutor. Este fato gerou questionamento acerca da coexistência destes estados em escala microscópica. Medidas de calor específico [68] indicam a ocorrência de uma transição supercondutora dentro da fase magnética, enquanto que experimentos de “*muon spin rotation* (μSR)” [51] sugerem que a fase

[†] A técnica de μSR pode ser aplicada ao estudo de materiais magnéticos. Ela fornece informações a respeito da homogeneidade do estado magnético em escala microscópica. As medidas permitem detectar campos magnéticos internos num extenso intervalo de campo. (A. Schenck, *Muon Spin Rotation: Principles and Applications in Solid State Physics* (Adam Hilger, Bristol, 1986)).

ferromagnética é homogênea em escala microscópica e não impede o surgimento do estado supercondutor.

A fase tipo ferromagnética do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ foi atribuída aos momentos ordenados dos íons de rutênio alinhados paralelamente aos planos Ru-O₂, enquanto que a supercondutividade se desenvolve nos planos Cu-O₂; ou seja, o transporte de carga elétrica é puramente bidimensional e seria feito somente nos planos de Cu-O₂ [51]. Devido a essa configuração, o efeito de quebra de pares causado pela interação eletromagnética seria minimizado, possibilitando a coexistência dessas duas fases.

1.4.4 - A Estrutura Magnética do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

A determinação da estrutura magnética do RuGd-1212 é causa de muita discussão na comunidade científica. As ambiguidades remanescentes decorrem da inexistência de amostras monocristalinas de dimensões suficientemente grandes para estudos com nêutrons. Medidas de difração de nêutrons [69] indicam que a ordem magnética associada aos íons de Rutênio é, na verdade, predominantemente antiferromagnética. Com isso, o ordenamento magnético que se estabelece em 133 K é do tipo antiferromagnético, elevando o composto $\text{RuGd}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$ ao posto de sistema com ordenamento antiferromagnético coexistindo com supercondutividade à maior temperatura até então conhecida. Nakamura e Freeman [63] calcularam a estrutura magnética do RuGd-1212 considerando três combinações possíveis (Figura 1.16) para os ordenamentos magnéticos dos momentos do Ru e do Gd:

- i) Uma estrutura Ferromagnética (FM) com ordens ferromagnéticas para ambos os momentos de Ru e Gd;
- ii) Uma estrutura Antiferromagnética (AFM-I) com ordem antiferromagnética do tipo-c para os momentos do Ru e ferromagnética para os momentos do Gd;
- iii) Uma estrutura Antiferromagnética (AFM-II) com ordem antiferromagnética do tipo-c para ambos momentos do Ru e do Gd.

Os resultados reportados por Nakamura e Freeman [63] indicam que o alinhamento antiferromagnético dos momentos magnéticos do Ru é energeticamente mais favorável do que o ferromagnético, estabelecendo uma consistência com as experiências de difração de nêutrons de Lynn e colaboradores [69] e tornando a coexistência de supercondutividade e antiferromagnetismo claramente possível. Ou autores verificaram também que uma ordem

antiferromagnética (AFM-II) para os momentos do Gd reduz a energia total da estrutura por 2,3 meV/átomo de Gd.

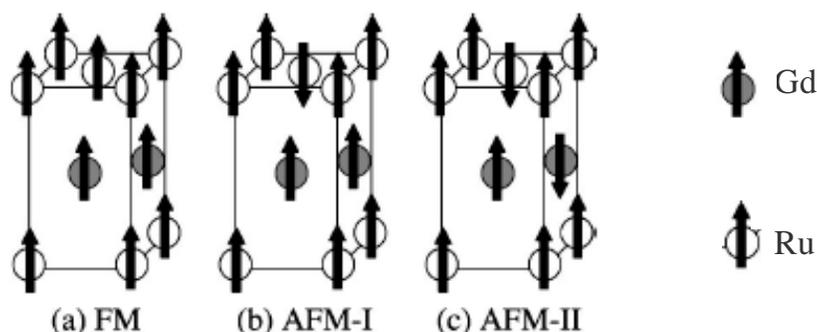


Figura 1.16 – Propostas teóricas para a estrutura magnética dos momentos do Ru e Gd, no composto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, apresentando ordenamento (a) Ferromagnético, (b) Antiferromagnético (que também pode ser caracterizado como Ferrimagnético), (c) Antiferromagnético [69]. Os átomos de Cu, O(1) O(2), e O(3) não são mostrados.

Os estudos de difração de nêutrons de Jorgensen e colaboradores [70] reportam que, na estrutura magnética deste composto, os momentos magnéticos do Ru estão ordenados antiferromagneticamente ao longo do eixo-c. Estes autores propõem a existência de um “*canting*” dos momentos magnéticos na orientação perpendicular a esse eixo, que induziria um ferromagnetismo fraco na orientação paralela aos planos de Ru-O₂ (Figura 1.17 - (a)). Isso poderia explicar a histerese observada no RuGd-1212 e outras propriedades que revelam a ocorrência de um ferromagnetismo fraco neste composto. A Figura 1.17 - (b) mostra ciclos de histerese magnética em temperaturas acima de T_M (em 200 K), entre T_M e T_c (em 50 K), e abaixo de T_c (em 5 K) [51]. Observa-se uma pequena histerese em $T < T_M$ que se alarga conforme a temperatura diminui, acusando uma contribuição do tipo ferromagnética na magnetização do sistema.

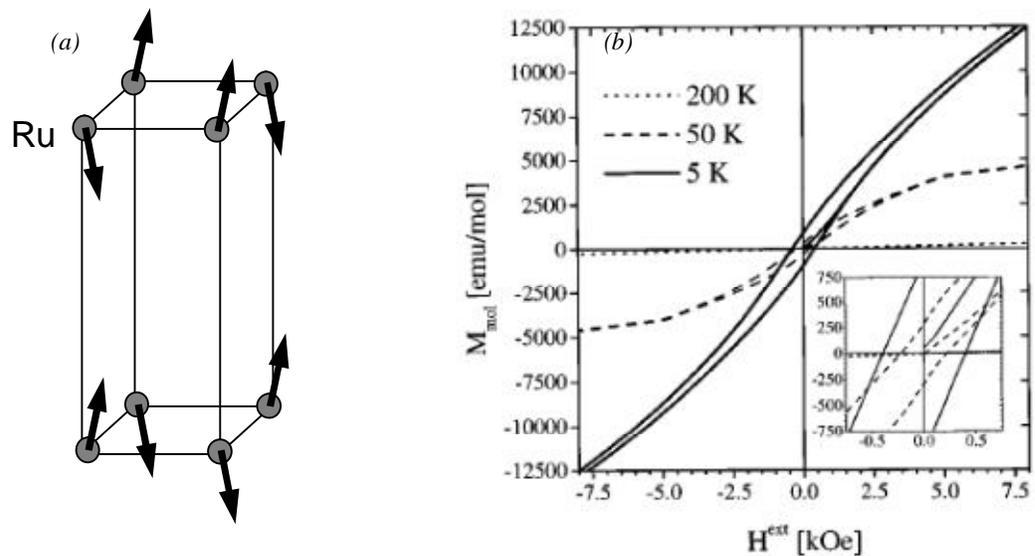


Figura 1.17 - (a) Modelo para a estrutura magnética do RuSr₂GdCu₂O₈ [70]. (b) Histerese magnética no RuSr₂GdCu₂O₈ [51].

1.4.5 - O modelo de polarons magnéticos para o RuSr₂GdCu₂O₈

O desenvolvimento da supercondutividade no RuGd-1212 não afeta a ordem magnética. Isso sugere que os planos supercondutores de Cu-O₂ e os planos magnéticos de Ru-O₂ se comportam como entidades independentes, relacionadas apenas pela transferência de carga, do mesmo modo que ocorre no YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Cálculos de estruturas de bandas são consistentes com esse cenário [61].

Uma característica marcante dos cupratos é a variabilidade no conteúdo de oxigênio. No YBCO, estequiometrias entre 6 e 7 átomos por cela unitária podem ocorrer. Os átomos que podem ser removidos ocupam sítios nas cadeias do reservatório de carga. Quando 7 átomos de oxigênio estão presentes, estes estão estruturalmente ordenados formando as cadeias de Cu-O. Quando a estequiometria corresponde a seis átomos de oxigênio, a estrutura transforma-se em tetragonal [71] e as cadeias são suprimidas. Esta variação no conteúdo de oxigênio causa uma mudança no estado de oxidação dos átomos de cobre. Um efeito importante é a transferência de carga entre as camadas de condução e o reservatório, criando lacunas no plano de condução quando os elétrons são transferidos ao reservatório. Esta distribuição de carga pode ser medida como uma mudança no estado de oxidação dos átomos de cobre nos planos de condução. Nesse sentido, o YBCO com dopagem próxima a $\delta \sim 0,5$ apresenta a uma temperatura crítica

aproximada de 40 K, próxima ao T_c do RuGd-1212. A relação entre a temperatura crítica e a variação de δ no YBCO é mostrada na Figura 1.18 [71]. Abaixo da região plana em torno de concentração ótima, onde T_c é máximo, observamos outro *plateau* em torno de 60 K, onde a concentração de oxigênio é aproximadamente 6.6 ($\delta=0,4$), relacionado com a formação de uma nova fase ordenada (ortorrômbica II) caracterizada pela presença de cadeias de Cu-O preenchidas alternadamente, gerando uma cela dupla ao longo do eixo cristalino a . Para $\delta > 0,4$, a estrutura do YBCO vai evoluindo para a simetria tetragonal.

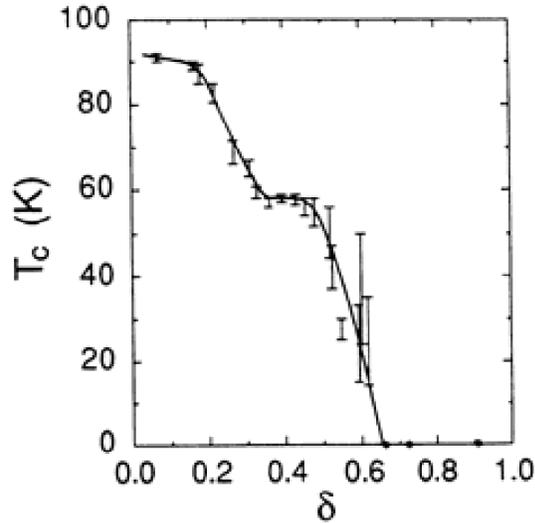


Figura 1.18 – Temperatura crítica para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função da concentração de oxigênio [71].

Comparando o sistema RuGd-1212 ao de amostras de YBCO com temperaturas críticas da ordem de $T_c \sim 30-40$ K, onde a concentração de lacunas, p , por plano de Cu-O₂ é $p \leq 0,1$, podemos supor que ocorre uma dopagem $n \leq 0,1$ de elétrons por plaquete nos planos de Ru-O₂ (considerando os estados de oxidação Ru⁺⁵ e O⁻²) [72], [73].

Aligia e Gusmão [74] propuseram um modelo para explicar o comportamento tipo ferromagnético que se estabelece nos compostos $RuSr_2(Eu,Gd)Cu_2O_8$, sugerindo que ocorra a transferência de carga entre os planos de Cu-O₂ (dopados com lacunas) e de Ru-O₂ (dopados com elétrons). O modelo, no caso não-dopado (sem essa transferência de carga), é equivalente a um mecanismo de super troca que favorece um acoplamento antiferromagnético entre *spins* localizados (Figura 1.19 – (a)). No caso dopado (com a transferência), os planos de Ru-O₂ podem ser considerados como uma matriz antiferromagnética onde ocorre a formação de polarons ferromagnéticos através do mecanismo de dupla troca[†] [75], [76]. Os polarons seriam estabilizados em torno de íons Ru⁺⁴ resultantes da dopagem por elétrons (Figura 1.19 – (b)). Como esses polarons são móveis, poderia ocorrer condução por elétrons nos planos de Ru-O₂,

[†] Para maiores informações sobre o mecanismo de dupla-troca, ver apêndice.

embora a condução no RuGd-1212 seja majoritariamente feita por lacunas nos planos de Cu-O₂. A Figura 1.20 sugere que os polarons extensos podem ser formados se íons Ru⁴⁺ estiverem em sítios relativamente próximos uns aos outros.

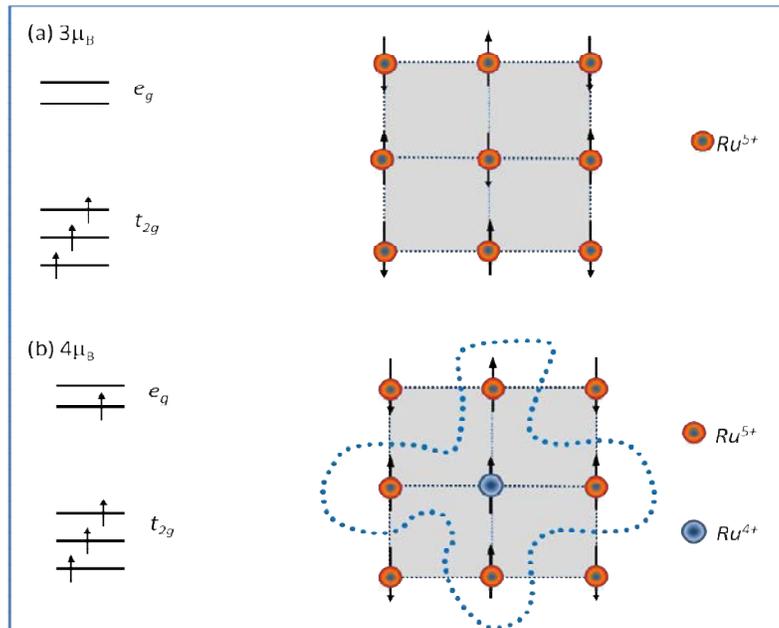


Figura 1.19 – Acima, em (a), à esquerda, é apresentada a configuração eletrônica do átomo de Ru⁵⁺ central na rede antiferromagnética, à direita. Abaixo, em (b), mostra-se a configuração do átomo central de Ru após receber um elétron oriundo da camada de Cu-O₂. Um pequeno polaron ferromagnético se estabelece em torno do íon Ru⁴⁺.

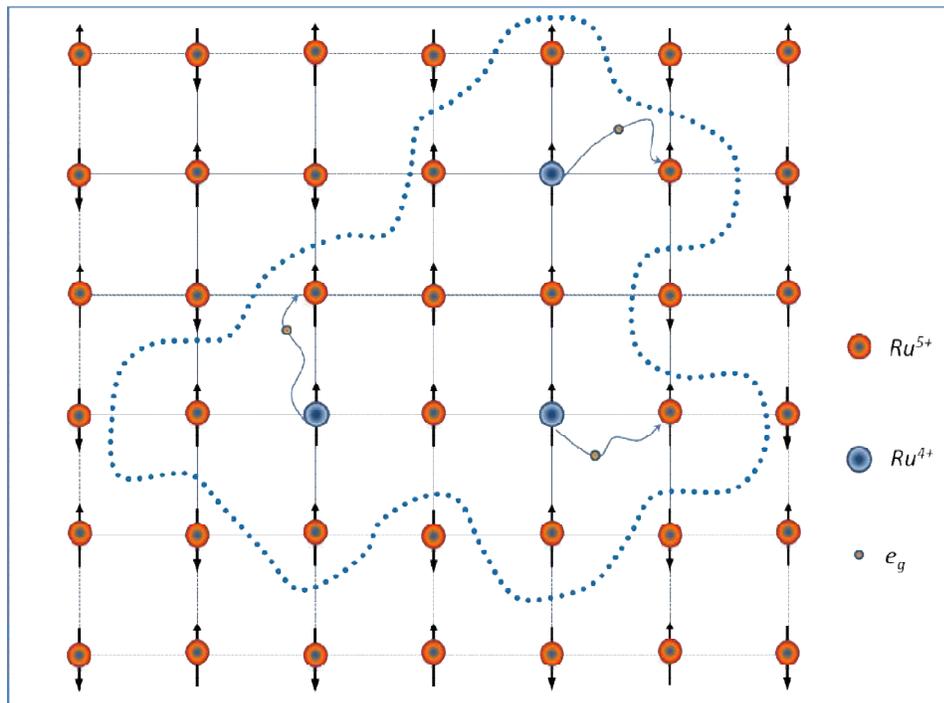


Figura 1.20 – Um polaron extenso associado com três íons Ru⁴⁺ próximos um do outro.

1.4.6 – Magneto-transporte no $RuSr_2GdCu_2O_8$.

A Figura 1.21 apresenta medidas de magnetorresistência de amostras do sistema $RuGd-1212$. McCrone e colaboradores [77] observaram que acima da temperatura de transição magnética a magnetorresistência é sempre negativa. Para temperaturas bem acima de T_M foi observado uma dependência com o quadrado do campo magnético, característica de sistemas em que o campo externo diminui a desordem de spin. Próximo à transição magnética a magnetorresistência apresenta um comportamento quase linear. Abaixo de T_M observou-se um máximo positivo na magnetorresistência entre 15 e 20 kOe. Este máximo também foi observado em nossos trabalhos anteriores (Figura 1.21 - (d)), onde foi interpretado como sendo oriundo da supressão de flutuações supercondutoras [62], [65].

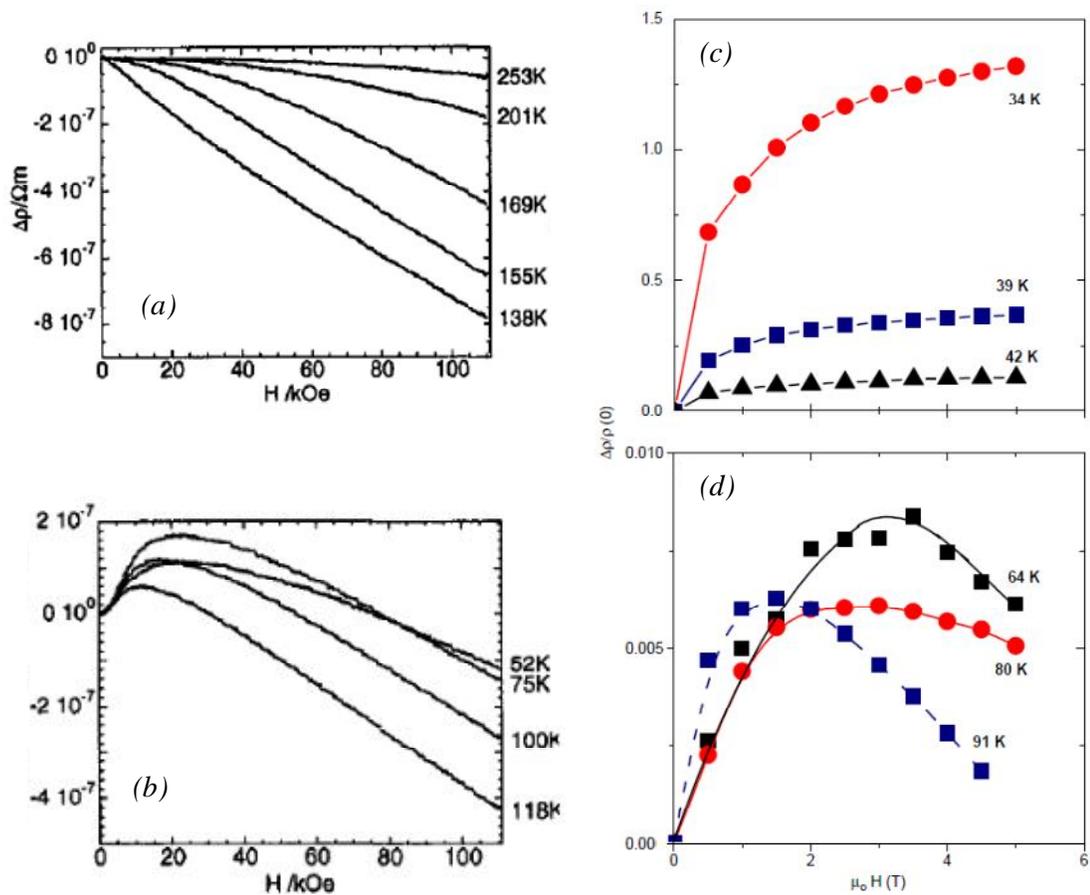


Figura 1.21 – Magnetorresistência ($H \perp i$) no $RuSr_2GdCu_2O_8$ (a) acima e (b) abaixo da transição magnética [77]. No painel (c) são mostrados resultados nas proximidades da transição supercondutora e em (d) estão medidas feitas entre a transição supercondutora e a transição magnética [65].

A Figura 1.22-(a) apresenta os resultados obtidos por M. Požec, onde a resistividade Hall (ρ_H) de uma amostra policristalina de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ foi medida como função do campo aplicado em temperaturas constantes, acima e abaixo da transição magnética [64]. Observa-se que ρ_H é positivo no intervalo de temperaturas acima de T_c , o que indica que os portadores de carga são lacunas. Na temperatura de 124,5 K, abaixo de T_M , em campos aplicados menores que 1 T, observou-se um aumento não-linear da resistividade Hall com o campo. Para campos magnéticos mais intensos, verifica-se uma dependência linear de ρ_H com o campo magnético. O aumento não-linear de ρ_H foi reportado como sendo fruto da componente Hall extraordinária, devida ao ordenamento magnético que se estabelece abaixo de T_M [77].

O desenvolvimento do efeito Hall extraordinário pode ser visto na Figura 1.22-(b), onde é mostrada a taxa de variação da resistividade Hall com o campo magnético, $d\rho_H/d(\mu_0 H)$, em regimes de altos ($\mu_0 H > 3\text{T}$) e baixos campos. Em altos campos, $d\rho_H/d(\mu_0 H)$ é praticamente independente da temperatura e, para $T < T_M$, os valores reportados são menores do que no regime de baixos campos [64].

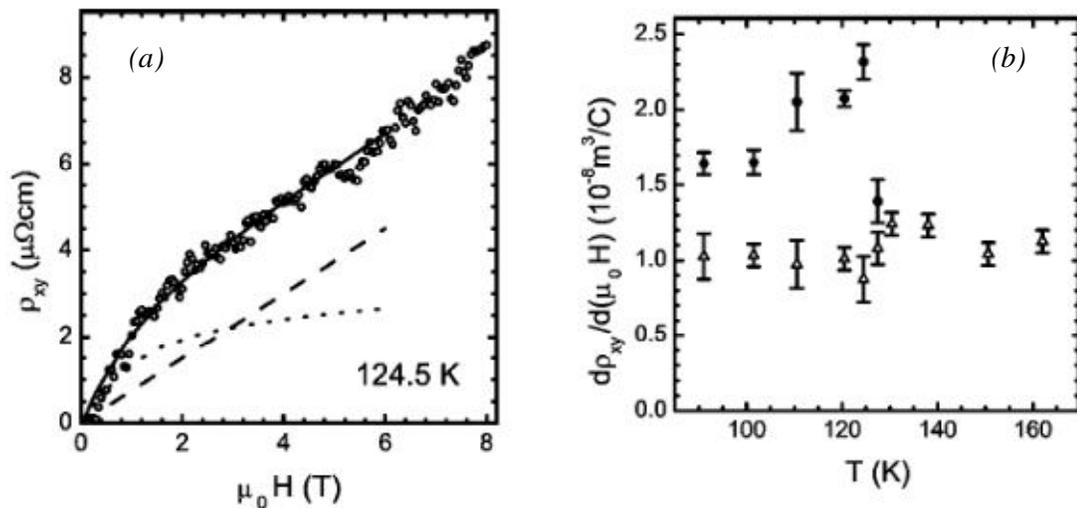


Figura 1.22 - (a) Resistividade Hall numa amostra cerâmica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ em 124,5 K (círculos). A linha tracejada representa a componente ordinária da resistividade Hall, enquanto que a linha pontilhada representa a componente extraordinária [64]. (b) $d\rho_H/d(\mu_0 H)$ versus temperatura no regime de baixo campo (círculos preenchidos) e alto campo (triângulos vazios) numa amostra cerâmica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ [64]

Em nossos trabalhos anteriores [78], observamos um pico no coeficiente Hall em $T_M \approx 133\text{K}$ (Figura 1.23), temperatura em que ocorre o ordenamento magnético do sistema. À medida que a temperatura diminui, se aproximando de T_c , o coeficiente Hall cresce fortemente até atingir um valor máximo. A partir de então cai abruptamente, invertendo seu sinal na fase supercondutora antes de se anular em temperaturas mais baixas. Na Figura 1.23 observa-se que R_H torna-se dependente do campo aplicado em temperaturas abaixo de T_M , o que indica a ocorrência de uma contribuição anômala ao efeito Hall, relacionada ao ordenamento magnético que se estabelece nesta região de temperaturas.

O fato de que $d\rho_H/d(\mu_o H)$ no $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ é pouco maior que o observado no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [79] ($R_H \sim 0,8 \cdot 10^{-8} \text{m}^3\text{C}^{-1}$), e muito maior do que o observado no SrRuO_3 [80] ($R_H \sim 0,06 \cdot 10^{-8} \text{m}^3\text{C}^{-1}$), sugere que o efeito Hall ordinário decorre predominantemente da condução por lacunas nos planos de Cu-O_2 . Entretanto, a ocorrência do efeito Hall extraordinário nesse composto indica que os planos de Ru-O_2 também participam da condução. A Figura 1.24 apresenta a densidade de portadores, em 293 K, para as séries de $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_{2+x}\text{O}_{8-\delta}$ [81], em função da dopagem de Cu no sítio do Ru. A densidade de portadores foi obtida a partir de experimentos de efeito Hall, onde os resultados foram interpretados através da equação $n_H = \frac{1}{R_H e}$, onde R_H é o coeficiente Hall total medido. Para a amostra não dopada ($x = 0$), a estimativa para a densidade de lacunas é $n_H \approx 1,6 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$.

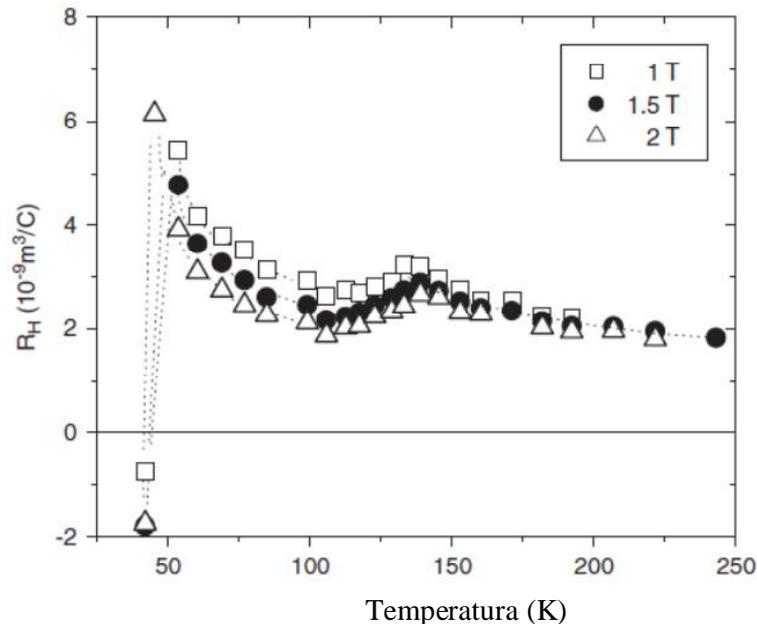


Figura 1.23 - Coeficiente Hall versus temperatura para a amostra de RuGd-1212 na fase normal. A linha pontilhada é um guia para os olhos [78].

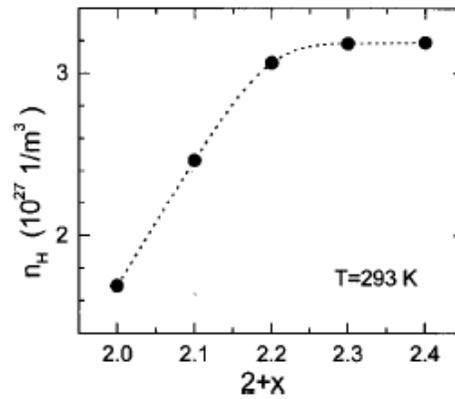


Figura 1.24 - Densidade de portadores versus quantidade de Cu por fórmula unitária na série $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8-\delta}$ [68].

Normalmente, o coeficiente Hall ordinário, dado por $R_o = \frac{1}{nq}$, não depende do campo magnético. Entretanto, no RuGd-1212, foi sugerido que ocorre variação de R_o , e conseqüentemente, da densidade de portadores, com o campo magnético [62]; sendo o modelo de banda única não é mais aplicado. A estimativa para a densidade de portadores (p) para o RuGd-1212 encontrada em nossos trabalhos anteriores (Tabela 1.3) está de acordo com cálculos baseados na distância interatômica Cu-O, que reportam $p \sim 0,4$ lacunas por átomo de Cu [81]. Entretanto, outras medidas de transporte indicam uma densidade da ordem de $p \sim 0,1$ lacunas por átomo de Cu [57]. A dependência de densidade de portadores com o campo magnético aplicado é um tópico relevante que merece uma investigação detalhada.

H (T)	R_o ($10^{-9} m^3 C^{-1}$)	R_s ($10^{-6} m^3 C^{-1}$)	p ($10^{21} cm^{-3}$)	p (at.Cu ⁻¹)
1,0	$2,05 \pm 0,08$	$0,90 \pm 0,09$	4,2	0,35
1,5	$1,80 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,06$	4,8	0,41
2,0	$1,65 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,9$	5,3	0,45

Tabela 1.3 - H : Campo magnético aplicado, R_o : coeficiente Hall ordinário, R_s : coeficiente Hall anômalo, p : concentração de lacunas. (Valores correspondentes à fase paramagnética) [62].

Os coeficientes Hall ordinário (R_o) e anômalo, ou extraordinário (R_s) relacionam-se entre si através da equação $\rho_H = R_o B + \mu_o R_s M$, onde ρ_H é a resistividade Hall, B é a indução magnética e M é a magnetização.

1.5 – Os supercondutores baseados em ferro-arsênio

1.5.1 – O sistema $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ – Família 1111

A descoberta do supercondutor $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ reportada por Kamihara em 23 de fevereiro de 2008 [82], teve uma grande repercussão entre os pesquisadores em física da matéria condensada. O impacto foi causado em parte porque esse composto contém uma concentração significativa do mais representativo átomo ferromagnético, o ferro (Fe), em sua estrutura. Ainda assim, para uma estequiometria onde $x = 0.11$, o composto apresenta supercondutividade com uma temperatura crítica relativamente elevada, em torno de 26K ($T_c \sim 43\text{K}$, sob pressão de 4GPa). A temperatura crítica máxima alcançada num supercondutor baseado em Fe-As é $T_c = 55\text{K}$ [83], trocando-se o La pelo Sm no composto descoberto por Kamihara. A Figura 1.25-(a) mostra a forma como os planos de Fe-As se intercalam com os planos de La-O. Além disso, é mostrado o diagrama de fases reportado por Kamihara, onde a supercondutividade se estabiliza no sistema $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ a partir da dopagem com $x > 2.5\%$. Compostos com estequiometria idêntica ao $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ são denominados como 1111.

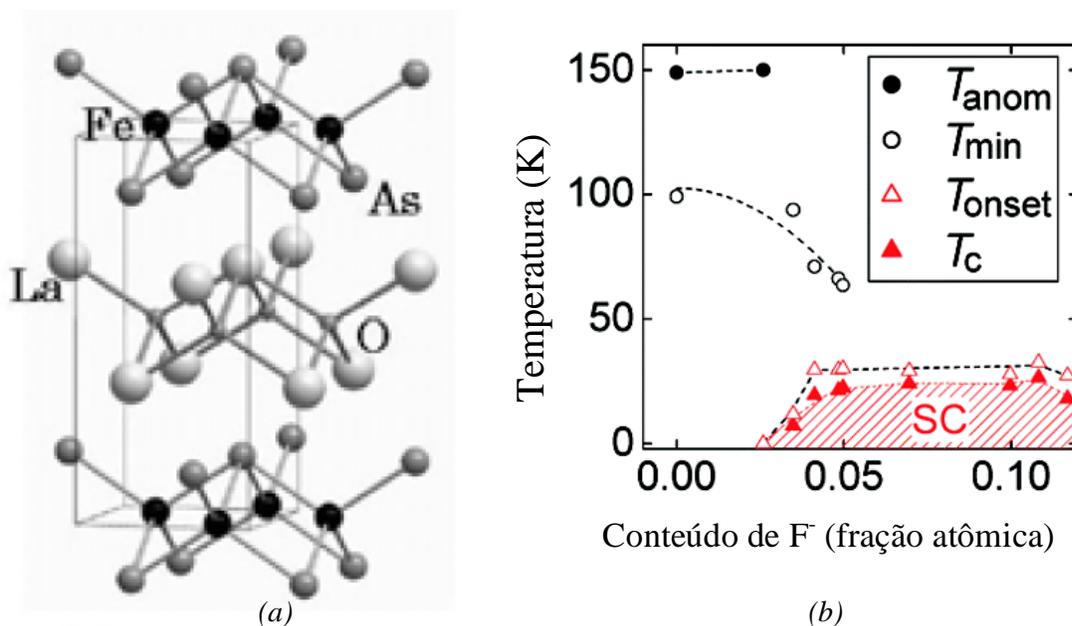


Figura 1.25 - (a) Planos intercalados de Fe-As e La-O [84], e (b) diagrama de fase temperatura x concentração de flúor para o sistema $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ [82].

1.5.2 – O sistema $BaFe_2As_2$ – Família 122

Os primeiros compostos supercondutores a base de Fe-As livres de oxigênio correspondem à série $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, com T_c máximo em torno de 38 K [85]. Este composto pertence a uma das famílias de compostos intermetálicos à base de Fe-As mais estudadas: a série AFe_2As_2 (também chamada de 122) ($A = Ba, Sr, Ca, \dots$). Estes compostos apresentam, à temperatura e pressão ambientes, uma estrutura tetragonal lamelar tipo $ThCr_2Si_2$ (com grupo de simetria espacial $I4/mmm$), onde camadas de Fe_2As_2 são intercaladas pelo elemento A. Na Figura 1.26 está ilustrada a estrutura tetragonal do composto $BaFe_2As_2$.

A supercondutividade nas séries dos compostos 122 pode ser induzida por dopagem tanto no sítio do cátion A, quanto nos sítios do Fe ou do As. A dopagem tende a suprimir a ordem magnética e, antes que ela desapareça completamente, surge o estado supercondutor, sugerindo que a supercondutividade pode estar ligada às flutuações magnéticas nesses sistemas. De forma similar, a supercondutividade também pode ser induzida por pressão hidrostática. Na família AFe_2As_2 , o elemento mais comumente utilizado como A é o Ba, e a dopagem nesse caso é feita por alcalinos terrosos ou terras raras (K, Li, Na, Eu, etc.). É mais comum realizar a dopagem no sítio do Fe do que no do As. Os elementos utilizados nesse caso são os metais de transição (Cu, Co, Ni, Rh, Pd, etc.).

O objetivo do estudo com diferentes dopagens é induzir as flutuações magnéticas de diferentes formas, com diferentes níveis de incorporação de portadores e estudar como estes influenciam a fase supercondutora. A Figura 1.26 – (b) mostra as curvas de resistividade elétrica do composto $BaFe_2As_2$, não dopado e não supercondutor, e dos compostos supercondutores $Ba(Fe_{0,937}Co_{0,063})As_2$, dopado com elétrons, e $Ba_{0,85}K_{0,15}Fe_2As_2$, dopado com lacunas realizado por Granado e colaboradores [86]. Observa-se uma anomalia tipo “kink” na resistividade, indicado por um asterisco, na curva da amostra de $BaFe_2As_2$. Esta característica, um pouco menos pronunciada e em temperatura mais baixa, é também observada na amostra $Ba_{0,85}K_{0,15}Fe_2As_2$. A origem deste efeito no $BaFe_2As_2$ deve-se a uma contribuição de um estado antiferromagnético estabilizado na temperatura de $T_N = 138$ K. Esta ordem é remanescente no $Ba_{0,85}K_{0,15}Fe_2As_2$, onde em $T_N \sim 108$ K ocorre apenas uma mudança de concavidade na curva que descreve a resistividade medida [86].

Medidas de EXAFS mostram que tanto a dopagem por elétrons, na substituição do Co no sítio Fe, quanto na dopagem por lacunas, na substituição do K no sítio do Ba, conduzem a uma pequena redução do comprimento da ligação do As-Fe, em baixas temperaturas, quando comparado com o composto puro, sem introduzir qualquer desordem observável [86]. Também observa-se que a aplicação de pressão no composto puro é responsável por uma significativa

compressão local da ligação As-Fe. Conclui-se, portanto, que os efeitos semelhantes causados por ambas as dopagem químicas e pela aplicação de pressão, desestabilizam a ordem magnética no BaFe_2As_2 , favorecendo o estado fundamental supercondutor [86].

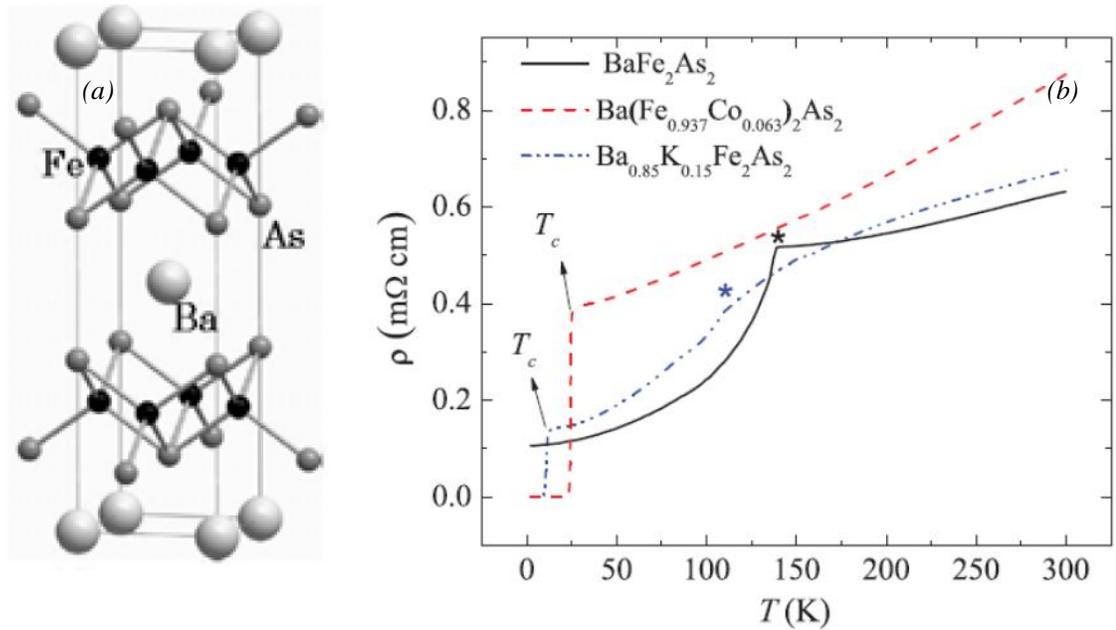


Figura 1.26 - (a) Estrutura tetragonal do composto BaFe_2As_2 [84]. (b) Resistividade elétrica dos compostos BaFe_2As_2 , $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.937}\text{Co}_{0.063})_2\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [86].

Um estudo detalhado em uma amostra do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, para $x = 0,16$, reportado por Urbano e colaboradores, contribuiu de forma significativa esclarecendo e diferenciando as transições estrutural e magnética, que ocorrem em temperaturas diferentes de acordo com a dopagem [87]. Na Figura 1.27 é possível observar que a resistividade em função da temperatura apresenta o “kink” em $T_0 \sim 110 \text{ K}$, onde ocorre uma transformação estrutural tetragonal-ortorrômbica, e a mudança de concavidade da curva, em $T_N \sim 102 \text{ K}$, indicativo da transição magnética. No inserto superior da Figura 1.27 mostra-se a derivada da resistividade em função da temperatura, onde os picos observados definem as temperaturas T_0 e T_N .

Outros estudos reportaram resultados de transporte eletrônico em amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [84]. Para $x \sim 0,4$ a transição supercondutora ocorre em $T_c \sim 28,2 \text{ K}$, e o coeficiente Hall, R_H , desta mesma amostra decresce monotonicamente com o aumento da temperatura, acima de T_c (ver inserto inferior da Figura 1.27). Em temperatura próxima a 108 K , também é reportado na referência [84] um “kink” na resistividade, interpretado como indicativo de uma possível transição estrutural ou da estabilização de um estado magnético tipo Onda de Densidade de Spin (SDW-Spin Density Wave) [†].

[†] Para maiores informações sobre Ondas de Densidade de Spin, ver apêndice.

Medidas com ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) sugerem que o pareamento supercondutor seja mediado por flutuações magnéticas no sistema $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [89]. Modelos teóricos que consideram tais flutuações [90], [91], aliados aos resultados experimentais citados, conduzem a um cenário onde as flutuações magnéticas originam mudanças na estrutura de bandas desses materiais, possibilitando a estabilização da supercondutividade.

Em termos gerais, o mecanismo supercondutor nos supercondutores a base de Fe e As, também denominados pnictídeos de ferro, ou ferropnictídeos, permanece desconhecido, mas parte das características desses sistemas estão mais claras. Quando não dopado, o estado magnético que se estabiliza é tipo SDW, enquanto que a fase supercondutora emerge quando a dopagem por elétrons ou lacunas suprime a instabilidade SDW. Por exemplo, os compostos LaFeAsO e $BaFe_2As_2$ estão no estado fundamental SDW abaixo de $\sim 140K$, ao passo que o estado supercondutor tanto do $LaFeAsO_{1-x}F_x$ ($T_c \sim 28 K$) quanto do $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($T_c \sim 22 K$) requer de 5 a 8 % de dopagem por elétrons. Em razão de observações como estas, especula-se que as flutuações de spin desempenham um papel importante no mecanismo de pareamento e são fundamentais para a descrição da competição entre supercondutividade e magnetismo [92].

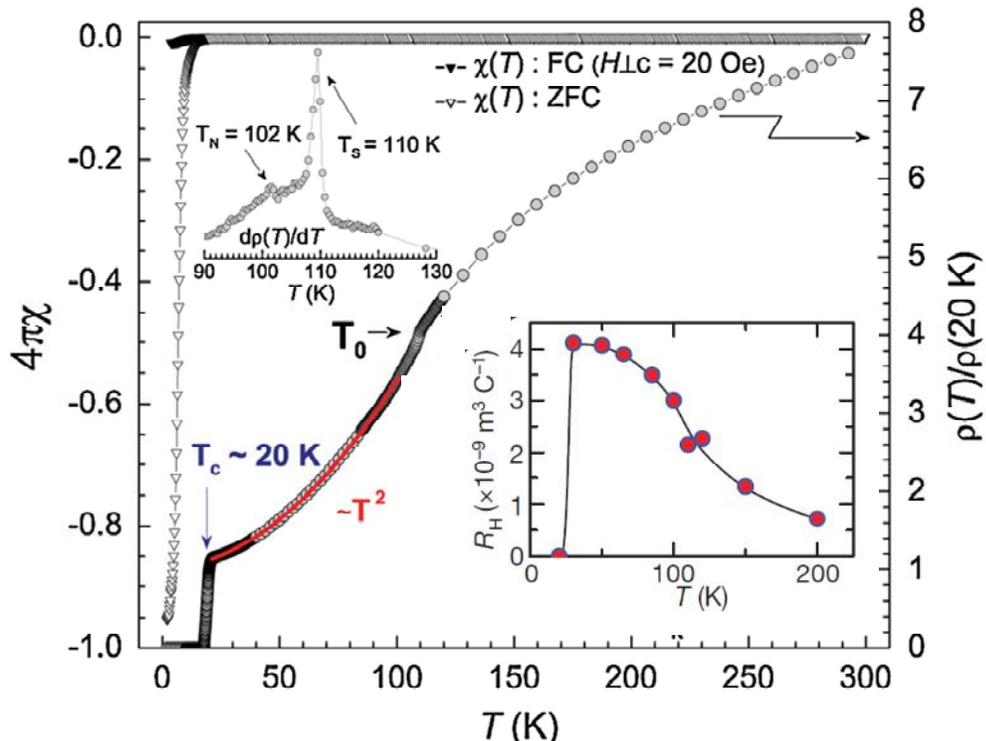


Figura 1.27 – Dependência com a temperatura da resistividade elétrica em campo nulo, na escala à direita, e da susceptibilidade magnética, na escala à esquerda, do composto $Ba_{0,84}K_{0,16}Fe_2As_2$ [87]. Identifica-se, no inserto superior, as transições estrutural, em T_s , e magnética, em T_N , na derivada da resistividade em relação à temperatura. No inserto inferior, mostra-se a dependência com a temperatura do coeficiente Hall de uma amostra do composto $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ [84].

O diagrama de fases da Figura 1.28 é representativo para amostras dos ferropnictídeos do tipo 122 [93]. O diagrama foi obtido a partir da combinação de resultados de transporte e medidas de magnetização em amostras do tipo $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ e $BaFe_{2-x}Mn_xAs_2$ para dopagens com lacunas, e $BaFe_{2-x}M_xAs_2$ ($M = Co$ e Ni) para dopagens com elétrons. Na dopagem por elétrons, o máximo do domo supercondutor é deslocado para concentrações menores quando o dopante é o Ni. É interessante notar que, quando dopado com Mn, as amostras não são supercondutoras em toda a gama de dopagem e a temperatura de transição SDW diminui progressivamente com o aumento da concentração de Mn.

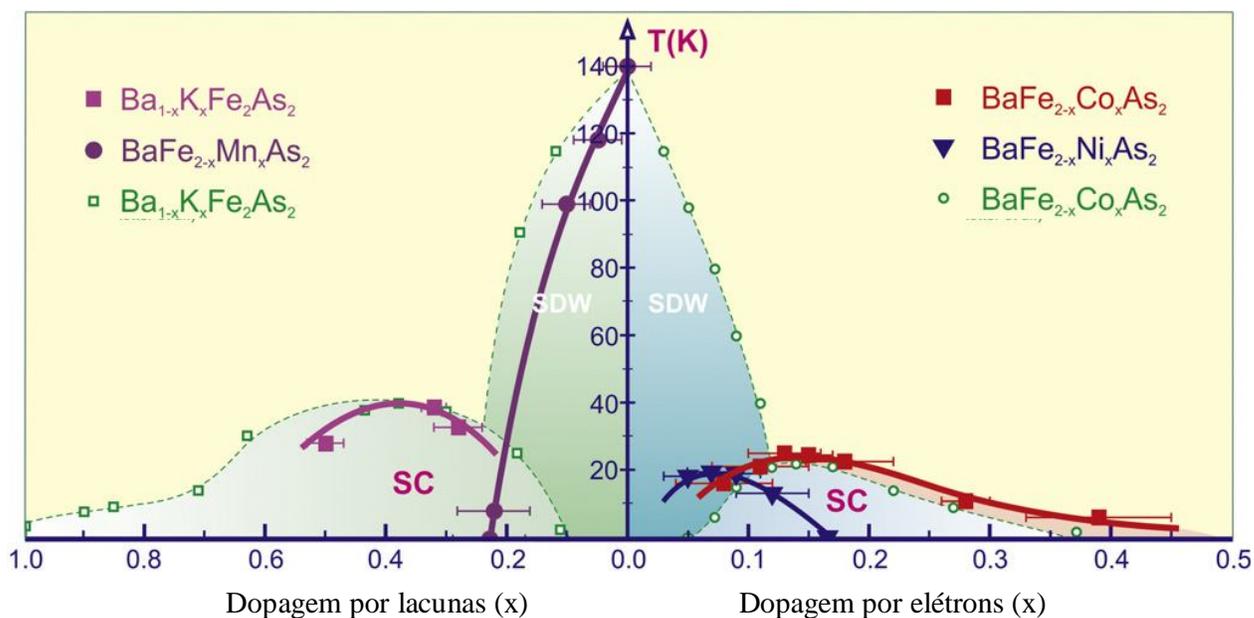


Figura 1.28 – Diagrama de fases do $BaFe_2As_2$ dopado com lacunas (K no sítio do Ba e Mn no sítio do Fe) e elétrons (Co ou Ni no sítio do Fe) [93].

O estudo detalhado das propriedades dos supercondutores à base de Fe-As têm ensejado o questionamento de que o estado antiferromagnético seja de fato itinerante (sugerido como estado SDW) ou não. Trabalhos teóricos propõem a itinerância [94], [95] ou a localização [96], [97] do magnetismo nesses compostos. Estudos com difração de nêutrons no sistema $BaFe_2As_2$ [98] indicam que o magnetismo é itinerante neste material. No composto $CaFe_2As_2$ [99] foram encontradas evidências de que o estado SDW é uma combinação complicada de magnetismo localizado e itinerante, ao passo que no $SrFe_2As_2$ foi reportada a ocorrência de antiferromagnetismo estático [100]. Novas teorias têm sido propostas sobre a natureza simultânea de localização e itinerância do magnetismo nos ferropnictídeos [101], [102], [103].

Há dúvidas se esses compostos são sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, ou não [104]. Xu e Sachdev [105] argumentam que os supercondutores à base de Fe-As não apresentam correlações tão fortes quanto se observa nos cupratos. Evidências experimentais

obtidas a partir de absorção e de espalhamento inelástico de raios-X [106] também indicam pouca correlação eletrônica nos ferropnictídeos. Entretanto, Si e Abrahams [107] argumentam que estes materiais são sistemas fortemente correlacionados. Qazilbash e colaboradores [108], através de experimentos óticos, também encontraram evidências disto.

1.6 – Os supercondutores baseados em ferro-selênio-telúrio, $Fe(Se,Te)$ - Família 11

A discussão a respeito da origem da supercondutividade nos sistemas a base de ferro e arsênio conduziu à descoberta de novos compostos. A substituição do As por elementos da coluna dos calcogêneos propiciou a descoberta da supercondutividade no composto FeSe com temperatura crítica próxima a 8 K [109]. O diagrama de fase do sistema FeSe (Figura 1.29) é bastante complexo [110]. Na região próxima da estequiometria necessária para obtenção de amostras supercondutoras, podemos admitir a existência de duas fases principais, α e β .

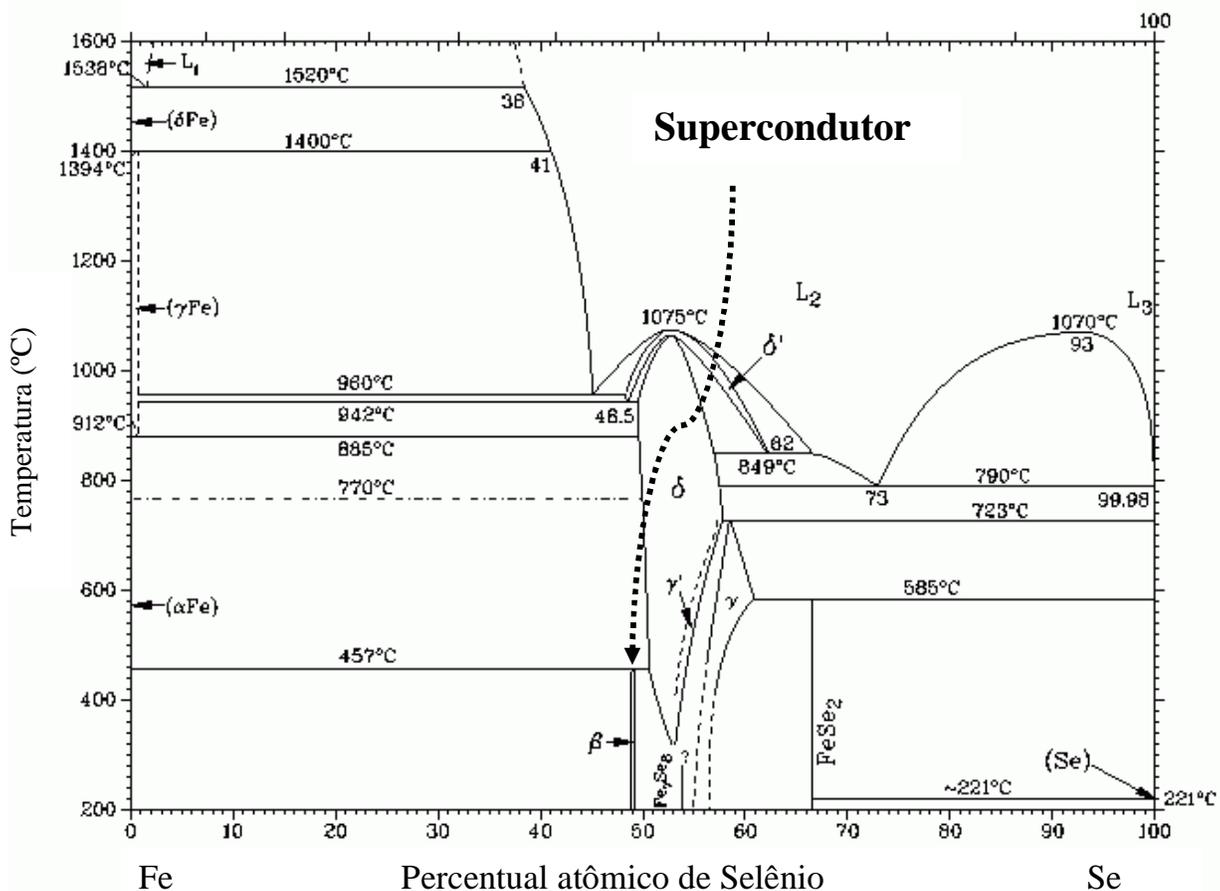


Figura 1.29- Diagrama de fase do sistema Fe-Se [110]. A supercondutividade é estabilizada numa estreita faixa, neste diagrama denominada de fase- β .

A fase α é estequiométrica, não magnética e não supercondutora. Enquanto isso, a fase β é magnética e supercondutora quando a quantidade de Se for levemente sub-estequiométrica. A presença e concentração de cada fase dependem da composição elementar, do processo de síntese e das condições de temperatura ou pressão. O sistema β -FeSe_{1-x} é o que apresenta a mais simples composição química dentre os supercondutores à base de ferro. Sua estrutura é tetragonal do tipo anti-PbO e pertence ao grupo espacial $P4/nmm$. O sistema FeTe possui estrutura análoga à fase β -FeSe, mas possui propriedades físicas diferentes, dependendo principalmente do teor de Fe interlamelar, sendo a fase estequiométrica FeTe não supercondutora. Porém, o sistema FeSe_{0.5}Te_{0.5}, cuja estrutura está ilustrada na Figura 1.30, é supercondutor com $T_c \sim 14$ K [111], [112]. Todos os supercondutores baseados em Fe, Se e Te pertencem a família denominada 11. A Tabela 1.4 mostra valores reportados na literatura para os parâmetros de rede “a” e “c” para o FeSe_{0.5}Te_{0.5}.

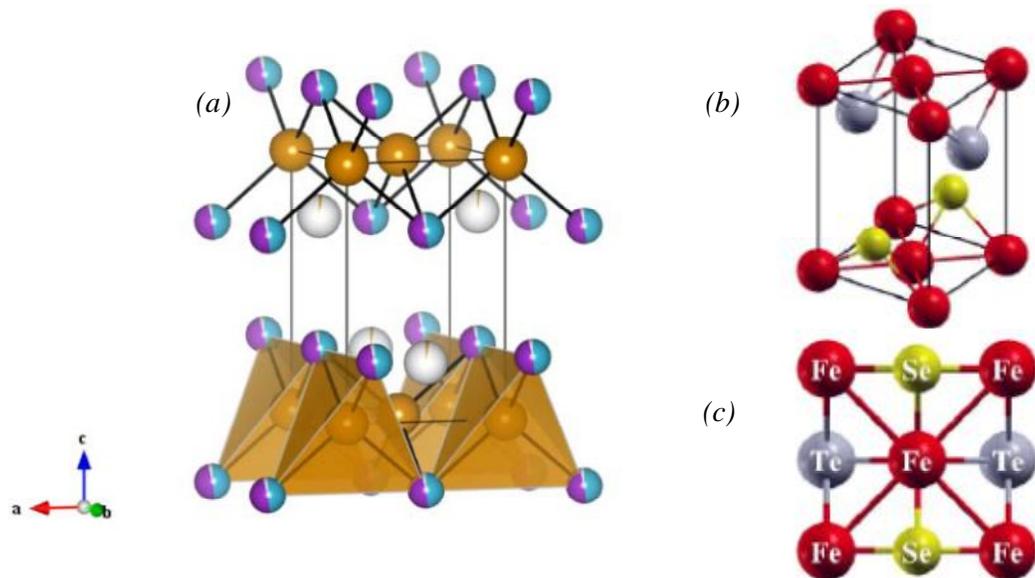


Figura 1.30- (a) Estrutura cristalina com simetria $P4/nmm$ do Fe(Se,Te). Os átomos de Se e Te compartilham o mesmo sítio cristalográfico e estão representados pelas esferas bicolors [113]. (b) Estrutura possível do FeSe_{0.5}Te_{0.5} onde camadas de Se e Te se alternam entre as camadas de Fe. E (c) é mostrada uma visão do topo do tetraedro [114].

Referência	a = b (Å)	c (Å)
[115]	3,7909(5)	5,957(1)
[116] (T = 4,5 K)	3,8003(16)	5,9540(26)
[117] (T = 300 K)	3,809	5,995
[117] (T = 6K)	3,801	5,950

Tabela 1.4 - Parâmetros de rede reportados para o $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

A Figura 1.31 mostra a transição resistiva para uma amostra típica de FeSe [109]. No inserto superior podemos observar o efeito causado pela aplicação de campo magnético. No inserto inferior observamos a diminuição da temperatura crítica em função do campo magnético aplicado.

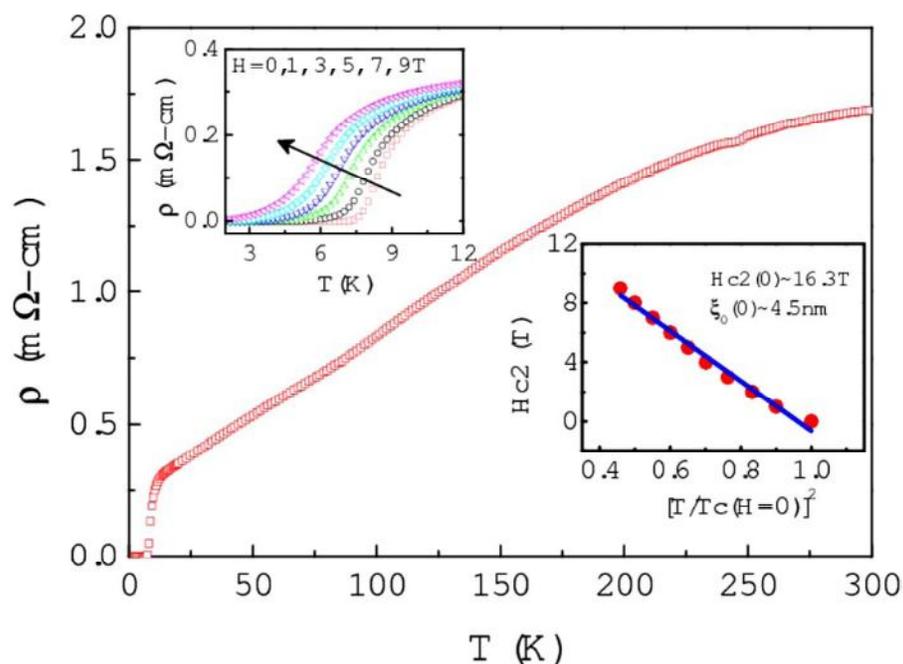


Figura 1.31- Resistividade do FeSe. No inserto superior é mostrada uma ampliação da região próxima a T_c na presença dos campos indicados. No inserto inferior, mostra-se $H_{c2}(T)$ deduzido das medidas na presença de campo [109].

A Figura 1.32-(a) mostra a resistividade na fase normal e a transição resistiva para amostras da série $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Na Figura 1.32-(b) mostra-se a magnetização do composto $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Observa-se a irreversibilidade ZFC-FC em T_c , típica de efeitos de aprisionamento de vórtices. Esta figura também mostra a transição resistiva para o sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

Nos compostos mistos com Se e Te, a dependência de T_c com a pressão é similar àquela mostrada no sistema Fe_{1+y}Se [118], [119], [120]. No $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, T_c aumenta rapidamente de

13,5 K para 26,2 K sob aplicação de pressão de 2 GPa. Acima de 2 GPa, T_c diminui linearmente com a pressão. Um estado metálico, não-supercondutor, é observado em 14 GPa [118]. Em outras dopagens, como por exemplo, $\text{FeSe}_{0.43}\text{Te}_{0.57}$ e $\text{FeSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ os efeitos de pressão reportados são menores. [119], [120], [121]. Na figura 1.33 são mostradas diversas curvas de resistividade de uma amostrada de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ em pressões aplicadas de 1,0 a 7,5 GPa na região da transição supercondutora. No inserto, são mostradas as curvas completas em todo o intervalo de temperatura estudado.

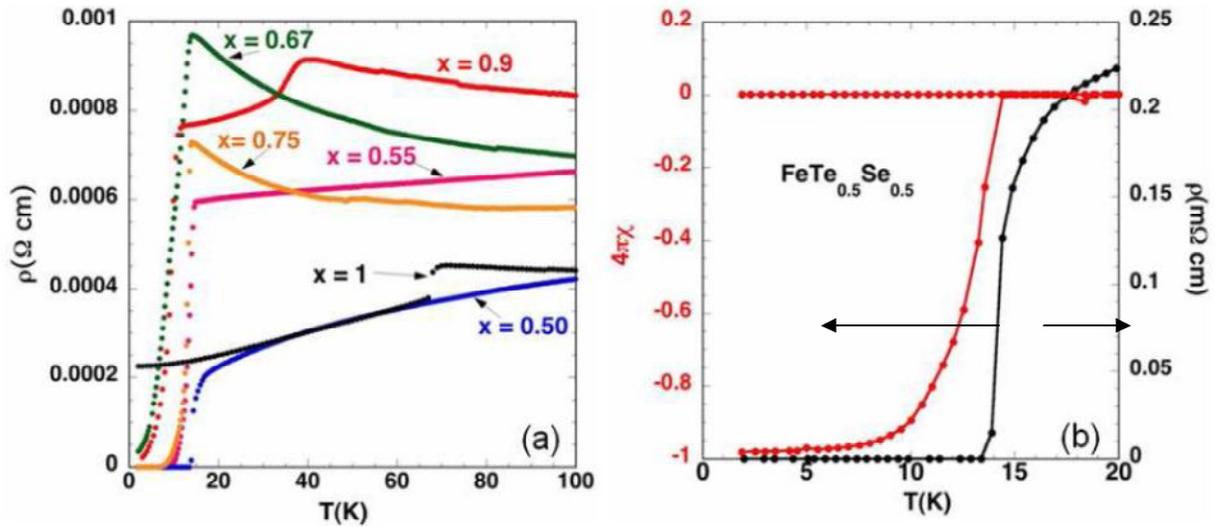


Figura 1.32 - (a) Transição resistiva de amostras do sistema $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. (b) Susceptibilidade magnética e resistividade de uma amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ nas vizinhanças da transição supercondutora. [117]

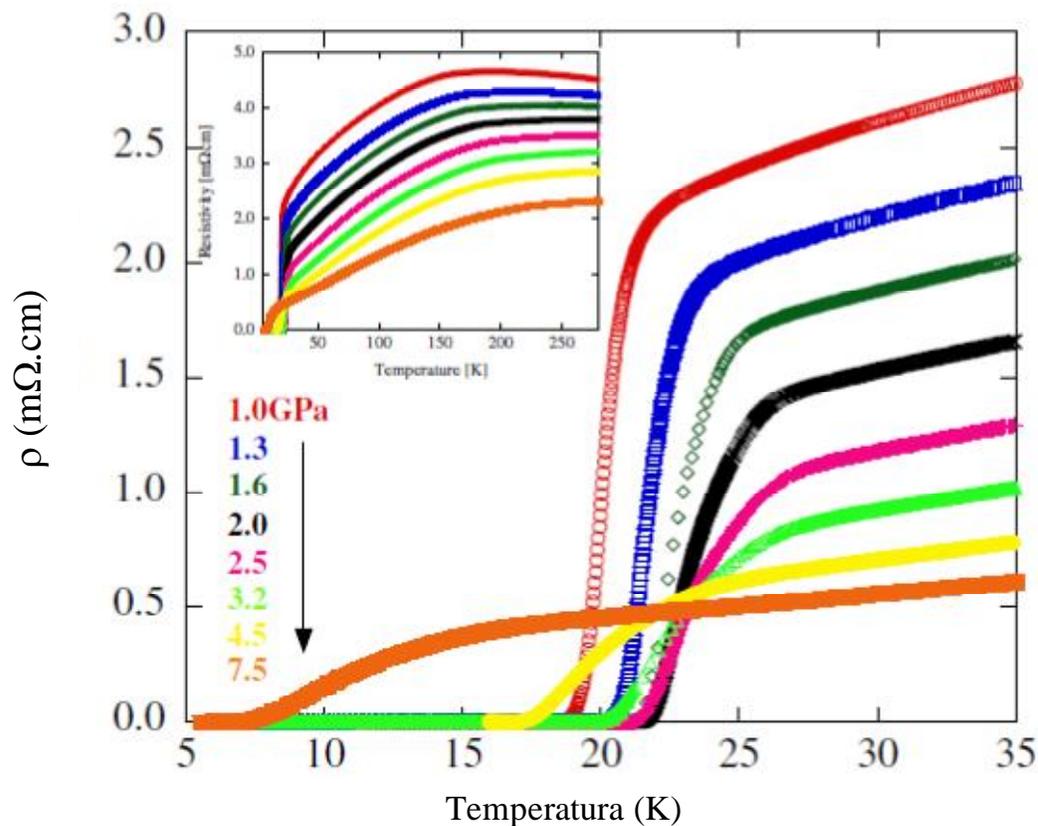


Figura 1.33 - Transição supercondutora do sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ sob altas pressões. O inserto mostra a dependência da resistividade elétrica com a pressão em todo o intervalo de temperatura medido [117].

A variação dos parâmetros de rede com a temperatura para alguns valores da concentração x na série $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ é mostrada na Figura 1.34. Enquanto “ c ” decresce com a temperatura para praticamente todas as concentrações, o parâmetro “ a ” apresenta um mínimo local próximo a $T_E \sim 150$ K. No caso da amostra FeSe , observa-se uma transição estrutural para uma simetria ortorrômbica em $T \sim 90$ K. Estes resultados, reportados por Horigani e colaboradores [116], foram obtidos por difração de nêutrons. Neste mesmo trabalho observou-se a dependência de T_c com o ângulo α formado pela ligação $\text{Se}(\text{Te}) - \text{Fe} - \text{Se}(\text{Te})$ (ver Figura 1.35). A partir da dependência com a temperatura da distância z do átomo de calcogênio ao plano formado pelos átomos de Fe (Figura 1.35 – (a)) e do ângulo α (Figura 1.35 – (b)) na estrutura tetragonal $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_4$ foi possível determinar que T_c cresce quando o ângulo α aumenta. A Figura 1.35 – (c) mostra uma representação geométrica do tetraedro $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_4$, característico das amostras da série $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$.

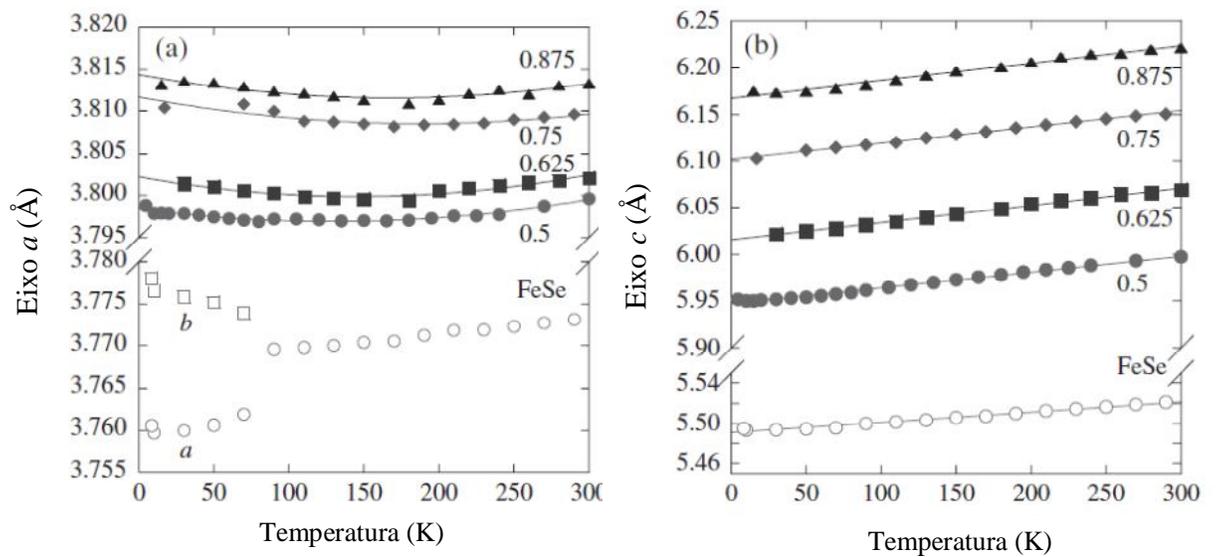


Figura 1.34 – Dependência dos parâmetros de rede (a) “a” e (b) “c” do $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ com a temperatura. Os valores de x estão especificados nas figuras [116].

A dependência quase linear do parâmetro de rede c com a temperatura, aliada ao mínimo observado no parâmetro a foram interpretados como indícios de uma transição ou instabilidade estrutural em $T_E \sim 150$ K. Para conferir a eventual ortorrômbicidade dessas amostras, foi medida a dependência com a temperatura da largura a meia altura (FWHM) do pico (200) obtido com difração de nêutrons. Observou-se em todas as amostras um comportamento muito semelhante ao apresentado pelo $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, ilustrado na Figura 1.36 [116]. Este comportamento está de acordo qualitativo com a anomalia observada no parâmetro a e sugere que a simetria da fase tetragonal de alta temperatura é quebrada em temperaturas inferiores a T_E .

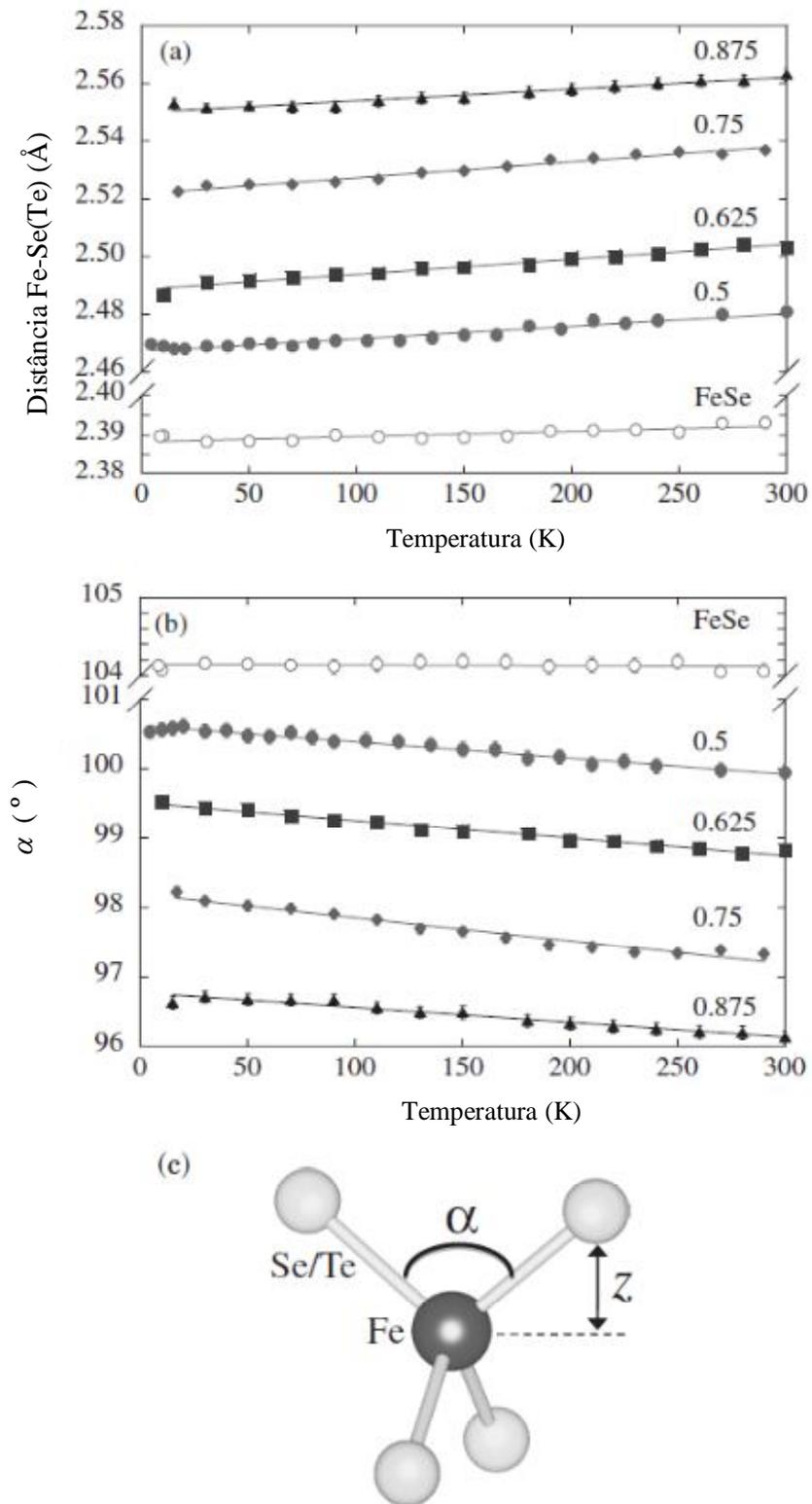


Figura 1.35 – Dependência com a temperatura (a) da distância z do calcogênio ao plano formado pelos átomos de Fe e (b) do ângulo α de ligação Se(Te)-Fe-Se(Te), ambos definidos e mostrados na figura (c) que representa a geometria do tetraedro $Fe(Se,Te)_4$ do sistema $FeSe_{1-x}Te_x$ [116].

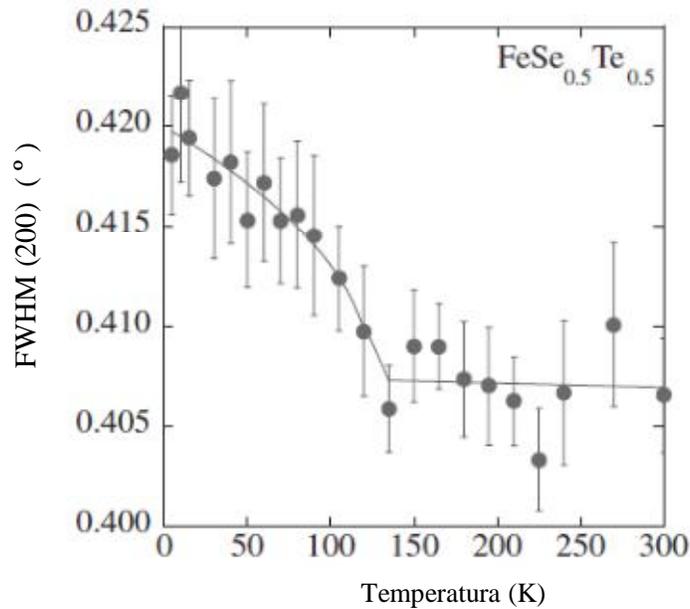


Figura 1.36 – Dependência com a temperatura da largura a meia altura (FWHM) do pico (200) obtido por difração de nêutrons no $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [116].

Na Figura 1.37 mostra-se um diagrama de fases para o sistema $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. Este diagrama é semelhante aos reportados para os cupratos [122-126] e para os pnictídeos de ferro e arsênio [127-141]. O sistema $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ não-dopado ($x = 0$) é antiferromagnético. A dopagem reduz T_N até que a supercondutividade se estabiliza a partir de $x = 0,1$. [142], [143], [144]. Acima desse valor, a temperatura crítica supercondutora apresenta uma dependência com x na forma de domo. Alguns aspectos desse diagrama merecem ser destacados:

- i) Diferentemente dos outros sistemas supercondutores de alta temperatura crítica, onde a dopagem é feita através da substituição de elementos de diferentes valências, no $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ a troca de Te por Se é isovalente. O coeficiente Hall positivo observado no composto indica que portadores do tipo lacuna são dominantes na dopagem por Se [145];
- ii) A supercondutividade perdura até a substituição total de Te por Se, ao contrário de outros sistemas onde a supercondutividade desaparece a partir de um determinado valor de dopagem;
- iii) As propriedades do material podem ser ajustadas não somente pela dopagem de Se, mas também através do incremento de pequenas quantidades de Fe. Por exemplo, estudos da série $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ com $x = 0,5$ mostrou que a presença de Fe intersticial está correlacionado com a redução da fração do volume supercondutor [146-150].

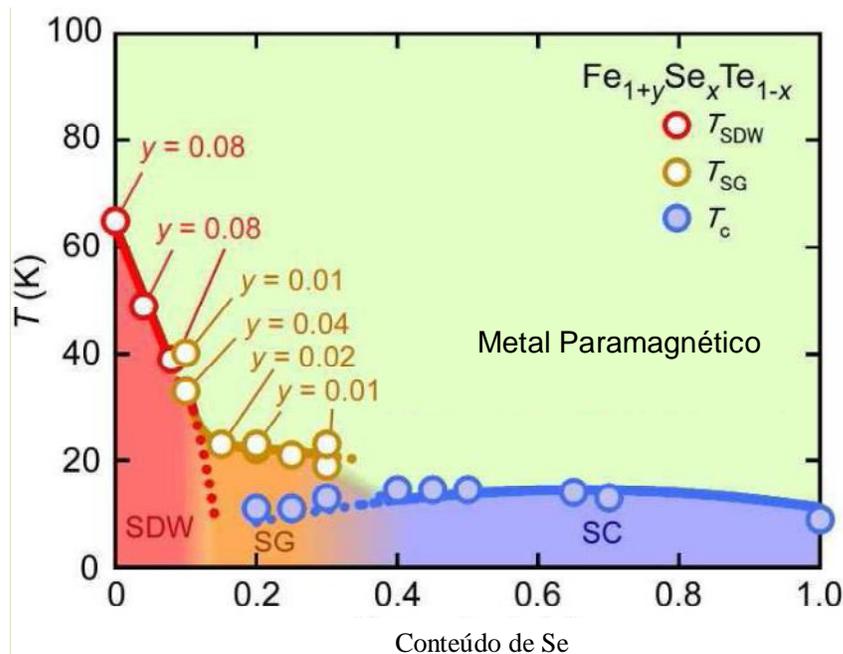


Figura 1.37 – Diagrama de fases do $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. A quantidade nominal de Fe, quando não for indicada, corresponde a $y = 0$. As siglas SDW, SG e SC correspondem, respectivamente, às ordens antiferromagnética (onda de densidade de spin), vidro-de-spin e supercondutora.

A ordem magnética no Fe_{1+y}Te é de longo alcance, apresentando um momento máximo da ordem de $\sim 2,5 \mu_B/\text{Fe}$ para $y = 0,05$ [165]. O valor do momento decresce para y maiores [166], [167], [168]. A magnitude do momento nesse sistema é significativa quando comparada aos pnictídeos antiferromagnéticos, mas é menor se comparada ao momento efetivo estimado a partir da susceptibilidade magnética na fase paramagnética [169].

Quando dopado com Se, a ordem magnética no $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ tende a ser suprimida. Foi reportada uma redução na temperatura de ordenamento de 65K para 0,3 K quando $x = 0,1$ [170]. Além disso, o momento magnético é reduzido em sua magnitude, de 2,1 para $0,27 \mu_B/\text{Fe}$ [143]. Para quantidades de Se correspondentes a valores maiores que $x = 0,15$ observou-se uma fase tipo *vidro-de-spin* coexistindo com a supercondutividade [142], [143], [165], [170], [171].

Em contraste com o Fe_{1+y}Te , no sistema Fe_{1+y}Se medidas locais como espectroscopia Mossbauer [172], [173] e ^{77}Se NMR, [174] revelam ausência de ordem magnética estática, embora o sistema apresente uma transição estrutural quando resfriado abaixo de 90 K [173], [175], [176]

Medidas de ressonância nuclear magnética indicam que flutuações de *spin* ocorrem quando a temperatura diminui e se aproxima de T_c [174]. Através de espectroscopia Mossbauer, não se observa ordem magnética [177].

As fases magnéticas e supercondutoras do $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ estão mostradas no diagrama apresentado na Figura 1.37. O comportamento, em geral, é consistente com o cenário em que magnetismo estático compete com a supercondutividade, ao passo que flutuações de spin podem promovê-la.

Dopagens com metais de transição 3d (Mn, Co, Ni, Cu) alteram as propriedades dos sistemas Fe_{1-y}Se . [151-157]. Thomas e colaboradores [152] reportaram que a substituição de Fe por 2,5% de Co reduz a temperatura crítica para $T_c \sim 4\text{K}$, e que a supercondutividade é destruída para concentrações superiores a 5% de Co, embora esse sistema ainda apresente comportamento metálico em dopagens de 20% de Co [143]. Dopagem por Cu também produz uma forte redução de T_c . Apenas 1,5% de Cu resulta no desaparecimento da resposta diamagnética nesse sistema [153]. Aumentando-se a concentração de Cu para 4%, o sistema passa a apresentar comportamento do tipo isolante [153], [154].

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura sugere que amostras com dopagem de 10% de Cu apresentam comportamento tipo isolante de Mott [154], ressaltando a interessante natureza das correlações eletrônicas nesses sistemas. Dopagens com Ni também diminuem T_c , [143,155]. Concentrações até 20% de Ni não levam o sistema a apresentar um comportamento do tipo isolante.[143]. A substituição de Fe por Mn afeta pouco a temperatura crítica e, com dopagens de Mn até 5,5%, o sistema permanece metálico e supercondutor [154]. Estudos semelhantes foram realizados em amostras de $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ com $x = 0,35$ [156] e $x = 0,5$ [157], onde foi igualmente reportado que Co, Ni e Cu diminuem T_c [156] e uma transição metal-isolante é induzida por dopagens de Co e Ni em amostras onde $x = 0,5$. [157]

O ordenamento magnético no sistema $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ atraiu considerável atenção em razão da rica fenomenologia observada. Cálculos iniciais da estrutura de bandas prediziam que a topologia da superfície de Fermi desses sistemas deveria ser semelhante a dos supercondutores baseados em Fe-As [158]. Entretanto, medidas de ARPES fornecem resultados contraditórios com relação a esta previsão [159], [160], [161].

Na Figura 1.38 - (a) é mostrado um desenho simplificado do esquema de bandas em torno dos pontos Γ e M da 1ª zona de Brillouin, em representação de zona periódica. Em torno do ponto Γ (origem) dominam bandas do tipo lacunas. Em torno do ponto M ($\pi,0$) as bandas dominantes são do tipo elétron. Na Figura 1.38 - (b) mostra-se a topologia da superfície de Fermi do FeTe, determinada por ARPES [163], e o painel 1.38 - (c) mostra uma representação esquemática dos resultados calculados com a técnica LDA (*Local Density Approximation*) para as superfícies de Fermi de lacunas (em torno do ponto Γ) e de elétrons (em torno dos pontos M).

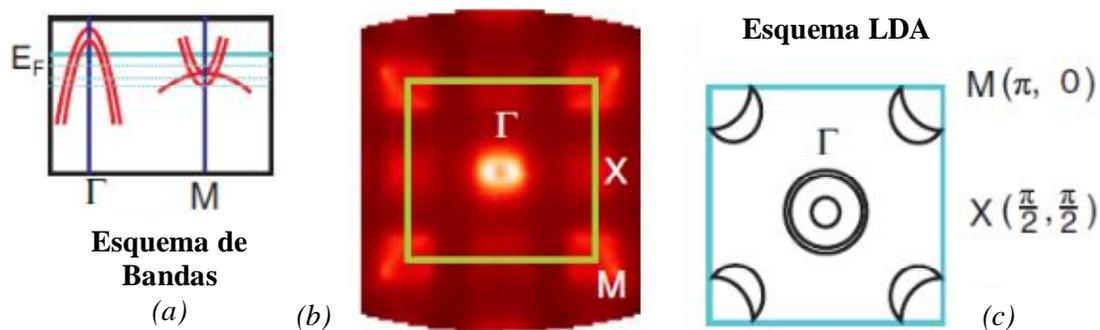


Figura 1.38 – A superfície de Fermi do FeTe consiste de lacunas centradas no ponto Γ e bolsões de elétrons centrados no ponto M . (a) Diagrama esquemático de relação de dispersão na direção Γ - M , em que ocorre a formação dos bolsões de elétrons e lacunas. Um acordo qualitativo é observado entre a topologia da superfície de Fermi medida experimentalmente, representada em (b), com cálculos de LDA, representado em (c) [163].

Os resultados do primeiro estudo de ARPES [163] sobre a topologia da superfície de Fermi no Fe_{1-x}Te revelam a ausência de um gap SDW. O bolsão de lacunas observado é consistente com um estado fundamental com ordem magnética de longo alcance. Porém, nenhuma instabilidade próxima à superfície de Fermi é associada com a ordem antiferromagnética observada. Estes resultados sugerem que a série Fe_{1-x}Te seja diferente dos ferropnictídeos quanto à estabilização dos estados tipo SDW.

Cálculos recentes de DFT (teoria do funcional de densidade) [164] mostram que a estrutura eletrônica do $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ próximo da superfície de Fermi contém principalmente bandas 3d do Fe. Entretanto, as bandas no nível de Fermi (E_F) também tem contribuições dos orbitais p dos calcogêneos (Se,Te), os quais podem desempenhar um papel importante na estabilização da supercondutividade. A Figura 1.39 mostra as densidades de estado calculadas por DFT para o FeSe e para o $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, na ausência de pressão aplicada e nas pressões de 9 GPa (FeSe) e 2 GPa ($\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$). A densidade de estados total e as contribuições dos átomos presentes estão representados.

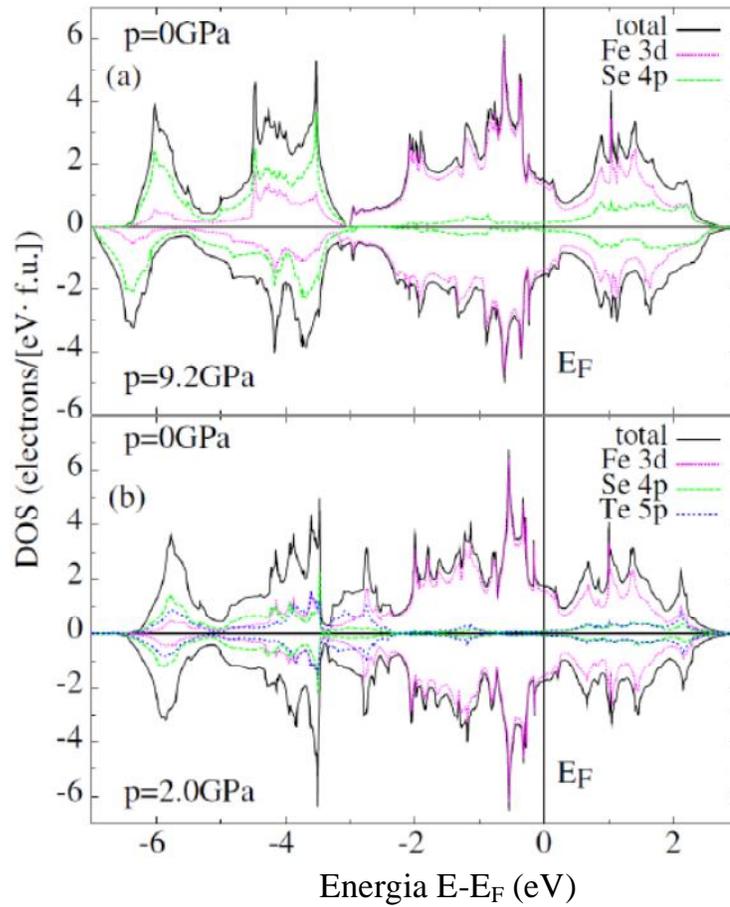


Figura 1.39 – Densidade de estados ocupados total e contribuições parciais (a) para o FeSe e (b) para o FeSe_{0.5}Te_{0.5} em pressão ambiente e em altas pressões, onde a temperatura crítica é máxima [164].

Capítulo 2 - Técnicas e Métodos

Experimentais de Análises

Este capítulo tem como objetivo apresentar as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras dos compostos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ estudados neste trabalho. Serão apresentadas as principais características dos experimentos realizados de magnetização, transporte eletrônico e transporte térmico. Serão também descritos alguns métodos aplicados na análise dos resultados obtidos.

2.1 – Magnetização

2.1.1 – Grandezas físicas e unidades de medidas

As grandezas físicas básicas envolvidas no estudo das propriedades magnéticas da matéria são os vetores \vec{B} (indução magnética), \vec{M} (magnetização) e \vec{H} (campo magnético). Estes três vetores estão relacionados através da equação

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M}. \quad (2.1)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T}\cdot\text{m}/\text{A}$ é a permeabilidade magnética do vácuo. A magnetização \vec{M} existe, estritamente, somente no interior dos materiais, e supõe-se que ela expressa a resposta linear ao meio frente à aplicação do campo \vec{H} , que é o campo aplicado sobre o qual temos controle. Assim, define-se

$$\vec{M} = \overset{\leftrightarrow}{\chi} \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

onde $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ é a susceptibilidade magnética, que é uma propriedade específica do material, com caráter tensorial.

No SI, \vec{B} é medido em teslas (T), \vec{M} e \vec{H} em ampère/metro (A/m). É comum encontrar na literatura a utilização do sistema CGS. A sua utilização neste trabalho facilita a comparação dos resultados obtidos com aqueles reportados na literatura especializada. Tendo o cuidado necessário, pode-se transitar facilmente do Sistema CGS para o Sistema SI. Neste trabalho, os resultados são apresentados usando-se um ou outro sistema.

Numericamente, o valor do campo magnético medido em oersted (Oe) é idêntico ao valor da indução magnética medida em gauss (G). Pode-se identificar a medida de campo magnético expressando o valor de $\mu_0 H$ em Tesla (T), uma vez que $\mu_0 H = 1 \text{ T}$ é equivalente a $H = 10 \text{ kOe}$. A susceptibilidade magnética (χ) é adimensional, porém o valor numérico de χ no SI é 4π vezes maior que no CGS. Nesse sistema, χ é expressa em $\text{emu/cm}^3 \text{Oe}$. Experimentalmente, é comum expressar os valores de χ em m^3/mol ou emu/mol.Oe . É usual suprimir a unidade Oe, quantificando χ como emu/mol ; isso implica em definir a magnetização como o momento magnético por mol da substância, e não por unidade de volume. No SI, o campo H e a magnetização M são expressos em A/m. Quando se usa o sistema CGS, do ponto de vista experimental é mais simples expressar a magnetização em emu/g . A Tabela 2.1 mostra a conversão das unidades de medidas do SI para o sistema CGS.

Grandeza	Símbolo	Unidade SI	Unidade CGS	Conversão
Campo Magnético	H	A/m	Oe	$1 \text{ A/m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}$
Indução Magnética	B	T	G	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
Momento Magnético	μ	Am^2	emu	$1 \text{ Am}^2 = 10^3 \text{ emu}$
Magnetização	M	A/m	emu/cm^3	$1 \text{ A/m} = 10^{-3} \text{ emu/cm}^3$

Tabela 2.1 – Conversão de unidades magnéticas entre os sistemas SI e CGS.

2.1.1 – Magnetômetro de SQUID

Os experimentos de magnetização foram realizados com um magnetômetro de SQUID (*Superconducting Quantum Interferometer Device*) através de uma plataforma MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*), modelo 2000, fabricado pela empresa *Quantum Design® Inc. (USA)* (QD). O sistema opera entre 1,9 K e 400 K, variando a temperatura com taxas mínima de 0,01 K/min e máxima de 10 K/min. A temperatura pode ser lida com uma precisão de 0,01 K. Nesse equipamento, campos magnéticos até 50 kOe podem ser aplicado. O momento magnético pode ser medido com uma precisão ideal de $5 \cdot 10^{-8}$ emu. Na prática, considera-se que boas medidas, com baixo ruído, podem ser realizadas quando o momento magnético é maior que 10^{-6} emu. Sinais acima de 10^{-1} emu são suficientes para saturar o sensor de SQUID. Amostras com sinais magnéticos dessa magnitude, ou maiores, devem ser medidas, por exemplo, em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

A Figura 2.1 representa uma esquematização da parte criogênica do magnetômetro de SQUID, constituída, principalmente, por um criostato extremamente eficaz na conservação de Hélio líquido. Dentro dele, representados na figura 2.2, encontram-se o magneto supercondutor, o sensor SQUID, o sistema de termometria, a vara de medidas e os sistemas criogênicos e eletrônicos associados.

O sistema de controle do equipamento é feito por computador através de uma interface IEEE-488. A operação do magnetômetro é realizada por meio de três controladores, comandados pelo computador através de um programa desenvolvido pela *Quantum Design®* para ambiente *Windows*:

1) O controlador modelo 1822 é encarregado do transporte da amostra via um motor de passo, do acionamento do aquecedor interno, da detecção do sinal do SQUID, da fonte de corrente para a bobina supercondutora, da chave para a operação em modo persistente, da impedância para admissão do gás hélio na câmara da amostra e do sensor de nível de hélio líquido;

2) O segundo controlador é responsável pela dinâmica de gases do sistema, comandando a chave de fluxo de gás He, a chave do fluxo de ar e a bomba de vácuo;

3) O terceiro controlador é uma ponte R/G modelo 1802, sendo responsável pelos sensores de temperatura e aquecimento de gás na câmara da amostra.

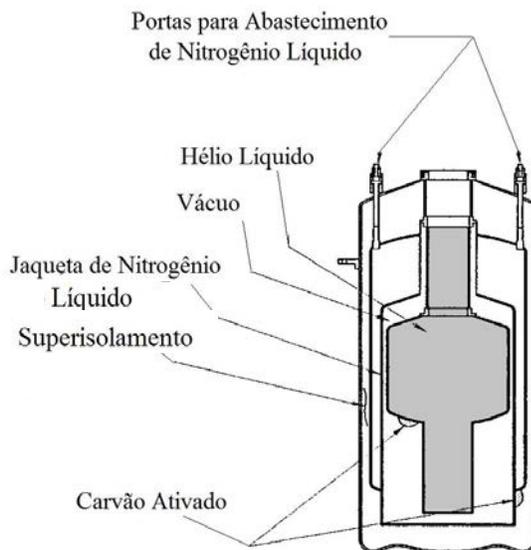


Figura 2.1: Corte transversal do criostato do SQUID [178]. O reservatório de hélio líquido, com capacidade de 56 litros, está dentro de um reservatório de nitrogênio, com capacidade de 30 litros, que otimiza a blindagem térmica. Na figura, são também mostradas a câmara evacuada entre os reservatórios, a parede externa com superisolamento e a localização do absorvente de carvão ativado.

Figura A:

1 - Cana

2 - Rotador da cana

3 - Sistema de transporte da amostra

4 - Caixa controle das sondas e de admissão de gás na câmara da amostra

5 - Sensor de nível de hélio

6 - Solenóide supercondutor

7 - Impedância para admissão de gás He na câmara da amostra

8 - Cápsula do SQUID.

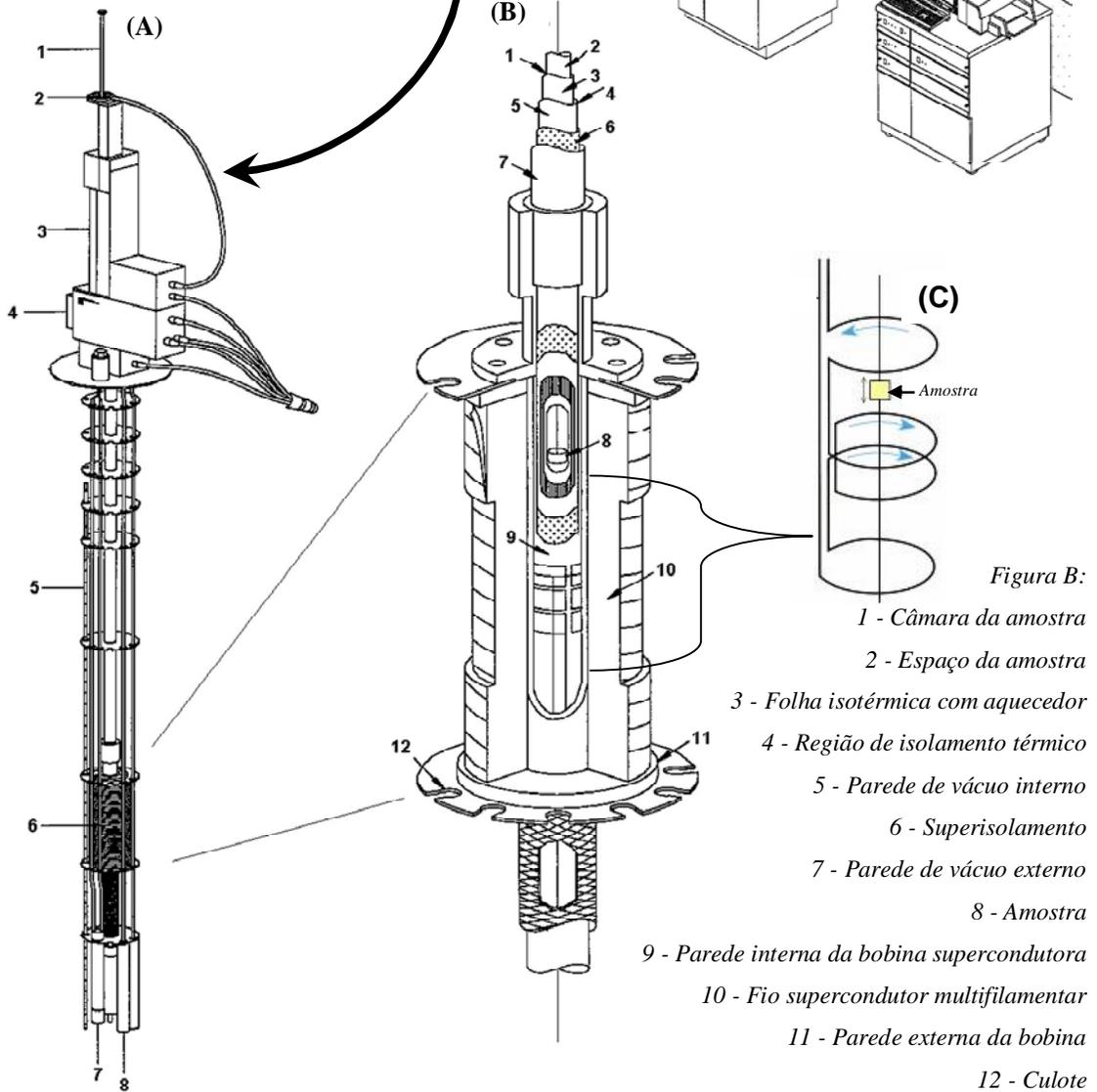


Figura 2.2 - Magnetômetro de SQUID [1]. O criostato, com os componentes magnéticos e a vara de medidas, localiza-se dentro da caixa indicada em (1). A eletrônica e os equipamentos utilizados na aquisição de dados estão localizados no console (2). (A) Vara de medidas. (B) Ampliação da região interna da bobina supercondutora. (C) Ampliação da região em que a amostra se desloca dentro dos anéis detectores de fluxo magnético [178].

O MPMS tem dois modos de medida e de transporte da amostra. Um deles é o sistema DC, que mede o momento magnético da amostra através de uma técnica de extração. Para cada medida de momento magnético, o sistema desloca a amostra entre bobinas detectoras dispostas segundo um gradiômetro de 2ª ordem, e, no final, retoma a posição inicial. O deslocamento é feito em passos e em cada etapa o equipamento mede a variação do fluxo magnético. O outro modo que pode ser utilizado denomina-se RSO (Reciprocating Sample Option). Seu funcionamento se assemelha ao de um magnetômetro de amostra vibrante, no qual a amostra descreve movimentos oscilatórios com uma frequência fixa, em torno de uma posição central entre as bobinas do gradiômetro. No presente trabalho, todas as medidas foram realizadas com o modo de operação DC.

2.1.1.1 – Preparação das amostras para medidas de magnetização

Como dito anteriormente, o magnetômetro de SQUID apresenta um limite superior para a medida do momento magnético que é da ordem de 10^{-1} emu. Sendo assim, deve-se extrair pequenos pedaços das amostras estudadas, de forma que a magnitude do sinal lido pelo sensor SQUID permaneça dentro dos limites do equipamento durante todo o processo de medida. Procura-se obter amostras com a geometria de cilindros longos com o intuito de diminuir os efeitos do campo desmagnetizante. Após o processo de formatação, as massas das amostras devem ser determinadas. Neste trabalho, utilizou-se uma balança analítica eletrônica OHAUS *Adventurer* Modelo AR2140, com precisão de 10^{-4} g.

O porta-amostra que se utiliza no magnetômetro SQUID é um canudo plástico, fornecido pelo fabricante (QD), que apresenta resposta magnética extremamente baixa na presença de campo magnético aplicado. Um pequeno pedaço deste canudo é cortado para servir de envólucro para fixar a amostra no interior do tubo porta-amostra. Para que a amostra não se desloque da sua posição no interior do canudo durante a medida, tufo de algodão podem ser colocados no interior do envólucro (ver Figura-2.3). Com o intuito de manter a amostra fixa em relação ao canudo, pode-se utilizar dentro do envólucro, porta-amostras feitos de silício ou teflon. Neles, a amostra é fixada com graxa de vácuo *Apiezon*®, sendo necessário a medida do conjunto “porta-amostra + graxa” para isolarmos o sinal da amostra. Este procedimento é adotado quando as amostras analisadas são muito pequenas, como no caso de certos monocristais. Em geral, pode-se orientar uma amostra monocristalina de forma que o campo magnético seja aplicado paralelamente ou perpendicularmente à um determinado eixo ou plano cristalino.

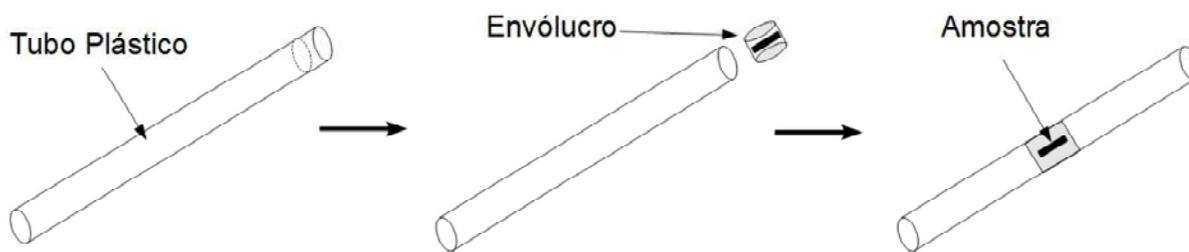


Figura 2.3 - O porta-amostra utilizado no magnetômetro de SQUID é um tubo de material plástico com resposta diamagnética muito baixa. A amostra é fixada num suporte que é acomodado no interior de um pequeno pedaço do mesmo tubo plástico, denominado de envólucro, com o auxílio de algodão. Neste trabalho, foram utilizados suportes porta-amostras de silício, teflon, ou algodão, dependendo da amostra medida. O conjunto amostra, suporte, algodão, envólucro é inserido no interior do canudo porta-amostra [178].

2.1.1.2 – Procedimentos de medida de magnetização

Podemos exemplificar o procedimento de aquisição de dados, com a conveniente aplicação da conversão das unidades entre os sistemas CGS e SI, a partir da análise de uma amostra do sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Para tanto, algumas características desse composto devem ser conhecidas. Sabe-se que 1 mol de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ possui $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ e tem massa igual a 688,652 g [as massas atômicas de cada elemento, em gramas, são iguais a 101,07 (Ru), 87,62 (Sr), 157,25 (Gd), 63,55 (Cu) e 15,99 (O)]. Assim, pode-se obter a densidade ($\delta = m/V$) de cada amostra do sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ sabendo-se que cada molécula de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ possui massa igual a $114,394 \cdot 10^{-23}$ g (considerando o volume da célula unitária dado pela Tabela 3.3 do Capítulo 3). Dessa forma, sabendo-se a massa da amostra, o momento magnético, medido em unidades emu pelo magnetômetro de SQUID, pode ser convertido em magnetização $M(\text{emu/g}) \cdot \delta(\text{g/cm}^3) = M(\text{emu/cm}^3)$. Posteriormente, a magnetização pode ser convertida em unidades SI (A/m) utilizando-se a Tabela 2.1.

As medidas de magnetização possibilitam o acompanhamento da evolução magnética das amostras estudadas em função da temperatura, mantendo-se o campo magnético aplicado fixo ou, em função do campo aplicado mantendo-se fixa a temperatura. Uma das características das medidas em campo fixo é revelar a existência de irreversibilidades magnéticas, que são observadas quando os experimentos são realizados segundo os procedimentos ZFC e FC descritos a seguir:

- *ZFC (Zero Field Cooled)*: Diminui-se a temperatura através da transição de fase magnética, ou supercondutora, em ausência de campo magnético. Quando a amostra se encontra em baixas temperaturas, na fase ordenada, aplica-se o campo e faz-se a medida da magnetização durante seu aquecimento.

- *FC (Field Cooled)*: O campo magnético é aplicado quando a amostra se encontra no estado normal, não ordenado. A coleta de dados é feita durante o resfriamento através da temperatura de transição. No caso da transição supercondutora, observa-se um momento diamagnético causado pelo efeito Meissner, correspondendo à expulsão parcial do fluxo magnético aplicado.

Existe ainda um outro procedimento, denominado FCW (*Field Cooled Warming*), onde realiza-se as medidas durante o aquecimento da amostra após o resfriamento através da transição na presença de campo magnético aplicado. Este roteiro pode ser revelador de indícios de transições estruturais.

Para a determinação da temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , em geral subtrai-se a curva ZFC da FC. Aumentando-se paulatinamente a temperatura, o ponto em que a diferença $M_{ZFC} - M_{FC}$ torna-se nulo assinala a posição de T_{irr} . Considera-se a existência de reversibilidade magnética e que o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico em toda a região em que $M_{ZFC} - M_{FC} = 0$. Realizando-se estas medidas para diferentes valores de campo magnético aplicado, podemos determinar uma linha de irreversibilidades magnéticas $T_{irr}(H)$ num diagrama do tipo $H \times T$.

Podemos exemplificar o estudo de irreversibilidades utilizando curvas ZFC e FC de uma amostra supercondutora de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$, como mostra a Figura 2.4. Neste caso, nota-se que abaixo de uma certa temperatura $T_{irr} (< T_c)$, que é função do campo aplicado, o material exhibe um comportamento magnético não-reversível. Observa-se ainda a ocorrência de uma região de temperaturas ($T_{irr} < T < T_c$) na qual as curvas ZFC e FC convergem em um comportamento reversível. O fenômeno surpreendente é a existência deste regime reversível abaixo de T_c , o qual pode se estender por um considerável intervalo de temperatura. Nos supercondutores metálicos clássicos, o potencial de aprisionamento de vórtices (pinning) torna distintas as curvas ZGC e FC para todas as temperaturas inferiores a T_c .

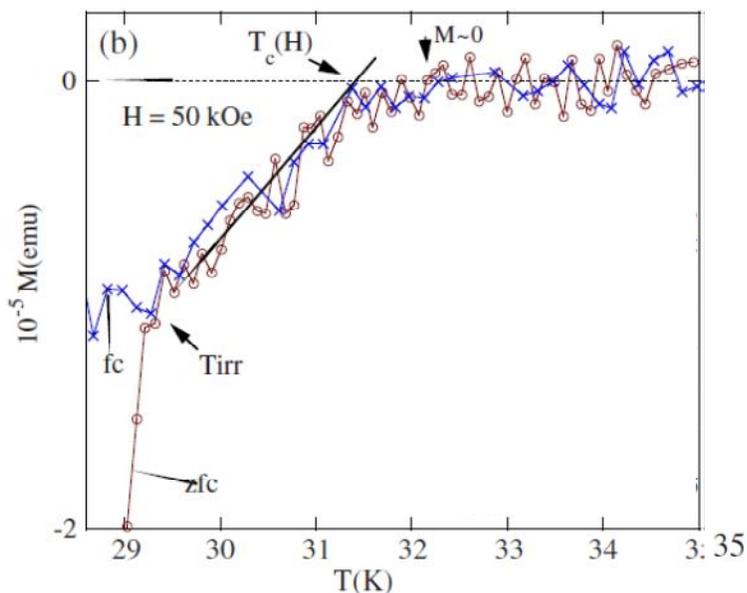


Figura 2.4 - Figura esquemática das irreversibilidades magnéticas observadas a partir da aplicação dos procedimentos ZFC e FC em medidas de magnetização de uma amostra de $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ [179].

2.2 – Transporte Eletrônico

A resistividade elétrica ρ de um metal magnético pode ser facilmente medida, ainda que nem sempre o resultado seja de fácil interpretação. Medidas de efeito Hall, úteis para identificar se a condução elétrica é feita por elétrons ou lacunas, e experimentos de magnetorresistência são importantes para o entendimento dos mecanismos de transporte eletrônico relevantes. Nesta seção serão apresentadas as técnicas de medida de magneto-transporte utilizadas neste trabalho. Também se apresenta a técnica usada em medidas de efeito termoelétrico de Seebeck.

2.2.1 – Plataforma PPMS

Os experimentos de resistividade elétrica, efeito Hall e magneto-resistência foram realizados no Instituto de Física da UFRGS em uma plataforma PPMS (Physical Properties Measurements System) da empresa *Quantum Design® Inc.* Pode-se dividir o PPMS em três partes principais: criogenia, eletrônica base e módulos opcionais. A criogenia é formada por um criostato baseado num dewar super-isolado contendo hélio líquido esquematizado na figura 2.7. Dentro do criostato estão o magneto supercondutor, o sistema de termometria e a câmara de amostra, ilustrados esquematicamente na Figura 2.8.

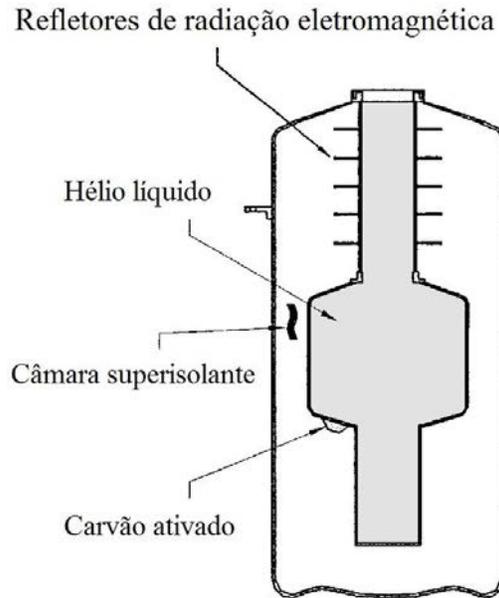


Figura 2.7 - Corte transversal do dewar do PPMS [180].

O dewar, cujo pescoço contém cinco refletorês de radiação eletromagnética, é composto de um reservatório de hélio líquido com capacidade de 30 litros, um depósito de carvão ativado e uma câmara evacuada revestida com uma camada superisolante. Dentro do reservatório de hélio estão o magneto supercondutor, o sistema de termometria e a câmara de amostra (ver Figuras 2.8 (a) e (b)). O sistema opera em um intervalo de temperatura de 2 K a 400 K e possibilita a aplicação de campos magnéticos entre -90 kOe e +90 kOe.

A eletrônica base é formada pelo módulo 6000, responsável por gerenciar todas as ações necessárias para o funcionamento da plataforma PPMS, tais como: o controle dos sensores de temperatura, do aquecimento e resfriamento das amostras, do sensor de nível de hélio líquido, da chave de fluxo de gás, da chave de fluxo de ar e do sistema de vácuo. O controle da fonte de corrente para a bobina supercondutora é feito pelo módulo 6700. O diagrama em blocos do PPMS (Figura 2.9) ilustra de forma esquemática como os dispositivos são gerenciados pelo módulo 6000.

O software Multi-Vu, desenvolvido pelo fabricante do equipamento, é usado para enviar os comandos para o módulo 6000 via computador. Nas medidas de transporte elétrico utilizou-se o módulo de transporte AC. Os valores de corrente aplicada foram variam 0,5 mA e 5,0 mA, dependendo da amostra. A frequência utilizada nas medidas AC foi de 37 Hz.

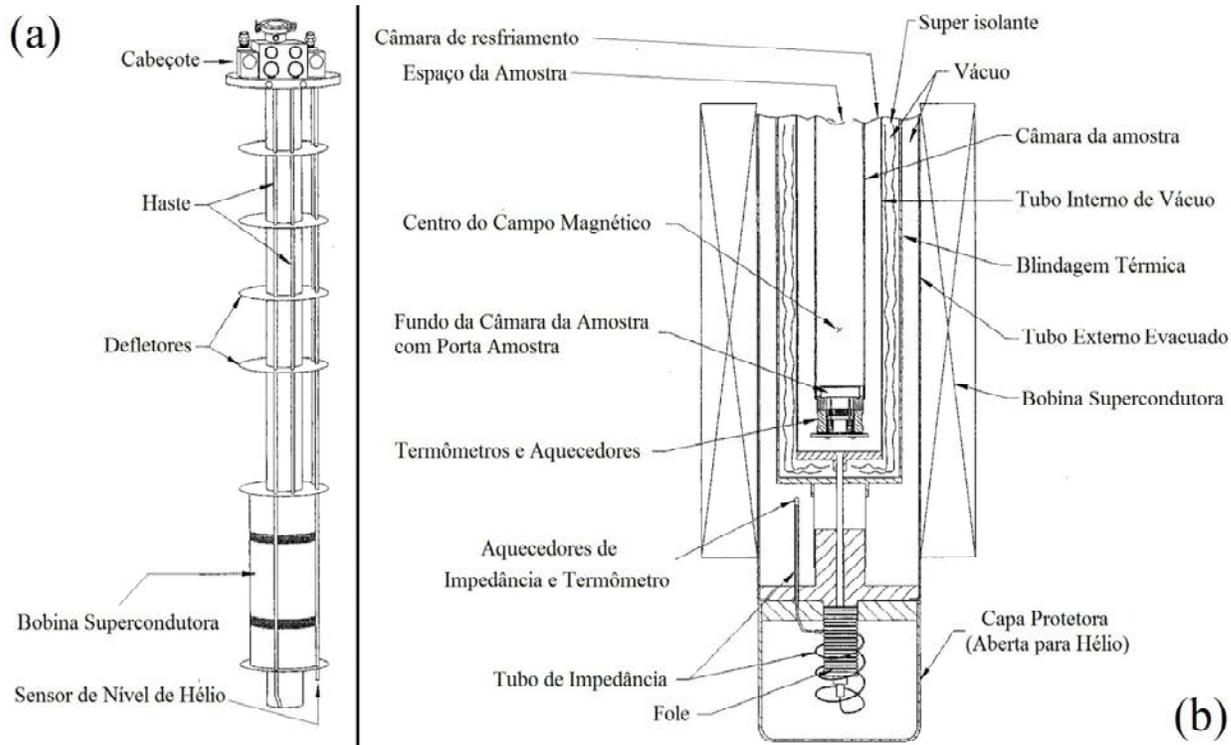


Figura 2.8 - (a) Estrutura interna do criostato com os principais componentes da sonda do PPMS. (B) Corte transversal da região da bobina supercondutora e do porta amostras [180].

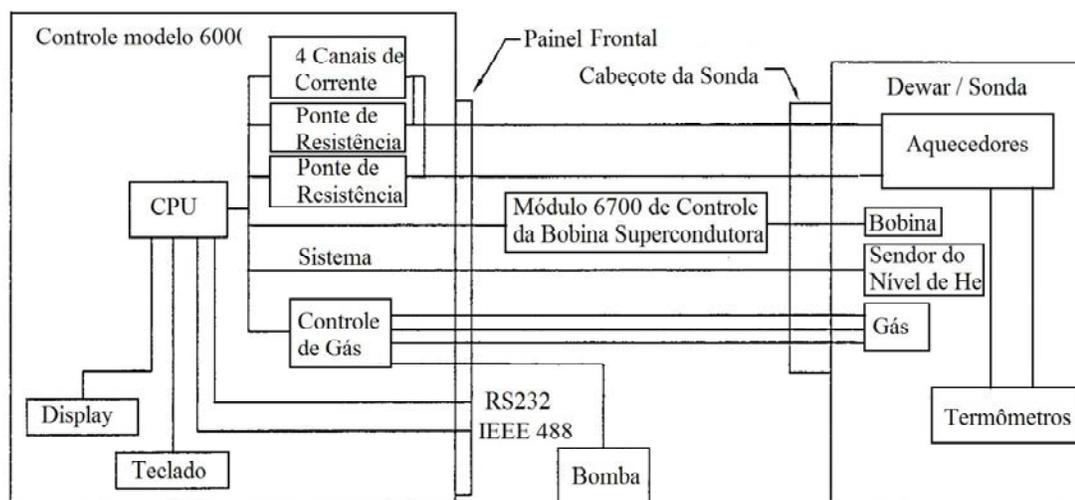


Figura 2.9 - Diagrama em blocos do sistema PPMS [180].

2.2.2 – Preparação das amostras para a medida de transporte elétrico

O objetivo de uma experiência de transporte eletrônico é determinar a resistência elétrica do material analisado, e a sua possível dependência com a variação da temperatura e com a aplicação de campo magnético. Dependendo da orientação do campo aplicado em relação à corrente elétrica, e da geometria de contatos elétricos escolhida, medidas de magnetorresistência e de efeito Hall podem ser realizadas.

A primeira etapa numa experiência de transporte elétrico, quando possível, é a conformação da amostra numa geometria favorável. Quando trabalhamos com sistemas cerâmicos policristalinos ou ligas metálicas, frequentemente obtemos amostras na forma de paralelepípedos, o que permite a determinação de suas dimensões geométricas com facilidade. No caso de monocristais pequenos, em geral é feita uma estimativa dos parâmetros geométricos. A etapa seguinte é o estabelecimento de contatos elétricos que permaneçam estáveis durante as ciclagens em temperatura e em campo magnético. Neste trabalho, usou-se a técnica de quatro pontas, onde os contatos elétricos foram feitos com fios de cobre fixados à superfície da amostra com cola prata.

As amostras utilizadas nas medidas de resistividade elétrica foram, quando possível, cortadas e conformadas na forma de paralelepípedos. Para o estabelecimento dos contatos elétricos na geometria longitudinal, quatro tiras paralelas de cola prata foram pintadas sobre uma das superfícies da amostra: duas nas extremidades e duas na parte central, conforme mostra a Figura 2.10. As tiras externas são usadas para entrada e saída da corrente elétrica (i), enquanto que entre as tiras centrais mede-se a diferença de potencial (V). Assim, obtêm-se a resistência elétrica ($R = \frac{V}{i}$). Supondo que a secção transversal da amostra é constante, determinamos resistividade elétrica ρ através da expressão:

$$\rho = \frac{R \cdot l \cdot e}{d}, \quad (2.11)$$

onde, “ l ” é a largura da amostra, “ e ” é sua espessura e “ d ” é a distância entre os contatos elétricos de diferença de potencial.

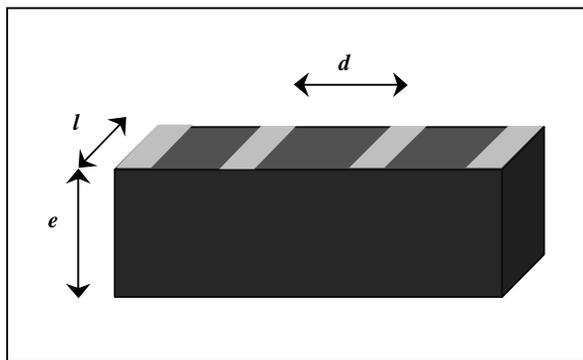


Figura 2.10 - Disposição dos contatos elétricos depositados sobre amostras estudadas em medidas de resistividade elétrica: “d” é a distância entre os contatos elétricos usados para a medida de diferença de potencial elétrico, “l” é a largura da amostra e “e” é sua espessura.

O estabelecimento dos contatos elétricos tal qual ilustrado na Figura 2.10 permite, além da medida da resistividade elétrica em campo nulo, a obtenção da magnetorresistência longitudinal (ou transversal), nas situações em que o campo magnético é aplicado na direção paralela (ou perpendicular) à corrente elétrica. Nas medidas de efeito Hall a diferença de potencial é lida na direção perpendicular à da corrente elétrica. Neste caso duas tiras paralelas de cola prata foram pintadas nas extremidades da superfície da amostra e em três pontos nas laterais. As tiras são para entrada e saída da corrente elétrica, enquanto que nos pontos laterais mede-se diferenças de potencial. Esta configuração está representada na Figura 2.11. Entre os pontos A e C mede-se a magnetorresistência transversal ($\vec{H} \perp \vec{i}$) e entre os pontos B e C mede-se o potencial Hall.

Pode-se realizar as experiências de efeito Hall e magnetorresistência utilizando-se a opção fornecida pelo módulo de transporte eletrônico da plataforma PPMS, ou utilizar um procedimento alternativo. Este, permite obter simultaneamente medidas de efeito Hall e magnetorresistência, com precisão igual ou melhor que o procedimento padrão oferecido pelo fabricante, tendo a vantagem de otimizar o tempo da aquisição de dados. Além disso, o procedimento alternativo possibilita efetuar uma correlação efetiva entre ambas experiências, uma vez que as tensões elétricas que estão envolvidas na obtenção da magnetorresistência e do efeito Hall são medidas simultaneamente. O procedimento alternativo consiste em, estando a temperatura estável, para um determinado valor de corrente elétrica passando através da amostra, aplica-se o campo magnético desejado e realiza-se a leitura da diferença de potencial entre contatos situados em lados opostos da amostra. Este valor pode ser convenientemente definido pelo símbolo V^N , onde N o sentido do campo magnético aplicado. Após o registro de V^N , o sentido do campo magnético é invertido, e obtemos o valor de tensão V^S . Para a medida

de tensão elétrica nesse caso, utiliza-se apenas um dos contatos, A ou C (ver Figura 2.11). Escolhemos o que estiver o mais próximo possível da linha pontilhada transversal à corrente e que passa pelo ponto B. A seqüência do experimento é dada pela repetição desse procedimento em outras temperaturas. Os valores de tensão utilizados na obtenção da magnetorresistência são dados por:

$$V_M = \frac{(V^N + V^S)}{2}, \quad (2.12)$$

enquanto que a tensão Hall é dada por:

$$V_H = \frac{(V^N - V^S)}{2} \quad (2.13)$$

Assim, utilizando a expressão 2.11 para determinar a resistividade elétrica, pode-se definir a magnetorresistência em função do campo magnético aplicado como

$$\Delta\rho = \frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)}, \quad (2.14)$$

e, a resistividade Hall é obtida da expressão

$$\rho_H = \frac{eV_H}{i} \quad (2.15)$$

onde e é a espessura da amostra, i é a corrente elétrica e V_H é a tensão Hall, obtida pela equação 2.13.

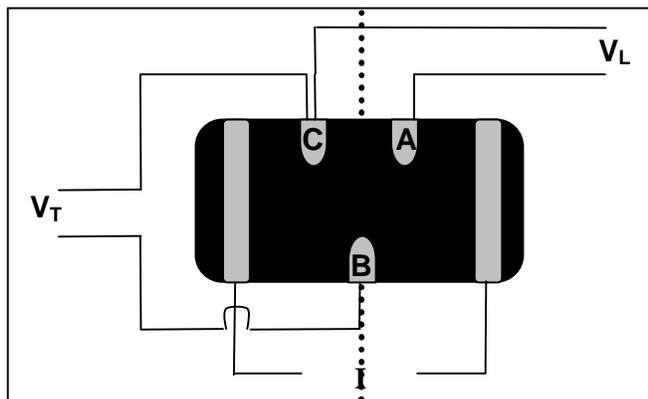


Figura 2.11 - Disposição dos contatos elétricos sobre uma amostra utilizada em medidas de magnetorresistência transversal e de efeito Hall. Entre as tiras externas (I) passa a corrente elétrica, V_L (tensão longitudinal) é a diferença de potencial entre os pontos A e C, e V_T (tensão transversal) é a diferença de potencial entre os pontos B e C.

2.3 – Efeito Termoelétrico

O estudo da termoeletricidade origina-se na descoberta do termopar, a partir do trabalho de Alessandro Volta (1800) que concluiu que os espasmos elétricos nas pernas de sapos, estudados por Luigi Galvani (1780), eram oriundos do contato entre dois metais dissimilares. Após a descoberta de Volta, a pesquisa na área de fenômenos termoelétricos teve importante contribuição de Thomas Seebeck (1821), Jean Peltier (1834) e William Thomson – Lorde Kelvin (1848 – 1854). Os efeitos termoelétricos estão relacionados a três coeficientes característicos, o coeficiente Seebeck, o coeficiente de Peltier, que descreve a variação da quantidade de calor reversível da junção por unidade de corrente, e o coeficiente Thomson, que descreve a variação da quantidade de calor reversível em um condutor homogêneo simples por unidade de gradiente de temperatura por unidade de corrente. O efeito Seebeck está relacionado à conversão de energia térmica em energia elétrica com o aparecimento de uma corrente elétrica na malha. A tensão Seebeck se refere à força eletromotriz f.e.m. térmica em uma condição na qual a corrente elétrica seja nula, ou em outras palavras, que o circuito esteja em malha aberta. A polaridade e a magnitude da tensão Seebeck dependem tanto das temperaturas das junções quanto dos metais com os quais o termopar é construído.

O experimento de transporte térmico foi realizado, com a colaboração dos pesquisadores Raquel de Almeida Ribeiro e Marcos de Abreu Avila, em uma plataforma PPMS semelhante à utilizada nas experiências de magneto-transporte descrita na seção 2.2.1. Utiliza-se o módulo denominado *Thermal Transport Option* (TTO), o qual permite a realização de medidas de condutividade térmica e poder termoelétrico, ou também denominado de coeficiente Seebeck, expresso em Volt/K.

No software utilizado pelo TTO as unidades de medida da condutividade térmica, κ , é indicada em unidades de Watts/(metro.Kelvin), (W/mK), do coeficiente Seebeck, α , é expresso convenientemente em Volt/Kelvin (V/K), a resistividade elétrica, ρ , é definida em unidades de ohm.metro (Ω .m) e a temperatura é medida em Kelvin. Assim, a figura de mérito termelétrica, $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$, é adimensional quando as unidades MKS são escolhidas para cada grandeza.

2.3.1 – O sistema de medidas e preparação das amostras para a medida de transporte térmico

O sistema de medidas determina o coeficiente Seebeck criando uma diferença de temperatura entre dois pontos mais externos da amostra, como ilustra a Figura 2.12 – (a). Em um deles é conectado um aquecedor, que exerce o papel de uma fonte térmica quente, e no

outro é conectada a fonte fria, um terminal refrigerado pelo sistema criogênico. Por estes pontos, em que é aplicado um pulso de calor que cria um gradiente de temperatura, também é possível aplicar corrente elétrica. Em dois pontos centrais da amostra são fixados contatos elétricos conectados, cada um deles, a dois termômetros. A temperatura medida por cada termômetro está de acordo com a temperatura da fonte (quente/fria) mais próxima. Através dos contatos internos, também é possível monitorar a evolução da variação da tensão Seebeck durante o pulso de calor. A amostra é instalada dentro de um cilindro que blinda a radiação térmica. Usa-se o método de quatro pontas para aplicação dos contatos, onde os quatro contatos estão conectados individualmente à fonte quente, ao termômetro quente, ao termômetro frio e à fonte fria. O fabricante indica o uso de duas cola tipo epóxi (*SILVER-FILLED H20E* e *TRABOND 816H01 EPOXY*) para a confecção dos contatos elétrico e térmico. A Figura 2.12-(a) mostra uma amostra idealizada montada na configuração utilizada neste trabalho.

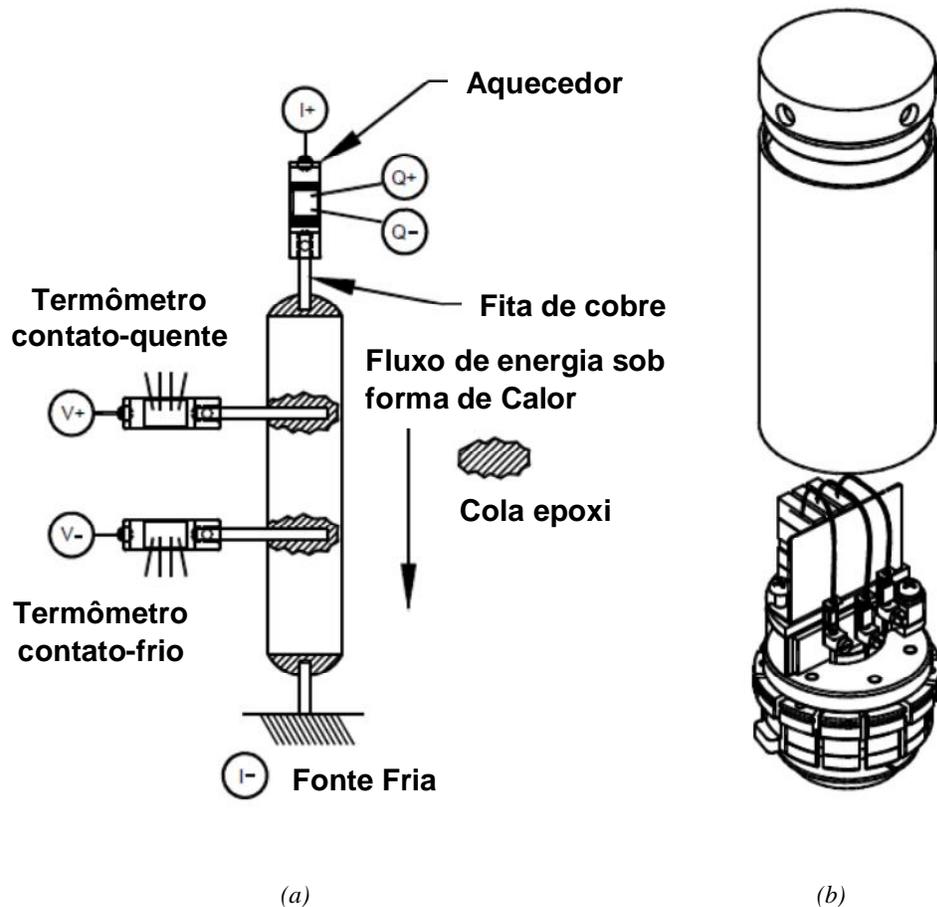


Figura 2.12 (a) Contatos térmicos e elétricos de uma amostra para medição de transporte térmico. (b) Instalação da amostra no porta-amostra com o cilindro de blindagem de radiação [180].

Capítulo 3 - Rutenocupratos

Neste capítulo descreve-se, inicialmente, a preparação e a caracterização com difração de raios-x e microscopia eletrônica das amostras estudadas de rutenocupratos. A seguir é feita uma investigação detalhada da magnetização, da resistividade elétrica, da magnetorresistência e do efeito Hall destas amostras.

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Síntese e Tratamentos Térmicos

Amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru(Gd)-1212) foram preparadas através do processo de reação em estado sólido, em colaboração com o professor Alcione Roberto Jurelo, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), PR. Primeiramente, reuniram-se os óxidos precursores nas quantidades necessárias para a obtenção da estequiometria RuGd-1212. Os óxidos utilizados foram RuO_2 , CuO , Gd_2O_3 e SrCO_3 , cujas purezas estão relacionadas na Tabela 3.1. A massa inicial de cada um dos componentes é determinada através de um cálculo estequiométrico. Para processar uma amostra com massa nominal de 1,0 g, por exemplo, a quantidade necessária de cada um dos óxidos está calculada na Tabela 3.1.

	RuO_2	CuO	Gd_2O_3	SrCO_3
Massa (mg)	173,2	206,9	235,8	384,1
Pureza (%)	99,9	99,99+	99,9	99,995

Tabela 3.1 – Massa estequiométrica e pureza dos óxidos precursores para obtenção de amostras de Ru(Gd)-1212.

Objetivando a confecção de amostras de 5g, mediu-se a massa dos óxidos precursores em uma balança com precisão de 0,1 mg. Após a pesagem, os pós foram colocados em um almofariz e macerados manualmente por 1 hora, homogeneizando a mistura para a otimização do processo de reação em estado sólido. Foram confeccionadas amostras seguindo três tratamentos térmicos distintos. As amostras são denominadas Ru-A, Ru-B e Ru-C.

Inicialmente, com a mistura já macerada, o pó foi acomodado em um cadinho de zircônia e calcinado a 960 °C por 12 horas. Essa primeira queima foi feita ao ar. Após esta etapa, a mistura foi novamente macerada por 1 hora, e, em seguida, prensada para formar pastilhas cilíndricas. Estas pastilhas foram sinterizadas na temperatura de 1010 °C, por 24

horas, em fluxo contínuo de nitrogênio. O segundo estágio da preparação diferencia as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C. Inicialmente as pastilhas obtidas na etapa anterior foram quebradas e maceradas por 1 hora. O pó resultante foi prensado e as novas pastilhas foram levadas ao forno a 1050 °C por 12 horas (Ru-B), 20 horas (Ru-C) e 24 horas (Ru-A) em fluxo contínuo de oxigênio.

A terceira etapa transcorreu de forma semelhante ao processo anterior, ocorrendo a quebra das pastilhas resultantes do segundo estágio, a maceração do pó por 1 hora, a prensagem e a colocação das amostras no forno para sinterizar a 1055 °C por 12 horas (Ru-B), 20 horas (Ru-C) e 24 horas (Ru-A) em fluxo de oxigênio.

A última etapa foi comum à todas as amostras e consistiu, mais uma vez, em quebrar a pastilha, macerar o pó por 1 hora e prensá-lo. Após esse processo, as pastilhas foram oxigenadas em 1060 °C durante seis dias. Por fim, o forno foi programado para que sua temperatura fosse reduzida de 1060 °C até a temperatura ambiente em 30 horas, ou seja, a diminuição da temperatura foi feita bem lentamente nessa etapa. Durante o preparo, entre as queimas, as amostras foram prensadas quatro vezes. A pressão utilizada foi sempre de 300 kgf/cm², e o tempo de prensagem foi de aproximadamente 1 minuto. O tratamento térmico usado na preparação das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C está esquematizado, respectivamente, nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

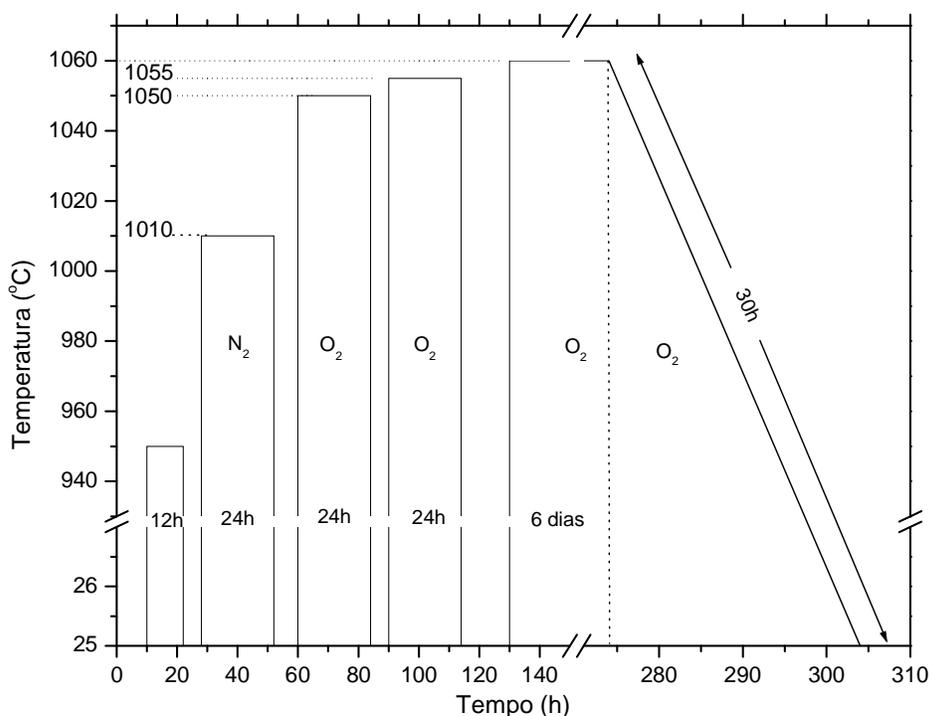


Figura 3.1 - Tratamento térmico utilizado na preparação da amostra Ru-A, mostrando os diversos recozimentos em temperaturas elevadas realizados em atmosferas de nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂).

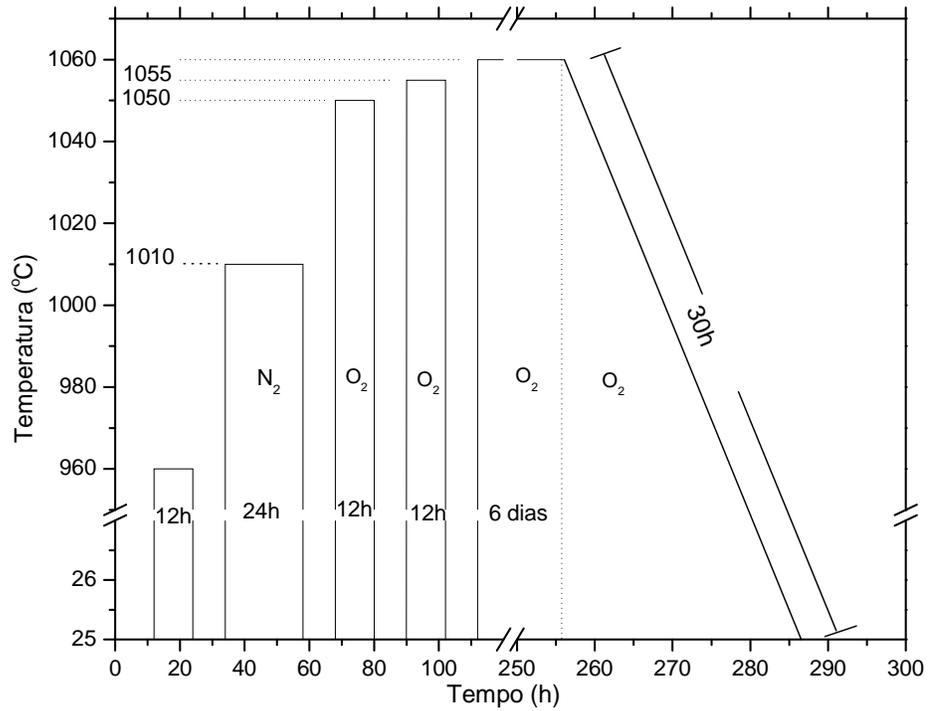


Figura 3.2 – Tratamento térmico utilizado na preparação da amostra Ru-B difere do utilizado na preparação da amostra Ru-A apenas no tempo dos dois primeiros recozimentos em atmosfera de oxigênio.

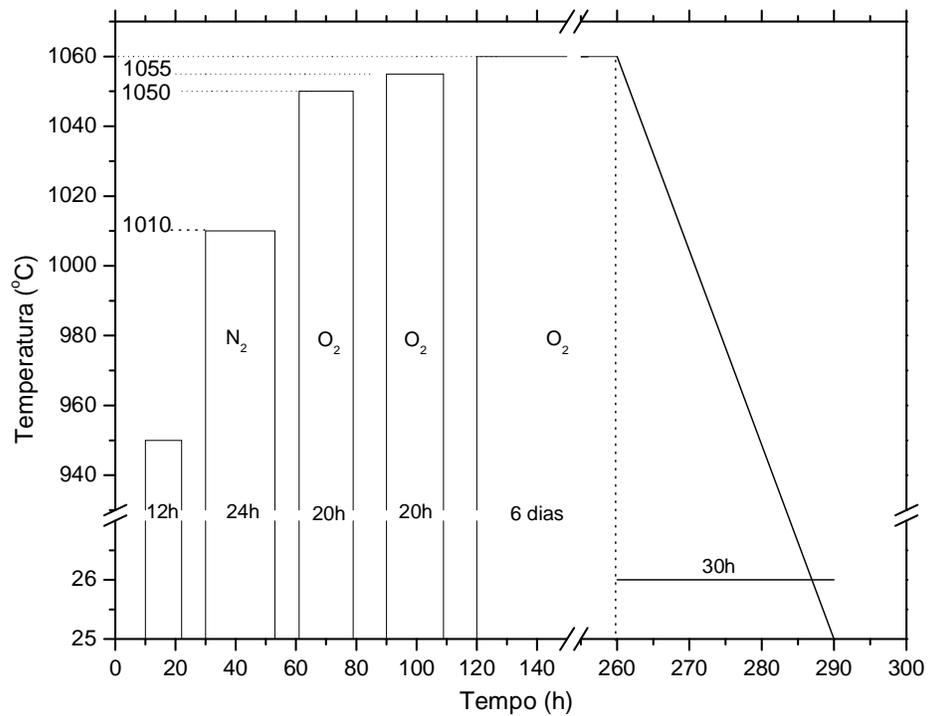


Figura 3.3 – Tratamento térmico utilizado na preparação da amostra Ru-C. Este processo difere do utilizado nas demais amostras apenas no tempo dos dois primeiros recozimentos em atmosfera de oxigênio.

3.1.2 Formato das amostras

As amostras utilizadas nos estudos de magneto-transporte, inicialmente cilíndricas, foram cortadas e conformadas na forma de paralelepípedos. Para o estabelecimento dos contatos elétricos, quatro tiras paralelas de cola prata foram pintadas sobre uma das superfícies da amostra: duas nas extremidades e duas na parte central, conforme mostra a Figura 3.4. As tiras externas são para entrada e saída da corrente elétrica (i), enquanto que entre as tiras centrais mede-se as diferenças de potencial (V). Assim, obtêm-se a resistência elétrica ($R = \frac{V}{i}$).

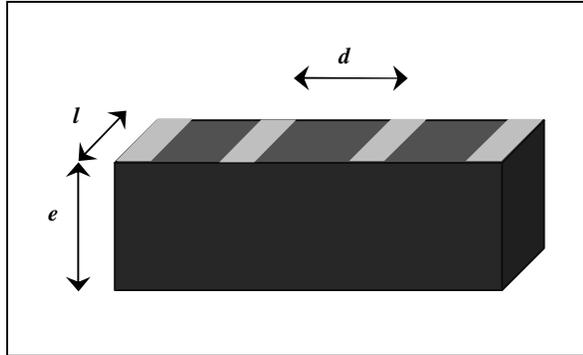


Figura 3.4 - Disposição dos contatos elétricos nas amostras RuGd-1212, onde “ d ” é a distância entre os contatos elétricos usados para a medida de diferença de potencial elétrico, “ l ” é a largura da amostra e “ e ” é sua espessura.

Para obtenção dos valores de resistividade é necessário ter conhecimento das dimensões geométricas de cada amostra. Esses parâmetros estão especificados na Tabela 3.2.

Amostra	Distância (d) entre contatos (mm)	Largura (l) (mm)	Espessura (e) (mm)
Ru-A	3,1	3,15	1,23
Ru-B	4,2	3,21	1,83
Ru-C	1,5	1,92	1,19

Tabela 3.2 - Dimensões das amostras de $RuSr_2GdCu_2O_8$ estudadas com medidas de transporte.

A expressão (3.1) abaixo permite a obtenção da resistividade elétrica

$$\rho = \frac{R \cdot l \cdot e}{d}, \quad (3.1)$$

onde “ ρ ” é a resistividade elétrica, “ R ” é a resistência elétrica, “ l ” é a largura da amostra, “ e ” é a espessura da amostra e “ d ” é a distância entre os contatos elétricos de diferença de potencial.

As amostras para medidas de magnetização foram confeccionadas na forma aproximada de cilindros longos, cuja massa e dimensões estão especificadas na Tabela 3.3. Estas amostras foram instaladas de modo que sua dimensão maior fosse paralela à orientação do campo magnético aplicado. Desta forma, os efeitos desmagnetizantes são minimizados.

Amostra	Massa (mg)	Dimensão maior (mm)	Dimensão menor (μm)
Ru-A	2,4	2,3	320
Ru-B	2,7	1,9	450
Ru-C	1,9	1,7	310

Tabela 3.3 - Dimensões das amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ estudadas nas medidas de magnetização.

3.1.3 Caracterização por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram analisadas através de difração de raios-x, usando-se o método do pó. Os difratogramas das três amostras estudadas estão apresentados na Figura 3.5 abaixo. Os picos mais intensos, nos três casos, ocorrem nos mesmos ângulos de espalhamento. As demais linhas relevantes também mostram boa concordância entre si e com os resultados de literatura [181], [182].

A lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.2)$$

juntamente com a equação:

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.3)$$

permitem calcular os valores dos parâmetros de rede desse sistema (Tabela 3.3), onde $n = 1$, d é a distância interplanar, a , b e c são os parâmetros de rede da cela ortorrômbica e h , k e l são os índices de Miller. Para exemplificar a identificação dos índices de Miller, apresenta-se o difratograma da amostra Ru-C (Figura 3.6)

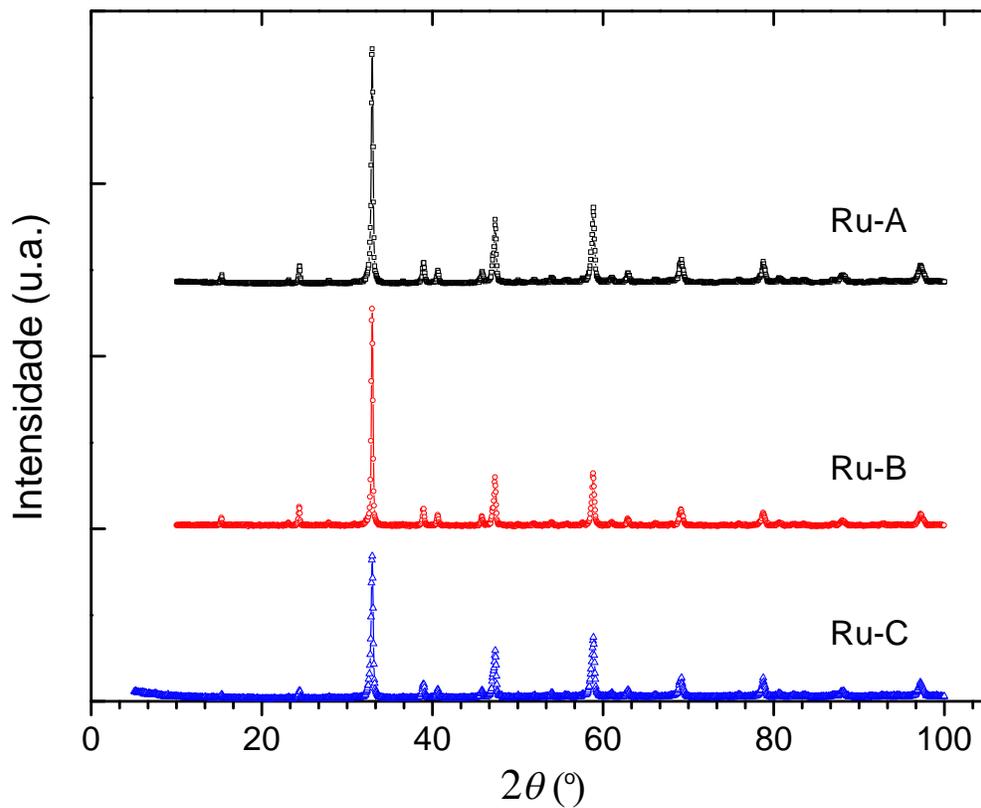


Figura 3.5 – Difratoograma de raios-x das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C.

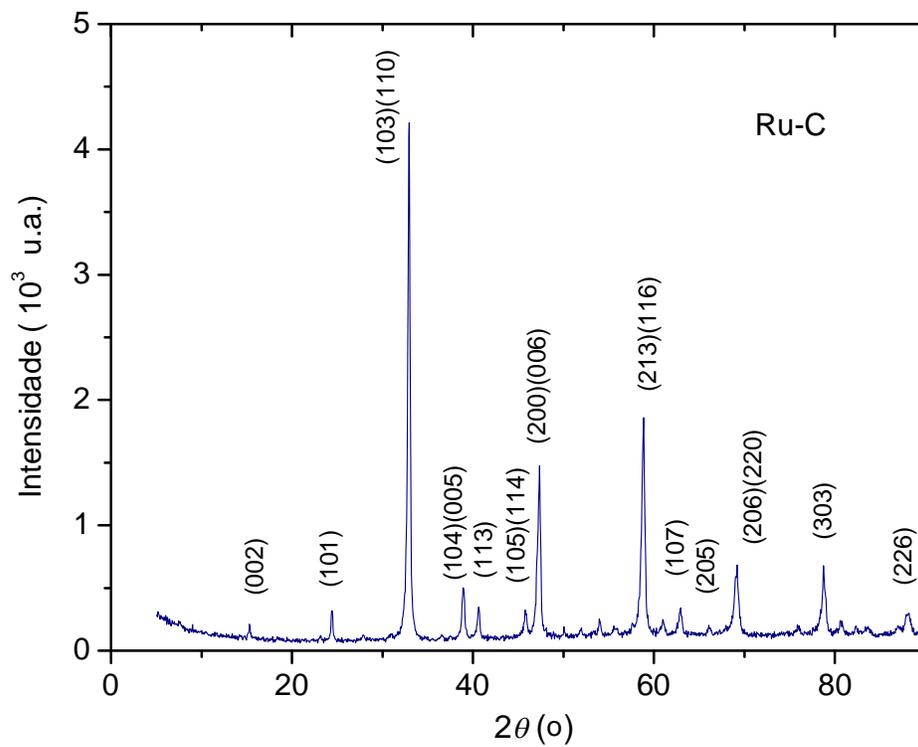


Figura 3.6 – Difratoograma de raios-x indexado para a amostra Ru-C.

A Tabela 3.4 compara os valores dos parâmetros de rede obtidos das análises de raios-x para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C. Para comparação, estão também listados valores reportados na literatura.

	Ru-A	Ru-B	Ru-C	Ref. [181]	Ref. [182]
$a = b$ (Å)	3,841(1)	3,839(1)	3,843(1)	3,83841(2)	3,839(1)
c (Å)	11,548(1)	11,524(1)	11,552(1)	11,5731(1)	11,536(1)

Tabela 3.4 - Parâmetros de rede obtidos das análises de raios-x para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C.

A análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C, ilustrada pelas Figura 3.7 (a), (b) e (c), respectivamente, revela o acentuado caráter granular destes sistemas. As amostras Ru-A e Ru-C apresentam uma homogeneidade maior do que a amostra Ru-B. Observa-se que os grãos das amostras são muito pequenos, com tamanhos da ordem de 1 a 3 μm . Comparando-se as amostras mais homogêneas (Ru-A e Ru-C), nas quais o tamanho de grãos é mais uniforme, observa-se que a porosidade é maior na amostra Ru-A. Na amostra Ru-A a coalescência dos grãos também é maior.

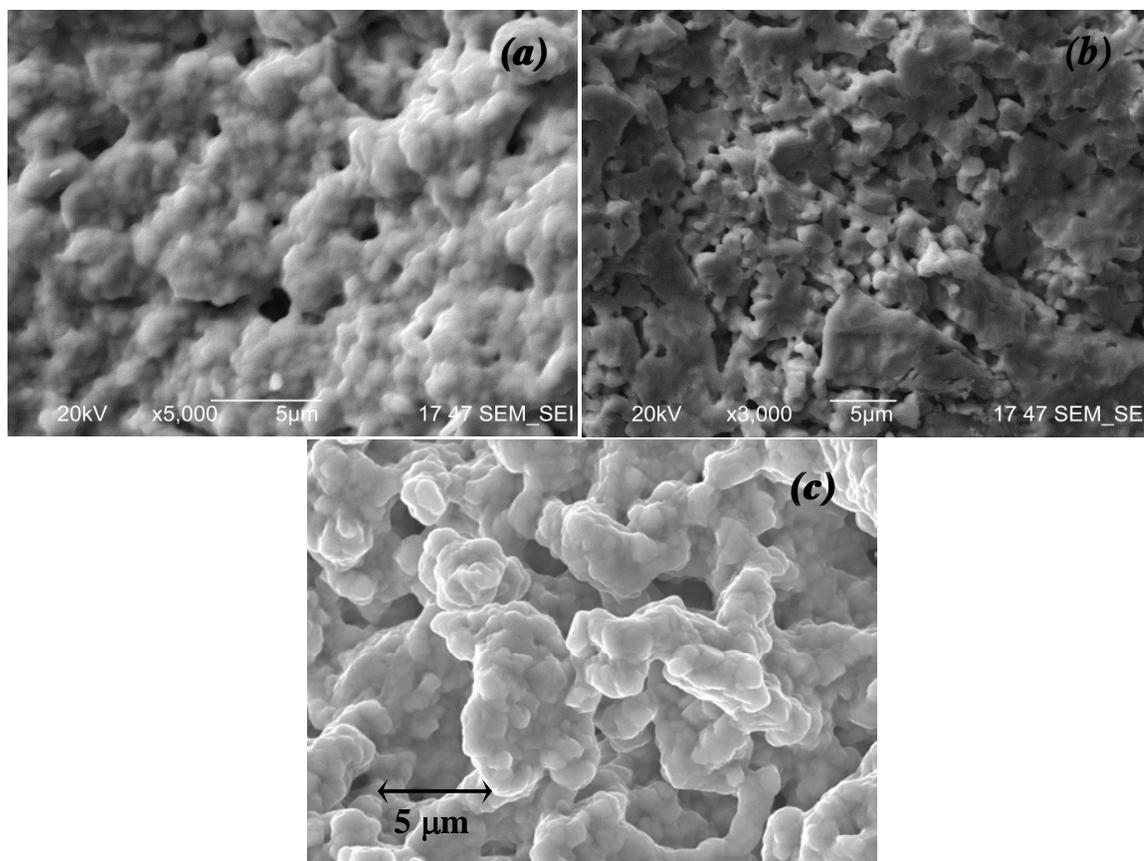


Figura 3.7 - Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. (a) Ru-A, (b) Ru-B (c) Ru-C. A ampliação da amostra Ru-C é de 5000 vezes.

3.2 Caracterização Magnética

Nesta seção será apresentada a caracterização magnética das amostras estudadas do sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Nesse estudo deve-se ter atenção com as unidades adotadas para as grandezas físicas relevantes. Assim, os campos magnéticos são medidos em kOe e as magnetizações em emu/g. Em algumas situações especiais, o campo e a magnetização são expressos em unidades SI. As temperaturas são expressas em K.

3.2.1 – Magnetização ZFC e FC em baixos campos aplicados

As medidas de magnetização, realizadas segundo os procedimentos ZFC-FC, possibilitam o acompanhamento qualitativo do comportamento magnético das amostras de RuGd-1212 em função da temperatura. Campos magnéticos entre 0 e 50 kOe foram aplicados nas amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C. Como já referido, as amostras foram cortadas na forma de agulhas, de modo a minimizar os efeitos desmagnetizantes. As medidas de magnetização da amostra Ru-A em campos aplicados $H = 10$ kOe, 30 kOe e 50 kOe foram realizadas no IFGW-Unicamp, com a colaboração do pesquisador Robson R. da Silva. Todas as demais medidas foram realizadas no IF-UFRGS. A Figura 3.8 apresenta medidas de magnetização em muito baixo campo ($H = 5$ Oe = 398 A/m). Pode-se observar que, com a diminuição da temperatura, as três amostras apresentam um comportamento paramagnético até $T_M \sim 133$ K, onde ocorre uma transição para um estado predominantemente antiferromagnético. Essa transição é devida ao ordenamento magnético da sub-rede dos íons de Ru.

É evidente, no entanto, que uma contribuição tipo ferromagnética à magnetização também se manifesta nas medidas FC abaixo de 133 K. O momento magnético estimado das curvas de magnetização é de aproximadamente $0,1 \mu_B$ por átomo de Rutênio. A origem deste termo ferromagnético é controversa, conforme discussão da seção 1.4.4 do capítulo 1.

Nas curvas ZFC, em temperaturas inferiores a 25 K, é possível a observação de uma contribuição diamagnética relacionada ao estabelecimento do estado supercondutor. Observa-se que a contribuição diamagnética torna-se relevante em temperaturas abaixo daquela em que a resistividade se torna nula (T_{C0}). Esse comportamento é típico de sistemas granulares cujos grãos são muito pequenos. Somente quando correntes de blindagem circulam em regiões macroscópicas da amostra o diamagnetismo torna-se observável.

As diferenças nas curvas de magnetização das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C são sutis, porém significativas. Nas curvas ZFC podemos observar que, na amostra Ru-C, a contribuição diamagnética ocorre abaixo de $T_{C0} \sim 26,6$ K. Na amostra Ru-A, esta contribuição é visível

abaixo de $T_{C0} \sim 15,5$ K, enquanto que, na amostra Ru-B, observamos o mesmo efeito somente abaixo de $T_{C0} \sim 8,7$ K. As diferenças observadas entre as temperaturas T_{C0} são relacionadas ao processo de preparação das amostras, que produzem estados de oxigenação diferentes para cada uma delas. Entretanto os diferentes conteúdos de oxigênio afetam fracamente o comportamento magnético do sistema na fase normal, pois são pequenas as diferenças entre as temperaturas de ordenamento magnético nas amostras Ru-A ($T_M \sim 135,7$ K), Ru-B ($T_M \sim 135,2$ K) e Ru-C ($T_M \sim 132,7$ K).

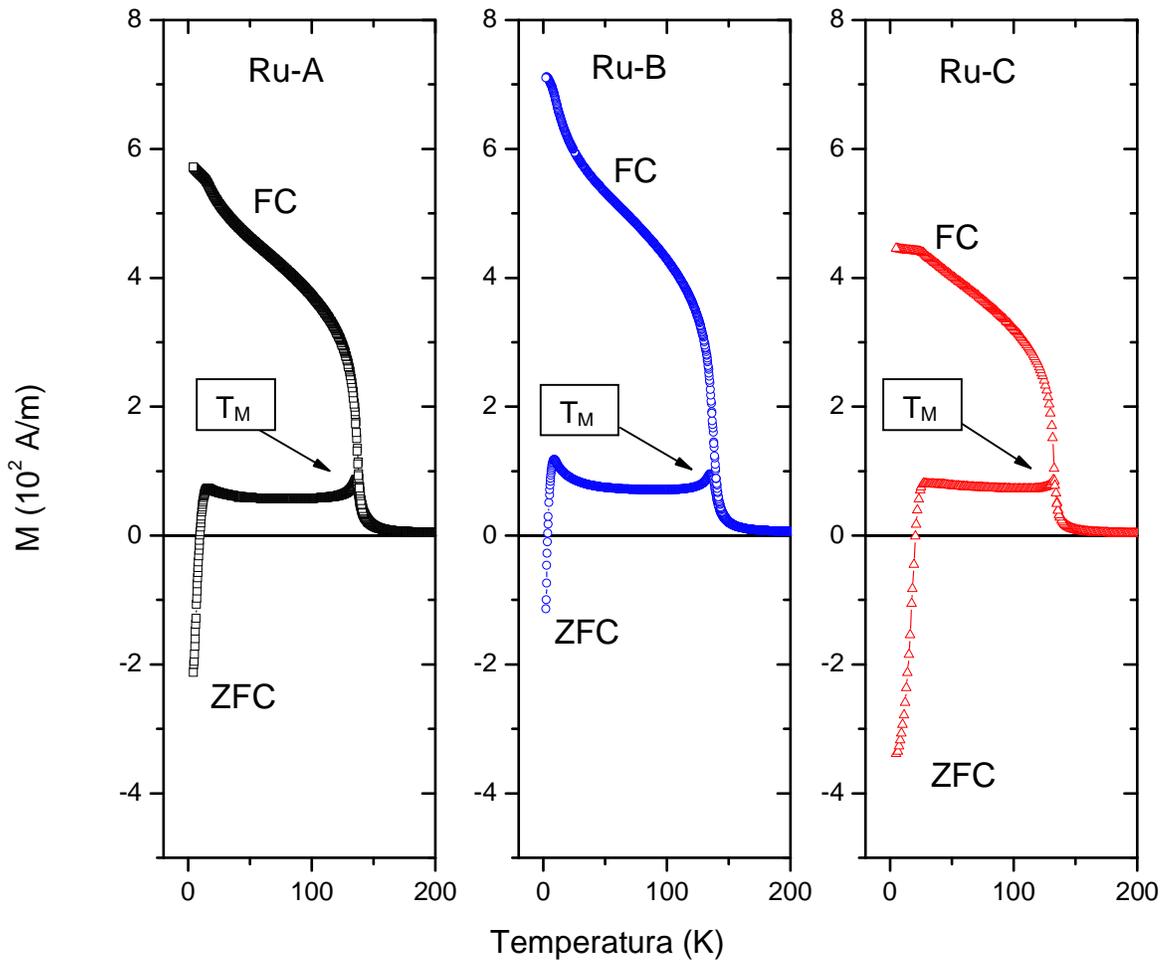


Figura 3.8 - Magnetização ZFC-FC das amostras de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ em $H = 5$ Oe. Observa-se a irreversibilidade magnética abaixo de T_M , e a contribuição diamagnética do estado supercondutor, que se manifesta claramente somente nas medidas ZFC.

As curvas ZFC-FC, em baixos campos magnéticos aplicados, evidenciam o comportamento irreversível da magnetização. Uma possível interpretação destas irreversibilidades está associada à presença de “canting” no ordenamento dos momentos magnéticos nesse sistema. Isto implica que o estado antiferromagnético é frustrado,

possibilitando a existência de uma componente fracamente ferromagnética na orientação cristalina paralela aos planos de Ru-O₂, conforme a interpretação discutida na seção 1.4.4.

Em altos campos magnéticos aplicados, o comportamento magnético do RuGd-1212 não varia muito em função da amostra estudada. A Figura 3.9 mostra a magnetização das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C. A magnetização da amostra Ru-B é quantitativamente mais intensa. Esta diferença é devida ao menor conteúdo de oxigênio desta amostra comparada às demais.

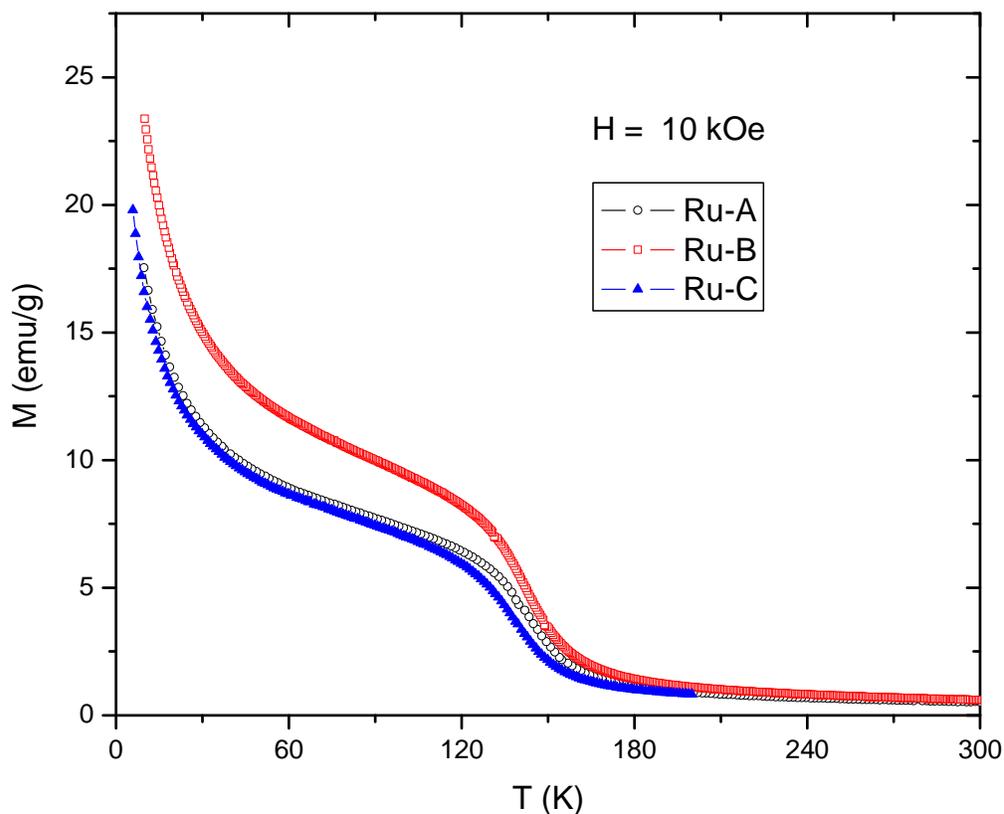


Figura 3.9 - Magnetização FC das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C em $H = 10$ kOe. Observa-se que o comportamento qualitativo das amostras é semelhante. Quantitativamente, a amostra Ru-B apresenta uma resposta magnética mais intensa que as amostras Ru-A e Ru-C.

3.2.2 – Contribuições à Magnetização do RuGd-1212

Nas medidas realizadas em campos magnéticos aplicados da ordem de várias dezenas de Oe na amostra Ru-B o sinal diamagnético é suprimido, conforme mostram os resultados obtidos em $H = 500$ Oe na Figura 3.10. Esta supressão também ocorre nas medidas realizadas nas demais amostras. No campo aplicado de $H = 5$ kOe se pode observar que a irreversibilidade ZFC-FC é também suprimida e uma forte componente paramagnética, devida principalmente aos *spins* livres do Gd, domina a magnetização na região de baixas temperaturas. Em temperaturas abaixo de 50 K a magnetização aumenta fortemente com o decréscimo da

temperatura, caracterizando um comportamento do tipo Curie-Weiss. Em $T_N^{Gd} \cong 2,8K$ observa-se um pico (inserto da Figura 3.10) que assinala o ordenamento magnético da sub-rede de Gd. O ordenamento da sub-rede de Gd é do tipo antiferromagnético, no qual os *spins* se organizam conforme mostrado na Figura 1.16-(a), construída com base em resultados de difração de nêutrons [183].

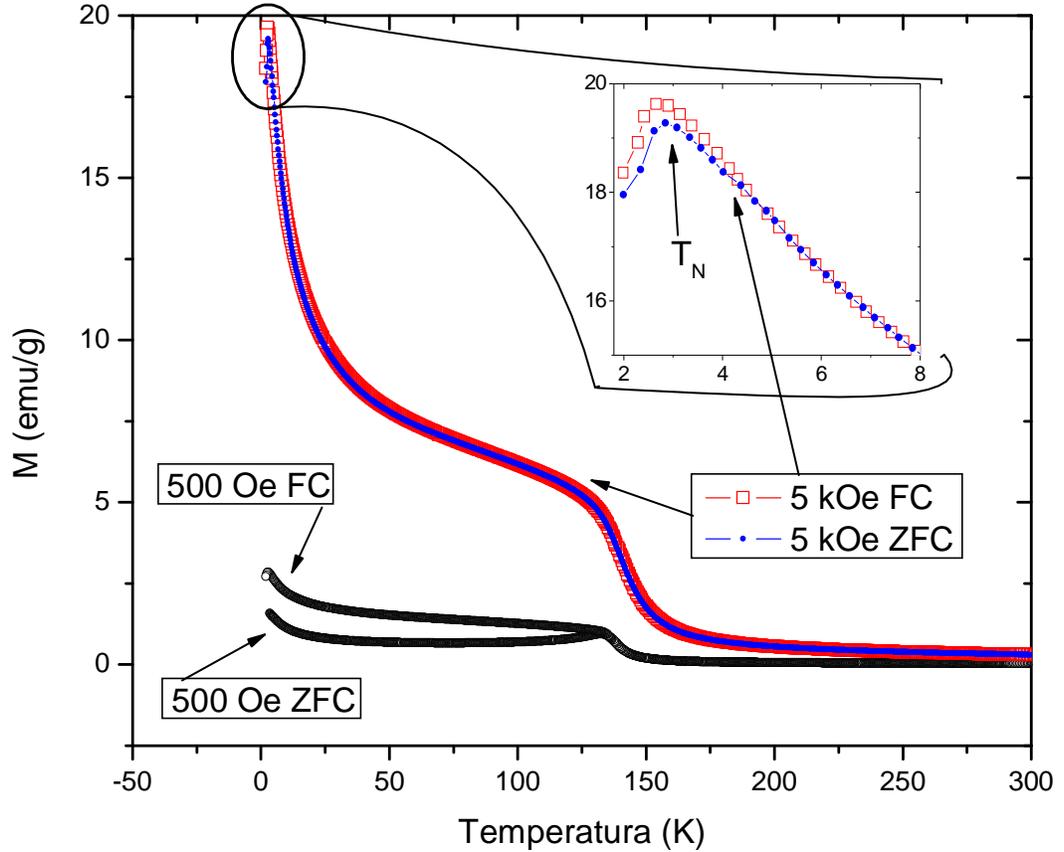


Figura 3.10 – Magnetização da amostra Ru-B para campos magnéticos aplicados $H = 500$ Oe e $H = 10$ kOe. Nas medidas FC e ZFC observa-se o máximo que assinala o ordenamento da sub-rede dos momentos magnéticos de Gd. O inserto mostra uma visão ampliada do pico em $T_N^{Gd} \cong 2,8K$.

A Figura 3.11 mostra as curvas de magnetização medidas na amostra Ru-B em vários campos aplicados entre 10 e 50 kOe. Medidas semelhantes foram realizadas nas amostras Ru-A e Ru-C.

Supõe-se que a magnetização total medida (M) é composta por duas contribuições principais, ou seja:

$$M = M_{Ru} + M_{Gd}, \quad (1)$$

onde M_{Ru} é relacionada à magnetização ferromagnética produzida pelos momentos do Ru e M_{Gd} é a contribuição dos momentos de Gd, que se supõe ser do tipo paramagnética, ou seja:

$$\frac{M_{Gd}}{H} = \frac{C}{(T - T_C)^\gamma}, \quad (2)$$

onde C é uma amplitude crítica, γ é o expoente crítico e T_C é a temperatura crítica de ordenamento magnético.

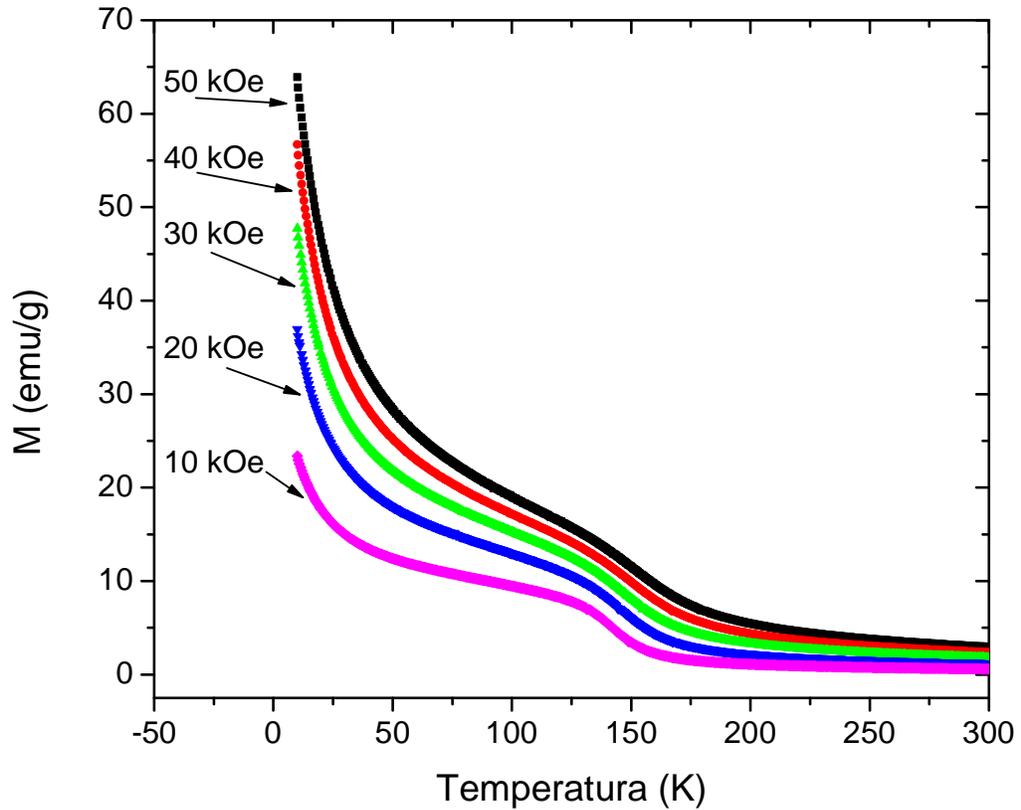


Figura 3.11 – (a) Magnetização da amostra Ru-B para campos magnéticos aplicados entre 10 kOe e 50 kOe.

3.2.3 – A Magnetização da Sub-Rede de Gd

No presente estudo das propriedades magnéticas do RuGd-1212 supõe-se a validade da equação (1). Isto significa que a interação entre os subsistemas magnéticos relacionada aos Ru e Gd não é considerada explicitamente. Inicialmente, verificou-se a possibilidade de que a contribuição paramagnética da sub-rede de Gd fosse inteiramente responsável pela dependência em temperatura e dominasse quantitativamente a magnetização no regime de baixas temperaturas. Como tentativa para isolar a contribuição do subsistema de Gd, realizou-se a análise dos dados representando-os na forma

$$M = M_0(H, T) + \frac{\chi_{Gd}}{(T + T_N^{Gd})}, \quad (3)$$

tal como exemplifica a Figura 3.12. Os dados são obtidos a partir da medida de magnetização da amostra Ru-B, para campo magnético aplicado de 5 kOe.

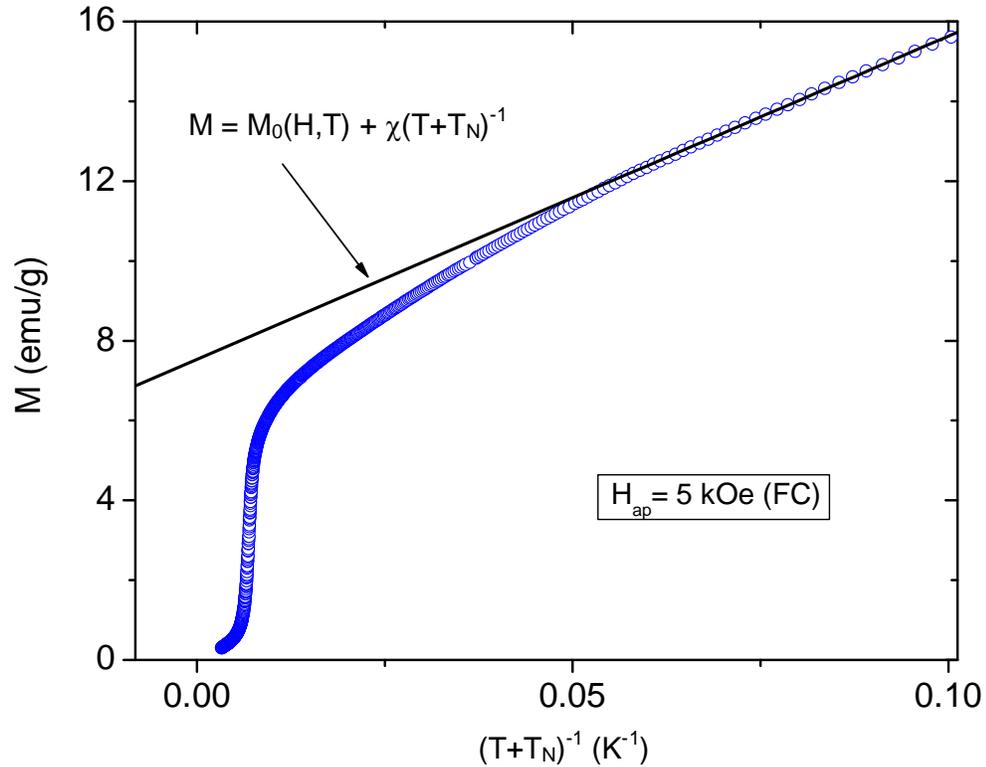


Figura 3.12 – Magnetização da amostra Ru-B para campo magnético aplicado 5 kOe em função de $(T + T_N^{Gd})^{-1}$.

A Figura 3.12 mostra que, efetivamente, no regime de baixas temperaturas, a magnetização total do RuGd-1212 varia com o inverso da temperatura. Entretanto, a análise simples exemplificada pela Figura 3.12 resulta em momentos magnéticos efetivos para os íons de Gd que são fortemente dependentes do campo aplicado, segundo mostra a Figura 3.13.

Os resultados da Figura 3.13 põem em dúvida a análise simples baseada na equação (3) e sugerem que não se pode descrever a magnetização de baixa temperatura no RuGd-1212 supondo que a contribuição do tipo paramagnética se deve unicamente à sub-rede do Gd. Chega-se à mesma conclusão aplicando-se esta análise às medidas de magnetizações nas amostras Ru-A e Ru-C. Assim, neste estudo, optou-se por calcular a contribuição da sub-rede

do Gd à magnetização total das amostras de Ru-1212 supondo-se que M_{Gd} pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss.

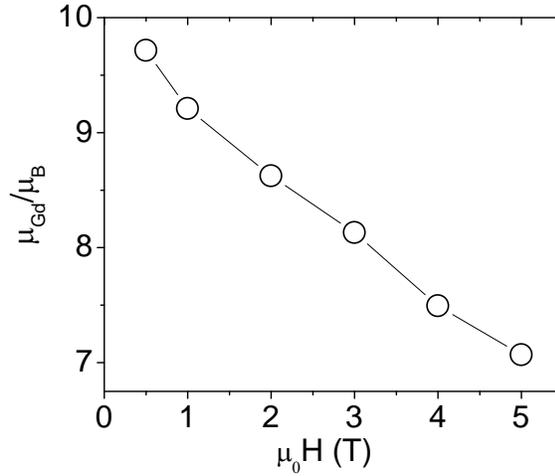


Figura 3.13 – Momento magnético para a sub-rede do Gd em função do campo aplicado. Os valores para o momento magnético são estimados através dos ajustes de dados de baixas temperaturas, com a equação (3), conforme mostrado na Figura 3.12. Este resultado é obtido a partir das medidas realizadas na amostra Ru-B. As análises do mesmo tipo realizadas nas amostras Ru-A e Ru-C também resultam em valores do momento magnético do Gd fortemente dependentes do campo magnético aplicado.

Então, escreve-se:

$$\frac{M_{Gd}}{H} = \frac{C_{CW}}{(T + T_N^{Gd})}, \quad (4)$$

ou seja, usa-se a aproximação de campo médio e a temperatura de Néel medida, $T_N^{Gd} = 2,8K$, para representar a temperatura crítica extrapolada da fase paramagnética. O parâmetro C_{CW} é a constante de Curie-Weiss, definida no SI como:

$$C_{CW} = \frac{\eta_V^{Gd} \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}, \quad (5)$$

onde η_V^{Gd} é a densidade dos momentos magnéticos de Gd, com $J = S = 7/2$. A densidade $\eta_V^{Gd} = 5,876 \cdot 10^{-27} m^{-3}$ é estimada a partir de $1/v_c$, onde v_c é o volume da cela unitária. Na equação (5), k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$), μ_B é o magneton de Bohr ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} J/T$) e o fator de Landé para o Gd é $g = 2$.

Obtém-se, com a equação (5), $C_{CW} = 0.9656K$ A contribuição paramagnética da sub-rede do Gd à magnetização das amostras estudadas de RuGd-1212, calculada com a equação (4), está mostrada na Figura 3.14.

3.2.4 – A Magnetização da Sub-Rede de Ru

A hipótese básica da presente análise das propriedades magnéticas do RuGd-1212 consiste em admitir que as sub-redes de Gd e Ru contribuem aditivamente à magnetização total do sistema. Assim, uma vez que se considera que a contribuição da sub-rede de Gd é descrita pela lei de Curie-Weiss, obtém-se a contribuição da sub-rede do Ru pela simples subtração:

$$M_{Ru} = M_{Medido} - \frac{C_{CW} \cdot H}{T + T_N}, \quad (6)$$

onde M_{Medido} é a magnetização total medida. Na Figura 3.14 estão exemplificadas as contribuições M_{Gd} e M_{Ru} juntamente com a magnetização total M_{Medido} , em medidas realizadas com $H = 10$ kOe nas amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C.

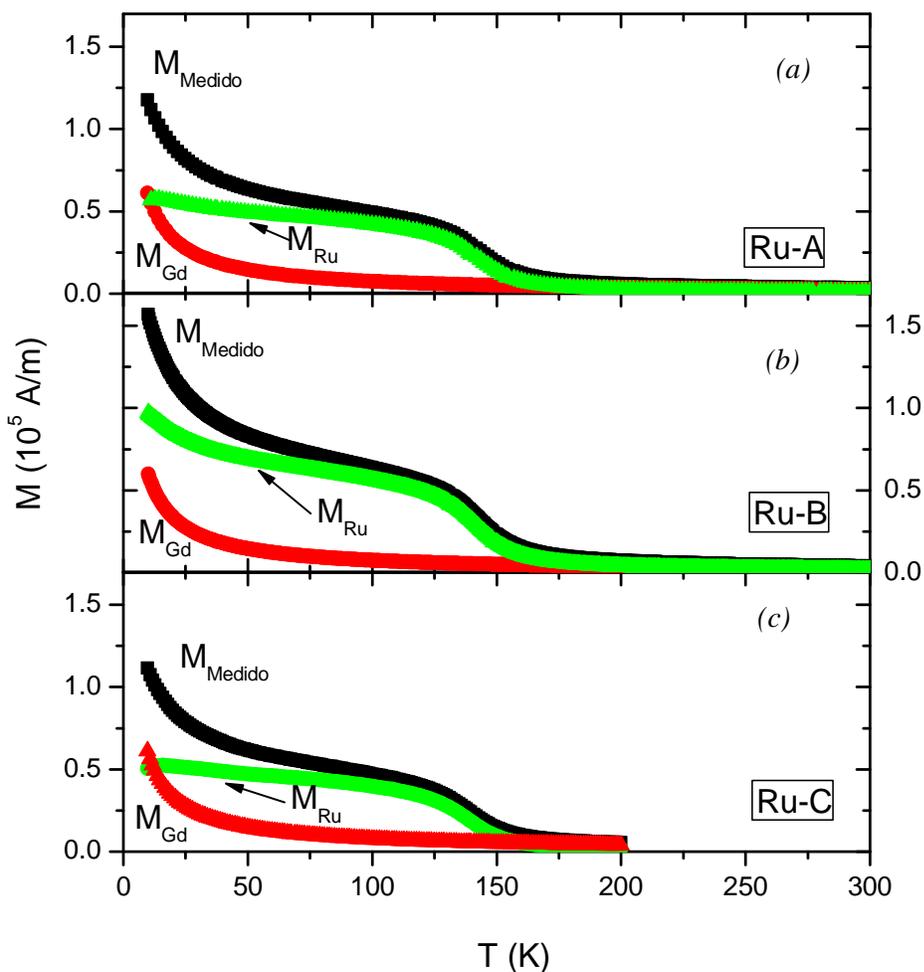


Figura 3.14 – Magnetização total medida, em $H = 10$ kOe, e contribuições das sub-redes do Gd e do Ru, para as amostras Ru-A (a), Ru-B (b) e Ru-C (c).

A Figura 3.15 mostra o momento magnético por íon de Ru para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C em função da temperatura, em vários campos aplicados. O momento magnético μ_{Ru} foi calculado a partir das magnetizações M_{Ru} obtida dos dados experimentais segundo a equação (6) e mostradas nas Figuras 3.14 (a), (b) e (c). O cálculo do momento magnético a partir da magnetização é feito através da relação $\mu_{Ru} = \eta_V M_{Ru}$, onde η_V é o número de átomos de Ru por unidade de volume no RuGd-1212. As magnetizações das três amostras estudadas neste trabalho são muito semelhantes, inclusive do ponto de vista quantitativo.

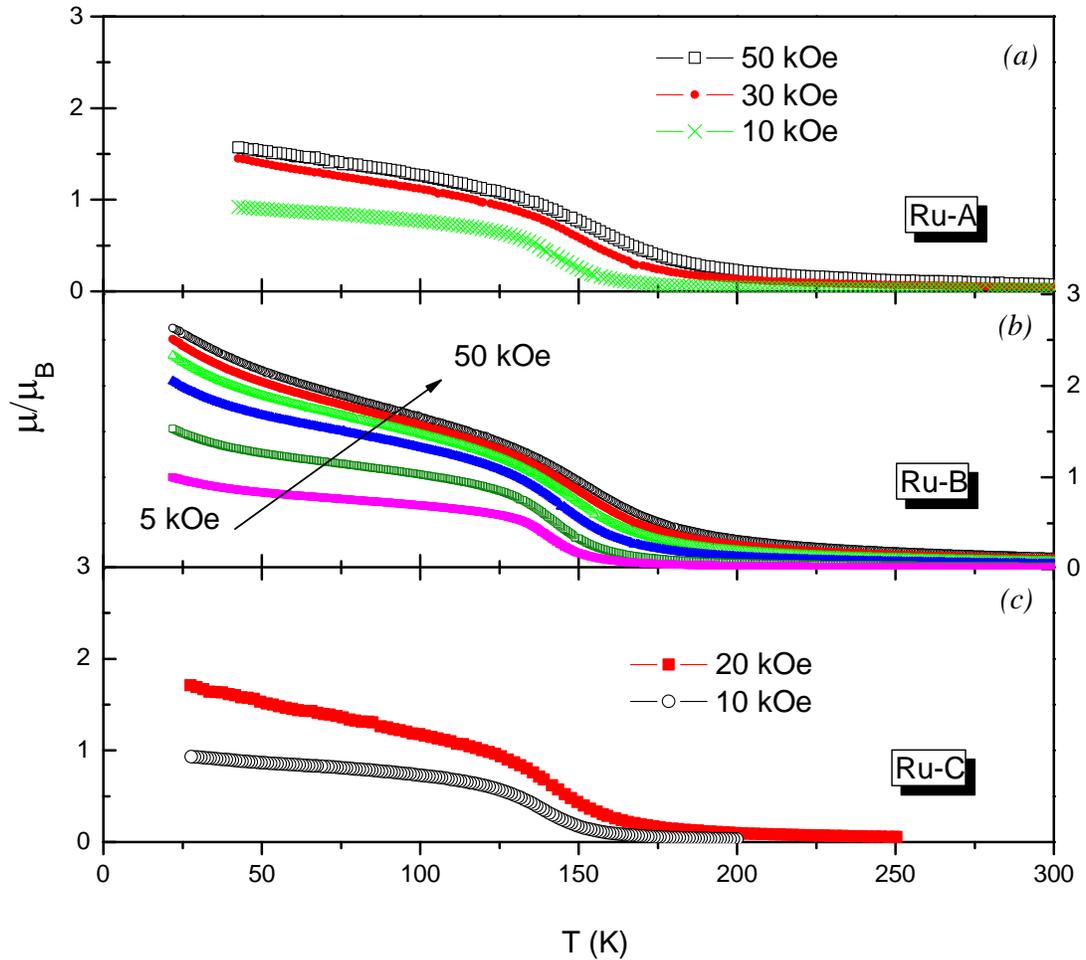


Figura 3.15 – Dependência com a temperatura do momento magnético do Ru no sistema RuGd-1212 para as amostras Ru-A (a), Ru-B (b) e Ru-C (c). A seta indica o sentido do aumento de intensidade do campo magnético. O momento magnético de Ru é extraído dos dados experimentais conforme discutido no texto.

A Figura 3.16 mostra a variação de μ_{Ru} para a amostra Ru-B em função do campo aplicado. Os dados de (μ_{Ru}/μ_B) versus $\mu_0 H$ são mostrados para as temperaturas fixas de 50, 75 e 100 K. Observa-se que μ_{Ru} aumenta fortemente com o aumento da intensidade do campo magnético e tende a saturar em altos campos aplicados. O comportamento mostrado nas

Figuras 3.15 e 3.16 não pode ser atribuído a efeitos de rotação ou crescimento de domínios ferromagnéticos induzidos pelo campo. De fato, ciclos de histerese no RuGd-1212 somente são observados em campos magnéticos muito fracos, tal como ocorre em materiais ferromagneticamente macios. Assim, a resposta tipo ferromagnética nestes sistemas e, em particular, o comportamento do momento magnético da sub-rede de Ru em função de H, mostrado na Figura 3.16, podem ser interpretados como originados pela supressão do efeito de *canting* pelo campo magnético [184], ou, alternativamente, pelo alinhamento induzido pelo campo dos momentos magnéticos de extensos polarons ferromagnéticos [185]. Este segundo mecanismo tenderia a produzir um comportamento qualitativamente semelhante ao de sistemas superparamagnéticos, o que de fato é compatível com os resultados mostrados na Figura 3.16

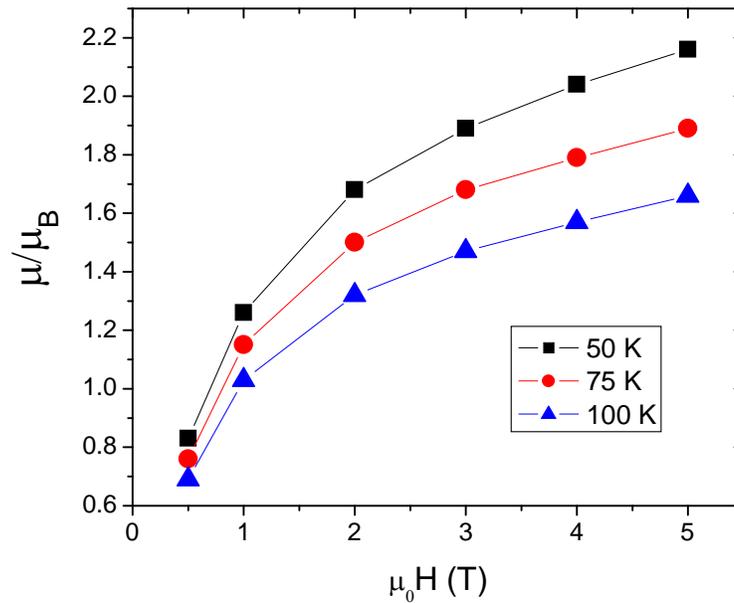


Figura 3.16 – Dependência do momento magnético, para a amostra Ru-B, com o campo magnético aplicado, em temperatura fixa.

Na Figura 3.17 mostra-se um gráfico do inverso da susceptibilidade DC, $\chi_{Ru} = M_{Ru}/H$, em função da temperatura, determinada a partir dos resultados da Figura 3.15. É interessante constatar que, no regime de temperaturas acima de T_M , a susceptibilidade χ_{Ru} é aproximadamente descrita pela lei de Curie-Weiss, ou seja,

$$\chi_{Ru} = \frac{M_{Ru}}{H} = \frac{C_{CW}}{T + T_M}, \quad (7)$$

independentemente do campo aplicado. O ajuste dos resultados da Figura 3.17 à equação (7) permite estimar o momento magnético efetivo para o subsistema de Ru (μ_{Ru}) das amostras estudadas no regime paramagnético. Para as amostras Ru-A e Ru-C, cujas curvas de susceptibilidade colapsam, obtêm-se, $\mu_{Ru} = 3,4$ (1) μ_B , enquanto que para a amostra Ru-B

calcula-se $\mu_{Ru} = 4,4 \mu_B$. Vários autores[186] supõem que o Ru no composto RuGd-1212 tem valência 5+, com três elétrons na camada 4d. Assim, o valor $\mu = 3,4 \mu_B$ encontrado para as amostras Ru-A e Ru-C sugere que o estado fundamental preferencial da camada 4d no Ru é o t_{2g} (*spin* alto). Na amostra Ru-B, no qual a concentração de oxigênio é menor, o Ru teria preferencialmente a valência 4+, com 4 elétrons na camada-d. O quarto elétron ocuparia um estado de dubleto e_g , mantendo a correlação tipo Hund com os elétrons do tripleto t_{2g} . Nesse cenário, o momento magnético seria $\mu \sim 4,4\mu_B$, em acordo qualitativo com a observação experimental para a amostra Ru-B.

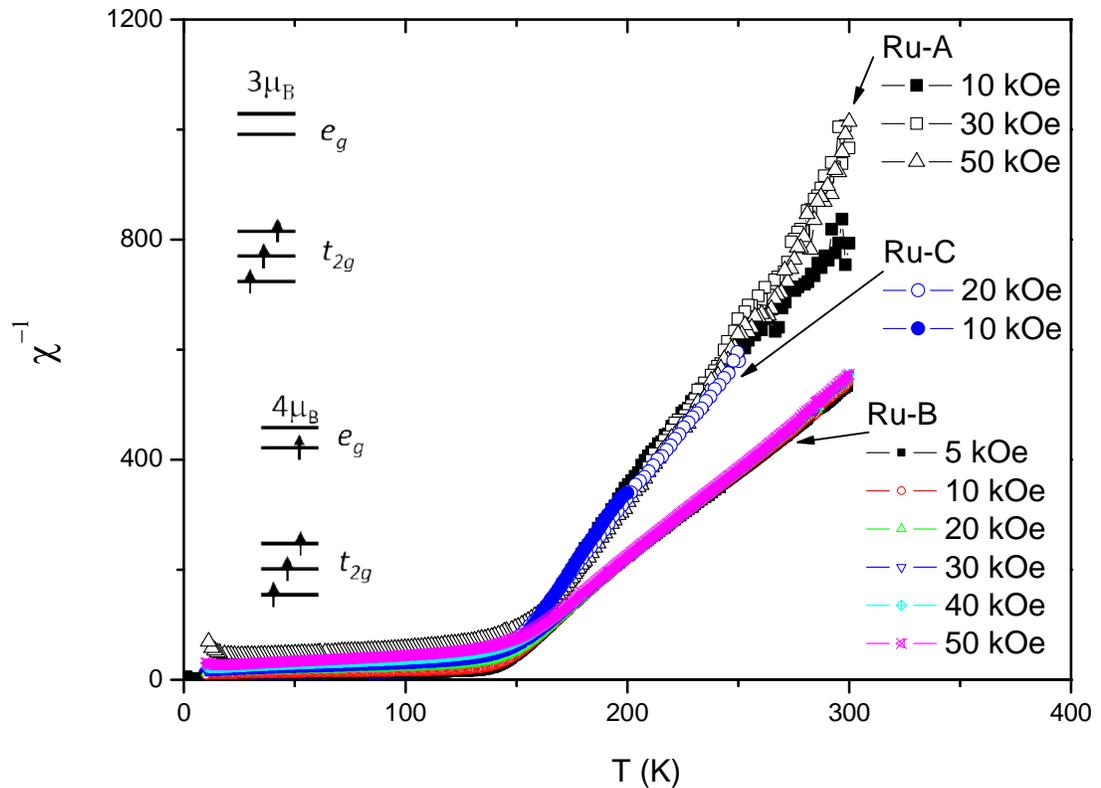


Figura 3.17 – Susceptibilidade magnética do subsistema Ru.

Deve-se notar, no entanto, que outros autores, empregando métodos distintos para a obtenção do momento magnético do subsistema Ru, encontram uma ampla gama de valores para o momento magnético deste íon. Bernhard e colaboradores [186], por exemplo, reportam que $\mu_{Ru} \sim 1 \mu_B$, o que implica, ao contrário do que supomos, que o estado fundamental para a camada 4d do Ru seria o dubleto e_g , num estado de baixo *spin*. Por outro lado, Williams e Krämer [187] encontram, na fase paramagnética, $\mu \sim 3 \mu_B/Ru$, em acordo com nossa estimativa para as amostras Ru-A e Ru-C. Outras estimativas, variando de $\mu \sim 1 \mu_B$ e $\mu = 3 \mu_B$ em amostras bem oxigenadas foram reportadas [81]. A aparente falta de concordância pode tanto indicar a variabilidade da valência do Ru, ou a formação de um fraco ferromagnetismo de bandas no composto RuGd-1212.

Os ajustes dos resultados da Figura 3.17 com equação (7), permitem também estimar, por extrapolação da reta ao eixo horizontal, valores para as temperaturas de ordenamento magnético (T_M) nas amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C, que foram determinadas como $T_M = 140,7$ K, 133,8 K e 138,5 K, respectivamente.

3.3 – Resultados de Resistividade Elétrica

3.3.1 – Resistividade Dependente de Temperatura

A Figura 3.18 ilustra o comportamento da resistividade elétrica das amostras estudadas de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ em função da temperatura em campo magnético nulo. Nas amostras Ru-A e Ru-C a resistividade decresce de modo aproximadamente linear com a temperatura, assim como nas amostras com dopagem ótima dos demais cupratos supercondutores, no intervalo entre 100 K e temperatura ambiente. Porém, abaixo de 100 K e até próximo da transição supercondutora, a resistividade destas amostras apresenta um leve aumento à medida em que a temperatura decresce. Na amostra Ru-B, acima da transição supercondutora, a resistividade é superior às duas outras amostras, e sua dependência com a temperatura possui características do tipo apresentadas por sistemas semicondutores.

Identifica-se nas curvas de resistividade versus temperatura da Figura 3.18 as seguintes temperaturas características:

- (i) T_{C0} : temperatura abaixo da qual a resistividade elétrica é nula;
- (ii) T_C : temperatura crítica de transição para o estado supercondutor, identificada pela temperatura de pico em $d\rho/dT$;
- (iii) T_P : temperatura correspondente ao valor máximo que a resistividade atinge antes da transição supercondutora;
- (iv) $T_{Mín}$: valor mínimo que a resistividade atinge entre a transição supercondutora e a transição magnética;
- (v) T_M : temperatura de transição magnética.

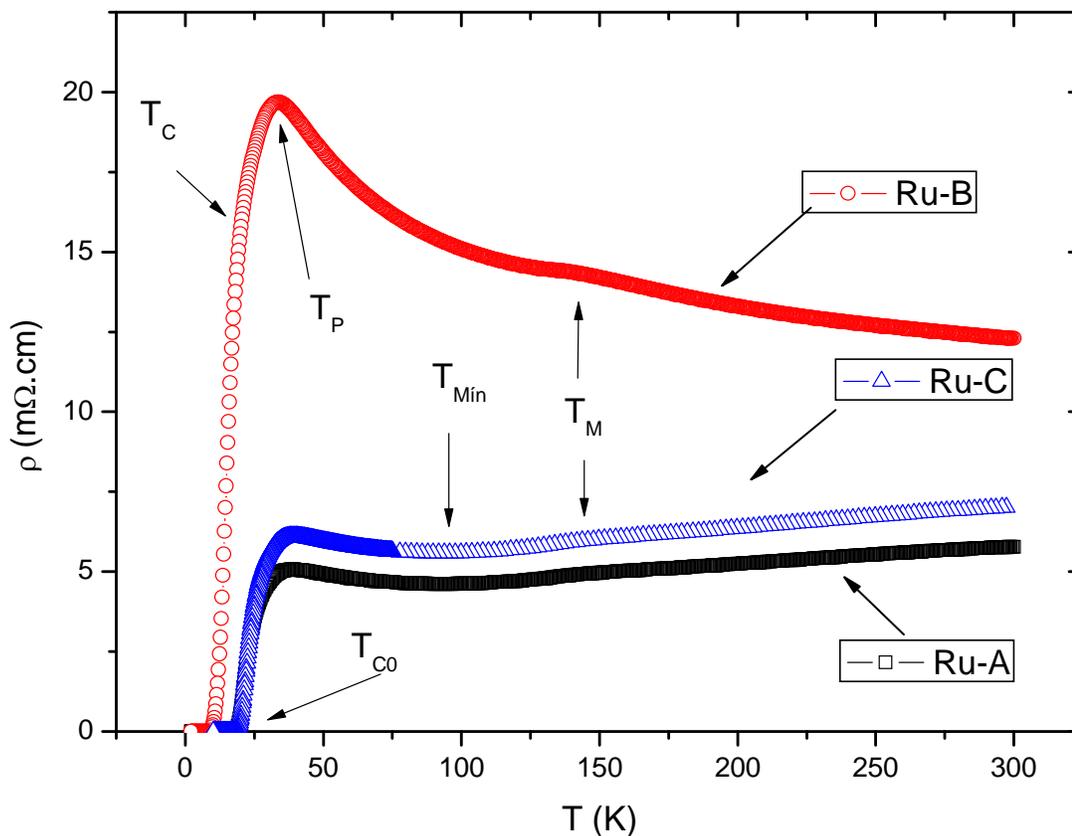


Figura. 3.18 - Comportamento da resistividade elétrica das amostras policristalinas de $RuSr_2GdCu_2O_8$ em função da temperatura. As temperaturas assinaladas representam características marcantes dos resultados de resistividade em função da temperatura.

A Figura 3.19 ilustra a derivada da resistividade elétrica em função da temperatura. Comparativamente aos outros cupratos supercondutores, as amostras de rutenocupratos apresentam uma transição supercondutora muito larga. Como pode ser observado na Figura 3.19 (a), a derivada da resistividade elétrica em relação à temperatura indica que a largura da transição supercondutora nas amostras Ru-A ($T_c = 18,4$ K) e Ru-C ($T_c = 18,8$ K) é de aproximadamente 8 K, e na amostra Ru-B ($T_c = 14,2$ K) é de 12 K. Nesta região, uma boa estimativa da temperatura crítica (T_c) é obtida pelo pico da derivada. As características gerais da resistividade e da transição resistiva dos óxidos supercondutores dependem fortemente do método de preparação das amostras. A forte anisotropia desses sistemas é um dos fatores que exerce influência para que a transição não ocorra de forma tão abrupta como nos supercondutores metálicos tradicionais. A largura da transição tende a ser maior em sistemas policristalinos, onde os defeitos estruturais extrínsecos e intrínsecos, como a granularidade, as fronteiras de grãos, as vacâncias de oxigênio, as discordâncias e outros, influenciam na

modulação espacial do parâmetro de ordem em escalas comparáveis ao comprimento de coerência.

Pode-se também observar um máximo bem definido em $d\rho/dt$ (Figura 3.19-(b)) próximo à T_M , indicando claramente o processo de ordenamento magnético nesta temperatura.

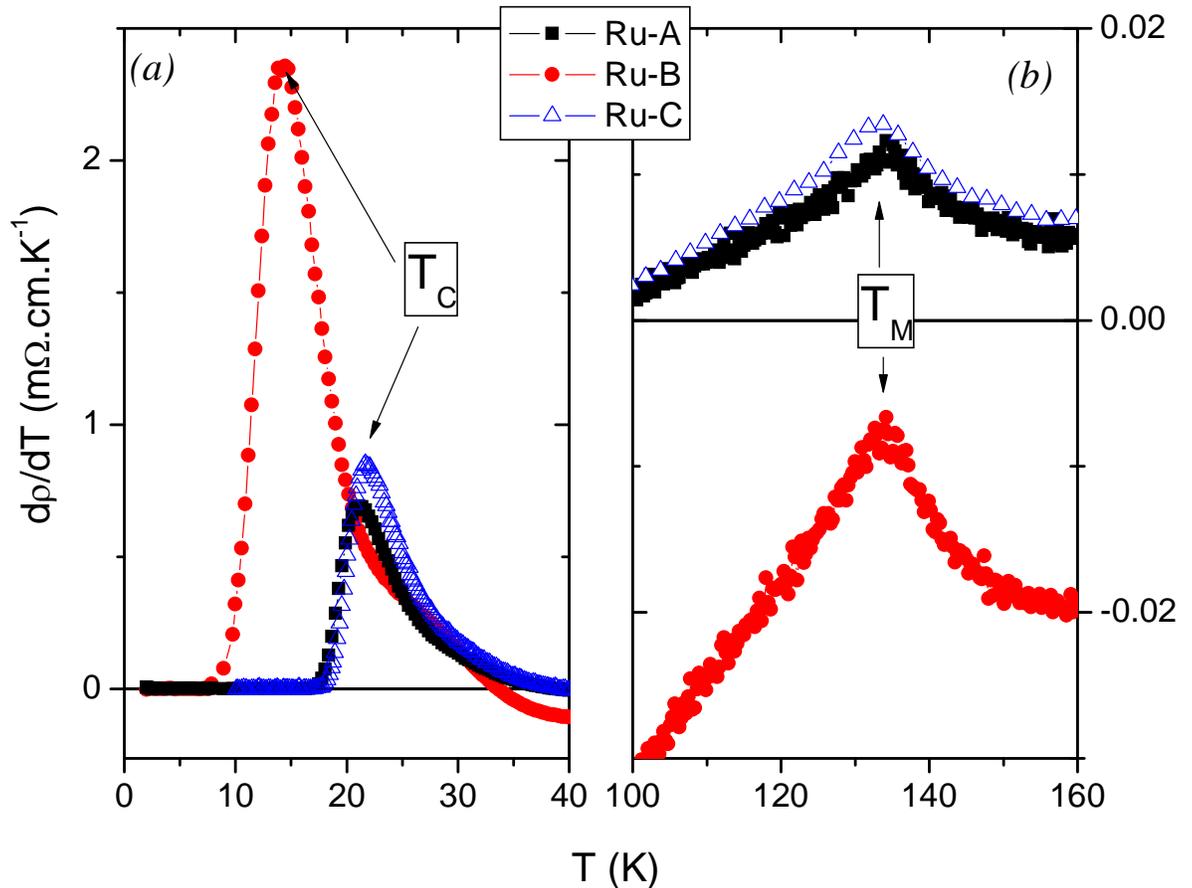


Figura. 3.19 - Visão ampliada do comportamento da derivada da resistividade elétrica em função da temperatura das amostras estudadas de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. (a) Na região da transição supercondutora, a posição de T_c é dada aproximadamente pelo pico da derivada, e a temperatura T_{c0} é definida quando $d\rho/dt=0$. (b) Na região de transição magnética observa-se um pico na temperatura de ordenamento.

3.3.2 – Resistividade em função da temperatura em presença de campo magnético

A aplicação de campos magnéticos em amostras policristalinas dos cupratos supercondutores produz o enfraquecimento das ligações intergranulares, o que acarreta alterações nas propriedades de transporte eletrônico nas imediações da transição supercondutora. Assim, ocorre um alargamento global na transição, diminuindo a temperatura na qual é estabelecido o estado de resistência nula. Um efeito semelhante é provocado pelo aumento da densidade de corrente elétrica. Em campos magnéticos suficientemente altos, o

alargamento na transição é reforçado por uma contribuição devida ao movimento de vórtices. Nas Figuras 3.20 – (a), (b) e (c) se mostra a resistividade em função da temperatura na presença de vários campos magnéticos aplicados para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C, respectivamente. No presente estudo, o campo magnético é aplicado paralelamente a orientação da corrente elétrica. Nesta geometria, o efeito de deriva de vórtices induzida por campo é minimizado

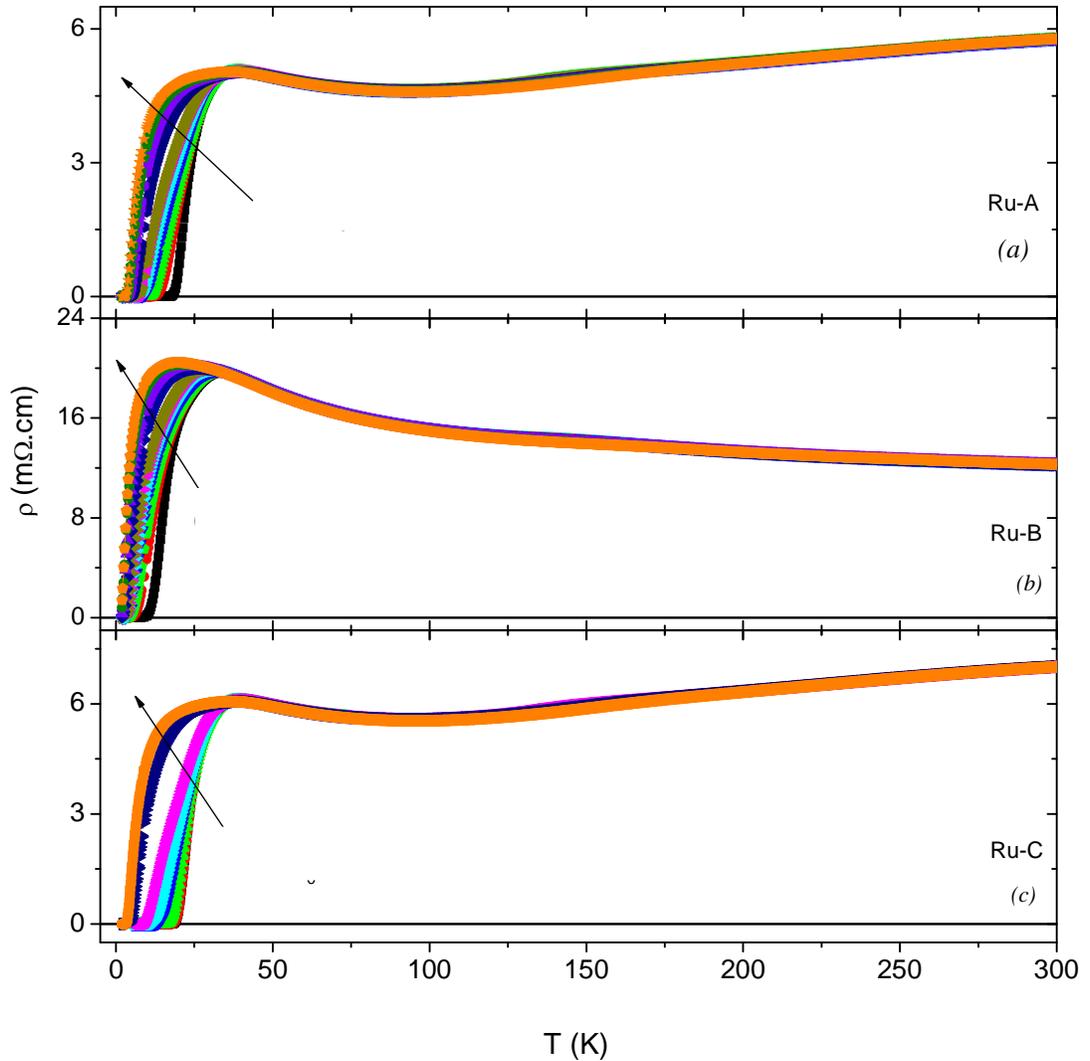


Figura. 3.20 – Medida da resistividade elétrica das amostras Ru-A (a), Ru-B (b) e Ru-C (c) em função da temperatura, e na presença de campos magnéticos. A seta indica o crescimento do campo magnético aplicado. Em (a) e (b) $H = 0 \text{ kOe}, 0,5 \text{ kOe}, 1 \text{ kOe}, 2,5 \text{ kOe}, 5 \text{ kOe}, 7 \text{ kOe}, 10 \text{ kOe}, 30 \text{ kOe}, 50 \text{ kOe}, 70 \text{ kOe}$ e 90 kOe e em (c) $H = 0 \text{ kOe}, 0,01 \text{ kOe}, 0,1 \text{ kOe}, 0,5 \text{ kOe}, 1 \text{ kOe}, 3 \text{ kOe}, 50 \text{ kOe}$ e 90 kOe .

3.3.3 – Transição Supercondutora

As Figuras 3.21 (a), (b) e (c) mostram em detalhe o alargamento da transição supercondutora, produzido pela aplicação de campo magnético para as amostras Ru-A, Ru-B e

Ru-C. Observa-se a diminuição de T_{C0} (temperatura abaixo da qual a resistividade é nula) conforme aumenta a intensidade do campo magnético aplicado.

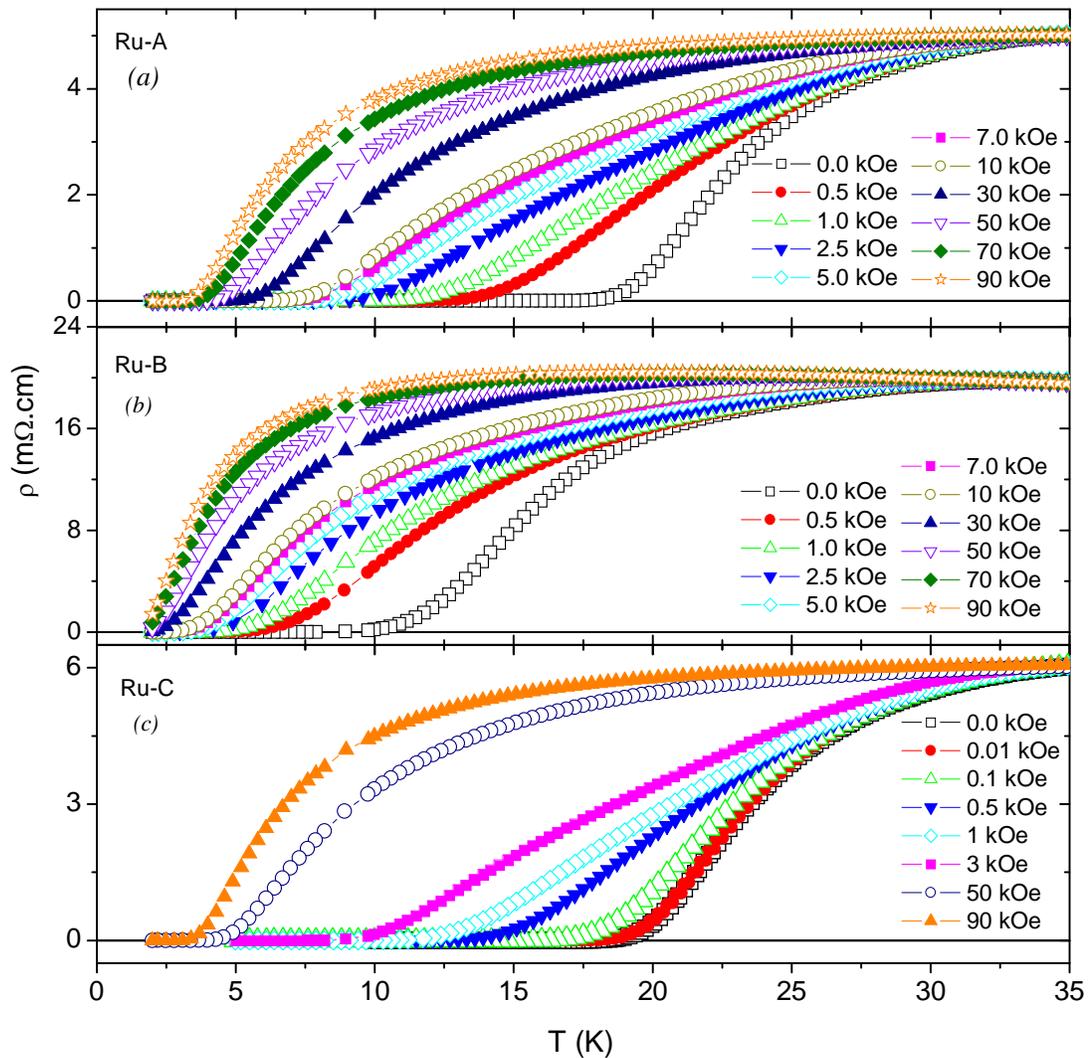


Figura. 3.21 – Resistividade elétrica na transição supercondutora das amostras (a) Ru-A, (b) Ru-B e (c) Ru-C em função da temperatura, na presença dos campos magnéticos indicados. O campo magnético é aplicado paralelamente à corrente.

As Figuras 3.22 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostram a curiosa evolução de $d\rho/dT$ com o campo magnético aplicado na região de transição supercondutora para as três amostras estudadas. No caso dos resultados para a amostra Ru-A, mostrada nas Figuras 3.22 (a) e (d), o máximo em $d\rho/dT$ na ausência de campo aplicado situa-se em $T_C(0) = 22$ K. A aplicação de $H = 500$ Oe produz uma forte diminuição na magnitude de $d\rho/dT$ e o deslocamento de temperatura do máximo para $T_C \sim 18$ K. Porém, um “ombro” em $d\rho/dT$ perdura na posição aproximada de $T_C(0) \sim 22$ K. Este “ombro” é observável até o campo aplicado de $H = 10$ kOe, embora sua magnitude seja progressivamente diminuída à medida que o campo cresce. Por outro lado, a

temperatura do pico em $d\rho/dt$, $T_c(H)$, decresce continuamente com o aumento do campo. A intensidade deste pico diminui com o campo até $H = 2,5$ kOe e passa a aumentar em campos maiores, tornando a largura de $d\rho/dt$ cada vez mais estreita nas vizinhanças de $T_c(H)$. No caso da amostra Ru-B, a evolução de $d\rho/dt$ com o campo aplicado é semelhante ao caso da amostra Ru-A, porém as temperaturas $T_c(H)$ em que ocorrem os picos em $d\rho/dT$ são menores. Um exame atento das Figuras 3.22 (b) e (e) mostra que um “ombro” sutil ocorre em $d\rho/dT$ nas vizinhanças de $T \sim 22$ K, mesmo na medida realizada em campo aplicado nulo. Tal ombro subsiste até $H = 10$ kOe, tal como no caso da amostra Ru-A.

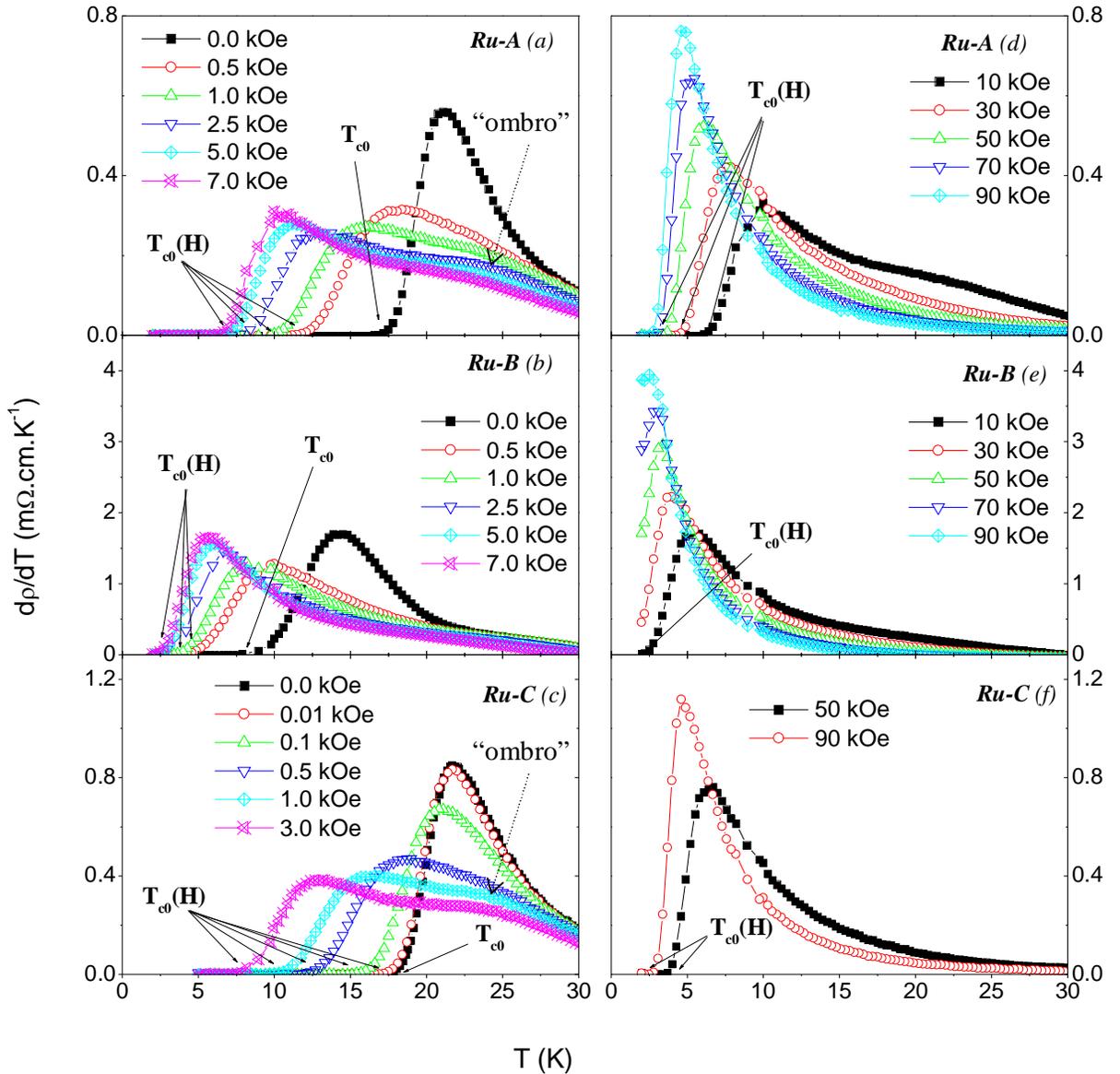


Figura. 3.22 – Derivada da resistividade elétrica das amostras Ru-A (a) e (d), Ru-B (b) e (e) e Ru-C (c) e (f) em função da temperatura na região de transição supercondutora e na presença dos campos magnético indicados.

O comportamento de $d\rho/dt$ na amostra Ru-C (Figuras 3.22-(c) e (e)) é muito semelhante ao da amostra Ru-A. Em campo aplicado nulo, $T_c(0) \sim 22$ K. O ombro em $T \sim 22$ K é evidente e sua observação persiste até o campo $H = 3$ kOe. As temperaturas $T_c(0)$ e $T_c(H)$ (máximo de $d\rho/dt$ na presença de campo) estão mostradas, para as três amostras, no diagrama $H-T$ da Figura 3.26.

O comportamento de $d\rho/dt$ em presença de campo nas amostras investigadas de RuGd-1212 sugere fortemente que dois fenômenos caracterizam a transição do estado normal ao estado supercondutor neste sistema. Os resultados indicam que em $T_c(0) \sim 22$ K ocorre a genuína transição de pareamento, intrínseca ao sistema RuGd-1212. Na presença de campos magnéticos, o ombro observado em $d\rho/dt$ indica que pequenas ilhas na amostra tornam-se supercondutoras na temperatura crítica intrínseca. O máximo em $T_c(H)$ mostra que a estabilização de um estado com coerência de fase de longo alcance num volume significativo de amostra somente ocorre em temperaturas bem inferiores a $T_c(0)$.

A outra temperatura relevante para descrever a transição supercondutora é T_{c0} . Esta temperatura denota o estabelecimento do estado de resistência nula e é fortemente dependente de campo magnético. A temperatura T_{c0} caracteriza um fenômeno tipo percolação que envolve as ligações fracas entre grãos supercondutores. A temperatura T_{c0} é também chamada de temperatura de coerência [188], pois denota o estabelecimento de um agregado (efetivamente infinito) de grãos através de todo o volume de amostra. As observações efetuadas nas amostras estudadas evidenciam o conhecido e forte decréscimo de T_{c0} com o aumento do campo magnético aplicado, ou da corrente de medida [189].

3.3.4 – Temperaturas T_{min} e T_P

As Figuras 3.23 e 3.24 mostram visões ampliadas da resistividade elétrica nas regiões próximas a T_P e T_{Min} em vários campos magnéticos aplicados para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C, respectivamente. No caso da amostra Ru-B não é possível determinar a temperatura T_{Min} em razão da dependência da resistividade em função da temperatura para esta amostra, que é do tipo isolante em todo o intervalo estudado. Porém, é possível determinar $T_P(H)$ para esta amostra. As temperaturas T_P estão representadas no diagrama $H-T$ da Figura 3.26. As temperaturas características T_{Min} e T_P pouco dependem de H para as amostras Ru-A e Ru-C. Porém, a temperatura T_P decresce significativamente com o campo aplicado no caso da amostra Ru-B. Estas temperaturas, possivelmente, representam *crossovers* associados com contribuições competitivas e com sinais opostos para a resistividade elétrica.

A temperatura T_P assinala um *crossover* entre uma região no estado normal caracterizada por um processo resistivo com $d\rho/dt < 0$ para um regime em que os efeitos de flutuações supercondutoras na condutividade tornam-se dominantes. No caso da amostra Ru-B, o campo magnético é muito eficaz para suprimir os efeitos de flutuações, produzindo forte diminuição de T_P com o aumento de H .

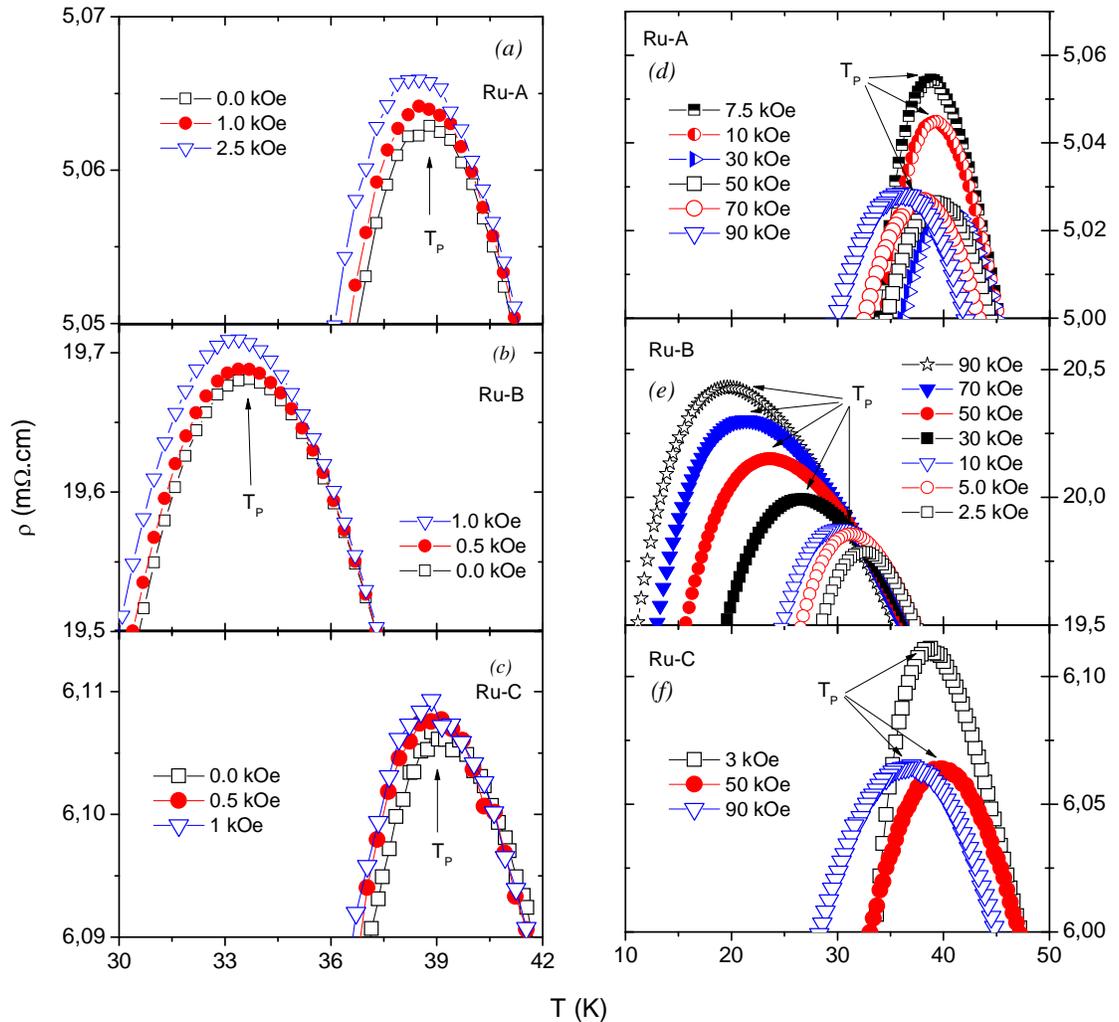


Figura. 3.23 – Ampliação da medida de resistividade elétrica em função da temperatura nas proximidades de $T_P(H)$. À esquerda, observa-se o efeito da aplicação de baixos campos magnéticos nas amostras Ru-A(a), Ru-B(b) e Ru-C(c). À direita, nos painéis (d), (e) e (f) observa-se o efeito da aplicação de altos campos magnéticos nas mesmas amostras.

A temperatura T_{Min} ocorre abaixo da temperatura de ordenamento magnético. Porém, tal como mostra a Figura 3.24, o mínimo em torno dessa temperatura é muito largo e arredondado. Assim, é natural interpretar este comportamento como um *crossover* entre dois regimes resistivos. Acima de T_{Min} dominam processos resistivos do tipo elétron-fônom e supressão de desordem de *spin*, que produzem uma diminuição de resistividade com o abaixamento da

temperatura. O processo dominante abaixo de $T_{Mín}$, no entanto, não é facilmente identificável. Análises do comportamento da resistividade em função da temperatura em termos de processos exponenciais, ou descrições em termos de leis de potência não são conclusivas. Com base no comportamento da magnetorresistência, discutida na seção 3.4, somos levados a interpretar o comportamento da resistividade na região entre T_P e $T_{Mín}$ como resultante localização eletrônica nos planos de Cu-O₂ fortemente dopados ou de processos de condução por duas correntes polarizadas em *spin*.

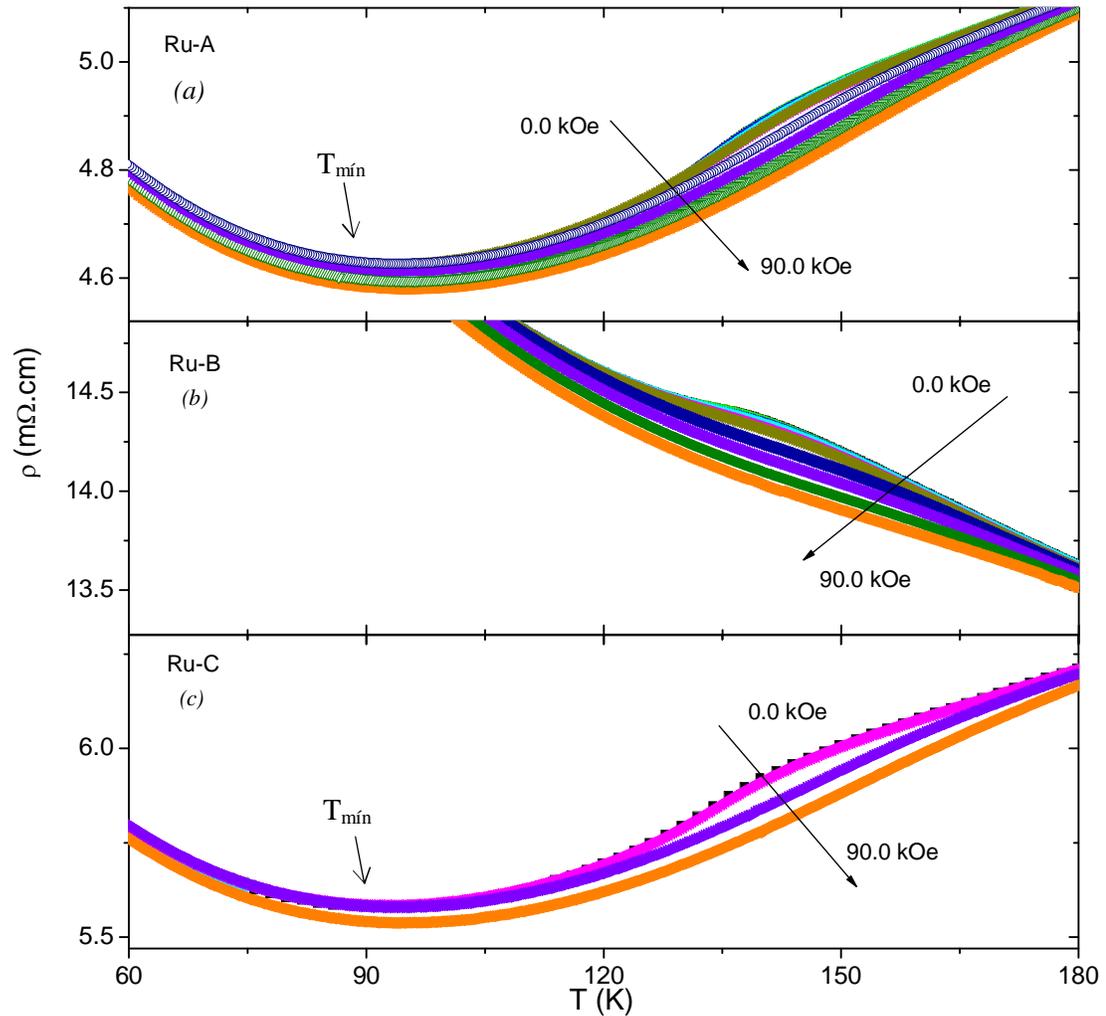


Figura. 3.24 – Visão ampliada da medida de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras estudadas no entorno de $T_{mín}$ e T_M . O efeito da aplicação de campos magnéticos está assinalado.

3.3.5 – A temperatura de transição magnética.

A Figura 3.24 mostra uma pronunciada anomalia arredondada na resistividade elétrica das amostras de rutenocupratos nas proximidades de T_M . A aplicação de campos magnéticos externos produz uma supressão progressiva da magnitude dessa anomalia. A Figura 3.25, que mostra $d\rho/dT$ nas vizinhanças da transição magnética nas amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C, permite uma análise mais detalhada do efeito.

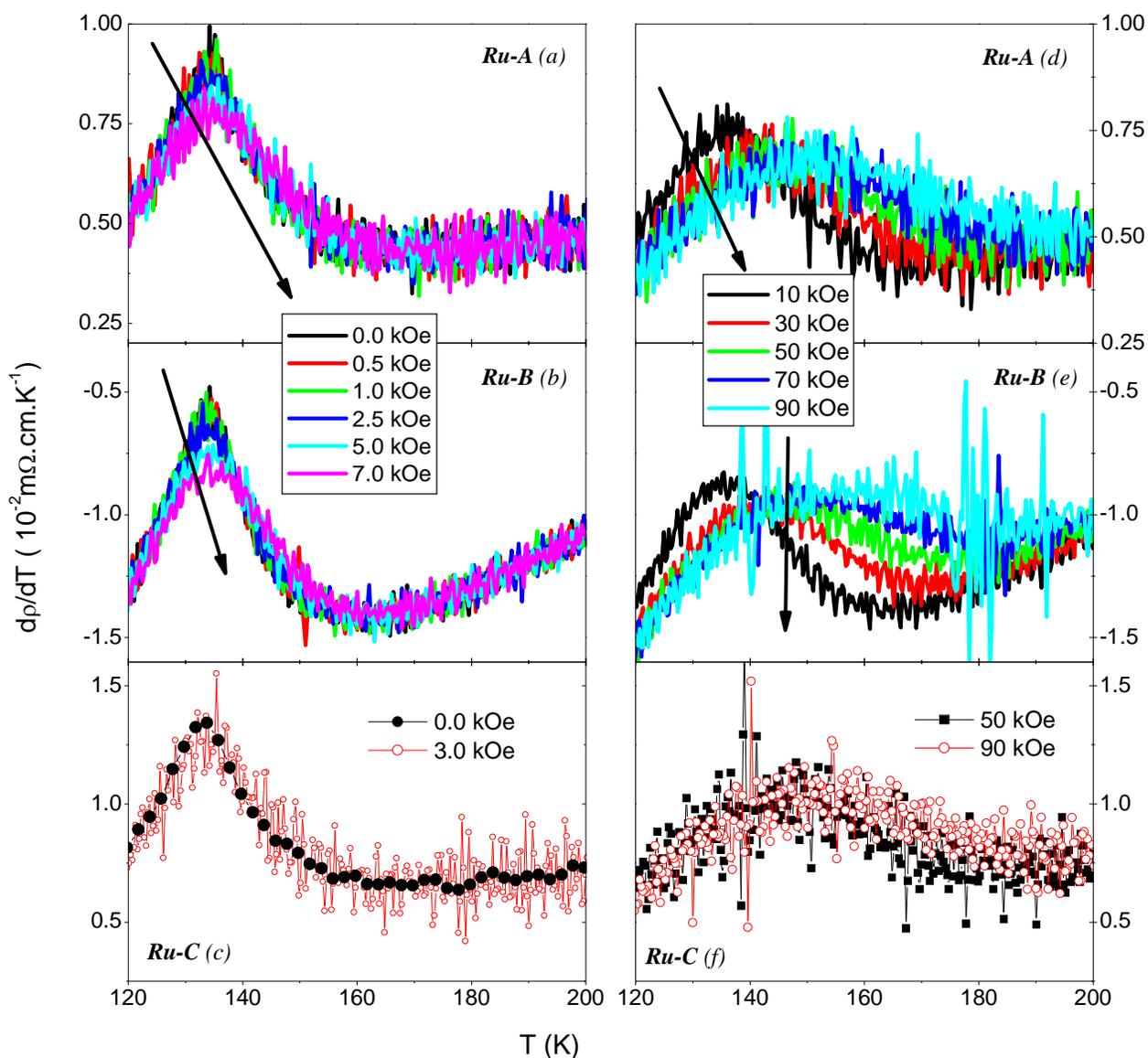


Figura. 3.25 – Derivada da resistividade elétrica em função da temperatura das amostras Ru-A (a) e (d), Ru-B (b) e (e) e Ru-C (c) e (f) nas proximidades da transição magnética.

Em campo nulo e em baixos campos aplicados, $d\rho/dT$ tem a forma de uma singularidade tipo lambda, cuja posição assinala com precisão a temperatura de ordenamento magnético. Em

altos campos, a anomalia torna-se arredondada e seu máximo se desloca progressivamente para temperaturas mais elevadas. No diagrama $H-T$ da Figura 3.26, as temperaturas correspondentes a este máximo, denotadas por T_M , estão representadas para as três amostras estudadas. A variação de T_M em função do campo magnético não é típica no caso de ordenamento antiferromagnético. Assim, é possível que, em altos campos magnéticos, a temperatura T_M não represente a real posição da transição de fase magnética, ou que a aplicação do campo favoreça a estabilização da fase ordenada.

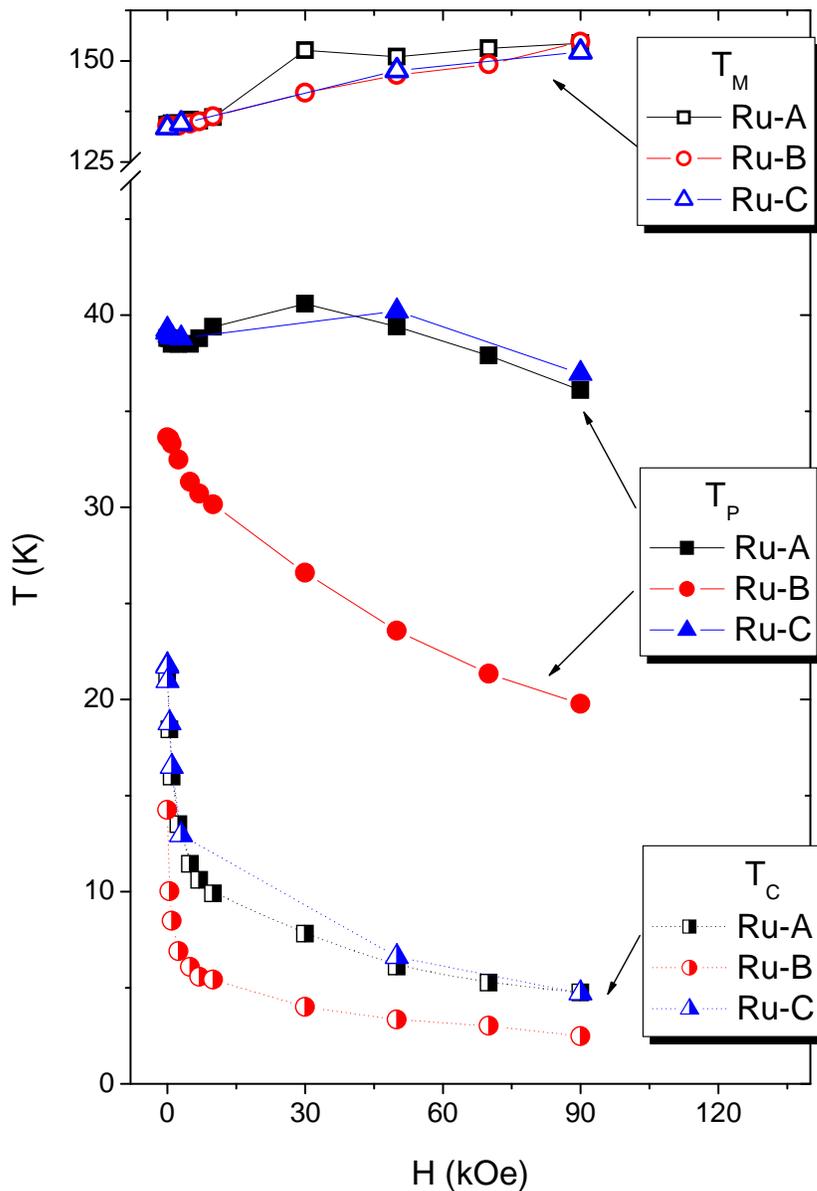


Figura. 3.26 – Dependência das temperaturas T_M , T_P e T_C com o campo magnético aplicado para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C.

3.4 – Magneto-transporte no sistema RuGd-1212:

Magnetorresistência e Efeito Hall

3.4.1 – Magnetoresistência

3.4.1.1 – Magnetoresistência acima de T_M

As Figuras 3.27, 3.28 e 3.29 mostram, respectivamente, o comportamento da magnetorresistência das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C em temperaturas superiores a $T_M \sim 135\text{K}$. Campos magnéticos entre 0 kOe e 90 kOe são aplicados perpendicularmente à direção da corrente elétrica. No regime de altos campos magnéticos e altas temperaturas, a magnetorresistência é negativa, caracterizando uma contribuição de desordem de *spin*. Isso indica que os planos atômicos de RuO_2 possuem características condutoras, pois não é esperado que os planos de Cu-O_2 possam apresentar uma contribuição resistiva devido a desordem de *spin*.

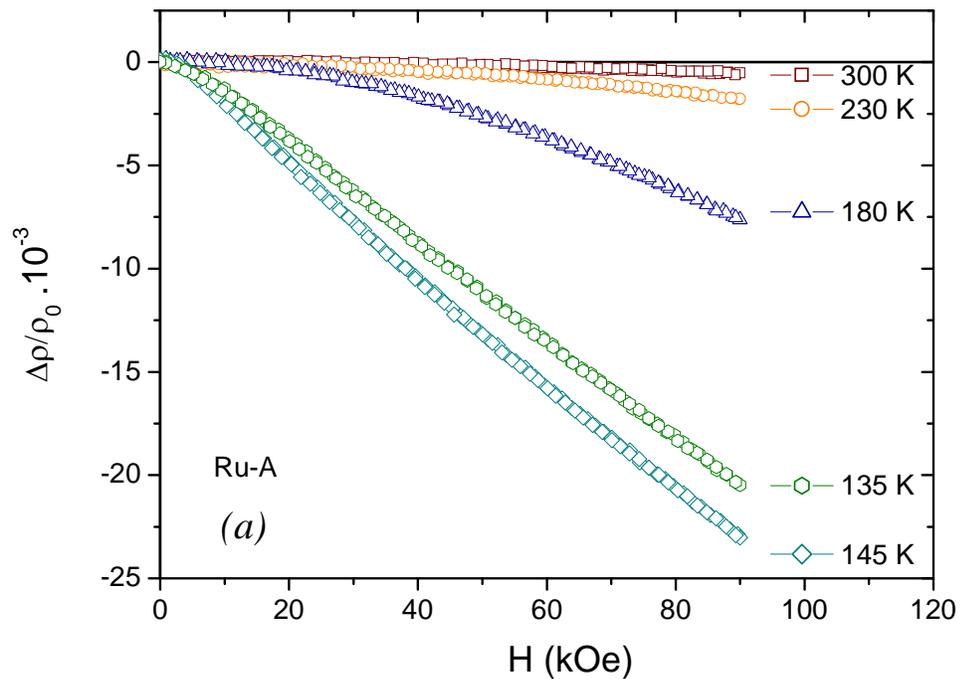


Figura 3.27 – Magnetoresistência, normalizada pela resistividade em campo nulo, acima de 135 K na amostra Ru-A.

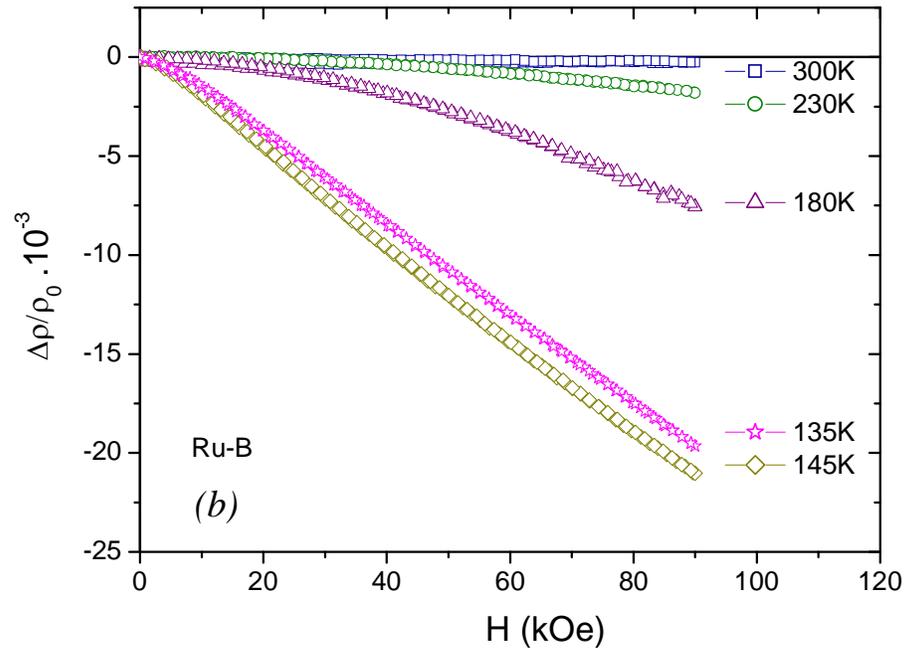


Figura 3.28 – Magnetorresistência, normalizada pela resistividade em campo nulo, acima de 135 K na amostra Ru-B.

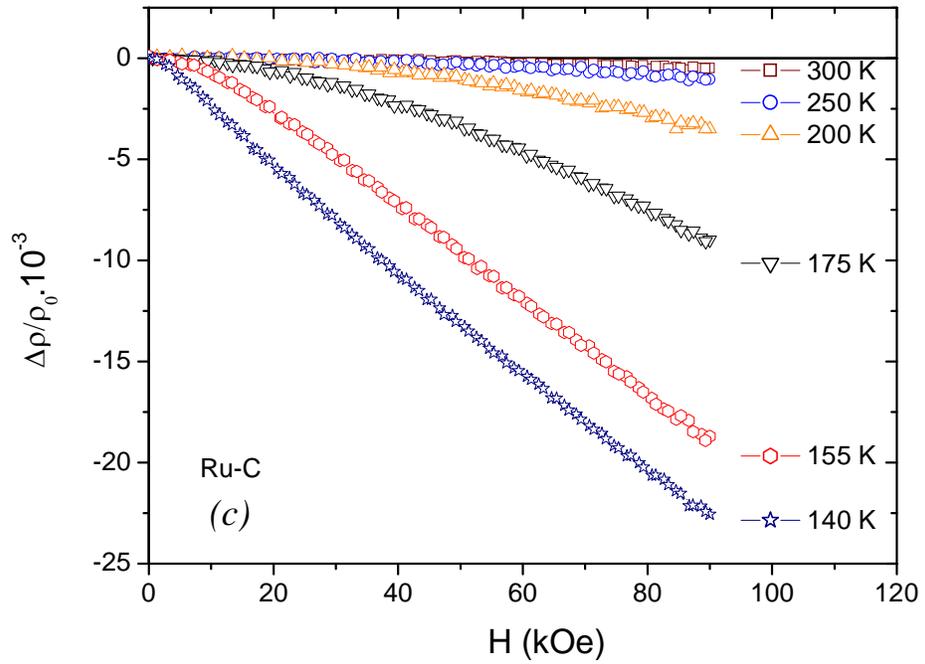


Figura 3.29 – Magnetorresistência, normalizada pela resistividade em campo nulo, acima de 135 K da amostra Ru-C.

Na região paramagnética, o termo devido à supressão de desordem de *spin* pode ser escrito como [190]:

$$\Delta\rho(H, T) = A \left[1 - \frac{\langle S \rangle^2}{S(S+1)} \right], \quad (8)$$

onde $\langle S \rangle$ é o valor esperado do operador *spin* para valores dados de campo magnético e de temperatura. Portanto, este termo é aproximadamente proporcional ao quadrado da magnetização, o que é de fato observado nos resultados das Figuras 3.27, 3.28 e 3.29. Observações similares às mostradas nas referidas figuras foram reportadas por McCrone e colaboradores [191]. A magnetorresistência negativa devido à desordem de *spin*, observada no sistema RuGd-1212, domina o termo positivo de Lorentz, mostrando que a condutividade nos planos de Ru-O₂ é, pelo menos, da mesma ordem de grandeza que a condutividade dos planos de Cu-O₂.

Na Figura 3.3 mostra-se variação da magnetorresistência em função da temperatura para o campo fixo de $\mu_0 H = 9\text{T}$.

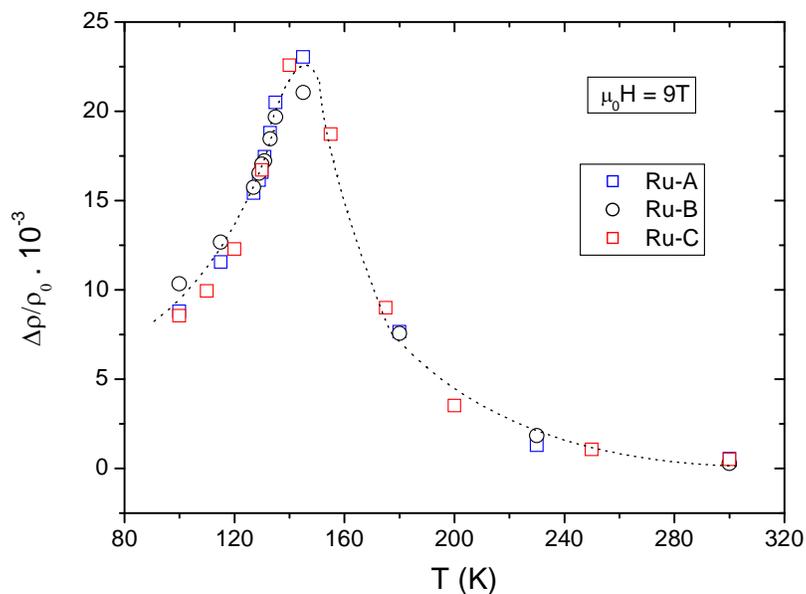


Figura 3.30 – Magnetorresistência normalizada em função da temperatura no campo fixo $\mu_0 H = 9\text{T}$ para as amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Na Figura 3.30 observa-se claramente que a magnitude da magnetorresistência passa por um máximo em $T \sim 140\text{ K}$, que é aproximadamente coincidente com a temperatura de ordenamento magnético T_M . Espera-se que o efeito de supressão da desordem de *spin* induzida pelo campo seja máximo nos vizinhanças de uma transição do tipo ferromagnética. Assim o resultado da Figura 3.30 sugere que o subsistema Ru-O₂, que contribui significativamente para as propriedades de magneto-transporte observadas no RuGd-1212, apresente este tipo de ordenamento ao menos em parte do volume das amostras.

3.4.1.2 – Magnetorresistência na região intermediária entre T_c e T_M .

Nas Figuras 3.31, 3.32 e 3.33 pode-se observar que, em $T_p \ll T < 130$ K, na fase magneticamente ordenada das amostras Ru-A, Ru-B e Ru-C, uma contribuição positiva à magnetorresistência é dominante em baixos campos aplicados. Esta contribuição compete com o termo de desordem de *spin*, que é negativo, produzindo um máximo em $\Delta\rho(H)$ em campos que variam entre 10 e 30 kOe, dependendo da temperatura em que a medida é realizada. Resultados similares foram reportados por McCrone [191], que não os interpretaram.

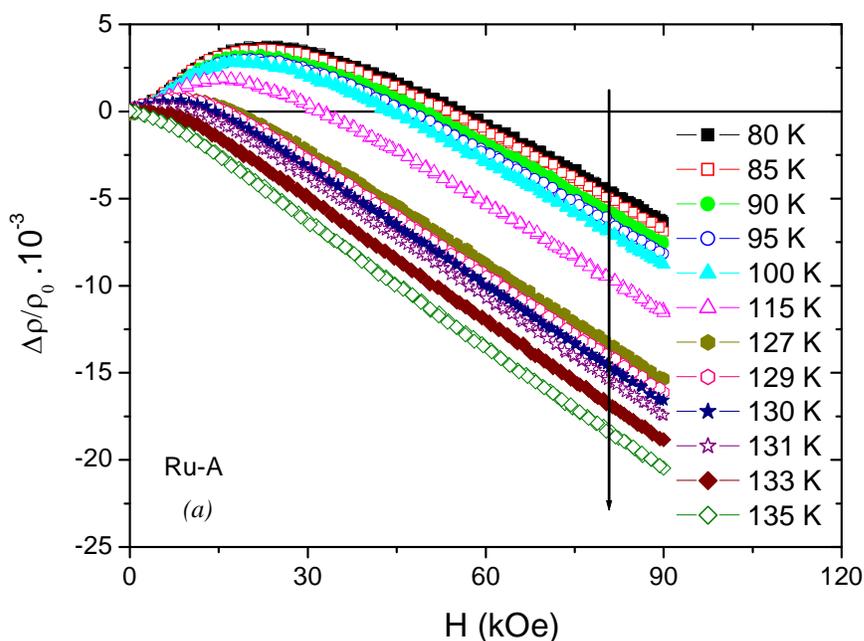


Figura 3.31 – Magnetorresistência da amostra Ru-A entre 80 K e 135 K. A seta indica o crescimento da temperatura.

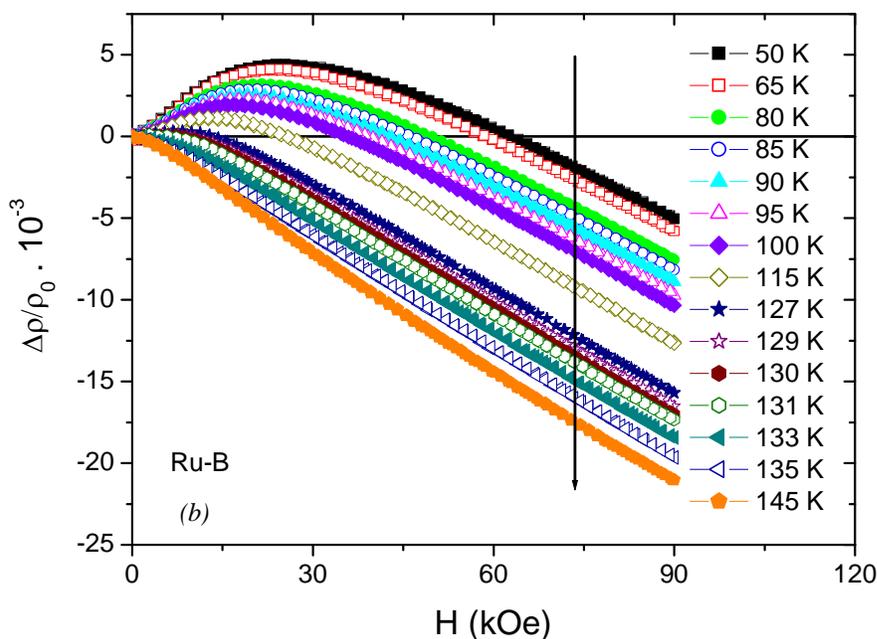


Figura 3.32 – Magnetorresistência da amostra Ru-B entre 50 K e 145 K.

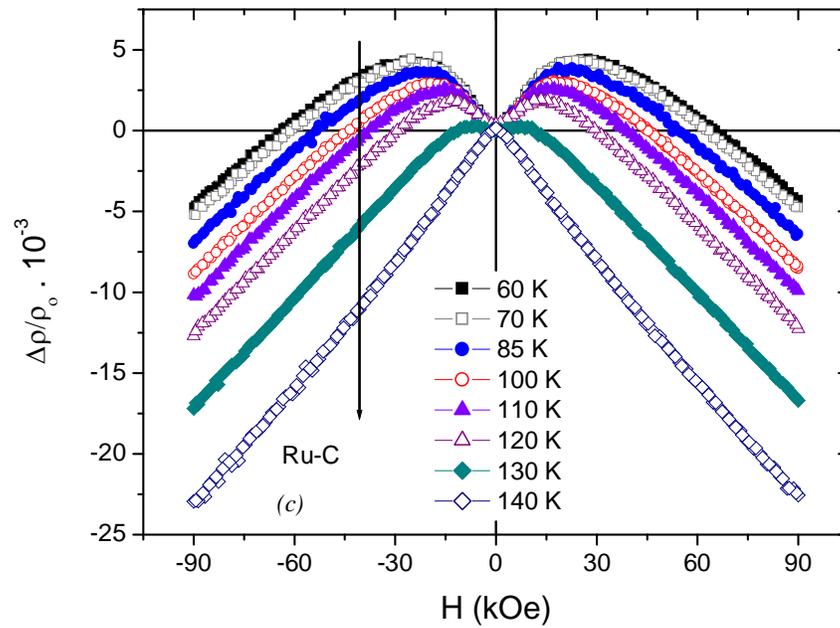


Figura 3.33 – Magnetorresistência da amostra Ru-C entre 60 K e 155 K. Neste caso, os ramos correspondentes a campos positivos e negativos são mostrados. A seta indica o crescimento da temperatura.

As Figuras 3.31, 3.32 e 3.33 indicam que o termo positivo cresce rapidamente em baixos campos, e tende a saturar em altos campos. Na Figura 3.34 está mostrada a contribuição positiva à magnetorresistência da amostra Ru-A, $\Delta\rho_+$. Esta contribuição positiva é obtida fazendo-se a diferença entre $\Delta\rho(H)$ medido e a contribuição estimada de desordem de spin, supondo-se que esta seja dominante em altas temperaturas e extrapole linearmente a zero em campo nulo.

Os resultados de magnetorresistência das Figuras 3.31 a 3.33, combinados aos resultados das Figuras 3.30 e 3.34 e às medidas de magnetização, nos levam a propor uma interpretação para o transporte elétrico na fase normal do Ruteno-Cuprato RuGd-1212.

Notamos, inicialmente, que este composto é intrinsecamente sub-dopado. O valor da temperatura crítica e outros resultados [185] sugerem que os planos de Cu-O₂ são dopados com cerca de 0,05 – 0,07 buracos por plaquete de Cu-O₂. Uma quantidade igual de elétrons dopa os planos de Ru-O₂. Desta forma, assim como McCrone [191], 192], consideramos que o transporte elétrico se dá através de uma associação em paralelo dos planos Cu-O₂ e Ru-O₂. Portanto, globalmente supomos que :

$$\rho_{Total} = \frac{\rho_{Ru}\rho_{Cu}}{\rho_{Ru} + \rho_{Cu}}, \quad (9)$$

onde ρ_{Ru} e ρ_{Cu} referem-se às resistividades dos planos de Ru-O₂ e Cu-O₂, respectivamente.

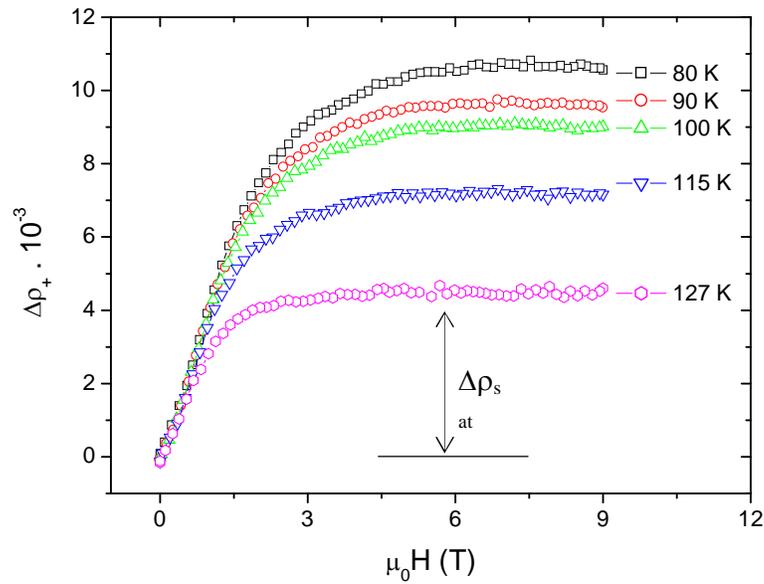


Figura 3.34 – Contribuição positiva à magnetorresistência da amostra Ru-A estimada qualitativamente a partir da remoção da contribuição de desordem de spin obtida por extrapolação linear do comportamento de altos campos (ver texto). A definição de $\Delta\rho_{sat}$ é dada pela Equação (12).

Acima de T_M , a magnetorresistência da componente ρ_{Ru} revela efeitos de supressão de desordem de *spin*. Abaixo da temperatura de ordenamento magnético é estabilizado um estado antiferromagnético tipo-G, conforme os resultados reportados [183], [184] de difração de nêutrons. Entretanto, como mostram nossas medidas de magnetização e resultados de literatura [181],[183], [186], uma significativa componente ferromagnética acompanha o ordenamento em T_M . A dopagem intrínseca do composto indica que a valência do Ru flutua entre os estados +4 e +5, levando a possibilidade de um processo de formação de polarons ferromagnéticos extensos embebidos na matriz antiferromagnética, conforme proposta de Aligia e Gusmão [185]. O ordenamento ferromagnético nos polarons é estabilizado pelo mecanismo de dupla troca, à semelhança do processo que ocorre nas manganitas de valência mista. Nos polarons cujo tamanho típico deve exceder significativamente o livre caminho médio eletrônico, o transporte é fortemente polarizado em *spin*. Assim, propomos que no intervalo de temperaturas inferiores a T_M a componente ρ_{Ru} deve mostrar efeitos dependentes da orientação de *spin* devidos ao transporte intra-polarons. O *background* antiferromagnético não é polarizado em *spin* e a resistividade desta região se soma, segundo uma associação complexa “série-paralelo” à contribuição dos polarons.

A condução por duas correntes polarizadas em *spin* é adequadamente descrita pelo modelo proposto por Campbell e Fert [193]. Assim, supõe-se que no interior das regiões ferromagnéticas a resistividade intra-polaron ($\rho_{Ru}^{(P)}$) possa ser escrita como:

$$\rho_{Ru}^{(P)} = \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow) + \rho_{\uparrow\downarrow}[\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)]}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow) + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}, \quad (10)$$

Na expressão (10) acima pode-se considerar que $\rho(\uparrow) \ll \rho(\downarrow)$. Esta condição reflete o fato de que, no interior dos polarons, a densidade de portadores com *spin-up* é muito maior que a de portadores com *spin-down*. Assim, no limite de campo aplicado forte, supõe-se que $\rho_{Ru}(H) \sim \rho(\uparrow)$.

Por outro lado, em campo aplicado nulo, o termo de mistura de spins deve ser pequeno, mas não desprezível. No limite $\rho_{\uparrow\downarrow}(H=0) \ll \rho(\uparrow)$, que é aceitável no caso de condução intra-polaron fortemente polarizada, obtemos:

$$\rho_{Ru}^{(P)}(0) \cong \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow)}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)} + \rho_{\uparrow\downarrow}(0). \quad (11)$$

Portanto, a partir destas considerações, a magnetorresistência de saturação para uma temperatura fixa pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta\rho_{Sat}(T) = \rho_{Ru}^{(P)}(H \rightarrow \infty) - \rho_{Ru}^{(P)}(0) \cong \eta_p \left[\left(\frac{1}{\mu + 1} \right) \rho(\uparrow) - \rho_{\uparrow\downarrow}(T, 0) \right], \quad (12)$$

onde $\mu = \rho(\downarrow)/\rho(\uparrow)$ é, supostamente, tal que $\mu \gg 1$, e η_p é um fator geométrico associado à fração de volume total de amostra ocupado pelos polarons. Eventualmente, os polarons percolam espacialmente e uma estreita banda ferromagnética pode ser estabilizada, conforme é sugerido pelos resultados de susceptibilidade magnética (ver seção 3.25).

No caso em que $\mu^{-1}\rho(\uparrow) > \rho_{\uparrow\downarrow}(T, 0)$, a expressão (12) prevê que $\Delta\rho_{Sat}$ é positiva, tal como mostrado pelos resultados da Figura 3.34. Por outro lado, o fato de que $\Delta\rho_{Sat}$ cresce à medida que a temperatura é diminuída (ver Figura 3.34), pode resultar de vários fatores. Uma possibilidade interessante é o crescimento do volume ocupado pela fase de polarons. Esta hipótese é corroborada pelo acentuado crescimento da magnetização do sub-sistema formado pelos planos de Ru-O₂ quando a temperatura é decrescida, conforme mostras as Figuras 3.14 e 3.15. Outra possibilidade é o crescimento de $\rho(\uparrow)$ com a diminuição de T . Esta hipótese estaria em acordo com o aumento de ρ_{Total} com o decréscimo de T observado nas medidas de resistividade, embora ela não seja necessária para explicar o efeito. Para descrever o aumento de ρ_{Total} com a diminuição da temperatura bastaria supor, conforme a equação (9), que ρ_{Cu} apresente este efeito. Tendo em vista os resultados de resistividade reportados no sistema

YBa₂Cu₃O_y [73] com dopagens semelhantes à do sistema RuGd-1212, isto é, provavelmente, o que ocorre. Uma terceira razão pela qual $\Delta\rho_{Sat}$ poderia aumentar com a diminuição de temperatura seria uma redução de $\rho_{\uparrow\downarrow}(T,0)$ quando $T \rightarrow 0$. Num ferromagneto homogêneo, tal comportamento não é esperado [194]. Esta expectativa, porém, pode se realizar no caso de um sistema com separação de fases magnéticas, como o RuGd-1212. Nas seções seguintes este ponto será discutido sob a luz de outros resultados experimentais.

3.4.1.3 - Magnetorresistência na região de temperaturas próximas a T_p

As Figuras 3.35 e 3.36 mostram medidas de magnetorresistência nas amostras Ru-A e Ru-C no intervalo de temperaturas próximas a T_p . Observa-se que a contribuição positiva à magnetorresistência é progressivamente suprimida quando $T \rightarrow T_p^+$. Em $T \sim 44$ K ($T \approx T_p$), a magnetorresistência inverte o sinal e torna-se negativa em temperaturas inferiores, mesmo em campos aplicados baixos. A magnitude de $\Delta\rho$ aumenta com a diminuição da temperatura entre $T \sim 44$ K e $T \sim 40$ K, conforme mostram as Figuras 3.35 e 3.36. No entanto, a ordem de grandeza do valor máximo de $\Delta\rho/\rho_0$, que varia entre 0,1% e 1%, mantém-se a mesma que nos intervalos de temperaturas ($T_p \ll T < T_M$ e $T > T_M$) discutidos nas seções anteriores.

A observação cuidadosa das Figuras 3.35 e 3.36 sugere que a contribuição negativa a $\Delta\rho$ em baixos campos, que é aditiva ao termo de supressão de desordem de spin dominante em altos campos, é qualitativa e quantitativamente similar à contribuição mostrada na Figura 3.34, exceto pelo sinal. Tal qual $\Delta\rho_+$, o termo adicional, $\Delta\rho_-$, nas Figuras 3.35 e 3.36 cresce rapidamente em baixos campos e tende a saturar em $\mu_0 H \geq 3T$ tal como sugere a Figura 3.37, onde é feita uma estimativa do termo $\Delta\rho_-$, obtida através da subtração de um termo de desordem de spin da magnetorresistência medida. O termo de desordem de spin é ajustado a uma função do tipo $aH + bH^2$ no limite de altos campos e extrapolado para $H = 0$.

Os resultados das Figuras 3.35, 3.36 e 3.37 sugerem que o mecanismo suplementar à desordem de spin em todo o intervalo de temperaturas entre T_p e T_M tem a mesma origem. Desta forma, somos levados a considerar que o modelo esquematizado na seção anterior também se aplica aos resultados das Figuras 3.35, 3.36 e 3.37. De fato, a expressão (12) prevê a ocorrência de uma inversão de sinal em $\Delta\rho_{Sat}$ em função da temperatura na situação em que $\mu^{-1}\rho(\uparrow)$ se torna menor que $\rho_{\uparrow\downarrow}(T,0)$. Esta inversão pode ocorrer em razão de um continuado aumento de μ com o decréscimo da temperatura. Este fato indicaria que os polarons, ou o cluster infinito ferromagnético, se tornam mais e mais polarizados com o decréscimo da

temperatura, em acordo com o contínuo aumento da contribuição do subsistema Ru-O₂ à magnetização quando $T \rightarrow 0$, tal como sugere o resultado da Figura 3.15.

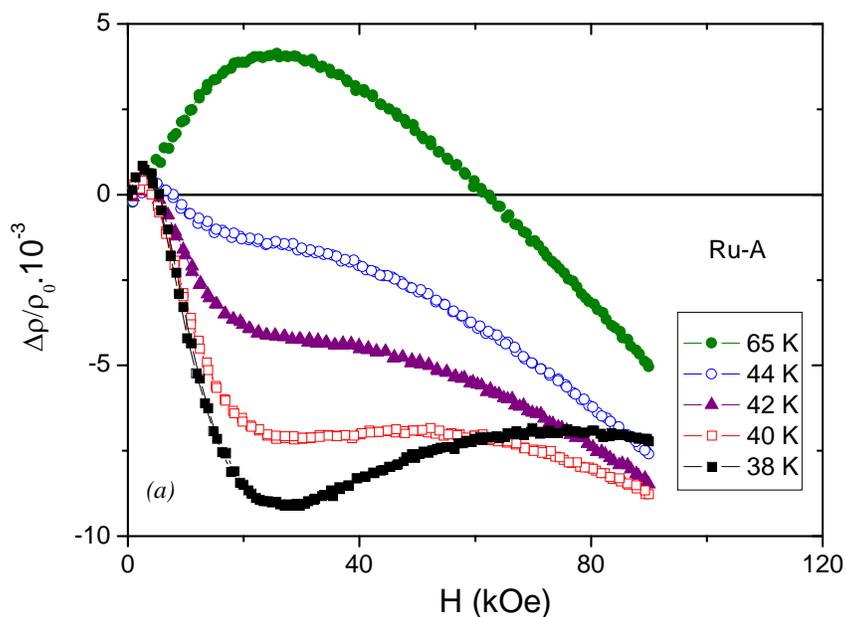


Figura 3.35 - Magnetoresistência da amostra Ru-A nas proximidades de $T_P(H)$. A curva em $T = 65$ K ilustra o comportamento típico da região intermediária, $T_P \ll T < T_M$.

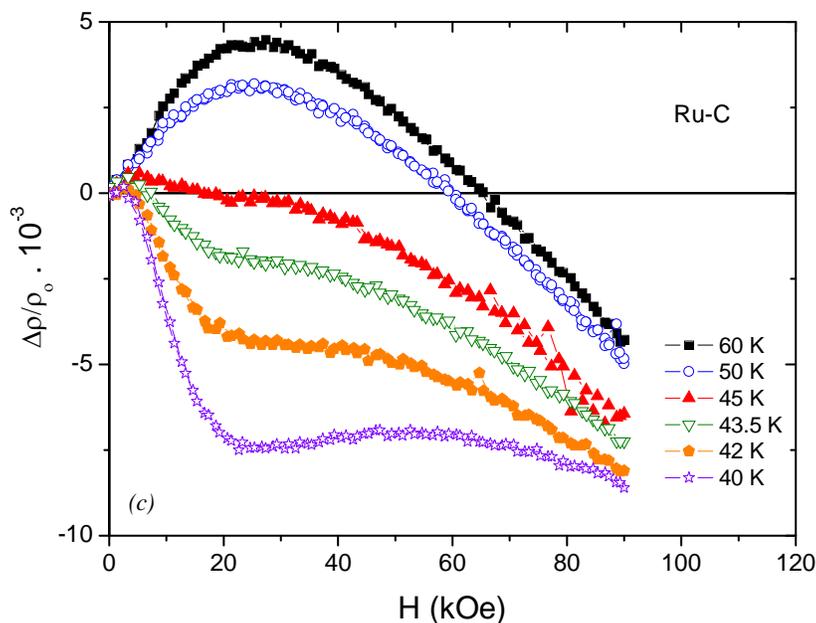


Figura 3.36 - Magnetoresistência da amostra Ru-C nas proximidades $T_P(H)$.

Uma possibilidade alternativa (ou complementar) interessante seria um aumento da magnitude do termo de mistura de spins (em campo nulo) com o decréscimo da temperatura. Como já mencionado, isto não é esperado num ferromagneto homogêneo. Porém, o sistema

RuGd-1212 é composto de um empilhamento de planos alternadamente supercondutores e magnéticos. Ademais, o subsistema magnético é não-homogêneo em razão da formação de polarons ferromagnéticos num “background” predominantemente antiferromagnético. Além disso, notamos que a magnetorresistência inverte o sinal numa região de temperatura em que as flutuações supercondutoras passam a ser importantes, promovendo um aumento mensurável na condutividade elétrica. Quando $T \rightarrow T_c^+$ ($T \approx T_p$), ambas as componentes do comprimento de coerência, ξ_{\parallel} e ξ_{\perp} , respectivamente, paralela e perpendicular aos planos de Cu-O₂, divergem. O aumento de ξ_{\perp} eventualmente injeta elétrons com ambas orientações de spin nos planos de RuO₂ via o mecanismo de Maki [195]–Thompson [196]. O aumento na densidade $n(\downarrow)$ via o mecanismo de flutuações supercondutoras levaria a um aumento do termo $\rho_{\uparrow\downarrow}(T,0)$, o qual se traduz na inversão do sinal de $\Delta\rho/\rho_0$ na região de temperaturas acima, porém próxima, da temperatura crítica supercondutora.

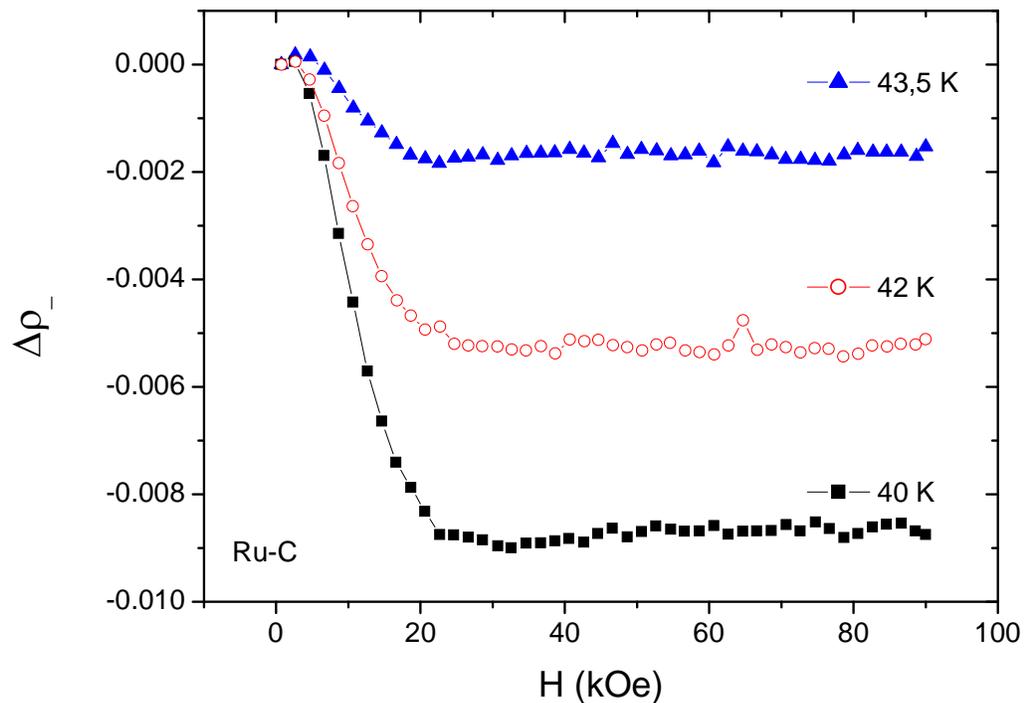


Figura 3.37 – Contribuição negativa suplementar à magnetorresistência de desordem de spin na amostra Ru-C.

3.4.1.4 – Magnetorresistência na região de temperaturas próximas a T_c

Em campos magnéticos baixos, e logo acima ou abaixo de $T_c(0)$, a magnetorresistência torna-se fortemente positiva. A magnitude de $\Delta\rho$ aumenta de modo progressivo com o decréscimo da temperatura. No caso das amostras Ru-A e Ru-C a magnitude de $\Delta\rho$ alcança

valores uma ordem de grandeza maior que os observados nos intervalos de temperatura estudados nas seções anteriores.

Na amostra Ru-B, o efeito é um pouco menor, porém é claro que a magnetorresistência passa a ser dominada por outro efeito na região de temperaturas próxima à transição supercondutora. Este efeito é a supressão de flutuações supercondutoras produzida pelo campo magnético.

A Figura 3.38 mostra, para as três amostras estudadas, o efeito magnetorresistivo produzido pela supressão de flutuações supercondutoras em temperaturas pouco acima de 30 K, enquanto que a Figura 3.39 mostra o mesmo efeito em temperaturas inferiores a 30 K. Nesta figura, a resistividade medida é representada em função do campo, de modo que se observa a supressão do estado de resistência nula causada pelo campo nas temperaturas mais baixas. Nas amostras Ru-A e Ru-C, o estado de resistência nula é estável até o mais alto valor de campo aplicado ($\mu_0 H = 9\text{T}$, em $T = 2\text{K}$).

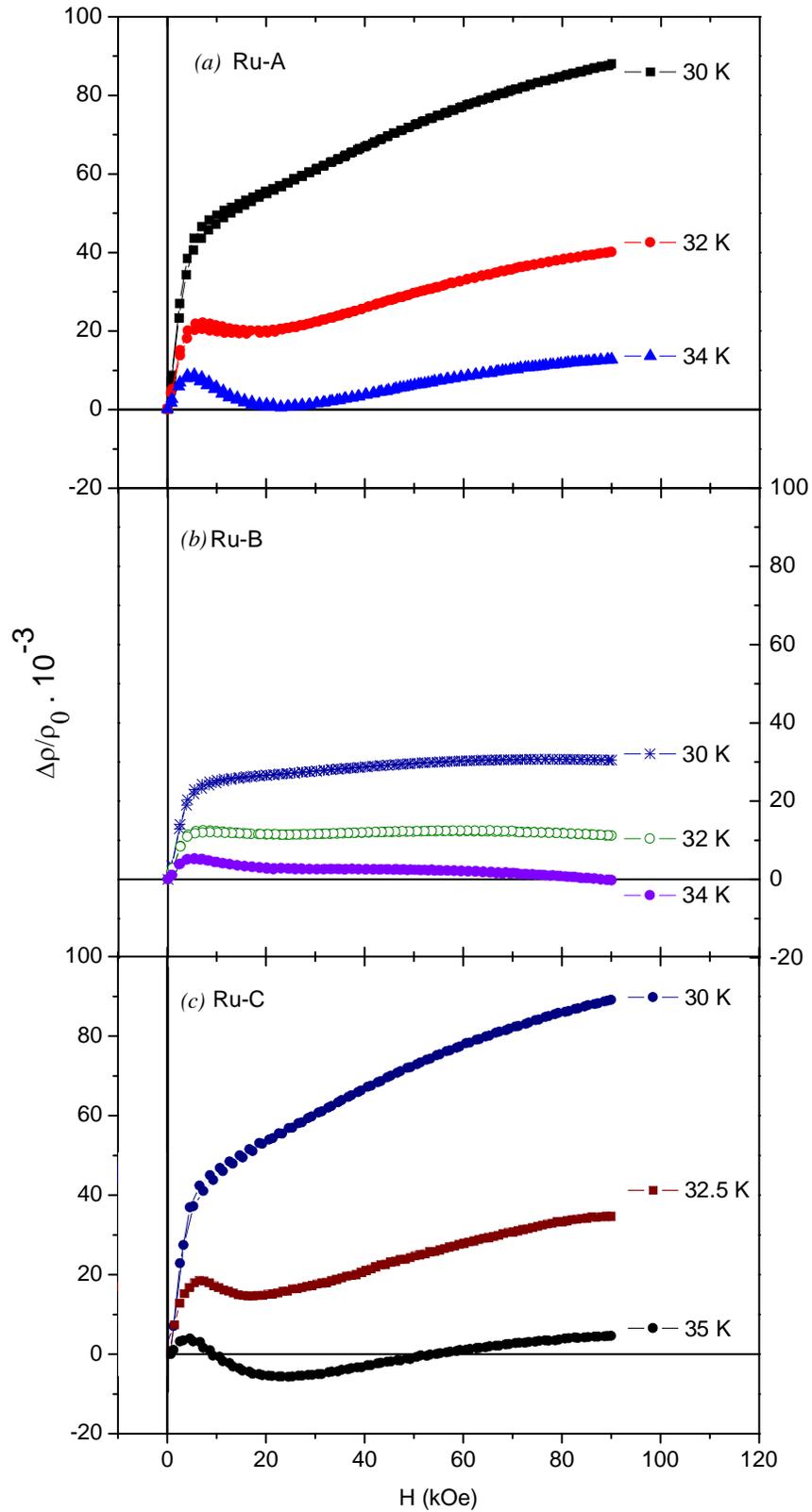


Figura 3.38 - Magnetoresistência das amostras Ru-A (a), Ru-B (b) e Ru-C (c) em temperaturas pouco abaixo da transição supercondutora.

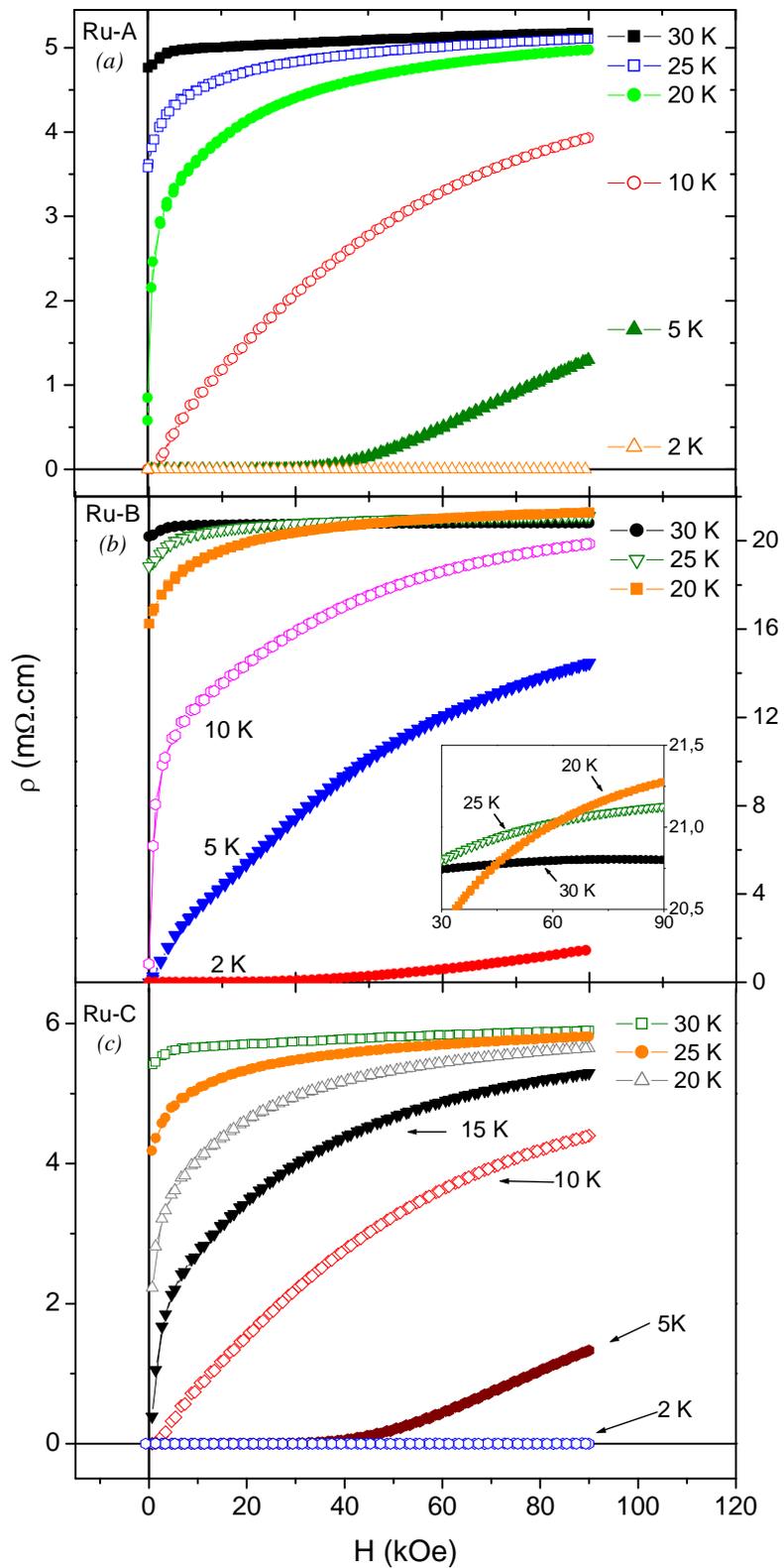


Figura 3.39 – Magnetorresistência das amostras Ru-A (a), Ru-B (b) e Ru-C (c) em temperaturas entre 2 K e 30 K. O inserto em (b) mostra uma ampliação da magnetorresistência da amostra Ru-B em altos campos nas temperaturas de 20K, 25 K e 30 K.

3.4.2 – Anisotropia na Magnetorresistência

Para complementar o estudo da magnetorresistência no RuGd-1212, realizou-se um estudo do efeito da orientação da corrente elétrica em relação ao campo magnético aplicado, permitindo a observação de efeitos de anisotropia. Definimos $\rho_{\parallel}(H)$ como a resistividade na configuração de corrente elétrica paralela ao campo magnético aplicado (resistividade longitudinal) e $\rho_{\perp}(H)$ como a resistividade na configuração corrente elétrica perpendicular ao campo magnético aplicado (resistividade transversal).

Em materiais ferromagnéticos, a anisotropia da magnetorresistência decorre principalmente da anisotropia magneto-cristalina no termo de desordem de spin e da diferença na resistividade elétrica (em campo aplicado nulo) nas situações em que a corrente de transporte é paralela ou perpendicular à magnetização espontânea do material. Esta segunda contribuição resulta da anisotropia espontânea de resistividade (AER), que é definida como [197]:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{AER} = \frac{\rho_{\parallel}(B \rightarrow 0) - \rho_{\perp}(B \rightarrow 0)}{\frac{1}{3}\rho_{\parallel}(B \rightarrow 0) + \frac{2}{3}\rho_{\perp}(B \rightarrow 0)}. \quad (13)$$

Assim, na verdade, o campo magnético apenas polariza progressivamente a magnetização nas orientações paralela e perpendicular à corrente, dando origem ao que parece ser uma anisotropia na magneto-resistência. A Figura esquemática 3.40 ilustra o efeito da AER.

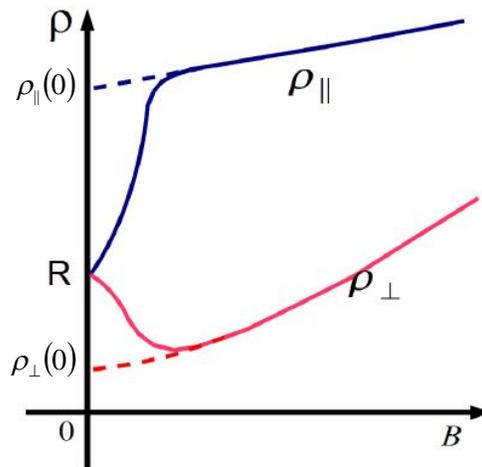


Figura 3.40 – Anisotropia espontânea de resistividade (AER) de um metal ferromagnético revelada pela aplicação de campo magnético nas orientações paralela e perpendicularmente à corrente [197].

A anisotropia espontânea da resistividade tem origem na interação spin-órbita. Em geral, na situação em que \vec{M} é perpendicular à corrente, a interação do spin eletrônico com o momento angular dos centros espalhadores, $\lambda\vec{s} \cdot \vec{L}$, é minimizada, dando origem a uma

contribuição resistiva mais fraca do que na situação em que a corrente é paralela à magnetização.

Deve-se também lembrar que a magnetorresistência ordinária, originada pelos desvios das trajetórias eletrônicas causados pela força de Lorentz é fortemente dependente da orientação relativa entre corrente e campo. Assim, a contribuição ordinária à magnetorresistência é máxima quando $\vec{i} \perp \vec{H}$ e nula na situação $\vec{i} \parallel \vec{H}$. A magnetorresistência ordinária tende a ser pequena em amostras fortemente resistivas, como as investigadas neste trabalho.

No caso de sistemas com fortes efeitos de anisotropia magneto-cristalina, a diferença entre $\rho_{\parallel}(H)$ e $\rho_{\perp}(H)$ deve-se à anisotropia do termo de supressão de desordem de spin.

Na Figura 3.41 mostra-se a anisotropia da magnetorresistência,

$$\left(\frac{\Delta\rho(H)}{\rho_0} \right)_{an} = \frac{\rho_{\parallel}(H) - \rho_{\perp}(H)}{\rho_0}, \quad (14)$$

medida em algumas temperaturas acima de T_M para a amostra Ru-A.

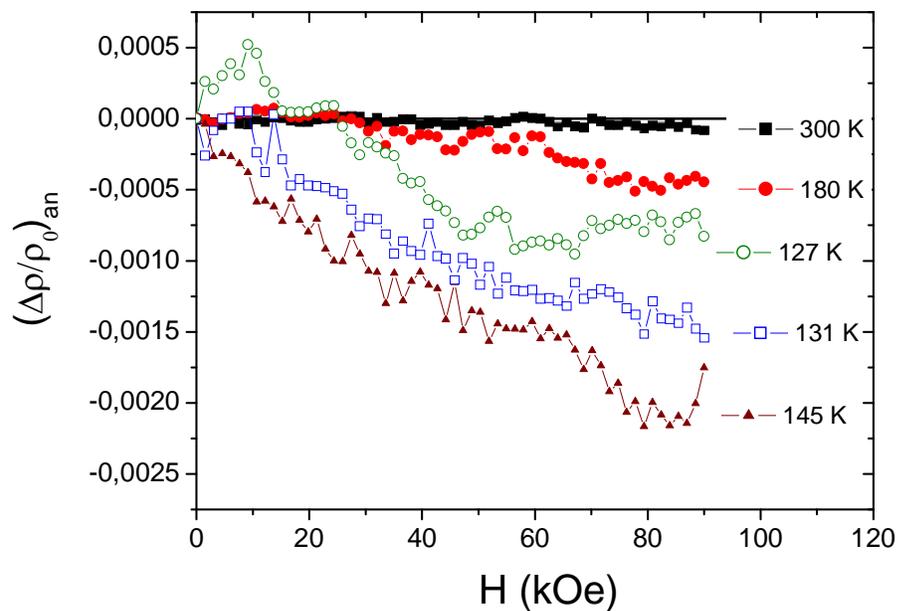


Figura 3.41 – Anisotropia na magnetorresistência da amostra Ru-A em $T > T_M$.

Observa-se na Figura 3.41 que a anisotropia é pequena, negativa, e cresce linearmente com o campo aplicado. Sua magnitude aumenta quando a temperatura se aproxima de T_M .

Os resultados mostram que o efeito de supressão de desordem de spin é maior na situação em que o campo externo é aplicado paralelamente à corrente ($\vec{H} \parallel \vec{i}$). Admitindo-se que a condução ocorre principalmente nos planos atômicos de Cu-O₂ e Ru-O₂, e que os momentos magnéticos de Ru orientam-se preferencialmente na orientação perpendicular a estes

planos [183], conclui-se que na geometria $\vec{H} \parallel \vec{i}$ (ver Figura 3.42 – (a)) os momentos de Ru tendem a se afastar do eixo fácil, produzindo um efeito de supressão de desordem de spin de maior magnitude que na geometria $\vec{H} \perp \vec{i}$ (ver Figura 3.42 – (b)).

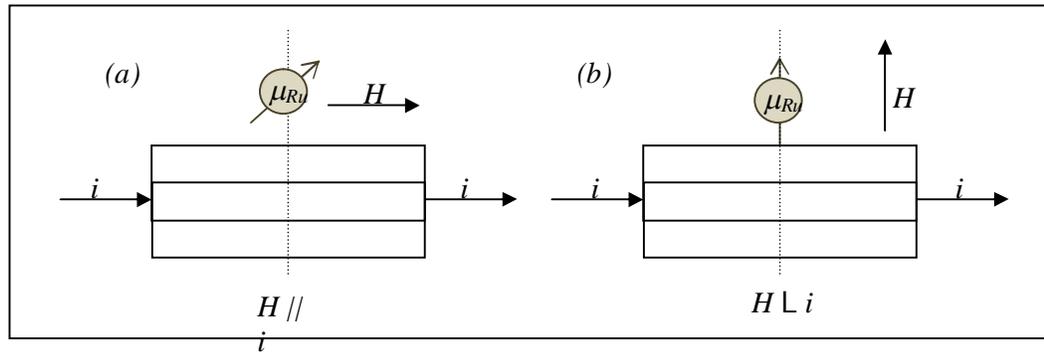


Figura 3.42 – Na geometria $\vec{H} \parallel \vec{i}$, em (a), o spin do Ru tende a se afastar do eixo fácil, produzindo maior efeito de espalhamento que na orientação $\vec{H} \perp \vec{i}$ que, em média, favorece o alinhamento do spin com a direção do eixo fácil de magnetização.

A Figura 3.43 mostra a anisotropia da magnetorresistência, dada pela expressão (14), na região de temperaturas entre T_P e T_M , onde efeitos de magnetorresistência positiva, causados por correntes polarizadas em spin, competem com o termo negativo causado pela desordem de spin, conforme discutido na seção 3.4.1.2.

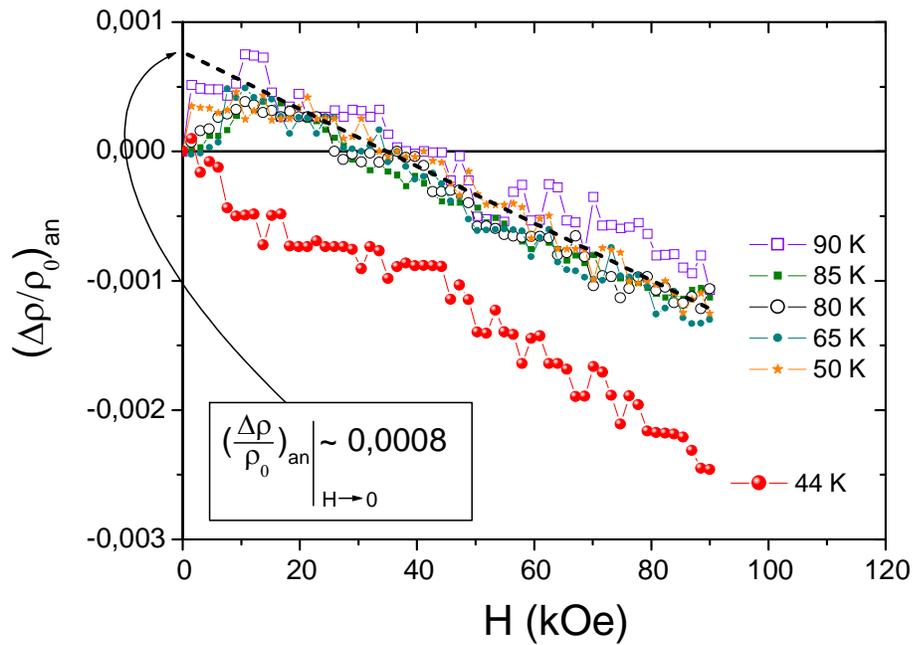


Figura 3.43 – Anisotropia na magnetorresistência da amostra A de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ para $T_c < T < T_N$.

Na região $50 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$, e em baixos campos aplicados, observa-se (Figura 3.43) uma mudança de sinal em $(\Delta\rho(H)/\rho_0)_{an}$. A Figura 3.44 mostra as componentes paralela $\rho_{\parallel}(H)$ e perpendicular $\rho_{\perp}(H)$ da resistividade medida em $T = 80 \text{ K}$. Observa-se que $\rho_{\parallel}(H)$ é maior que $\rho_{\perp}(H)$ em campos inferiores a 35 kOe. Atribuímos o comportamento anisotrópico mostrado nas Figuras 3.43 e 3.44 à anisotropia espontânea da resistividade relacionada à condução polarizada em spin no interior dos polarons ferromagnéticos que se formam nos planos de Ru-O₂.

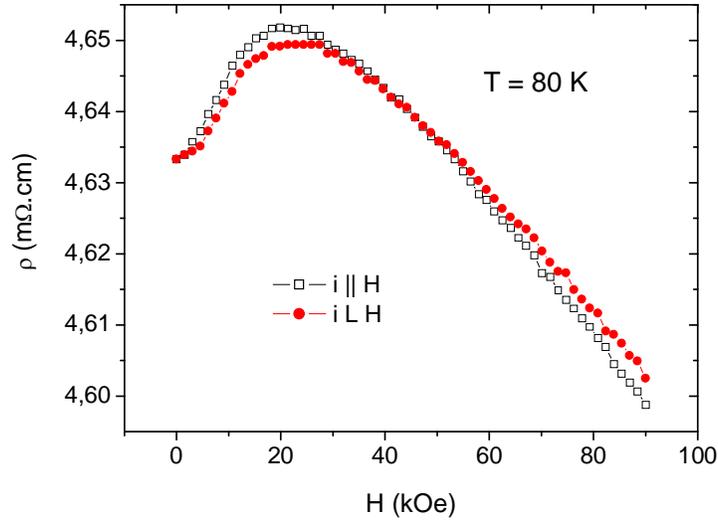


Figura 3.44 – Variação da resistividade elétrica em função do campo magnético aplicado da amostra de RuSr₂GdCu₂O₈. A temperatura é fixa em 80 K, e a amostra é configurada de forma que a corrente elétrica seja perpendicular ou paralela à direção do campo magnético aplicado.

Para ferromagnetos isotrópicos e no regime de altas temperaturas, onde o termo de mistura de spins tem papel importante na descrição das propriedades de magneto-transporte, I. A. Campbell e colaboradores propuseram uma expressão simples para a AER, dada por [197]:

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{AER} = \frac{\gamma(\mu-1)}{1 + \left[\frac{\rho_{\uparrow\downarrow}(T)}{\rho_i(T)}\right]}, \quad (15)$$

onde $\gamma = 0,01$ é uma constante relacionada ao acoplamento spin-órbita e à energia de

$$\text{troca, } \mu = \rho(\downarrow)/\rho(\uparrow) \quad \rho_i(T) = \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow)}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)}$$

A Figura 3.43 mostra que no intervalo de temperaturas $50 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$, a anisotropia de magnetorresistência e a AER são praticamente independentes da temperatura. O valor médio

da AER, obtido por extrapolação de $(\Delta\rho(H)/\rho_0)_{an}$ conforme mostra a Figura 3.43 é $(\Delta\rho(H)/\rho_0)_{AER} \approx 0,0008$.

Supondo que a teoria de Campbel [197] descreve qualitativamente a condução elétrica no interior dos polarons ferromagnéticos em nossas amostras de RuGd-1212, temos que multiplicar a expressão (15), proposta para um ferromagneto homogêneo e isotrópico, pela fração ocupada pelos polarons no subsistema condutor da amostra.

Admitindo condução fortemente polarizada, ou seja, $\mu \approx 10$, e forte efeito de mistura de spins, com $\rho(\uparrow\downarrow)/\rho(\uparrow) \approx 1 - 10$, estima-se que uma fração entre 1% e 10% da região condutora da amostra Ru-A é ocupada pelos polarons ferromagnéticos.

Por outro lado, na Figura 3.43 também se observa que $(\Delta\rho(H)/\rho_0)_{AER}$ torna-se praticamente nula em $T = 44\text{K}$, ou seja, a extrapolação linear de $(\Delta\rho(H)/\rho_0)$ para $B = 0$ é próxima de zero nesta temperatura. Admitindo-se a validade da expressão (15), este resultado é consistente com um forte aumento do termo de mistura de spin causado pela injeção de elétrons de ambas as orientações de spin nos planos de RuO_2 em razão de efeitos de flutuações supercondutoras, tal como proposto para interpretar a inversão de sinal da magnetorresistência na seção 3.4.1.3.

Subseqüentes decréscimos na temperatura levam a comportamentos complexos da anisotropia da magnetorresistência, tal como ilustrado na Figura 3.45. Em temperaturas inferiores a 36 K, a anisotropia $\Delta\rho(H)/\rho_0$ é positiva em campos aplicados baixos, porém inverte o sinal em valores de campo progressivamente mais elevados à medida que a temperatura é decrescida. O comportamento da anisotropia mostrado na Figura 3.45 deve-se a efeitos de flutuações supercondutoras, que são difíceis de analisar. O fato de que $\rho_{\perp}(H) > \rho_{\parallel}(H)$ na região de altos campos deve-se, possivelmente, à dissipação causada pela deriva de vórtices evanescentes por ação da força de Lorentz.

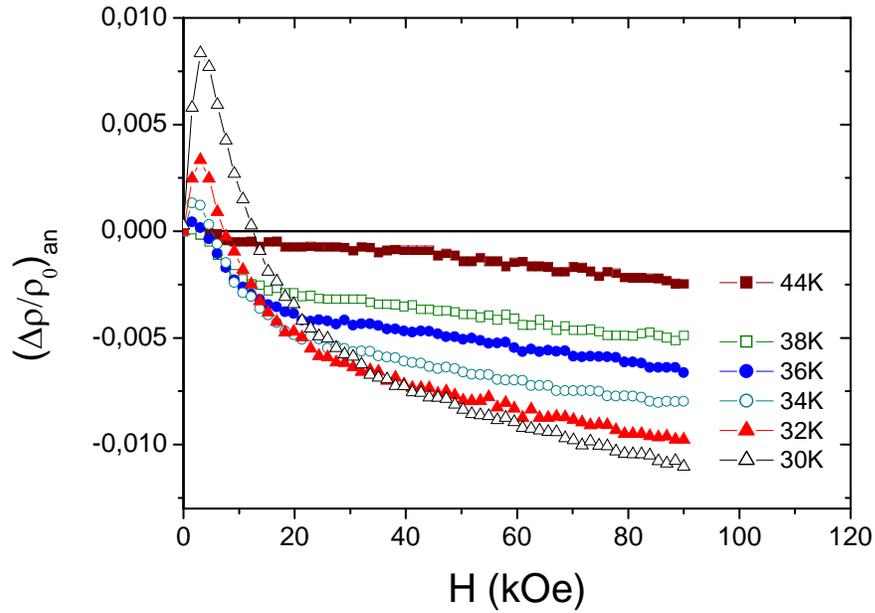


Figura 3.45 – Anisotropia de magnetorresistência da amostra A de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ para T bem próximo de T_c . ($T \rightarrow T_c^+$).

3.4.3 – Efeito Hall

As Figuras 3.46 e 3.47 mostram resultados de efeito Hall em função de temperatura para a amostra Ru-A em diversos valores de campo magnético aplicado. Mostra-se, especificamente,

o coeficiente de Hall, $R_H = \frac{\rho_{xy}(H)}{\mu_0 H}$, no intervalo entre 2 K e 300 K medido para $\mu_0 H = 4\text{T}$ e 3T (Figura 3.46) e para $\mu_0 H = 8\text{T}$ e 9T (Figura 3.47).

Nas medidas de baixo campo observa-se a inversão do sinal Hall em temperaturas imediatamente inferiores à transição supercondutora. Este efeito, embora freqüentemente observado, não tem origem conhecida. O fato de que o efeito está geralmente presente em campos aplicados fracos leva a supor que o espalhamento de quase-partículas por flutuações supercondutoras pode ter importância para sua descrição.

Na fase normal, o coeficiente Hall é positivo. Isto mostra que a condução por lacunas nos planos de Cu-O_2 é dominante no RuGd-1212 . Não foi possível discernir, mesmo em campos magnéticos elevados, a contribuição anômala ao efeito Hall, claramente observada nos resultados da referência [198]. Assim, o valor praticamente constante com a temperatura

$R_H \approx 6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ permite estimar o limite inferior da concentração de lacunas nos planos de Cu-O_2 . Usando o modelo de banda única, obtém-se $n_p = \frac{1}{eR_H} \leq 1,0 \cdot 10^{-27} \text{ m}^{-3}$, que é equivalente a 0,09 lacunas por cela unitária e por plano de Cu-O_2 .

A estimativa acima, contudo, representa um limite superior para a densidade de portadores tipo lacuna, pois, como vimos, os elétrons nos planos de Ru-O₂ também contribuem para o transporte de carga. Assim, deve-se aplicar o modelo de condução por duas bandas para a descrição da constante de Hall no composto RuGd-1212. Segundo tal modelo,

$$R_H = \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)},$$

(16) onde σ_i ($i=1, 2$) são as condutividades das bandas 1 e 2 e R_i ($i=1, 2$) são os coeficientes de Hall, $R_i = \frac{1}{qn_i}$, ($q = \pm e$) para as bandas $i=1, 2$ supostamente conduzindo isoladamente. No

caso do RuGd-1212, os planos de Cu-O₂ e Ru-O₂ conduzem em paralelo, porém são dopados com cargas de sinais opostos. Assim, R_1 e R_2 teriam sinais opostos. Segundo a equação (16), isto tenderia a diminuir o coeficiente de Hall total, levando a uma superestimativa da concentração de portadores calculado segundo o critério simples baseado na expressão de banda única, $n = 1/R_H e$.

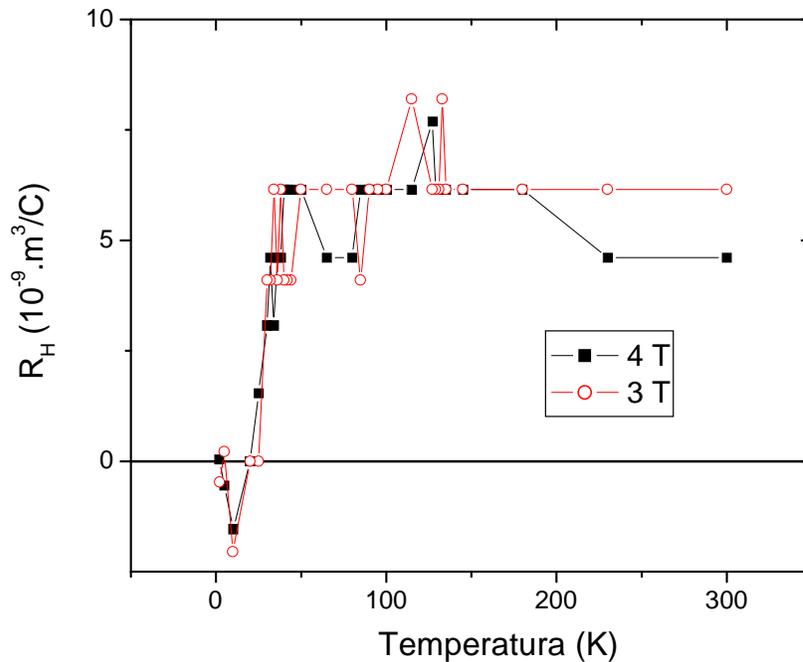


Figura 3.46 – Comportamento da constante de Hall em função da temperatura da amostra Ru-A para os campos aplicados de $\mu_0 H = 3T$ e $4T$.

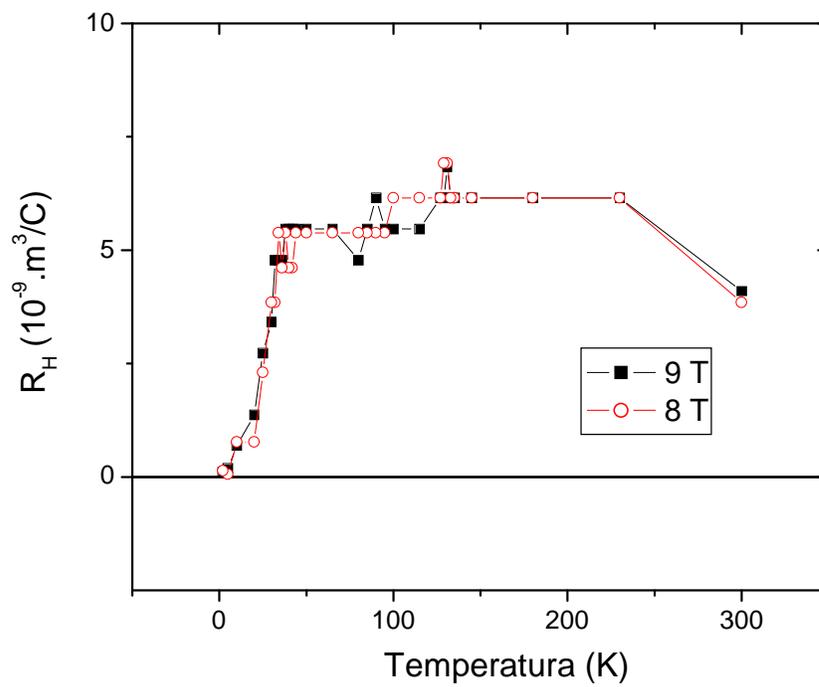
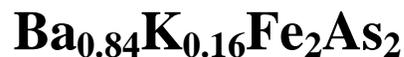


Figura 3.47 – Comportamento da constante de Hall em função da temperatura da amostra Ru-A para os campos aplicados de $\mu_0 H = 8T$ e $9T$.

Capítulo 4 – Supercondutores baseados em Ferro: Calcogenetos $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e Pnictídeos



Neste capítulo, inicialmente descreve-se a preparação e a caracterização por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura de amostras do ferrocalcogeneto $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Após, é apresentado um estudo detalhado de propriedades magnéticas, de magneto-transporte e de transporte térmico nestas amostras. Por fim, apresenta-se um estudo das propriedades magnéticas e de magneto-transporte de uma amostra do ferropnictídeo $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$

4.1 – $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

4.1.1 - Preparação das amostras

As amostras texturizadas, altamente orientadas, de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ foram produzidas segundo um método de auto-fluxo, no qual ocorre uma reação entre os componentes em estado líquido produzido pela fusão parcial dos elementos constituintes do composto. Inicialmente, quantidades apropriadas de pós de Fe (99,99%), Te (99,9%) e Se (99,9%) foram pesadas em uma balança de precisão, de acordo com a estequiometria desejada. Após a pesagem, os pós foram macerados em um almofariz de ágata e pressionados na forma de pastilhas. As pastilhas foram seladas em ampolas de quartzo sob atmosfera de argônio. Em seguida, as amostras foram aquecidas até 1000 °C e deixadas nessa temperatura por 15 minutos. Após essa etapa, o material resultante foi resfriado até 400 °C com uma taxa aproximada de 5 °C/h, e, finalmente, foi submetido a um resfriamento rápido em água à temperatura ambiente. Ao término do processo foram obtidas várias amostras altamente texturizadas de composição nominal $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ com tamanhos típicos da ordem de 3mm.

4.1.2 - Caracterização das amostras através de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.1 está representado o difratograma de raios-X de uma amostra típica de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, onde podemos observar apenas os picos da família (00l), mostrando que a amostra é altamente orientada ao longo do eixo-c [199]. A simetria cristalina deste sistema é descrita por uma estrutura tetragonal do tipo PbO pertencente ao grupo espacial P4/nmm [200], [201].

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro Siemens, modelo Kristalloflex D500, com radiação Cu-K α , com passo de 0,02° entre 10° e 70°. As posições dos picos foram comparadas com os padrões de identificação de fases JCPDS.

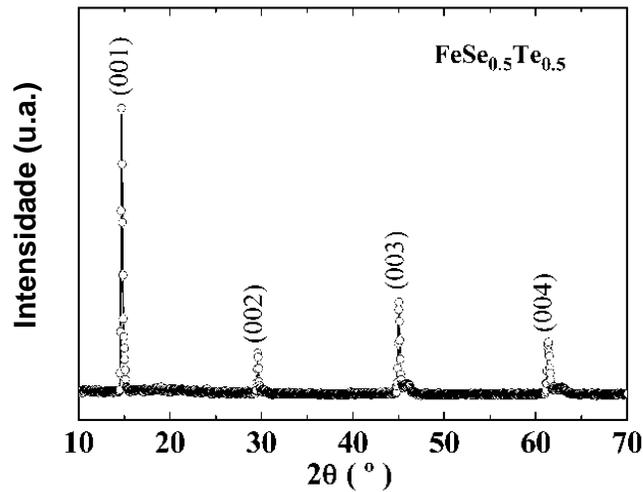


Figura 4.1- Difratoograma de raios-x da amostra $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ [199].

A Figura 4.2 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma amostra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Foram observados cristais do tipo placa (Figura 4.2-(a)), com dimensões que variam de 2 a 3 mm na orientação planar, e espessuras típicas da ordem de 50 μm . A forma do cristal, bem como o fato de que ele pode ser facilmente clivado, revela uma estrutura fortemente texturizada. A Figura 4.2 – (b) mostra uma ampliação da amostra estudada em que se pode visualizar uma estrutura tipo lamelar.

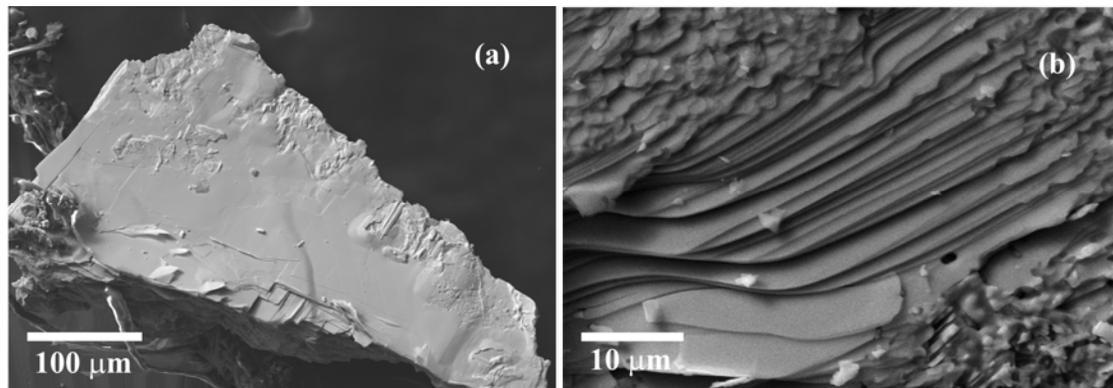


Figura 4. 2- (a) Imagem por MEV da amostra $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. (b) Ampliação de uma região da amostra em que se pode visualizar uma estrutura tipo lamelar [199].

4.1.3 – Caracterização Magnética

4.1.3.1 – Magnetização DC

A Figura 4.3 mostra a variação da magnetização com a temperatura para a amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ em baixo campo aplicado, $H = 5$ Oe. Observa-se a resposta diamagnética, característica da transição supercondutora, abaixo de $T_c = 15\text{K}$, que varia em função do campo aplicado como mostra a Figura 4.4, onde são mostradas medidas com campos magnéticos $H = 10$ Oe, 1 kOe, 10 kOe e 50 kOe. Nas medidas em campos mais intensos são observadas fracas irreversibilidades ZFC-FC na fase normal, como mostram os inserts na Figura 4.4.

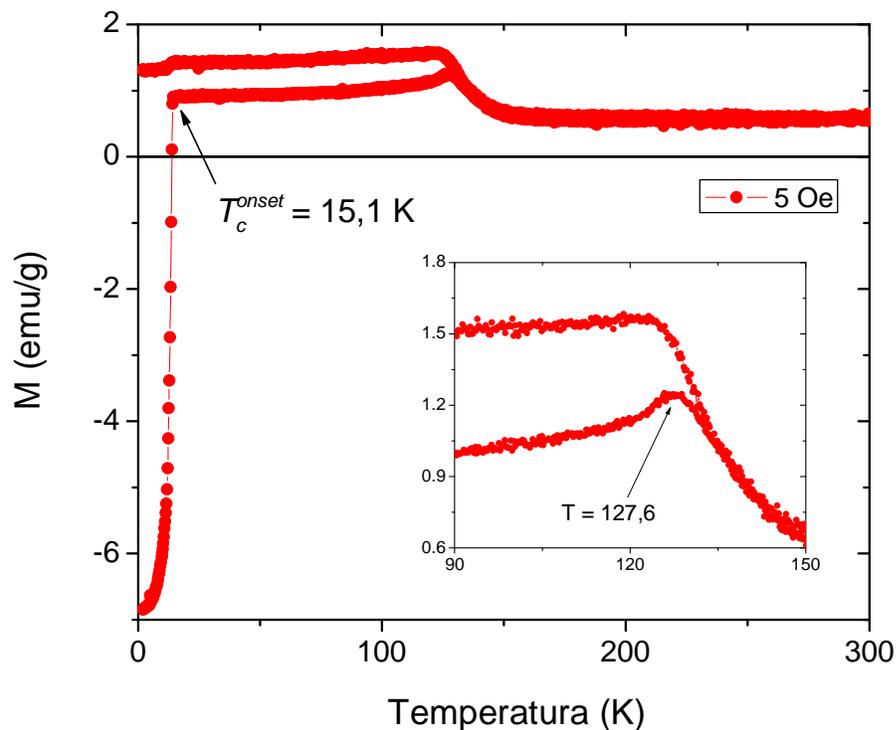


Figura 4.3- Magnetização da amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ com campo aplicado $H = 5$ Oe. O inserto mostra uma região ampliada onde se pode observar uma cuspide em $T = 127,6$ K.

Uma das características marcantes dos resultados de magnetização, mostrados na Figura 4.3 (em campo aplicado muito baixo) e nas demais medidas da Figura 4.4 é a descontinuidade abrupta observada em $T^* \sim 128$ K, que é mais marcante nas medidas ZFC. Também são notáveis as irreversibilidades ZFC-FC na fase normal (não supercondutora), que se prolongam até temperaturas bem superiores a T^* , e a temperatura crítica supercondutora, T_c , que é denotada pelo início de fortes efeitos diamagnéticos.

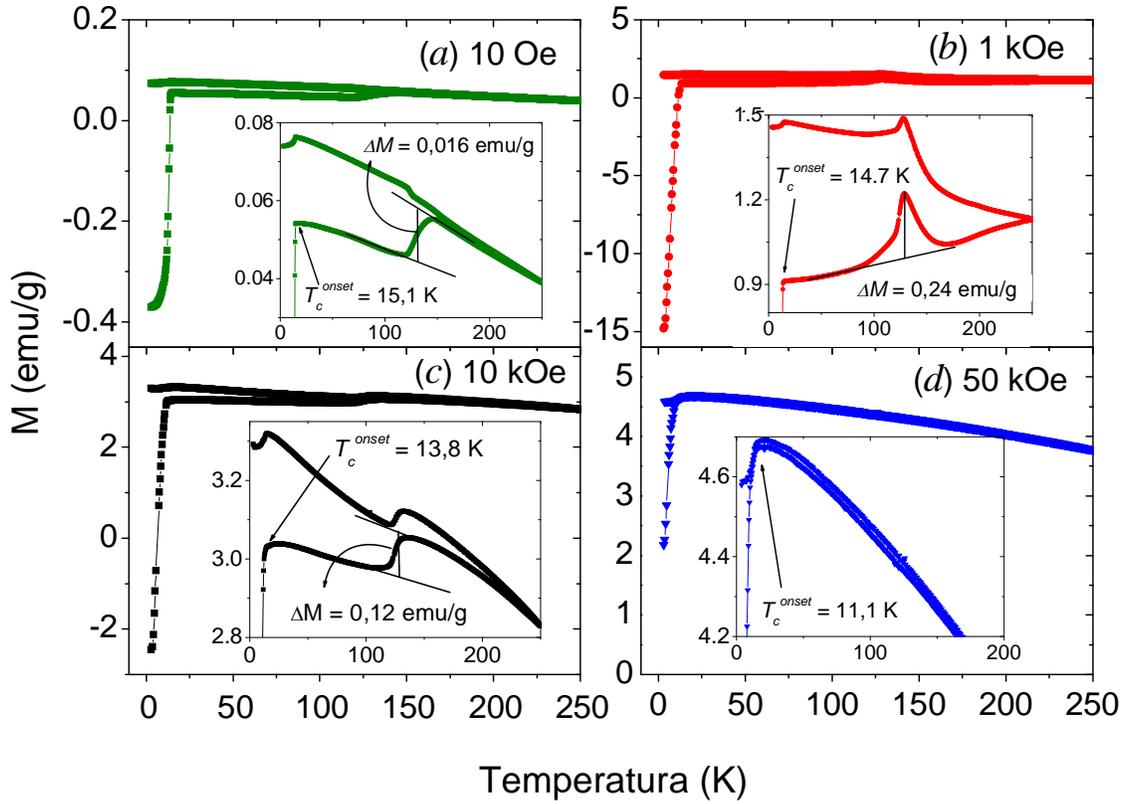


Figura 4.4 – Magnetização DC da amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ medida nos campos fixos (a) $H = 10$ Oe, (b) $H = 1$ kOe, (c) $H = 10$ kOe, (d) $H = 50$ kOe. Nos insertos, observa-se uma ampliação da região onde ocorre uma descontinuidade na magnetização, ΔM . Esta descontinuidade não é observada em $H = 50$ kOe. Irreversibilidades ZFC-FC podem ser claramente vistas na fase normal em medidas com $H \leq 10$ kOe.

A descontinuidade ΔM em $T^* \sim 128$ K, normalizada com relação ao campo aplicado H , está representada na Figura 4.5. Observa-se que $\Delta M/H$ é rapidamente diminuída pelo aumento de H , não sendo mais observável em $\mu_0 H = 5$ T (conforme Figura 4.4-(d)). Neste campo também não se observam irreversibilidades ZFC-FC na fase normal. A temperatura T^* diminui fracamente com o aumento da intensidade do campo magnético, conforme mostra o inserto da Figura 4.5.

A origem de ΔM não é clara, porém lembramos que a largura à meia altura (FWHM) do pico (200) do difratograma de difração de nêutrons realizado em amostra similar à nossa [116] apresenta um súbito aumento em $T^* \sim 128$ K, conforme mostrado na Figura 1.36 do Capítulo 1 desta tese.

Presumimos que ΔM resulta de uma leve distorção estrutural que afeta o comportamento magnético do $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Conforme mostra a Figura 1.34, ocorre uma clara transformação estrutural (para uma fase ortorrômbica) no FeSe (tetragonal) em $T \sim 90$ K. É possível que um

efeito reminescente desta distorção ocorra também no $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ numa temperatura pouco mais elevada.

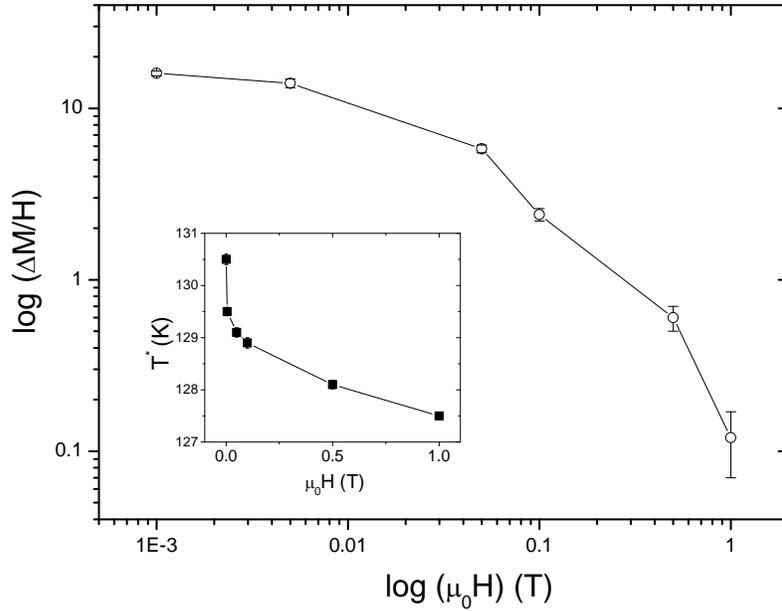


Figura 4.5 – Descontinuidade na magnetização ΔM (ver texto) normalizada pelo campo de medida em função do campo (em escala logarítmica). O inserto mostra a dependência de T^* , temperatura em que ocorre a descontinuidade ΔM , com o campo aplicado.

É importante notar que as irreversibilidades ZFC-FC ocorrem até temperaturas bem superiores a T^* . Isto significa que um estado com alguma correlação magnética subsiste até o limite superior do intervalo de temperaturas estudado, $T = 250$ K. A Figura 4.6 mostra a magnetização medida nesta temperatura em função do campo aplicado. Esta figura mostra que $M(250$ K) varia em função do campo aplicado de modo semelhante à magnetização de um sistema fracamente ferromagnético, ou superparamagnético, em razão da tendência à saturação em campos elevados e do valor significativo do momento magnético (atribuído aos átomos de ferro), $\mu = 0,3 \mu_B/\text{Fe}$.

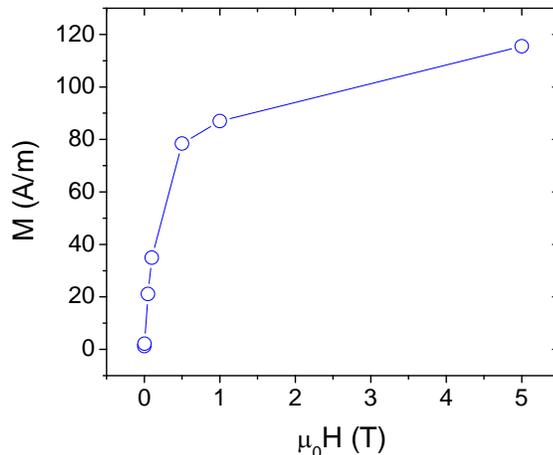


Figura 4.6 – Magnetização do $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ medida em $T = 250$ K em função do campo aplicado.

Na Figura 4.7 está mostrada a variação da temperatura crítica com o campo aplicado, determinada a partir do início (onset) da contribuição diamagnética nas curvas de magnetização da Figura 4.4. Os dados estão graficados na forma H em função de T e são representativos do comportamento do campo crítico superior nas proximidades da temperatura crítica

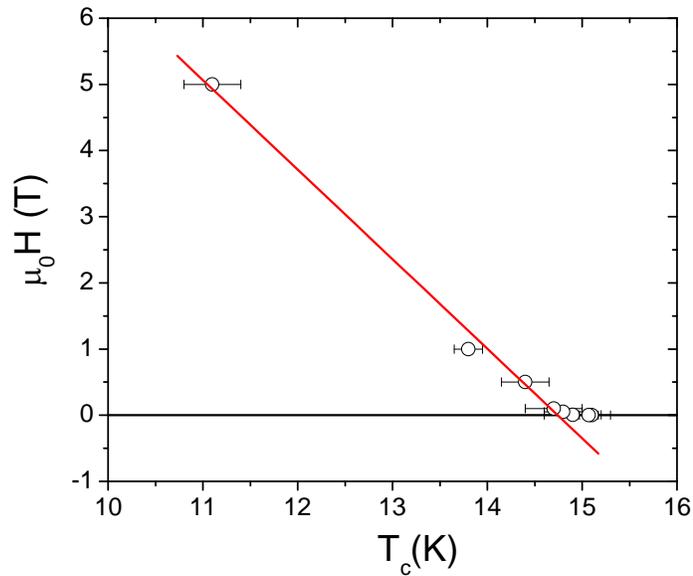


Figura 4.7 – Campo crítico superior determinado a partir da contribuição diamagnética às curvas de magnetização da Figura 4.4.

A partir dos resultados da Figura 4.7 pode-se estimar o campo crítico superior em $T = 0$ K usando o modelo de Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH)[202], que prevê:

$$H_{c2}(0) = -0,693T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} . \quad (4.1)$$

O valor obtido é $H_{c2}(0) \sim 14$ T e não está em concordância, provavelmente devido à microestrutura da amostra, com resultados disponíveis na literatura para amostras monocristalinas de $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, onde se reporta $H_{c2}(0) \sim 40\text{-}50$ T.

4.1.3.2 – Espectroscopia Mössbauer

A Figura 4.8 mostra o espectro Mössbauer da amostra de $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ em temperatura ambiente (~ 300 K) e em temperatura de He líquido ($T = 4,2$ K). Esta experiência foi realizada no CBPF, com a colaboração dos pesquisadores Elisa Baggio-Saitovitch e Julian Munevar.

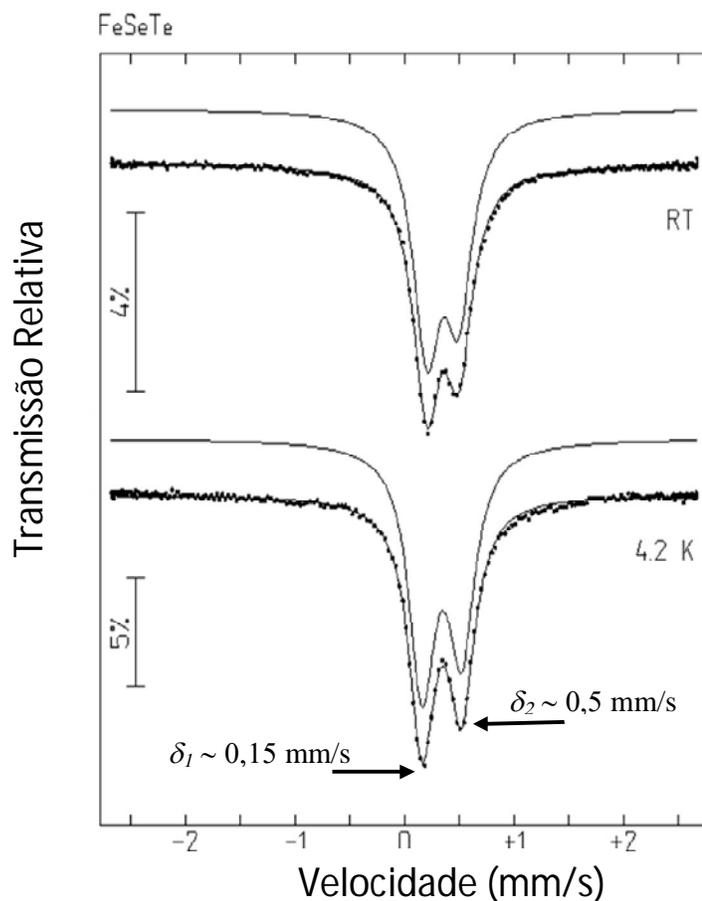


Figura 4.8 – Espectro Mössbauer de ^{57}Fe de uma amostra de $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$. Identifica-se as posições das linhas por $\delta_1 = 0,15 \text{ mm/s}$ e $\delta_2 = 0,5 \text{ mm/s}$. Estima-se o desdobramento quadrupolar ($\Delta = 0,35 \text{ mm/s}$) e o deslocamento isomérico ($\delta = 0,43 \text{ mm/s}$).

O espectro Mössbauer de absorção exibe a forma de um dubleto quadrupolar característico de um estado paramagnético. Neste caso, não se observa as seis linhas características dos estados excitado ($I = 3/2$) e fundamental ($I = 1/2$) do núcleo de Fe, como ocorre, por exemplo, no Fe puro ou no óxido Fe_2O_3 , onde os níveis são desdobrados pela interação magnética hiperfina abaixo da temperatura de ordem magnética.

A assimetria observada no dubleto pode ter origem na forma do arranjo dos grãos da amostra pulverizada, cuja texturização pode privilegiar a absorção num determinado ângulo. Existe um ângulo mágico igual a $54,7^\circ$ entre a direção da radiação γ incidente e a normal à superfície da amostra absorvedora em que as intensidades dos picos são iguais mesmo em amostras monocristalinas. No trabalho reportado por Szymanski e colaboradores [203], em amostras semelhantes à nossa, verificou-se o desaparecimento da assimetria dos picos quando a experiência é realizada no ângulo mágico [204]. A interpretação alternativa de que momentos magnéticos locais poderiam ser responsáveis por produzir a assimetria observada em razão de

um pequeno desdobramento dos níveis nucleares é descartada, pois foi observado que um campo magnético aplicado da ordem de $\mu_0 H = 0,25$ T modifica a intensidade relativa das linhas [203]. Por outro lado, a aplicação de campo magnético $\mu_0 H = 0,9$ T induz a formação do desdobramento dos níveis [203], o que indicaria que o campo magnético aplicado de fato induz o magnetismo incipiente observado nas curvas de magnetização da Figura 4.6.

A pequena largura de linha observada indica que a distribuição dos átomos de Se e Te em torno do átomo de Fe é uniforme, afetando fracamente a configuração eletrônica do Fe. O desdobramento quadrupolar $\Delta = 0,35$ mm/s é pequeno, e indica que a valência do ferro é 2+ e que este se liga por covalência com seus vizinhos [205]. Resultados em ferropnictídeos indicam que o Fe tem valência 2+ e está num estado de baixo *spin* nestes compostos [206]. O deslocamento isomérico pequeno ($\delta = 0,43$ mm/s), proporcional à densidade de carga, tem origem nas configurações eletrônicas $3d$ que o Fe assume de acordo com as ligações com os calcogênios (Se e Te). O valor de δ também é um forte indicativo de que a valência do ferro é única [205].

Os resultados da espectroscopia Mossbauer são extremamente importantes, pois mostram que o átomo de ferro possui valência única (Fe^{2+}). Além disso, os espectros mostram que não há ordenamento magnético espontâneo em escala microscópica na amostra em temperatura ambiente, nem em $T = 4,2$ K. Assim, a curva $M(250 \text{ K})$ versus H , mostrada na Figura 4.6, não corresponde à resposta de um estado ferromagnético, embora a observação de irreversibilidades ZFC-FC na magnetização da fase normal indique a existência de correlações magnéticas. O magnetismo incipiente observado é induzido pelo campo magnético aplicado.

4.1.4 – Caracterização Elétrica

4.1.4.1 – Resistividade elétrica

A Figura 4.9 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para nossa amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. É possível observar a evolução do comportamento tipo semicondutor, de alta temperatura, para um comportamento metálico, abaixo de $T \sim 150$ K. A posição da temperatura crítica, $T_c = 14,5$ K, é definida pelo máximo de $d\rho/dT$, mostrado no inserto da Figura 4.9.

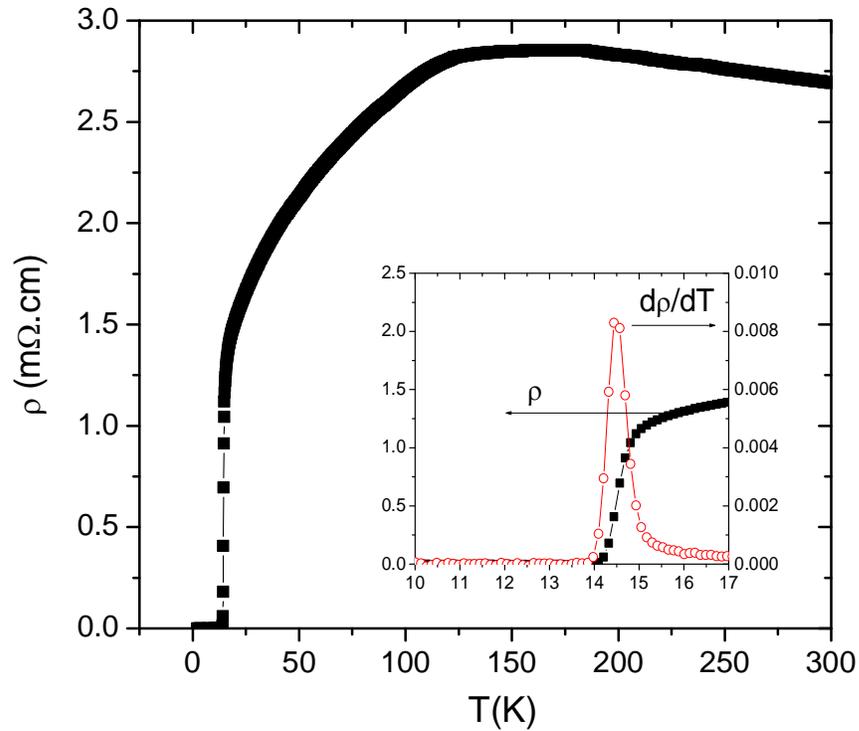


Figura 4.9- Resistividade da amostra $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. O inserto mostra uma ampliação da resistividade e da derivada $d\rho/dT$ na região da transição supercondutora.

O comportamento geral da resistividade na Figura 4.9 lembra as observações em certos sistemas tipo rede de Kondo. Em altas temperaturas o transporte é incoerente e feito predominantemente pelo mecanismo de saltos (*hopping*). Um efeito de coerência envolvendo os centros espalhadores ocorre em temperaturas inferiores ao máximo observado entre 150 K e 200 K, provocando uma forte diminuição na resistividade quando a temperatura decresce em direção à transição supercondutora.

Cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas ferropnictídeos [207], além de outros resultados em ferrocalcogenetos [163], [164], mostram que a condução eletrônica nesses sistemas, e principalmente no $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$, é feita por dois tipos de portadores. Uma pequena esfera de Fermi de lacunas, originada de uma banda 3d quase completa do Fe, está centrada em torno do ponto Γ , no centro da 1ª zona de Brillouin quadrada. Bolsões de elétrons, originárias das bandas p do Se e do Te, estão situados junto aos vértices da 1ª zona (pontos M).

A congruência (*nesting*) entre as superfícies de lacunas e de elétrons estabiliza o estado onda de densidade de spin nos ferropnictídeos. Os cálculos de banda (ver seção 1.6) mostram que o *nesting* não é tão pronunciado no $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ e, nesta amostra, não há evidência clara da estabilização de ordem SDW.

Propomos que, em alta temperatura, a condutividade tipo “*hopping*” do sistema de lacunas seja dominante. Porém, a diminuição da temperatura gera ressonâncias tipo Kondo nos sítios do Fe por efeito de hibridização entre as duas bandas. Estas ressonâncias correspondem a fortes variações na densidade eletrônica em torno dos sítios do Fe, e, em contraste com o efeito Kondo usual, favorecem a formação de momentos magnéticos locais. As ressonâncias nos sítios do Fe dão origem ao espalhamento coerente dos portadores tipo elétron (originários da banda de caráter s-p formada à partir dos átomos de Se e Te) e também dos portadores tipo lacuna, originários da banda 3d associada aos átomos de Fe. Não há estabilização de ordem magnética de longo alcance, como se conclui das medidas Mössbauer. Porém, as ressonâncias nos sítios do Fe espalham coerentemente os portadores de carga desde que subsistam por tempos da ordem do tempo de relaxação ($\tau \sim 10^{-12}$ s) ou maiores. Em termos equivalentes, nossa hipótese consiste em admitir a formação de ondas de densidade de spin dinâmicas em razão da interação entre as superfícies de Fermi de lacunas e de elétrons.

4.1.4.2 – *Magnetorresistência*

A magnetorresistência da amostra de FeTe_{0.5}Se_{0.5} foi medida conforme descrito na seção 2.2.2 do capítulo 2. A Figura 4.10 mostra a variação da resistividade elétrica com o campo magnético aplicado em temperaturas fixas, comparando os resultados à curva apresentada na Figura 4.9, durante a transição supercondutora. Observa-se que na temperatura de $T = 12$ K a supercondutividade é suprimida em campos magnéticos superiores a $H = 60$ kOe, enquanto que em $T = 11$ K, a amostra se mantém supercondutora até o valor máximo de campo aplicado ($H = 90$ kOe).

Aplicando a Equação 4.1 do modelo WHH aos dados obtidos para a relação entre H_{c2} e T_c a partir das medidas de transporte (inserto à esquerda da Figura 4.10), o valor obtido para $H_{c2}(0) \sim 32$ T é tipicamente duas vezes maior que aquele estimado com medidas de magnetização e está mais próximo à determinação reportada na literatura, também feita a partir de medidas de transporte.

A Figura 4.11 mostra a variação da magnetorresistência ($\frac{\Delta\rho}{\rho_{H=0}} = \frac{\rho(H) - \rho_{H=0}}{\rho_{H=0}}$) para a amostra de FeTe_{0.5}Se_{0.5} em função do campo aplicado para algumas temperaturas fixas.

Na Figura 4.12 está representada a magnetorresistência medida em $\mu_0 H = 9$ T em função da temperatura, no intervalo entre T_c e 300 K.

Dois aspectos destacam-se nas Figuras 4.11 e 4.12: a fraca intensidade do efeito e as duas inversões de sinal observadas nos resultados em função da temperatura. Ambas as

características decorrem da combinação dos efeitos de condução por duas bandas de portadores e da supressão da desordem de spin induzida pelo campo.

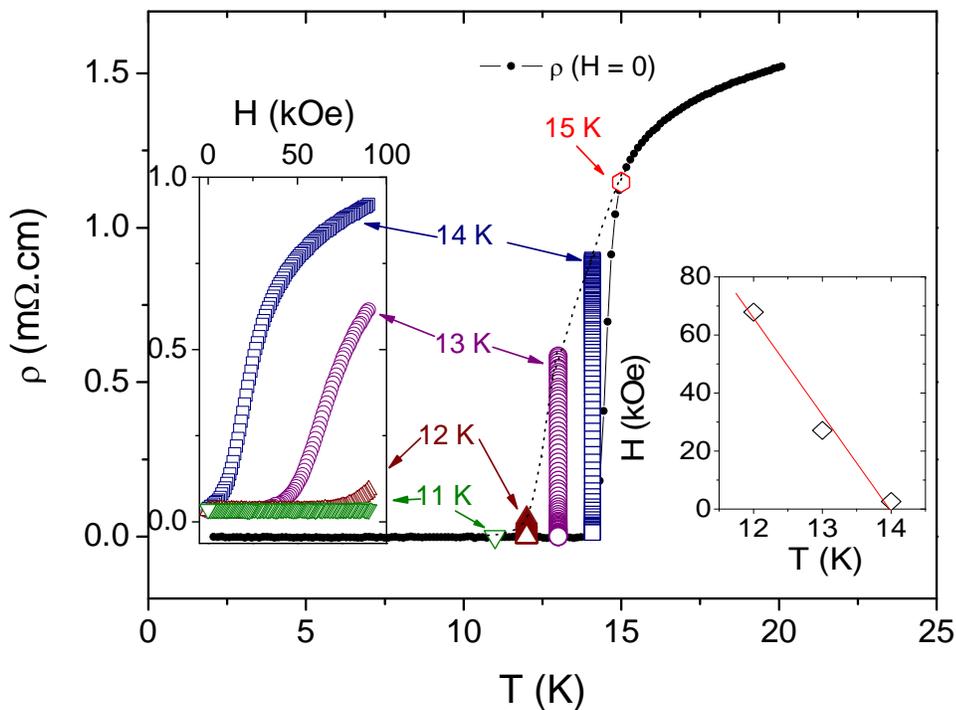


Figura 4.10 – (a) Variação da resistividade elétrica da amostra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ com o campo magnético aplicado em função da temperatura. O inserto à esquerda mostra a variação da resistividade em função do campo aplicado, nas temperaturas fixas indicadas. O inserto à direita é um gráfico do campo crítico H_{c2} versus T .

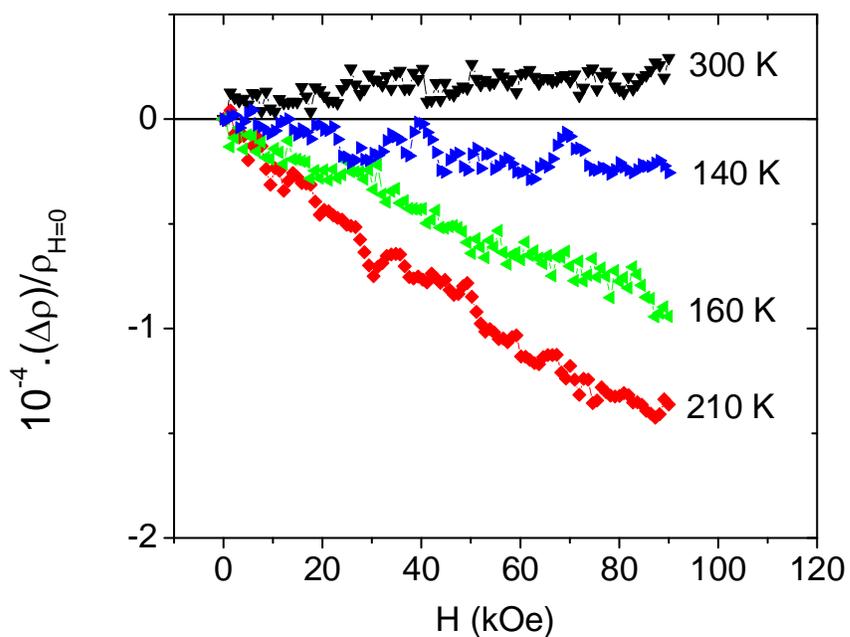


Figura 4.11 – Magnetorresistência da amostra de $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ em função campo magnético aplicado, em temperaturas fixas bem acima de T_c .

Num sistema em que correntes de elétrons e de lacunas conduzem em paralelo, a magnetorresistência ordinária é dada por [208]

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_{H=0}} = \frac{\rho_H - \rho_{H=0}}{\rho_{H=0}} = \frac{\sigma_h \sigma_e (\mu_h - \mu_e)^2 B^2}{(\sigma_h + \sigma_e)^2} \quad (4.2)$$

onde σ_h (μ_h) e σ_e (μ_e) representam as condutividades (mobilidades) dos portadores tipo lacuna e tipo elétron, respectivamente. Embora a magnetorresistência ordinária seja sempre positiva, sua magnitude pode ser muito pequena se as mobilidades de lacunas e elétrons tiverem valores próximos. Em $T \sim 240$ K a magnetorresistência inverte o sinal de positivo para negativo. A magnetorresistência negativa observada no intervalo entre 40 K e 240 K deve-se certamente à predominância de um termo extraordinário, provavelmente originado pela supressão induzida pelo campo de um termo resistivo de desordem de spin. Este termo extraordinário na magnetorresistência, resultante da formação de ressonâncias de densidade eletrônica com spin não-nulo nos sítios do Fe, é naturalmente pequena e sua magnitude tende a diminuir com o decréscimo da temperatura. Assim outra inversão de sinal em $\Delta\rho$, desta vez de negativo para positivo, ocorre em $T \sim 40$ K. Logo abaixo desta temperatura, a supressão de flutuações supercondutoras pelo campo aplicado produzem uma forte contribuição positiva para $\Delta\rho$.

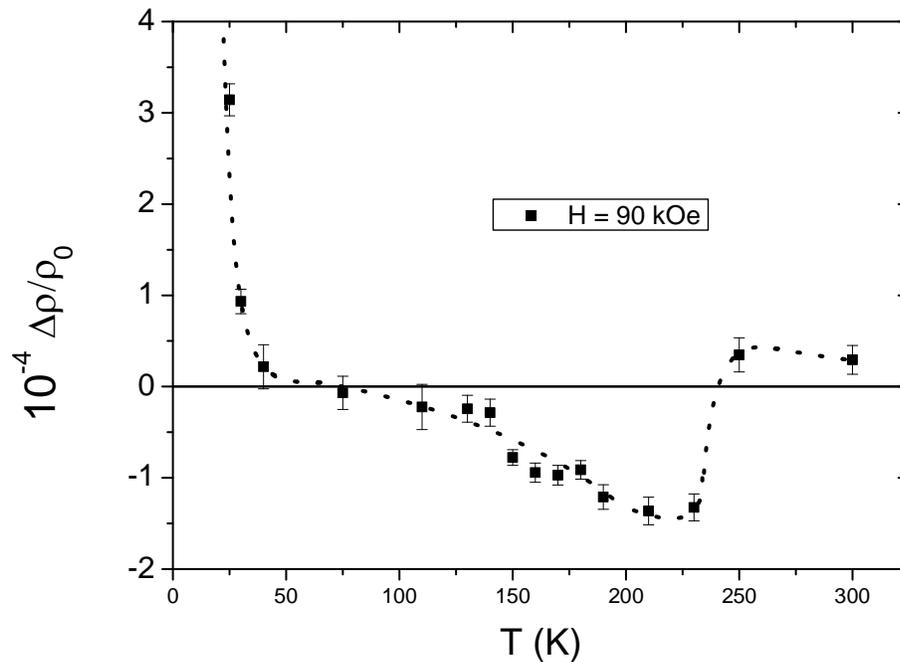


Figura 4.12 – Magnetorresistência no campo fixo de $H = 90$ kOe em função da temperatura. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

4.1.4.3 – Efeito Hall

A Figura 4.13 mostra a variação da resistividade Hall com o campo magnético aplicado em temperaturas fixas na mesma amostra de $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ estudada com medidas de resistividade e magnetorresistência. Estes resultados permitem que se percebam mudanças de sinal no coeficiente Hall, $R_H = \rho_H/\mu_0 H$, em função da temperatura.

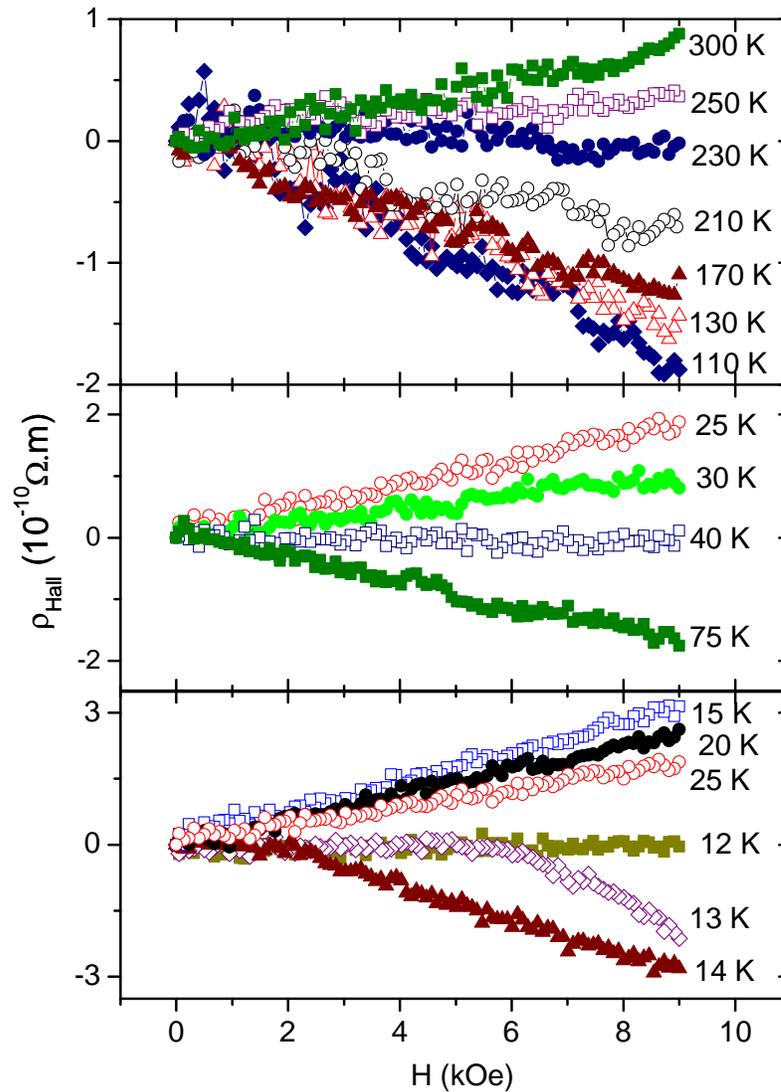


Figura 4.13 – Dependência da resistividade Hall da amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ com o campo magnético aplicado, em temperaturas fixas.

Na Figura 4.14 mostra-se a variação de R_H em função de T em todo o intervalo estudado. Nesta figura R_H é determinado a partir dos resultados obtidos em campos magnéticos elevados ($\mu_0 H > 5$ T) onde a resistência Hall é claramente linear com o campo aplicado. Observa-se uma inversão de sinal, de positivo para negativo, em $T \sim 230$ K. R_H torna-se

novamente positivo em $T \sim 35$ K, alcança um máximo agudo logo acima de T_c , e inverte novamente o sinal imediatamente abaixo da transição supercondutora, antes de se anular em $T \sim 14$ K. Trata-se de um comportamento complexo, que possui similaridades marcantes com a dependência em temperatura do coeficiente Hall na fase normal e junto à transição supercondutora dos cupratos de alta temperatura crítica.

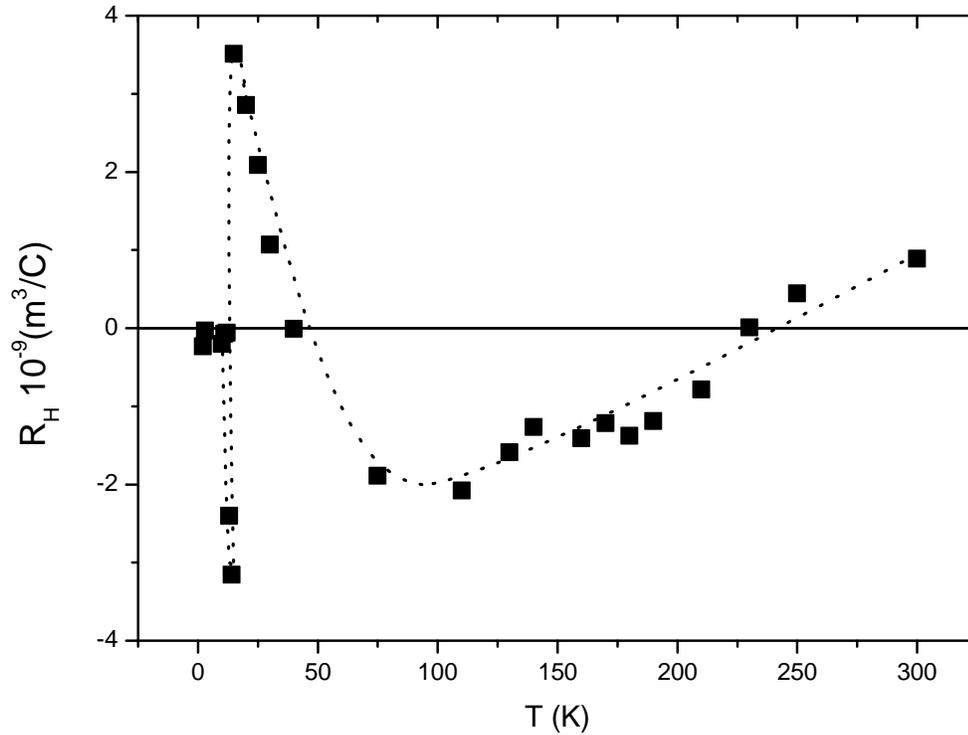


Figura 4.14 – Dependência do coeficiente Hall da amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ em função da temperatura. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Na interpretação dos resultados de efeito Hall, novamente propomos que a complexa fenomenologia observada resulta da combinação de condução por duas correntes, flutuações magnéticas e flutuações supercondutoras. O coeficiente Hall ordinário de um sistema com dois tipos de portadores é dado por [208]

$$R_H = \frac{\sigma_h \mu_h - \sigma_e \mu_e}{(\sigma_h + \sigma_e)^2}, \quad (4.3)$$

onde σ_i e μ_i representam a condutividade e a mobilidade dos portadores tipo i (h = lacunas, e = elétrons), tal como definido na seção anterior.

Assim, a inversão de sinal de R_H em $T \sim 230$ K é inteiramente consistente com os resultados de magnetorresistência mostrados na Figura 4.14 e com os resultados de resistividade da Figura 4.9, ou seja, acima de $T \sim 200$ K a condução é predominantemente feita por

lacunas através de um processo tipo “hopping”. Em temperaturas inferiores, a fraca condução por elétrons passa a dominar em razão dos efeitos de coerência das ressonâncias formadas por elétrons do tipo-d (lacunas) nos sítios do Fe. Entretanto, a razão μ_H/σ_H , da qual depende a contribuição das lacunas ao coeficiente Hall, tende a aumentar significativamente com o decréscimo da temperatura. Isto provavelmente deve-se à diminuição da densidade de lacunas livres decorrente da formação das ressonâncias eletrônicas tipo Kondo. nos sítios do Fe. Assim, o coeficiente Hall torna-se novamente positivo em $T \sim 35$ K.

Na Figura 4.15 mostra-se um ajuste empírico dos resultados de $R_H(T)$ mostrados na Figura 4.14. Em altas temperaturas ($T > 170$ K) supõe-se que o coeficiente Hall, R_H^{at} , seja descrito pela reta

$$R_H^{at} = aT - b, \quad (4.4)$$

onde $a = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C.K}$ e $b = 3,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$. Esta reta cruza o eixo de temperaturas em $T \sim 230$ K, em concordância com a experiência. Supõe-se que o comportamento simples descrito pela equação 4.4 descreve o coeficiente Hall de duas bandas, dado pela equação 4.3, na faixa de temperaturas onde os efeitos magnéticos são inobserváveis. Tal como mostra a Figura 4.15, a equação 4.4 é extrapolada até baixas temperaturas para que, através da diferença entre R_H medido e a referida extrapolação, se possa estimar o termo relacionado à formação das ressonâncias nos sítios do Fe. Um excelente ajuste da componente $R_H^{ress} = R_H^{medido} - R_H^{at}$, é dado pela equação

$$R_H^{ress} = A e^{-\frac{T}{\Delta}}, \quad (4.5)$$

tal como é mostrado na Figura 4.15. Na equação 4.5, $A = 13,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ e $\Delta = 32$ K. A validade da descrição fornecida pela equação 4.5, caso não seja fortuita, indica que a densidade de lacunas, n_h , aumenta exponencialmente com a temperatura, segundo uma lei tipo $n_h \approx e^{\frac{T}{\Delta}}$, com a energia característica $\Delta = 32$ K. No cenário proposto, a localização de lacunas nos sítios do Fe, que decorre de diminuição de temperatura, está relacionada à formação da rede de ressonâncias tipo Kondo.

Notamos também que medidas da razão de relaxação spin-rede $1/T_1T$, com a técnica de ressonância magnética nuclear (^{19}F) no ferropnictídeo $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [209], foi descrita por uma expressão empírica, do tipo lei de ativação térmica, dada por:

$$\frac{1}{T_1T} = \alpha + \beta e^{-\frac{\Delta_{PG}}{T}}. \quad (4.6)$$

Segundo Ahilan e colaboradores [209], a quantidade Δ_{PG} reflete a magnitude do pseudogape. O valor ajustado, $\Delta_{PG} \sim 140$ K, é significativamente mais elevado que a energia característica Δ identificada em nossas medidas. Ainda assim, levantamos a possibilidade que o parâmetro Δ

seja uma medida da escala de energia associada ao fenômeno do pseudogape em nosso sistema. Se esta hipótese tiver fundamento, com nossos resultados de magneto-transporte e efeito termoelétrico (ver seção seguinte) sugerem que o controverso fenômeno do pseudogape, muito estudado nos cupratos de alta temperatura crítica, e que também se manifesta nos ferropnictídeos [210], tem origem em flutuações magnéticas.

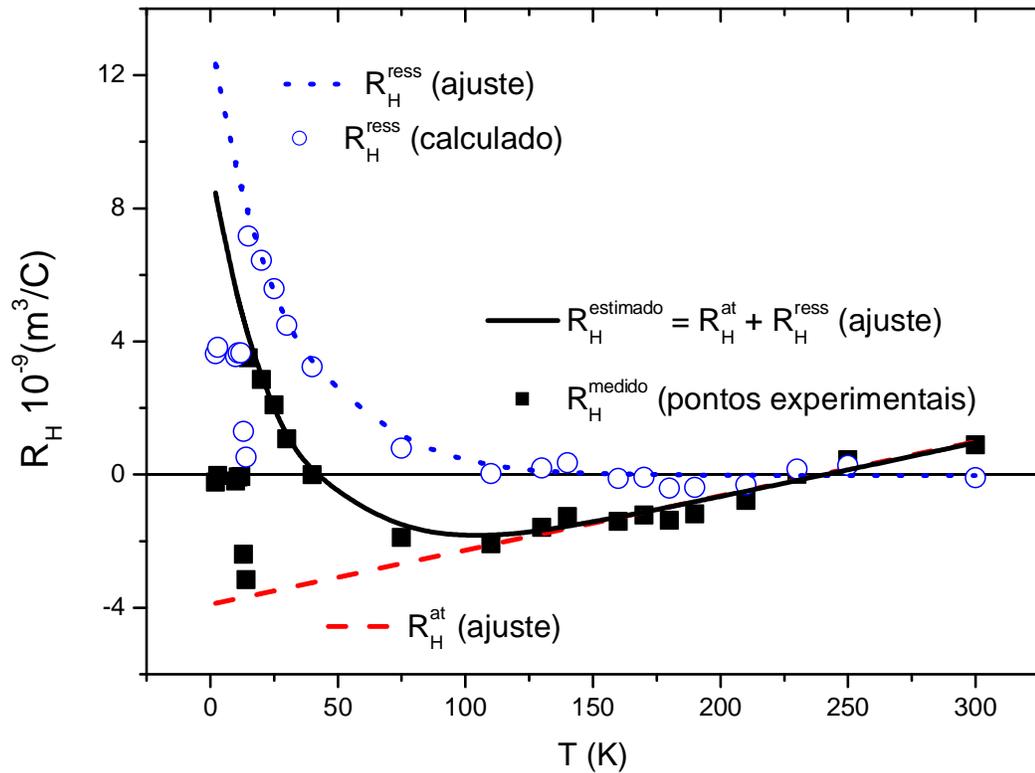


Figura 4.15 – Ajuste dos resultados de R_H no $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ em função de T com as equações 4.4 e 4.5 (ver texto). Os quadrados cheios são os pontos experimentais. Os círculos vazados são obtidos pela diferença entre os valores medidos e os valores calculados com a equação 4.4 (representados pela linha tracejada). A linha pontilhada é um ajuste com a equação 4.5 aos pontos calculados. A linha contínua é um ajuste considerando ambas as contribuições das equações 4.4 e 4.5.

A ocorrência de ressonâncias com flutuações de spin nos sítios do Fe no supercondutor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ pressupõe que uma contribuição anômala ao efeito Hall também deve ocorrer. Esta contribuição deve escalar com a magnetização, conforme mostra a equação B.14 do Apêndice B. A interpretação que propomos implicitamente admite que a contribuição anômala é pequena ou, simplesmente, é expressa pelo termo R_H^{ress} que modifica de forma não-usual a contribuição ordinária ao coeficiente Hall e está diretamente ligado à resposta magnética do sistema.

Logo abaixo da transição supercondutora, o coeficiente Hall inverte novamente o sinal, tornando-se negativo antes de se anular. Este efeito ocorre num grande número de amostras de variados materiais supercondutores, incluindo metais convencionais. Trata-se de um efeito de

origem controvertida, que muitas vezes é atribuído a uma dinâmica não-convencional do sistema de vórtices. No caso de nossa amostra de $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ acreditamos que a inversão de sinal deve-se fato de que quase-partículas do tipo elétron são dominantes em temperaturas logo abaixo de T_c .

4.1.4.4 – Efeito Seebeck

A Figura 4.16 mostra a dependência do coeficiente de Seebeck na amostra $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ em função da temperatura. Os dados foram obtidos a partir de experimentos realizados em taxa de resfriamento de 0,35 K/min. Observa-se a inversão do sinal do coeficiente de Seebeck em temperatura próxima a 170 K. O coeficiente Seebeck passa de positivo para negativo nessa temperatura. Subseqüentes decréscimos de temperatura levam o coeficiente de Seebeck a atingir um valor máximo negativo antes de se anular na transição supercondutora.

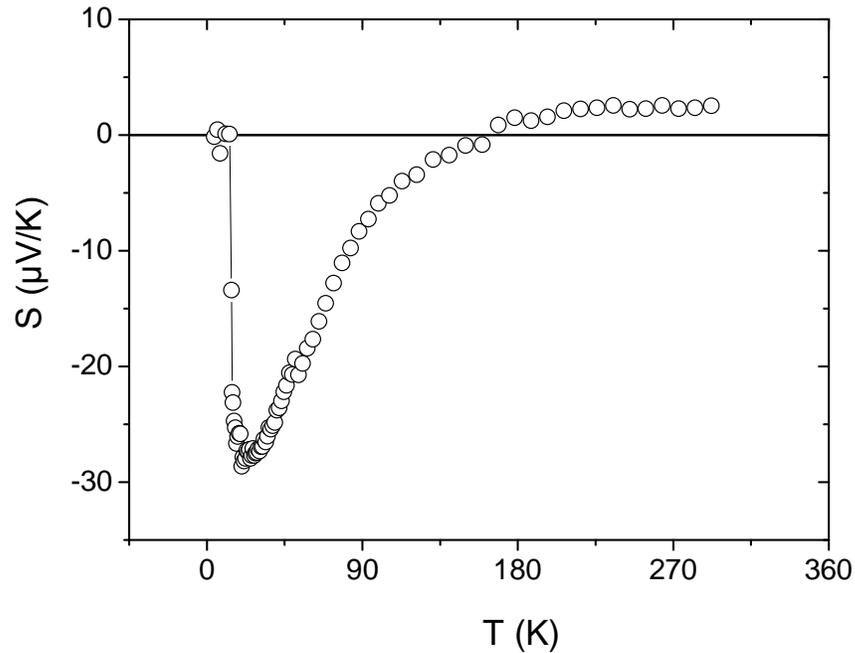


Figura 4.16 – Dependência do coeficiente de Seebeck da amostra de $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ em função da temperatura.

O efeito termoelétrico de Seebeck está relacionado à contribuição de um gradiente térmico à densidade de corrente elétrica \vec{J} que percorre uma amostra sob ação simultânea de um campo elétrico. Assim,

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + L(-\nabla T), \quad (4.7)$$

onde ∇T é o gradiente térmico. Numa situação de circuito aberto, um campo elétrico se desenvolve entre os pontos da amostra submetidos ao gradiente térmico, ou seja,

$$\vec{E} = S\nabla T, \quad (4.8)$$

onde $S = L/\sigma$ é denominado de coeficiente de Seebeck, que pode ser medido em circuitos de termopares.

Um modelo simples baseado na teoria do transporte de Boltzmann prevê que o coeficiente de Seebeck é dado por

$$S = -\frac{L_0 e T}{\varepsilon_F} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (4.9)$$

onde L_0 é o número de Lorenz, T é a temperatura em kelvins e ε_F é a energia de Fermi.

Usando a expressão de Kubo-Greenwood para a condutividade elétrica,

$$\sigma = \frac{2}{3} e^2 v_F \tau N(\varepsilon_F), \quad (4.10)$$

onde τ é o tempo de relaxação e $N(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi, obtemos

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F} + \frac{1}{N(\varepsilon_F)} \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F}. \quad (4.11)$$

Num modelo eletrônico simples, em que o tempo de relaxação não depende da energia, obtemos

$$S = -KT \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F}, \quad (4.12)$$

onde $K = \frac{L_0 e}{\varepsilon_F N(\varepsilon_F)}$. O sinal de S depende, portanto, da razão $\frac{\partial N}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F}$. Nos sistemas metálicos convencionais, em temperaturas próximas à temperatura ambiente, o coeficiente de Seebeck é uma função linear da temperatura, assumindo valores (positivos ou negativos) da ordem de 0,001 e 0,01 $\mu\text{V/K}$.

A Figura 4.17 mostra o ajuste realizado nos dados da Figura 4.16. No intervalo de temperaturas entre 200 K e 300 K, o coeficiente de Seebeck é positivo, e bem descrito por uma reta do tipo

$$S = S_0 + S_1 T, \quad (4.13)$$

onde $S_0 = 0,17 \mu\text{V/K}$ e $S_1 = 8,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{V}$. O termo residual S_0 é muito pequeno.

Porém, em temperaturas inferiores, uma forte contribuição negativa produz uma inversão no sinal de S . Esta contribuição é separada do termo linear, dada pela equação 4.13, fazendo-se a extrapolação mostrada na figura. O termo extra, S_{ext} , alcança o valor máximo (aproximadamente 30 $\mu\text{V/K}$) logo acima da transição supercondutora. É interessante constatar

que a dependência com a temperatura da contribuição S_{ext} , no extenso intervalo entre 40 K e 200 K, é muito bem ajustado com a expressão

$$S_{ext} = gTe^{-\frac{T}{\Delta}}, \quad (4.14)$$

onde $g = 2,48 \mu\text{V/K}^2$ e $\Delta = 32 \text{ K}$. O valor de Δ é praticamente idêntico aquele identificado no coeficiente de Hall, discutido na seção 4.1.4.3 e mostrado na Figura 4.16. Portanto, a fenomenologia envolvida na contribuição extra para o coeficiente de Seebeck, S_{ext} , também é responsável pela variação em temperatura do coeficiente de Hall, da magnetorresistência e da resistividade em campo nulo. Propomos então que o mecanismo responsável por esse efeito deva considerar a formação de ressonâncias eletrônicas de densidades eletrônica, com flutuações de spin, nos sítios do Fe. Este mecanismo, possivelmente envolve fortes modificações na densidade de estados no nível de Fermi, como ocorre na abertura de um pseudogape sugerida pelas experiências de NMR [209]. Portanto, o termo $\left. \frac{1}{N(\varepsilon_F)} \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} \right|$ na

equação 4.11 pode apresentar forte dependência com a temperatura e alterar significativamente a magnitude do coeficiente de Seebeck S na faixa de temperaturas em que as flutuações de spin são relevantes. É curioso constatar que $\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \varepsilon} \right)_{\varepsilon_F}$ e a razão $\frac{\mu_h}{\sigma_h} \sim \frac{1}{n_h}$ diminuem

exponencialmente com a temperatura segundo a expressão $e^{-\frac{T}{\Delta}}$, com a mesma energia característica $\Delta = 32 \text{ K}$. Este fato, possivelmente, pode ser qualitativamente entendido através

do modelo de elétrons quase livres. De fato, temos que $S \propto \frac{T}{N(\varepsilon_F)}$ e $R_H \sim \frac{1}{n}$. Lembrando que

$$N(\varepsilon_F) = \frac{3}{4} \frac{n}{\varepsilon_F} \quad [208], \text{ obtemos}$$

$$S \propto TR_H. \quad (4.15)$$

que é consistente com a observação experimental no intervalo de temperaturas em que a contribuição devida às flutuações de spin é dominante na nossa amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

Como um comentário final, notamos que não é possível descartar totalmente que a contribuição extra ao coeficiente de Seebeck, S_{ext} , deva-se ao efeito de arrasto de fônons (*phonon drag*) pelos portadores de carga em razão de forte interação elétron-fônon, geralmente relevante em sistemas supercondutores. Este tipo de mecanismo é responsável por contribuições suplementares ao efeito Seebeck de sistemas metálicos muito puros em baixas temperaturas [208]. No entanto, sua magnitude é, em geral, muito inferior àquela observada nos resultados da Figura 4.17.

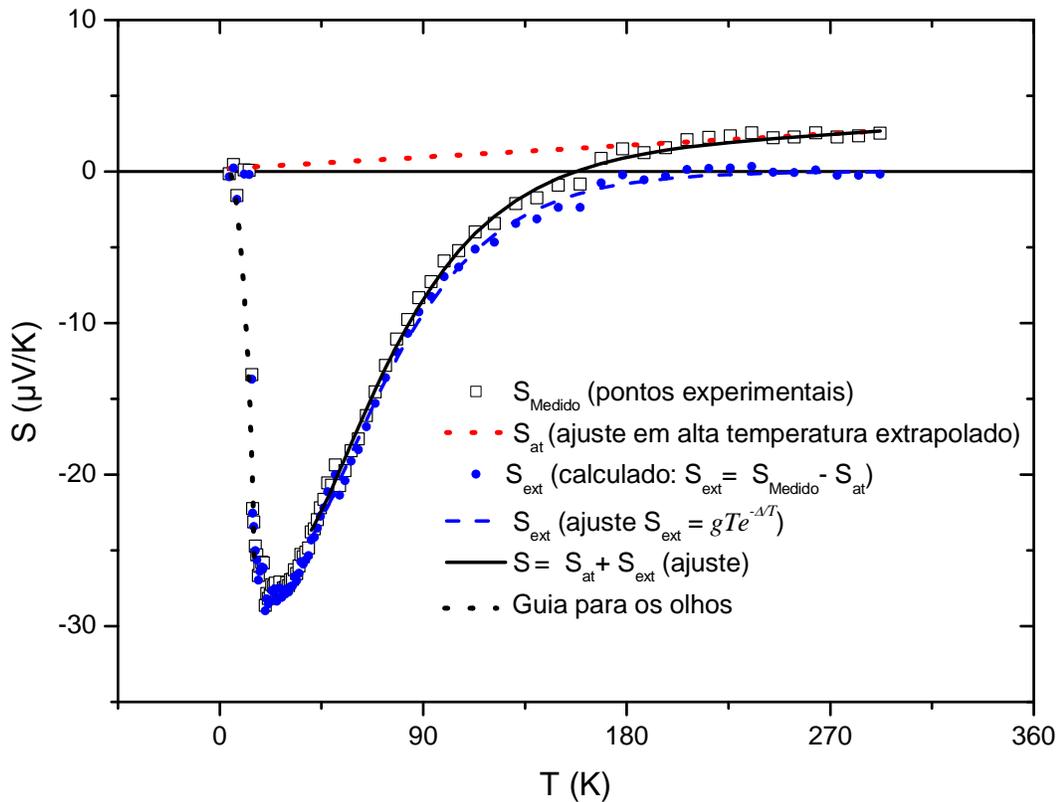


Figura 4.17 – Ajuste ao coeficiente de Seebeck da amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ através das Equações 4.13 e 4.14. Os quadrados vazados são os pontos experimentais. A reta pontilhada vermelha é um ajuste em alta temperatura com a equação 4.13. Os círculos preenchidos são pontos calculados subtraindo-se a equação 4.13 dos pontos experimentais. A curva tracejada é um ajuste com a equação 4.14 aos pontos calculados. A curva contínua é um ajuste com a soma das contribuições dadas pelas equações 4.13 e 4.14.

4.2 – $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$

A síntese do monocristal do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0,16$), estudado nesta tese foi realizada pelos pesquisadores Cris Adriano e Pascoal Pagliuso do IFGW–UNICAMP, utilizando o método do fluxo metálico. Este método consiste em facilitar a reação de estado sólido entre os elementos puros do composto, dissolvendo-os ou imergindo-os em um solvente metálico. Este, denominado metal de fluxo, diminui a temperatura que se deve atingir para que a reação ocorra, facilitando a ligação dos inúmeros cristais que estejam nucleando dentro da solução para a formação de um grande e único monocristal. Exemplos de metais de fluxo são o estanho, antimônio, índio, zinco, etc. O metal de fluxo deve ter um ponto de fusão baixo, quando comparado aos outros elementos. No final do crescimento, o fluxo metálico é

eliminado sem que haja incorporação do material do fluxo nos cristais. No caso do cristal estudado, o metal de fluxo utilizado foi o Sn.

4.2.1 – Magnetização DC

A Figura 4.18 mostra a curva de magnetização da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$, realizada segundo o procedimento ZFC com campo magnético de $H = 20$ Oe. Observa-se abaixo de $T_c \sim 17$ K a contribuição diamagnética resultante da transição supercondutora. Na fase normal não é observada nenhuma anomalia. Acima de T_c , a susceptibilidade é fracamente paramagnética, em concordância com os resultados conhecidos da literatura para o sistema $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [87].

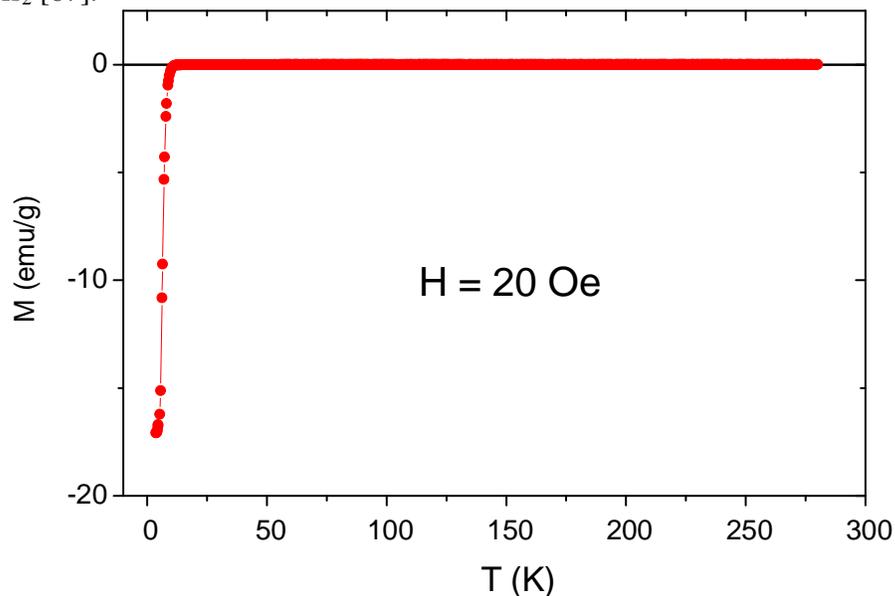


Figura 4.18 – Magnetização ZFC em $H = 20$ Oe da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$. [Medida fornecida por Cris Adriano]

Em medidas de baixo campo, até $H = 500$ Oe, observa-se irreversibilidades ZFC-FC, como mostra a Figura 4.19. A temperatura de irreversibilidade diminui com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado, como mostra a Figura 4.20, definindo uma linha de irreversibilidades.

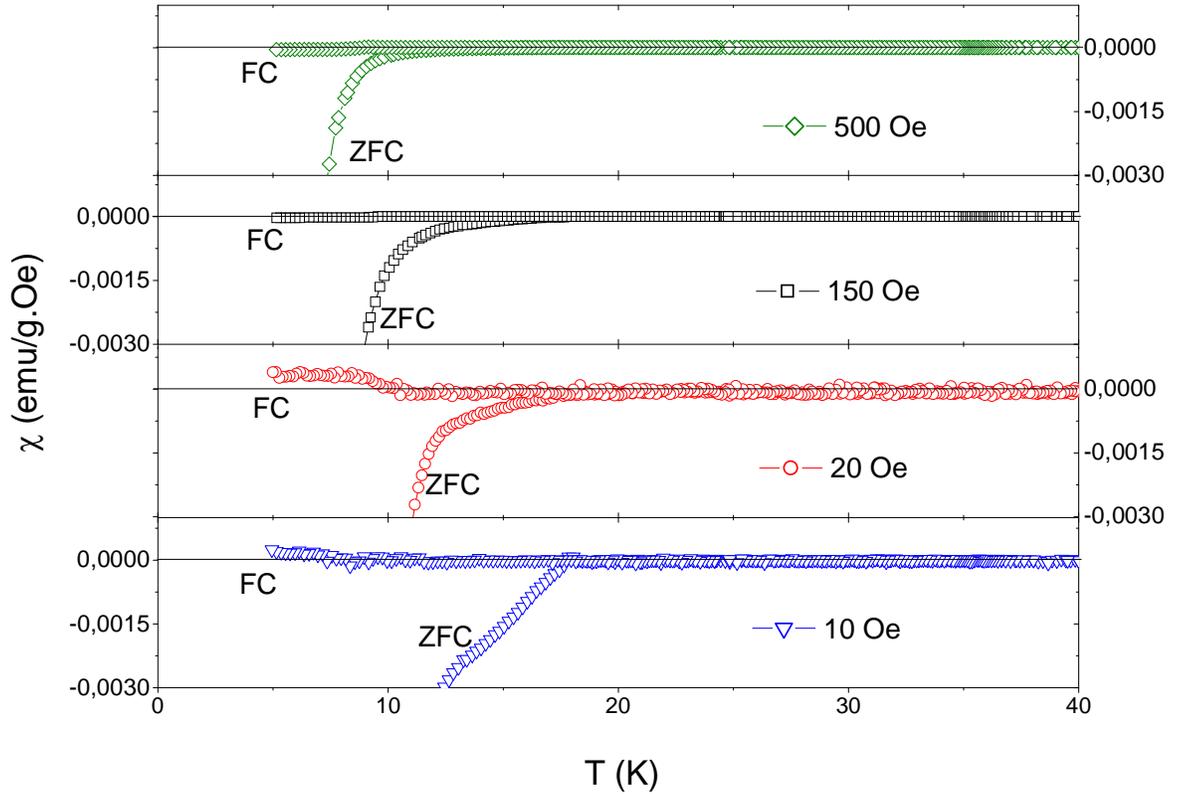


Figura 4.19 – Susceptibilidade magnética da amostra $Ba_{0,84}K_{0,16}Fe_2As_2$ nos campos magnéticos aplicados denotados na figura.

A linha ajustada aos pontos experimentais da Figura 4.20 corresponde à equação

$$H = a[T_{irr}(H) - T_{irr}(0)]^\gamma, \quad (4.16)$$

onde $T_{irr}(0) \cong T_c = 17K$ e $\gamma = 1,48 \pm 0,15$. O mesmo valor para o expoente γ tem sido encontrado numa variedade de sistemas supercondutores do tipo II. Duas interpretações têm sido propostas. Numa delas, a linha de irreversibilidades com expoente $\gamma = 1,5$ é identificada a um *crossover* que denota o início de fortes efeitos de deriva de fluxo relacionados a um fraco potencial de aprisionamento (*pinning*) de vórtices de Abrikosov [211]. A outra corrente de interpretação supõe que a linha de irreversibilidades com expoente $\gamma = 1,5$ revela um fenômeno de quebra de ergodicidade descrito pela linha de Almeida-Thouless [212], observada em sistemas tipo *vidro-de-spin* [213]. O comportamento tipo *vidro-de-spin* supõe que o parâmetro de ordem varia fortemente com a posição, dando origem a uma supercondutividade do tipo granular, onde regiões em que o parâmetro de ordem tem grande amplitude são fracamente acopladas umas às outras. Embora sendo monocristalina, esta análise é aceitável para nossa amostra, na qual efeitos de desordem e da presença de junções fracas são observáveis nas propriedades de magneto-transporte.

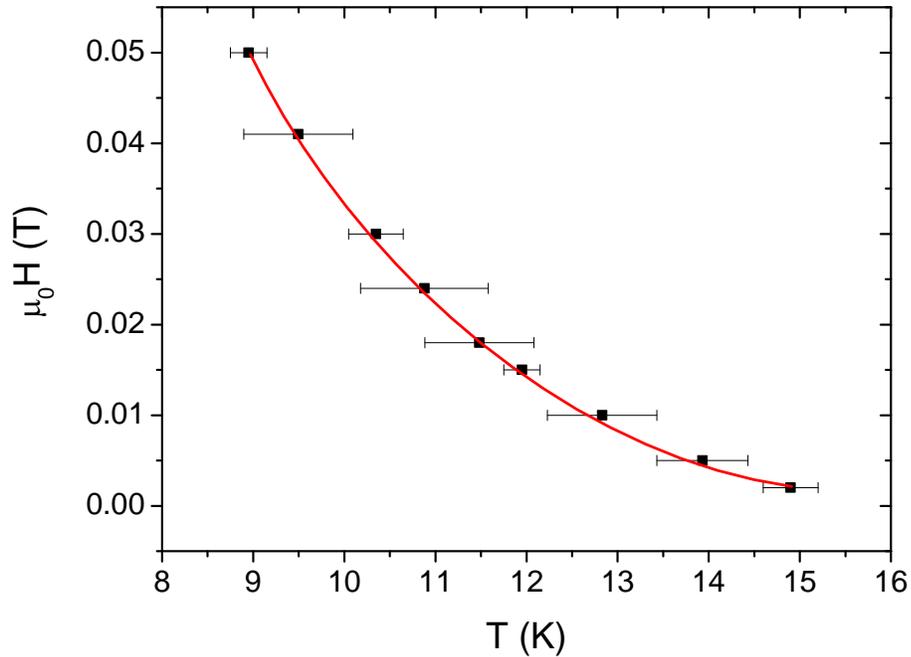


Figura 4. 20 - Dependência da temperatura de irreversibilidade ZFC-FC da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ em função do campo magnético aplicado. A linha contínua corresponde a um ajuste com a equação 4.16.

A Figura 4.21 mostra uma curva de histerese magnética na fase supercondutora, em $T = 5K$, da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$. O inserto mostra que, nesta temperatura, o ciclo de histerese fecha em aproximadamente $H = 40$ kOe. Esta é uma evidência da presença de junções fracas e de *pinning* pouco eficaz. A partir da diferença entre a magnetização dos dois ramos do ciclo de histerese, estimamos a corrente crítica (intragrão) em $H = 0,2$ kOe usando o modelo de Bean. Assim, a partir da equação

$$J_c = \frac{2}{d} \Delta M(H) = \frac{2}{d} (M^+ - M^-), \quad (4.17)$$

onde d é a espessura da amostra, estima-se $J_c (T = 5K, H = 0,2 \text{ kOe}) = 4,4.10 \text{ A/m}^2$.

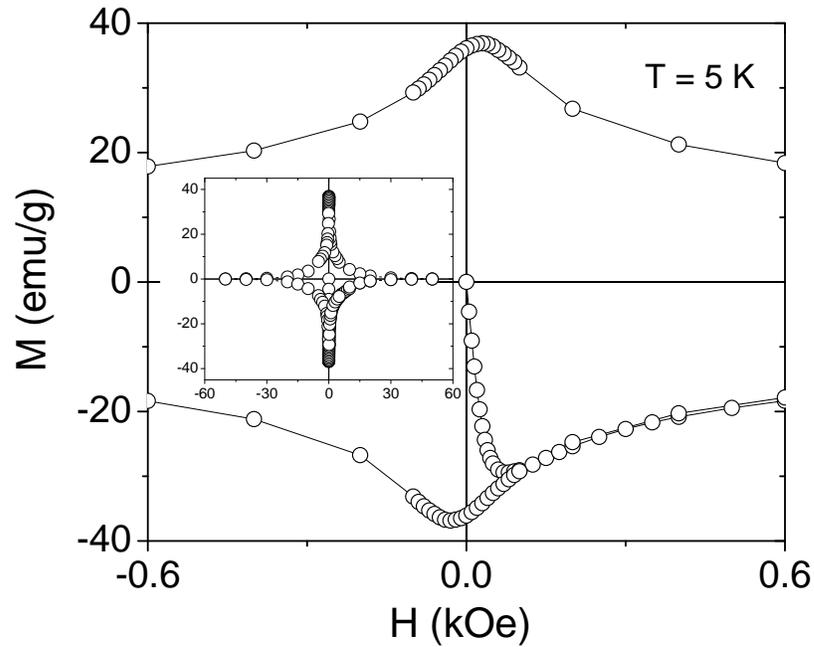


Figura 4.21 – Histerese magnética em $T = 5\text{K}$ da amostra $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ na região de baixos campos aplicados. No inserto, mostra-se o ciclo completo até $H = 50\text{ kOe}$. [Medida fornecida por Cris Adriano]

4.2.2 – Caracterização Elétrica

4.2.2.1 – Resistividade Elétrica

A Figura 4.22 mostra a dependência da resistividade elétrica da amostra $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ em função da temperatura. Observa-se um “*kink*” em $T_K \cong 105\text{K}$. A derivada $d\rho/dT$ (ver inserto superior na Figura 4.22) mostra uma clara anomalia tipo cúspide nesta temperatura. Esta característica, conforme discutido no Capítulo 1 e na referência [86] possivelmente está associada com uma ligeira distorção estrutural acompanhada de um certo ordenamento magnético incipiente. Acreditamos que o estado magnético que se forma no $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ em baixas temperaturas seja de mesma natureza que no sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, discutido anteriormente.

A transição supercondutora ocorre em $T_c = 16,2\text{ K}$, definida pelo máximo da curva $d\rho/dT$, que está mostrada no inserto superior da Figura 4.22. Em temperaturas ligeiramente superiores a T_c , e abaixo de 25 K , observa-se um pequeno máximo na resistividade, que pode ser melhor apreciado no inserto inferior da figura 4.22. Este máximo é uma característica da nossa amostra e, possivelmente, está associado à estabilização de uma ordem antiferromagnética. Um ordenamento antiferromagnético do tipo onda de densidade de spin (SDW) pode produzir um efeito de superzona, com abertura de novos gaps na estrutura de

bandas e conseqüente diminuição da densidade de portadores. Uma manifestação experimental deste mecanismo é a existência de um máximo na resistividade em temperaturas inferiores, porém próximas, à T_N [214].

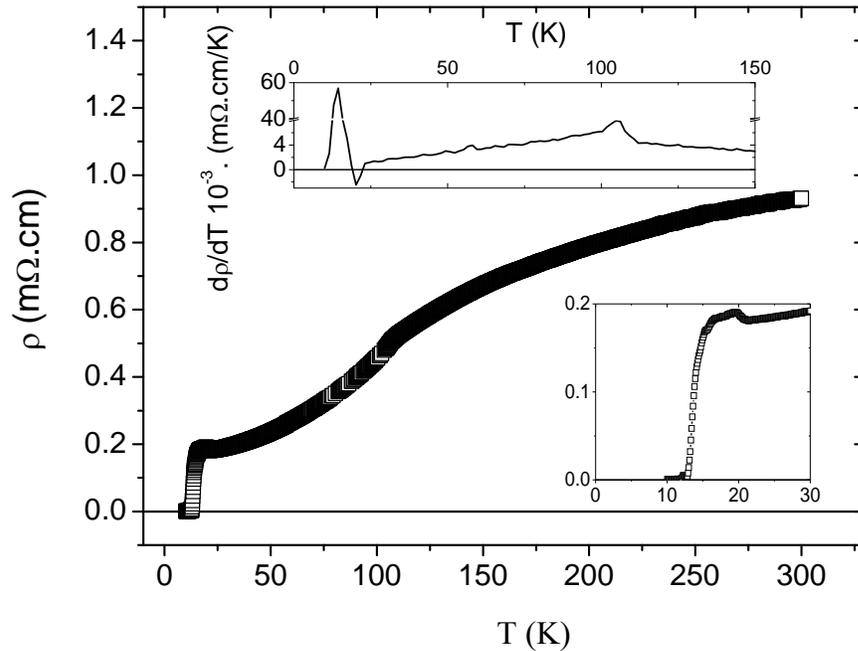


Figura 4.22 - Resistividade da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$. Abaixo é mostrada uma ampliação da região próxima da transição supercondutora. No incerto acima, mostra-se a derivada da resistividade em função de T . Observa-se os máximos que definem as temperaturas $T_K \sim 105$ K, referente ao kink observado em alta temperatura, e $T_c = 16,2$ K. Além disso, observa-se também um máximo negativo em $T \sim 20,2$ K, indicativo do efeito de superzona, associado à transição antiferromagnética.

4.2.2.2 – Magnetorresistência

A Figura 4.23 mostra o comportamento da magnetorresistência em função do campo aplicado, em temperatura fixa. Observa-se uma magnetorresistência fracamente positiva na fase normal, cuja amplitude cresce lentamente à medida que a temperatura é decrescida até $T = 25$ K. Em $T = 20$ K a magnetorresistência inverte de sinal, tornando-se negativa, e atinge grande amplitude. Na Figura 4.24 mostra-se a evolução da magnetorresistência medida em $H = 90$ kOe em função da temperatura. A fraca magnitude e o sinal positivo de $\Delta\rho$ em temperaturas superiores a 25 K indicam que sua origem é a força de Lorentz e, tal como no $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$, a condução por duas bandas (elétrons e lacunas), pode ser a origem de sua pequena amplitude.

A abrupta mudança de sinal da magnetorresistência em $T = 20$ K, e o forte aumento de sua magnitude, reflete o ordenamento magnético também revelado pelo efeito de superzona na

resistividade. A forte magnetorresistência positiva em $T = 15$ K deve-se simplesmente à supressão de flutuações supercondutoras.

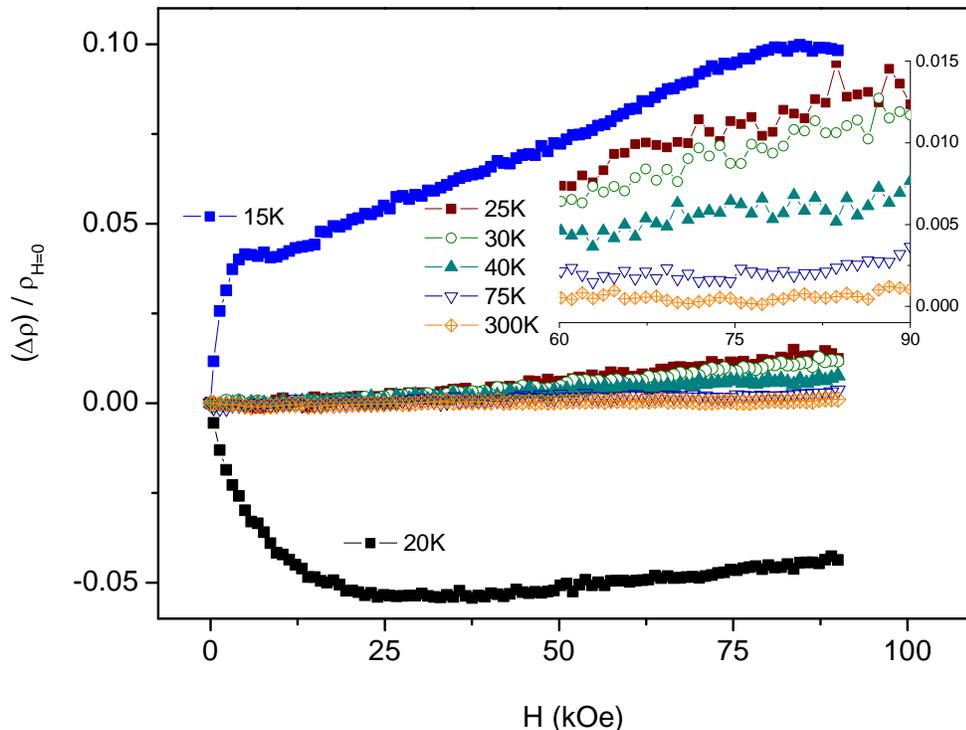


Figura 4.23 - Magnetorresistência da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ acima de T_c . O inserto mostra uma ampliação das medidas em temperatura fixa acima de 25 K na região de campos magnéticos superiores a 60 kOe.

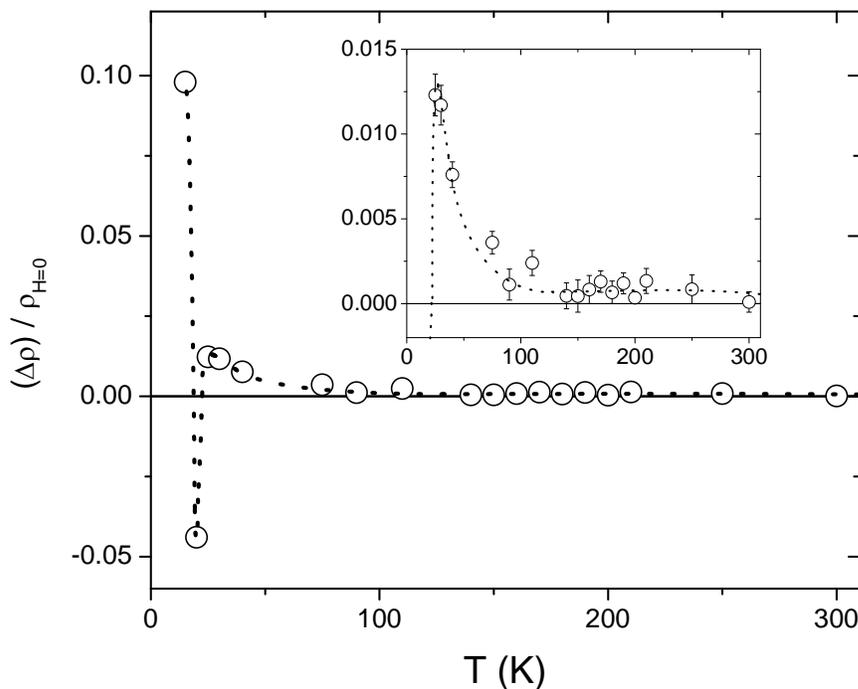


Figura 4.24 – Magnetorresistência em campo fixo $H = 90$ kOe em função da temperatura entre 15 K e 300 K. Observa-se a inversão do sinal da magnetorresistência em baixas temperaturas passando para negativo em $T \sim 20$ K e voltando a ser positivo em $T \sim 15$ K. O inserto mostra uma ampliação da magnetorresistência para $T > 20$ K. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

A Figura 4.25-(a) mostra, em escala logarítmica, o comportamento da resistência elétrica em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas durante a transição supercondutora. Em temperaturas entre 8 K e 11 K observa-se um curioso patamar nas curvas R versus H que ocorre quando a resistência alcança o valor característico de $R^* = 0.16 \text{ m}\Omega$.

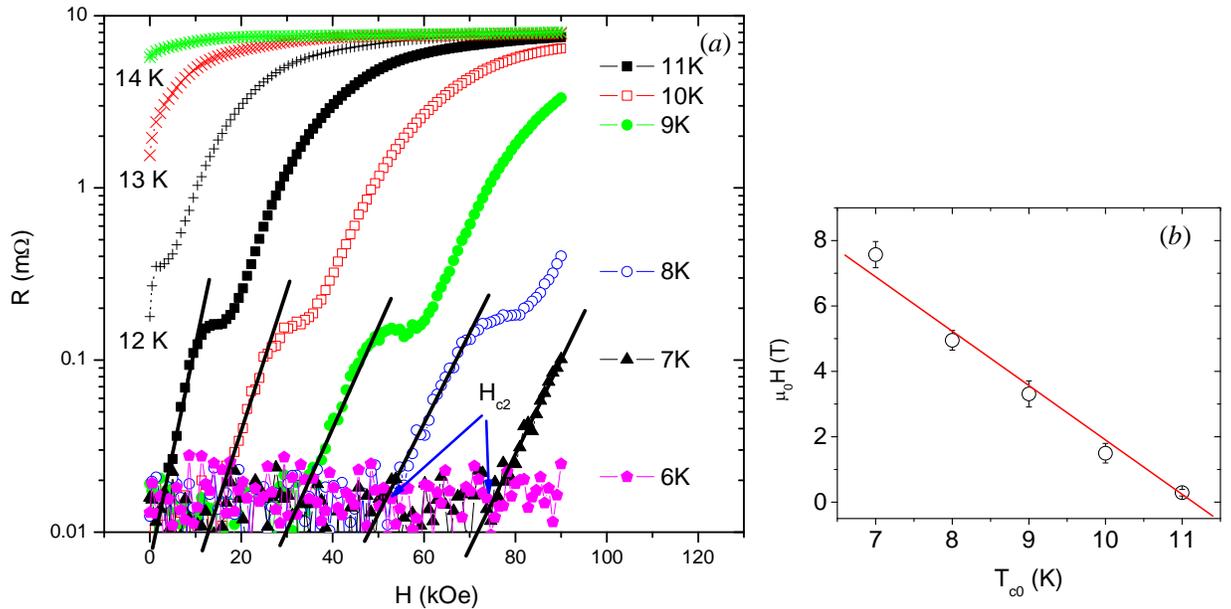


Figura 4.25 – (a) Resistência elétrica em função do campo magnético da amostra $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$ na transição supercondutora. (b) Diagrama H - T com ajuste segundo o modelo WHH.

A partir dos resultados da Figura 4.25 – (a) podemos determinar a dependência de T_{c0} com H_{c2} (definido pela intersecção das retas na Figura 4.25-(a) com o eixo H , onde $R = 0$), conforme mostra a Figura 4.25-(b). Definindo $T_{c0}^{H=0} = 12,9 \text{ K}$ (a temperatura em que a resistividade é nula) a partir da Figura 4.22, podemos estimar o campo crítico superior em $T_{c0} = 0 \text{ K}$ usando o modelo de WHH [202] aplicando a Equação 4.1 aos resultados da Figura 4.25-(b). O valor obtido para $H_{c2}(0) \sim 16 \text{ T}$.

4.2.2.3 – Efeito Hall

A resistência Hall, r_{Hall} , da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ apresenta comportamento aproximadamente linear com o campo magnético aplicado no intervalo de temperaturas entre 75 K e 300 K. A intensidade da resistência Hall aumenta conforme diminui a temperatura, como mostra a Figura 4.26-(b). Em temperaturas inferiores entre $T = 20$ K e $T = 75$ K, a resistência Hall, é praticamente constante. Abaixo de $T = 20$ K, r_{Hall} passa a diminuir fortemente de intensidade, porém o comportamento linear com o campo aplicado persiste até $T = 14$ K, que está abaixo da transição supercondutora. A Figura 4.26-(a) mostra estes resultados.

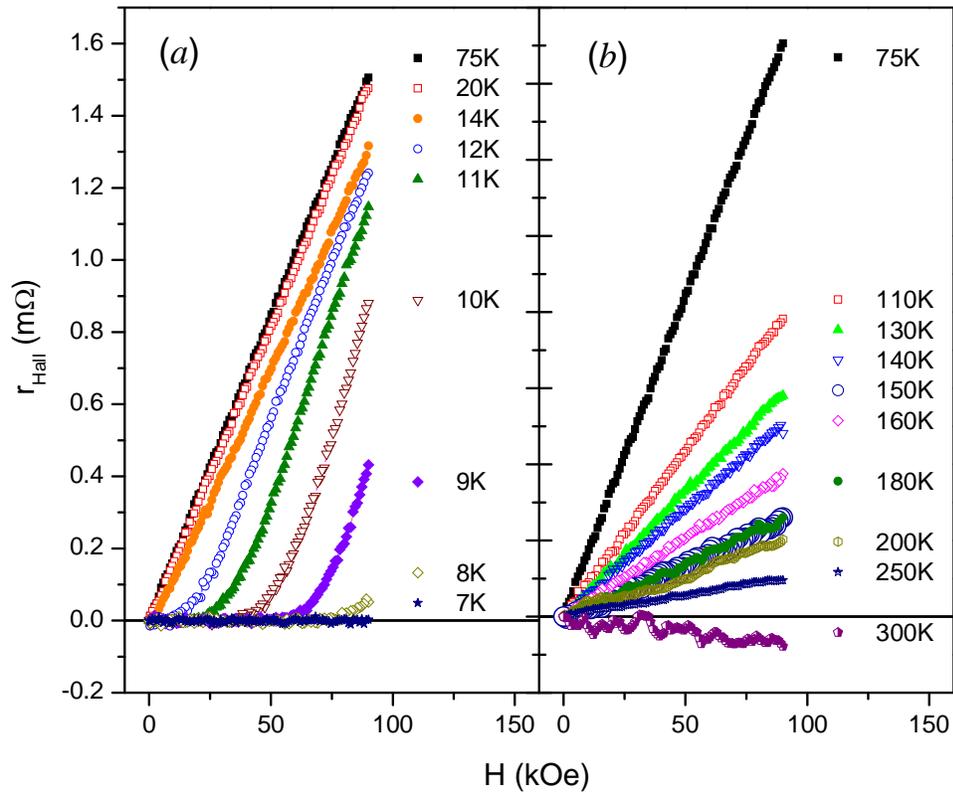


Figura 4.26 - Resistência Hall da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ em função do campo magnético em temperaturas (a) inferiores a 75 K e (b) superiores a 75 K.

A Figura 4.27 mostra a dependência do coeficiente Hall, $R_{Hall} = \frac{r_{Hall}}{\mu_0 H}$, da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ com a temperatura. Observa-se o aumento de R_H à medida que a temperatura diminui entre $T = 300$ K e $T = 75$ K. No intervalo de temperatura 20 K $< T < 75$ K forma-se um platô antes de R_H anular-se na transição supercondutora. Não é observada a inversão do sinal de R_H logo abaixo de T_c , tal como ocorre no $RuGd-1212$ e no $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Uma inversão de sinal

do R_H ocorre nas proximidades da temperatura ambiente e, possivelmente, é causada pelo efeito de condução por duas bandas.

Foi possível ajustar o coeficiente Hall medido da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ unicamente com a equação (4.5), $R_H^{ress} = Ae^{-\frac{T}{\Delta}}$, que ajustou os dados experimentais num amplo intervalo de temperaturas, de 75 K até 300 K, tal como é mostrado na Figura 4.27. Obteve-se os parâmetros $A = 17.10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ e $\Delta = 59 \text{ K}$. Este ajuste reforça a ideia de que o processo de formação das ressonâncias de densidade eletrônica nos sítios do Fe é fundamental para descrever os resultados experimentais de magneto-transporte nos novos supercondutores de ferro-calcogenetos e ferro-pnictídeos.

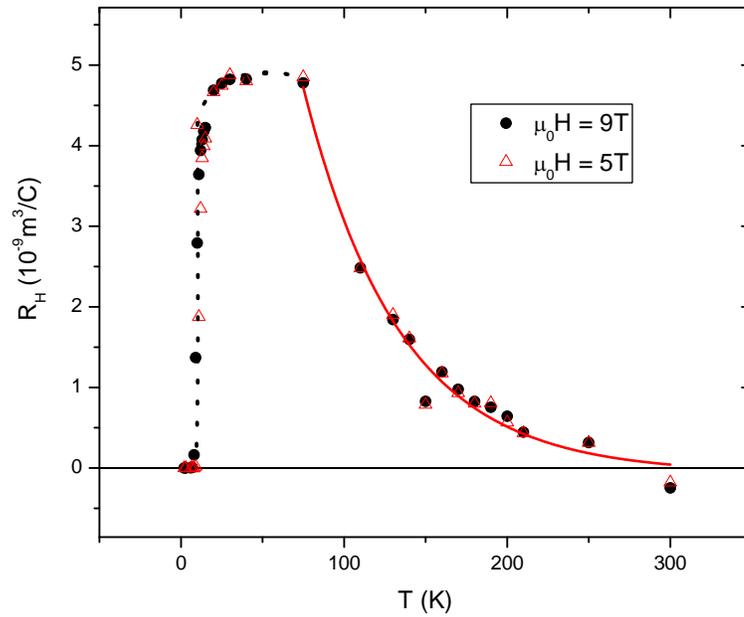


Figura 4.27 – Coeficiente Hall da amostra $Ba_{0.84}K_{0.16}Fe_2As_2$ em função da temperatura nos campos magnéticos aplicados $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ e 9 T . A linha contínua é um ajuste de R_H com a Equação 4.5. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Conclusões

Realizamos, neste trabalho, um estudo experimental de propriedades de magneto-transporte e de magnetização DC de amostras dos compostos $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ e $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$. As conclusões correspondentes aos resultados obtidos são apresentadas a seguir.

A partir da estimativa do momento magnético efetivo para o subsistema de Ru (μ_{Ru}) nas amostras estudadas de RuGd-1212, foi possível verificar que a valência dominante do íon Ru é 5+ para as amostras Ru-A e Ru-C e 4+ para a amostra Ru-B, na qual a concentração de oxigênio é menor. Este resultado mostra que, embora a dopagem neste composto seja intrínseca, ou seja, envolve a transferência de elétrons dos planos atômicos de Cu-O₂ para as camadas Ru-O₂, há um efeito dependente de amostra que envolve o conteúdo de oxigênio. A flutuação de valência do Ru possibilita um processo de formação de polarons ferromagnéticos extensos embebidos na matriz antiferromagnética, conforme proposta de Aligia e Gusmão [74]. No regime paramagnético, a susceptibilidade do subsistema Ru-O₂ é aproximadamente descrita pela lei de Curie-Weiss. O valor $\mu = 3,4 \mu_B$, encontrado para as amostras Ru-A e Ru-C sugere que o estado fundamental preferencial da camada 4d no Ru⁺⁵ é o t_{2g}. O momento magnético encontrado para amostra Ru-B é $\mu \sim 4,4 \mu_B$, correspondente ao íon Ru⁺⁴ no qual o elétron suplementar ocuparia um estado do duplete e_g, mantendo a correlação tipo Hund com os elétrons do tripleto t_{2g}. Este cenário é consistente com a ocorrência do mecanismo de dupla troca, que dá origem aos polarons ferromagnéticos flutuantes, compatíveis com a proposta teórica apresentada na referência [74].

Interpretamos os resultados de transporte elétrico na fase normal do RuGd-1212 supondo que a condução nesse sistema ocorra através de uma associação em paralelo das contribuições resistivas ρ_{Ru} e ρ_{Cu} respectivas aos planos Ru-O₂ e Cu-O₂. Acima da temperatura de ordenamento magnético, T_M , a magnetorresistência da componente ρ_{Ru} revela efeitos de supressão de desordem de *spin*, e abaixo de T_M , é estabilizado um estado antiferromagnético tipo-G, conforme os resultados reportados de difração de nêutrons. No entanto, nossas medidas de magnetização e magnetorresistência mostram que uma significativa componente ferromagnética acompanha o ordenamento em T_M .

Propomos que no intervalo de temperaturas inferiores a T_M a componente ρ_{Ru} apresenta efeitos dependentes da orientação de *spin* devidos ao transporte intra-polarons. O *background* antiferromagnético não é polarizado em *spin* e a resistividade desta região se soma, segundo

uma complexa associação “série-paralelo” à contribuição dos polarons. A condução por duas correntes polarizadas em *spin*, adequadamente descrita pelo modelo proposto por Campbell e Fert, é proposta para descrever os resultados de magnetotransporte no interior das regiões ferromagnéticas (polarons). Assim, a resistividade intra-polaron é escrita como

$$\rho_{Ru}^{(P)} = \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow) + \rho_{\uparrow\downarrow} [\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)]}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow) + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}.$$

O termo de mistura de *spins*, $\rho_{\uparrow\downarrow}$, tem papel importante na descrição dos resultados. Admitindo que a condução intra-polaron é fortemente polarizada em *spin* foi possível interpretar a magnetorresistência positiva observada num largo domínio de temperaturas no regime magneticamente ordenado, abaixo de T_M . Foi possível também estimar que uma fração entre 1% e 10% da região condutora da amostra Ru-A é ocupada pelos polarons ferromagnéticos. Observa-se magnetorresistência negativa num estreito intervalo de temperaturas logo superiores a T_c . É possível interpretar este curioso efeito com o modelo de condução por duas correntes associado com fortes efeitos de flutuações supercondutoras na condutividade.

O comportamento da anisotropia da magnetorresistência também foi estudado. Durante a transição supercondutora a anisotropia deve-se a efeitos de flutuações supercondutoras. Na região de altos campos deve-se, possivelmente, à dissipação causada pela deriva de vórtices evanescentes por ação da força de Lorentz.

Medidas de magnetização e de espectroscopia Mössbauer numa amostra texturizada do sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ mostram que não há ordem magnética espontânea neste sistema, ao menos em temperaturas superiores a 4.2 K. Medidas de magnetização, entretanto, sugerem que algum ordenamento induzido pelo campo pode ocorrer em baixas temperaturas. Pequenas irreversibilidades ZFC-FC também indicam a presença de correlações magnéticas.

Na interpretação dos resultados de magneto-transporte e transporte térmico obtidos no sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, propomos que a complexa fenomenologia observada resulta da combinação de condução por duas correntes, uma de elétrons e outra de lacunas, flutuações magnéticas e flutuações supercondutoras. Propomos então que o mecanismo responsável pelos efeitos observados na fase normal deva considerar a formação de ressonâncias eletrônicas de densidades eletrônica, com flutuações de *spin*, nos sítios do Fe. Este mecanismo, possivelmente envolve fortes modificações na densidade de estados no nível de Fermi, como ocorre na abertura de um pseudogape. Os efeitos resultantes da formação de ressonâncias de densidade eletrônica são dominantes em baixas temperaturas, enquanto que nos regimes de temperaturas intermediárias e altas, efeitos clássicos, como supressão de desordem de *spin* e curvatura das trajetórias eletrônicas causadas pela força de Lorentz, produzem contribuições competitivas, que provocam inversões de sinal na magnetorresistência, no efeito Hall e no coeficiente de

Seebeck. A contribuição devida às ressonâncias de densidade eletrônica é identificada através de uma dependência exponencial com a temperatura, do tipo $e^{-\frac{T}{\Delta}}$, que se manifesta claramente no coeficiente Hall e no coeficiente Seebeck. O valor ajustado da energia característica $\Delta \sim 32$ K é praticamente o mesmo para as duas propriedades.

A supressão de flutuações supercondutoras pelo campo aplicado produzem uma forte contribuição positiva para a magnetorresistência nas proximidades de T_c .

A inversão do coeficiente Hall do $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ logo abaixo da transição supercondutora deve-se ao fato de que quase-partículas do tipo elétron são dominantes em temperaturas logo abaixo de T_c .

A amostra estudada do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, mesmo sendo um monocristal, apresenta efeitos de desordem e da presença de junções fracas que são observáveis nas propriedades magnéticas e de magneto-transporte. Através de medidas de magnetização segundo os procedimentos ZFC-FC identifica-se uma linha de irreversibilidades compatível com a teoria de Almeida-Thouless.

Nas medidas de resistividade, observou-se uma anomalia tipo “*kink*” em $T_K \cong 105$ K. Esta característica, possivelmente, está associada com uma ligeira distorção estrutural acompanhada de um certo ordenamento magnético incipiente. Acreditamos que o estado magnético que se forma no $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ nesta faixa de temperaturas seja de mesma natureza que no sistema $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. A fenomenologia proposta na interpretação dos resultados de magnetotransporte considera a formação de ressonâncias de densidade eletrônica, com flutuações de spin nos sítios do Fe. Os resultados de resistividade mostram claramente um efeito de superzona magnética em temperaturas inferiores a $T_M \cong 20$ K. A magnetorresistência é fortemente negativa em temperatura ligeiramente inferior a T_M . Ambas as propriedades indicam que um ordenamento antiferromagnético ocorra em nossa amostra nesta temperatura. Este ordenamento ocorre em temperatura superior à temperatura crítica supercondutora, cujo valor está entre 13 K e 16 K, dependendo do critério experimental usado para defini-la.

De maneira geral, os resultados apresentados e discutidos nesta Tese revelam que a fenomenologia relacionada à interação entre as ordens magnética e supercondutora é complexa e multifacetada. No sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, nossos resultados de magnetização e de magnetotransporte em 3 diferentes amostras favorecem o indicativo de que o magnetismo e a supercondutividade nucleiam em subestruturas distintas. Os planos atômicos de Ru-O_2 controlam as propriedades magnéticas, enquanto que a supercondutividade é estabelecida, predominantemente, nas camadas de Cu-O_2 . No entanto, a condução eletrônica na fase normal revela feitos originados por ambas as subestruturas. No sistema texturizado $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, os

resultados de espectroscopia Mössbauer, resistividade, magnetoresistência, efeito Hall e efeito Seebeck fornecem importantes informações sobre o processo de formação de momentos magnéticos localizados em sistemas de elétrons itinerantes. Neste sistema, claramente, as flutuações magnéticas e supercondutoras estão relacionadas aos mesmos elétrons, que se organizam em superfícies de Fermi tipo elétron e tipo lacuna com certo grau de congruência. Possivelmente, as flutuações magnéticas são responsáveis ou – mais provavelmente – reforçam o mecanismo que produz o pareamento. Uma fenomenologia análoga é observada na amostra monocristalina de $\text{Ba}_{0.84}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Também, neste caso flutuações magnéticas são claramente observadas nas propriedades de magnetotransporte. Neste sistema, porém, evidências de ordenamento antiferromagnético em temperatura ligeiramente superior a T_c são observadas na resistividade e na magnetorresistência. Portanto, neste caso, parece haver coexistência de ambas as ordens. Em razão do caráter inhomogêneo do estado supercondutor nesta amostra, é possível que a coexistência se processe através de uma separação de fases.

Como um comentário final, acrescentamos que a análise dos resultados experimentais relativos ao ferro-calcogeneto e ao ferro-pnictídeo estudados neste trabalho, mostrou que possíveis efeitos de coerência das ressonâncias nos sítios do Fe se revelam importantes na compreensão das propriedades da fase normal. Este mecanismo se traduz em um forte indício de que o controverso fenômeno do pseudogape, importante na descrição da natureza física dos sistemas em que supercondutividade e magnetismo se manifestam, tem origem em flutuações magnéticas.

Dentre as possibilidades de trabalhos futuros relacionadas a esta Tese, destacamos a continuidade da pesquisa com algumas propostas.

A produção de amostras monocristalinas do rutenocuprato $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ tornariam possíveis estudos mais detalhados sobre as correlações existentes nesse complexo sistema em que interações entre a supercondutividade e o magnetismo coexistem de forma aparentemente cooperativa. Uma interessante possibilidade a investigar em amostras monocristalinas do RuGd-1212 é a formação de empilhamento de polarons magnéticos ao longo do eixo-c. Em razão da distância entre os planos de Ru-O_2 presume-se que, em campo nulo, os momentos magnéticos de polarons vizinhos se acoplarão antiferromagneticamente através da interação dipolar. A aplicação de campo na orientação paralela aos planos de Ru-O_2 tenderia a alinhar ferromagneticamente os momentos magnéticos do empilhamento de polarons. Um tal fenômeno poderia produzir um efeito tipo válvula de spin em escala das distâncias interatômicas na condução elétrica ao longo do eixo-c.

No caso dos ferro-pnictídeos e dos ferrocalcogenetos também nos parece que a investigação das propriedades de magnetotransporte na orientação do eixo-c é uma perspectiva

interessante. É fundamental determinar se o transporte é coerente ao longo do eixo-c e se uma superfície de Fermi tridimensional pode ser definida. Na mesma linha, medidas magnéticas e de magnetotransporte em altos campos visando o estudo de oscilações quânticas, parece-nos de importância fundamental para a elucidação das propriedades eletrônicas dos novos supercondutores com base em ferro.

A seguir, segue uma lista de trabalhos publicados com estudos realizados em sistema estudados nesta Tese. Os trabalhos abaixo foram realizados nas mesmas amostras estudadas nesta Tese.

Luiz Pimentel Júnior, Jorge; Pureur, Paulo; Santos Lopes, Cristiano; Carlos Serbena, Francisco; Eugenio Foerster, Carlos; Aparecida da Silva, Simone; Roberto Jurelo, Alcione; Luiz Chinelatto, Adilson. Mechanical properties of highly oriented $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ superconductor. *Journal of Applied Physics*, v.111, p.033908, 2012.

Lopes, Cristiano Santos, Foerster, Carlos Eugênio, Serbena, Francisco Carlos, Júnior, Pedro Rodrigues, Jurelo, Alcione Roberto, **Júnior, Jorge Luiz Pimentel**, Pureur, Paulo, Chinelatto, Adilson Luiz Raman spectroscopy of highly oriented $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ superconductor. *Superconductor Science and Technology*, v.25, p.025014, 2012.

Pinheiro, Lincoln Brum Leite Gusmão, Serbena, Francisco Carlos, Foerster, Carlos Eugênio, Júnior, Pedro Rodrigues, Jurelo, Alcione Roberto, Chinelatto, Adilson Luiz, **Júnior, Jorge Luiz Pimentel** Mechanical properties of polycrystalline $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ superconductor. *Physica. C, Superconductivity*, v.471, p.179-184, 2011.

JURELO, A. R., **PIMENTEL JR, J. L.**, FABRIS, F. W., SCHAF, J., PUREUR, P, VIEIRA, V. N. Hall effect and magnetization in the magnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physica. B, Condensed Matter (Print)*. , v.384, p.259 - 261, 2006.

PIMENTEL JR, J, JURELO, A, PUREUR, P. Magnetoresistance in the magnetic and superconducting phases of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. , v.320, p.e519 - e521, 2008.

Os trabalhos a seguir, referentes às amostras de FeSe_x , foram realizados durante a elaboração das amostras de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

Pimentel Júnior, Jorge Luiz, Serbena, Francisco Carlos, Jurelo, Alcione Roberto Characterization of FeSe_x Superconductor Prepared by Different Thermal Routes by Instrumented Indentation. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v.24, p.143 - 1441, 2011.

Pimentel, Jorge Luiz, Jurelo, Alcione Roberto, Foerster, Carlos Eugênio, Júnior, Pedro Rodrigues, Costa, Rosângela Menegotto Mechanical properties of FeSe_x superconductor. Physica. C, Superconductivity (Print). , p.S411, 2009.

O trabalho abaixo, referente à uma amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ fabricada nesta Tese, foi aceito para publicação:

Jurelo, Alcione Roberto, Serbena, Francisco Carlos, DE SOUZA, GELSON BISCAIA, Foerster, Carlos Eugênio, SABINO, NILSON BIAGINI, DA SILVA, SIMONE APARECIDA, Lopes, Cristiano Santos, **Pimentel, Jorge Luiz** Nanoscratch in highly oriented $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ superconductor. Wear (Lausanne), 2013.

Os trabalhos a seguir foram realizados em amostras do supercondutor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, semelhantes à estudada nesta Tese.

Salem-Sugui, S., Ghivelder, L., Alvarenga, A., Cohen, L., Yates, K., Morrison, K., **Pimentel, J.**, Luo, Huiqian, Wang, Zhaosheng, Wen, Hai-Hu. Flux dynamics associated with the second magnetization peak in the iron pnictide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Physical Review. B, v.82, p.054513 - , 2010.

Salem-Sugui, S., Ghivelder, L., Alvarenga, A. D., **Pimentel, J. L.**, Luo, Huiqian, Wang, Zhaosheng, Wen, Hai-Hu. Superconducting fluctuations in the reversible magnetization of the iron-pnictide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Physical Review. B, v.80, p.014518, 2009.

Neste apêndice são apresentadas algumas das possíveis origens de respostas magnéticas observadas em materiais estudados, como por exemplo, as amostras estudadas nesta Tese. São também apresentadas algumas propriedades de magnetotransporte pertinentes. Por fim, acrescenta-se cópia de um trabalho referente às propriedades mecânicas de uma amostra de $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

A – Respostas Magnéticas dos Materiais

Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura constituem-se numa importante ferramenta para caracterização de materiais. Em sistemas constituídos de átomos no estado fundamental, com camadas eletrônicas completas, a resposta diamagnética, característica que toda a matéria tem de excluir o campo magnético aplicado sobre ela, resulta do efeito da lei de Faraday-Lenz sobre os circuitos formados pelas órbitas eletrônicas. Os materiais diamagnéticos não possuem magnetização (\vec{M}) em campo aplicado nulo, e na presença de campo magnético (\vec{H}), adquirem magnetização contrária à direção de \vec{H} . A resposta diamagnética global é muito fraca, mas predomina em sólidos isolantes onde não existem momentos magnéticos associados com camadas eletrônicas incompletas, ou seja, sistemas que não sejam constituídos de átomos com momento magnético permanente. A susceptibilidade magnética desses sistemas, χ_{LG} , denominada de susceptibilidade de Langevin, é negativa, quantitativamente muito fraca e independente da temperatura. Substâncias que também não apresentam magnetização espontânea em campo nulo, porém possuam um estado excitado não nulo, em certas circunstâncias magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado, são denominadas paramagnéticas e sua susceptibilidade magnética, denominada de susceptibilidade de Van Vleck, χ_{VV} , é positiva e independente da temperatura.

No caso de um sistema de momentos localizados (de volume igual a V), um momento de dipolo magnético atômico ($\vec{\mu}$) em presença de uma indução magnética (\vec{B}) fica sob ação de um torque ($\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$) que o faz precessionar em torno do eixo do campo. Assim, a presença de \vec{B} introduz um termo energético ($E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$) a partir do qual é possível obter a

magnetização ($\vec{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_{mag}}{\partial \vec{B}}$), e a susceptibilidade magnética ($\chi = -\frac{\mu_0}{V} \frac{\partial^2 E_{mag}}{\partial B^2}$). Se o movimento de precessão for dissipativo, $\vec{\mu}$ tenderá a se orientar paralelamente a \vec{B} .

Considerando o desdobramento energético produzido pelo campo (efeito Zeeman) e supondo que o sistema de spins está em contato com um reservatório de calor clássico, podemos usar a estatística de Maxwell-Boltzmann para calcular a magnetização e encontrar a expressão que define a susceptibilidade magnética de Curie

$$\chi_c = \frac{C}{T}, \quad (\text{A.1})$$

onde $C = \frac{ng_J^2 \mu_0 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$ é a constante de Curie (onde g_J é o fator de Landé). No SI, a constante de Boltzmann, o magneton de Bohr e a permeabilidade magnética do vácuo valem, respectivamente, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K e $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T e $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ T.m/A.

Um gás de elétrons não interagente possui uma resposta quantitativamente fraca comparada à de um gás de elétrons que exhibe um comportamento do tipo Curie, onde os elétrons do gás são descritos por uma estatística clássica. Neste caso, a origem do comportamento magnético é denominado de paramagnetismo de Pauli, onde a susceptibilidade de Pauli $\chi_P = 2\mu_0 \mu_B^2 N(E_F)$ depende da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, $N(E_F)$. Outra alternativa, onde a resposta magnética do gás de elétrons não interagentes é devida a efeitos diamagnéticos, provenientes do acoplamento do movimento orbital dos elétrons do gás com o campo magnético externo, é denominada de diamagnetismo de Landau. É fácil mostrar que esta contribuição, originada pelo momento magnético induzido pelo campo aplicado, é numericamente igual a $\chi_{LD} = -\frac{\chi_P}{3}$.

Assim, a suscetibilidade total χ_{total} de sistemas magnéticos não interagentes e sem momento magnético permanente, tem duas origens. Uma devida aos elétrons das camadas atômicas internas (χ_{VV}, χ_{LG}), e outra aos elétrons de condução (χ_P, χ_{LD}). Em metais, a resposta será globalmente paramagnética ou diamagnética, dependendo do termo dominante em $\chi_{total} = \chi_{VV} + \chi_{LG} + \chi_P + \chi_{LD}$. Quando a densidade de estados no nível de Fermi é suficientemente elevada, a resposta paramagnética domina.

Alterações no comportamento de momentos magnéticos isolados que não produzam efeito cooperativo, denominadas de efeitos de íon único, também afetam o comportamento magnético dos sólidos. Dentre estes efeitos, o mais importante é o campo elétrico cristalino. A presença de átomos vizinhos a um certo íon modifica o potencial coulombiano sentido pelos

elétrons desse íon. Essa contribuição modifica o campo elétrico local, refletindo as propriedades de simetria da estrutura cristalina, afetando os graus de liberdade orbitais das funções de onda atômicas. Os efeitos da energia potencial eletrostática associada ao campo cristalino, tratados como perturbação aos estados de íon livre, dependem da intensidade do campo cristalino, classificada como

- i) forte, situação que não é relevante para as propriedades magnéticas atômicas, pois a magnitude da energia eletrostática associada ao campo cristalino é da mesma ordem de grandeza da interação coulombiana interna à camada eletrônica afetada. Assim, as regras de Hund são fortemente perturbadas.
- ii) intermediária, onde a energia coulombiana intra-camada é dominante, mesmo o campo cristalino possuindo magnitude superior à interação spin-órbita. Deste modo, as regras de Hund referentes aos acoplamentos $s-s$ e $l-l$ permanecem válidas.
- iii) fraca, com magnitude inferior à interação spin-órbita. Este caso é observado aos íons de terra-rara, onde a camada $4f$ é responsável pelo momento magnético.

Sistemas sólidos, constituídos de átomos cujos momentos magnéticos interajam mutuamente, dando origem a propriedades magnéticas, são denominados de sistemas magnéticos interagentes. O modelo de spins localizados de Heisenberg é baseado no fato de que onde a interação eletrostática entre dois elétrons pode ser descrita pela soma de um termo de interação coulombiana direta e um termo de troca. Este modelo descreve de forma detalhada algumas das diversas situações em que as correlações entre momentos microscópicos produzem estados cooperativos. O termo de troca deve-se ao princípio da exclusão, ou seja, na descrição da interação entre férmions se faz necessária a consideração que a função de onda do estado de duas ou mais partículas deve ser anti-simétrica.

A diferença de energia, $2J_{ij}$, entre estados eletrônicos com spins paralelos e spins anti-paralelos, centrados nos sítios distintos i e j , pode ser escrita em termos dos operadores de spin dos elétrons interagentes

$$h_{spin} = -J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (\text{A.2})$$

que, somando sobre todos os pares de spins, pode ser generalizada no Hamiltoniano de Heisenberg, dado por

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (\text{A.3})$$

onde os termos J_{ij} são denominados integrais de troca.

A estratégia baseada na aproximação de campo médio ao modelo de Heisenberg mostra-se eficiente também na descrição de sistemas que apresentam paramagnetismo de momentos localizados. Acima da temperatura crítica (estado paramagnético), a susceptibilidade magnética pode ser bem descrita pela soma de uma contribuição independente da temperatura, χ_0 , devida aos termos de Langevin e Van Vleck, e a susceptibilidade de Curie-Weiss:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}, \quad (\text{A.4})$$

onde a constante de Curie-Weiss é $C = \frac{n\mu_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k_B}$ e n define a densidade de íons com momento

magnético efetivo $\mu_{\text{eff}}\mu_B$. A curva $(\chi - \chi_0)^{-1}$ versus T , exemplificada de modo genérico na Figura A.1, fornece uma relação linear que permite a determinação dos parâmetros C , θ e, conseqüentemente, de μ_{eff} . O valor de μ_{eff} também pode ser calculado através da regra de Hund ou seja, $\mu_{\text{eff}} \approx g_J \sqrt{J(J+1)}$, onde J é o momento angular total da camada incompleta e g_J é o fator de Landé. No SI, a constante de Boltzmann e o magneton de Bohr valem, respectivamente, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K e $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T.

A temperatura de Curie-Weiss θ fornece uma medida da intensidade e da natureza das interações magnéticas. Seu valor corresponde aproximadamente ao valor da temperatura de ordenamento magnético. Para $\theta > 0$, denominamos $\theta = T_{\text{Curie}}$, e a ordem estabelecida é do tipo ferromagnética. Para $\theta < 0$, denominamos $\theta = -T_{\text{Néel}}$, e a ordem estabelecida é do tipo antiferromagnética.

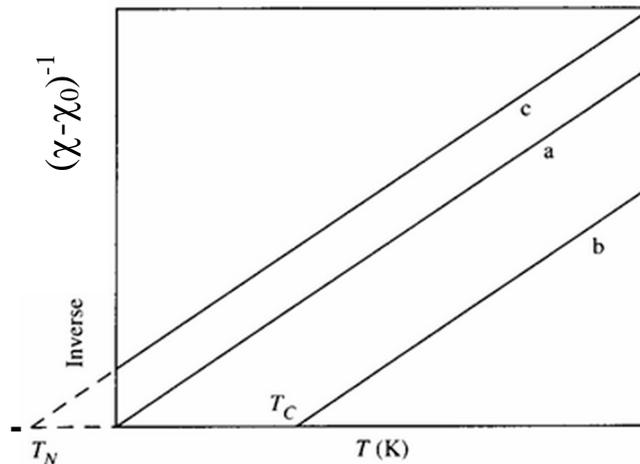


Figura A.1 - A curva $(\chi - \chi_0)^{-1}$ versus T identifica, a partir da Lei de Curie-Weiss, se o sistema analisado é (a) paramagnético, (b) ferromagnético ou (c) antiferromagnético.

A interação de troca, utilizada na descrição do acoplamento magnético cooperativo do modelo de Heisenberg, realiza uma troca direta entre as funções de onda de camadas eletrônicas semi-preenchidas centradas em átomos vizinhos. Este procedimento é justificável quando os átomos magnéticos estão suficientemente próximos para haver um recobrimento apreciável destas funções de onda. No entanto, existem materiais magneticamente interagentes, como por exemplo as manganitas, onde os átomos distam uns dos outros de forma que o recobrimento direto entre as funções de onda de suas camadas incompletas é inexpressivo e não explica os ordenamentos magnéticos observados. Nestes casos, supõe-se mecanismos de interações indiretas, nos quais um agente intermediário transporta a informação sobre o estado de um determinado momento atômico para seus vizinhos mais próximos, originando um ordenamento coletivo de longo alcance.

O ordenamento observado em sistemas que o átomo magnético apresenta flutuação de valência, como no caso do manganês, que é responsável pelo acoplamento ferromagnético nas manganitas, pode ser descrito através da interação de dupla-troca. Nesses sistemas, de estrutura tipo perovskita, o campo cristalino tem simetria predominantemente octaedral no sítio do Mn. Assim, o estado 3d do manganês divide-se no estado e_g , duplamente degenerado, e no estado t_{2g} , de menor energia e triplamente degenerado. As fortes correlações eletrônicas no nível 3d do Mn favorecem o alinhamento paralelo dos spins dos quatro elétrons do Mn^{3+} (três ocupam o t_{2g} e um ocupará o nível e_g , como mostra a Figura A.2). Assim, quando o elétron do nível e_g salta para uma lacuna do vizinho Mn^{4+} , ele tende a conservar a orientação do seu spin. A probabilidade de ocorrer o salto (“*hopping*”) é favorecida se os spins dos íons Mn^{4+} e Mn^{3+} forem paralelos. O “*hopping*” e o aumento da mobilidade eletrônica acarretam na diminuição da energia do estado fundamental do sistema, conferindo-lhe características metálicas.

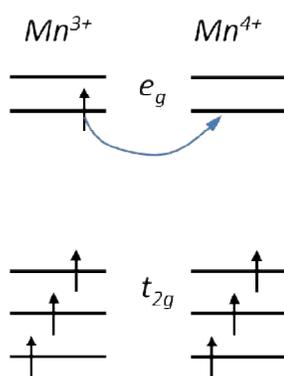


Figura A.2 – Estrutura de níveis eletrônicos para o manganês nas manganitas. A flutuação de valência do Mn favorece o acoplamento ferromagnético pelo mecanismo de dupla-troca.

Em contraste com o estado fundamental paramagnético do gás de elétrons livres, em que a densidade de spins é uniforme, ondas de densidade de spin (SDW - *spin density wave*), são estados fundamentais do gás de elétrons de um sistema metálico em que a interação elétron-elétron é relevante. As ondas de densidade de spin, caracterizadas por modulações da densidade de spin da nuvem eletrônica, produzem um estado globalmente antiferromagnético. O Modelo de Hubbard permite a uma descrição simples de um estado fundamental SDW a partir do Hamiltoniano

$$H = -\sum_{i,j} t_{ij} (c_{i\uparrow}^* c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^* c_{j\downarrow}) + \frac{1}{2} U \sum_i c_{i\uparrow}^* c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^* c_{i\downarrow}, \quad (\text{A.5})$$

onde $c_{i\sigma}^*$ ($c_{i\sigma}$) são operadores de criação (destruição) de elétrons de spin σ no sítio i da estrutura sólida. No primeiro termo, em geral a integral de “*hopping*” t_{ij} é restrita aos primeiros vizinhos, onde supõe-se que atue como um invariante translacional $t_{ij} = t > 0$. O segundo termo, parametrizado pela quantidade $U > 0$, descreve a repulsão coulombiana entre elétrons do mesmo sítio, com spin opostos, obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli. Este modelo, cuja interpretação está centrada nas correlações entre elétrons induzidas pela competição entre o termo cinético e a repulsão coulombiana, prevê que a susceptibilidade estática do sistema interagente (no regime de fracas correlações coulombianas, no limite quando $U \rightarrow 0$) pode ser

$$\chi(0) = \frac{\chi_P}{1 - \frac{U}{n} N(E_F)}, \quad \text{onde } \chi_P \text{ é a susceptibilidade de Pauli e o termo } \frac{U}{n} \equiv \ell \text{ torna}$$

este modelo compatível com o critério de Stoner do magnetismo itinerante. O fato do termo U do Hamiltoniano de Hubbard representar uma energia repulsiva, enquanto que o parâmetro I descreve a repulsão entre elétrons não localizados, é consistente ao considerarmos que na repulsão entre dois elétrons de spin opostos, as partículas interagentes encontram-se espacialmente próximas.

Portanto, a contribuição magnética SDW, onde a interação coulombiana U é fraca frente ao hopping, é dada pela susceptibilidade generalizada

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi_0(\vec{q})}{1 - \frac{2U\chi_0(\vec{q})}{ng_s^2 \mu_0 \mu_B^2}}, \quad (\text{A.6})$$

sendo a susceptibilidade do gás de elétrons correlacionados dada por $\chi_0(\vec{q}) = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 N(E_F)}{1 - \ell N(E_F)}$,

onde ℓ (que possui dimensão de [energia].[volume]) parametriza a repulsão coulombiana. É interessante notar que a temperatura crítica da transição de fase SDW, dada por

$k_B T_c^{SDW} = 1,14 E_F e^{\left(-\frac{1}{\lambda_{SDW}}\right)}$, é formalmente idêntica à expressão prevista pela teoria BCS para a

temperatura crítica supercondutora, $k_B T_c^{BCS} = 1,13 \hbar \omega_c e^{\left(-1/\lambda_{BCS}\right)}$. A expressão para o gape SDW também tem seu análogo na teoria BCS, mantendo a relação com a expressão para a temperatura crítica através de uma simples constante.

B – Propriedades de Magneto-transporte em Materiais Magnéticos

Modelo de duas correntes para a resistividade elétrica

O modelo de duas correntes, proposto por Mott para explicar o comportamento da condutividade elétrica de metais nas vizinhanças de uma transição ferromagnética, supõe que a contribuição para a condutividade total devida aos elétrons pertencentes às sub-bandas de spin majoritários e minoritários sejam independentes, e dadas, respectivamente, por σ_{\uparrow} e σ_{\downarrow} . Neste modelo a condutividade elétrica em sistemas que tenham momentos magnéticos itinerantes é expressa como uma associação em paralelo de dois termos correspondentes às duas correntes, onde a densidade de elétrons de uma sub-banda dependente de spin supostamente não se altera, ou seja, o eventual espalhamento de uma sub-rede para outra é compensado pelo processo inverso. Assim, a condutividade total é dada por

$$\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}. \quad (\text{B.1})$$

De forma equivalente, podemos escrever a resistividade total, em termos das contribuições das bandas majoritária, ρ_{\uparrow} , e minoritária, ρ_{\downarrow} , como

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}. \quad (\text{B.2})$$

O modelo de Mott não considera interações com inversão de spin que podem ocorrer quando processos de espalhamento devidos às interações elétron-magnon, ou spin-órbita estão envolvidos e que tendem a misturar as duas correntes. A adição de um termo relacionado aos processos de mistura de spin, $\rho_{\uparrow\downarrow}$, modifica a associação em paralelo para a resistividade elétrica segundo o modelo de Mott (Equação (B3)), foi proposta por Campbell e Fert em 1976. Eles reportaram que a resistividade elétrica total, considerando os processos de espalhamento que misturam as correntes dependentes de spin, é expressa por

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow} (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}. \quad (\text{B.3})$$

O efeito Hall

A contribuição de Lorentz (ordinária)

O efeito Hall é observado quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente ao plano de condução de um material que esteja transportando corrente elétrica. A corrente de portadores é defletida pela força de Lorentz associada ao campo magnético. Como consequência, ocorre um acúmulo de cargas nas extremidades laterais do material, que gera um campo elétrico transversal chamado campo de Hall (Figura B.1).

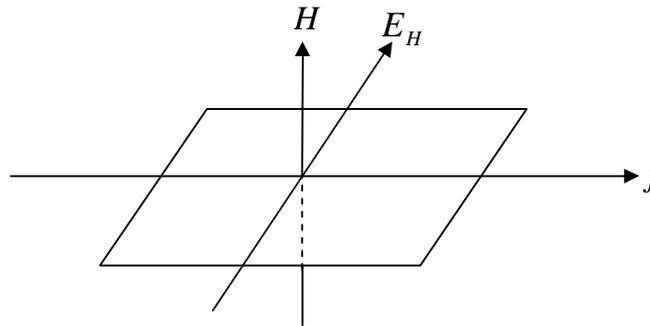


Figura B.1 - A aplicação de um campo magnético H perpendicular à densidade de corrente j , tem como consequência o surgimento de um campo elétrico transversal (campo de Hall E_H) na amostra.

O campo de Hall é expresso por:

$$E_H = \rho_o j = R_o j B, \quad (\text{B.3})$$

onde ρ_o é a resistividade Hall de Lorentz, j é a densidade de corrente, $B = \mu_o H$ é a indução magnética aplicada, $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$ e R_o é chamado de coeficiente Hall de Lorentz, ou coeficiente Hall ordinário. Num condutor não-magnético, onde o transporte é feito por uma única banda, o coeficiente Hall ordinário é dado por:

$$R_o = \frac{1}{nq}, \quad (\text{B.4})$$

onde n é a densidade de portadores e q o valor das suas cargas. A determinação experimental do coeficiente R_o é importante, pois com ela obtemos diretamente a densidade de cargas do material. Seu sinal indica se a condução é feita por elétrons ($q = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \Rightarrow R_o < 0$) ou por lacunas ($q = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \Rightarrow R_o > 0$). O coeficiente Hall de Lorentz R_o é praticamente independente da temperatura.

A contribuição extraordinária ao efeito Hall

Em materiais magnéticos ocorre uma contribuição adicional ao efeito Hall que é proporcional à magnetização do material. Essa contribuição é denominada de efeito Hall extraordinário, ou efeito Hall anômalo. R. Karplus e J. M. Luttinger estudaram o efeito Hall em materiais ferromagnéticos e atribuíram a origem da contribuição anômala ao efeito Hall à polarização de *spin* e ao acoplamento *spin*-órbita que ocorre durante o espalhamento dos elétrons.

Para o entendimento do efeito Hall extraordinário, consideremos, por exemplo, a diluição de impurezas magnéticas (átomos com momentos magnéticos não nulos) num metal não-magnético. Supomos que a magnetização produzida por essas impurezas seja perpendicular à superfície da amostra na forma de placa utilizada numa experiência Hall. Passamos uma corrente elétrica paralela à superfície da placa. Devido ao momento magnético das impurezas, os elétrons são espalhados de forma assimétrica (Figura B.2 – (b)). A assimetria no espalhamento gera um campo elétrico perpendicular à corrente e à magnetização, chamado de campo Hall anômalo, aditivo ao campo Hall de Lorentz. O campo Hall anômalo, proporcional à magnetização M e à densidade de corrente j , é expresso por:

$$E_s = \rho_s j = R_s \mu_0 M j, \quad (\text{B.5})$$

onde ρ_s é a resistividade Hall anômala e R_s é o coeficiente Hall anômalo, ou coeficiente Hall extraordinário. O mecanismo acima descrito devido à impurezas isoladas, denomina-se de espalhamento assimétrico (*skew-scattering*).

A resistividade Hall total tem, portanto, um termo ordinário, $\rho_o = R_o B$, devido à indução magnética aplicada, e um termo extraordinário (anômalo), $\rho_s = R_s \mu_0 M$, devido à magnetização. Assim, a resistividade Hall total de uma amostra de magnetização M submetida a um campo magnético externo H é dada por:

$$\rho_H = R_o B + R_s \mu_0 M. \quad (\text{B.6})$$

A contribuição anômala ao efeito Hall pode ser originada a partir de duas componentes. Uma delas é extrínseca e deve-se ao espalhamento dos elétrons de condução pelas impurezas magnéticas, tal como o *skew-scattering* acima descrito. Essa contribuição é diretamente proporcional à concentração de íons magnéticos. A outra componente extrínseca deve-se a um deslocamento lateral do centro de massa do pacote de onda do elétron devido à interação com a impureza magnética. Esta contribuição, denominada de “*side jump*”, é um termo não clássico proporcional ao quadrado da resistividade longitudinal (ρ). A outra contribuição ao efeito Hall

é intrínseca e é dominante num cristal em que os íons magnéticos estão distribuídos num arranjo periódico. Essa contribuição, denominada de termo de Karpus-Luttinger [215], deve-se à velocidade de grupo anômala, transversal à magnetização, adquirida pelo pacote de onda eletrônico ao se propagar num meio polarizado magneticamente e na presença da interação *spin-órbita*.

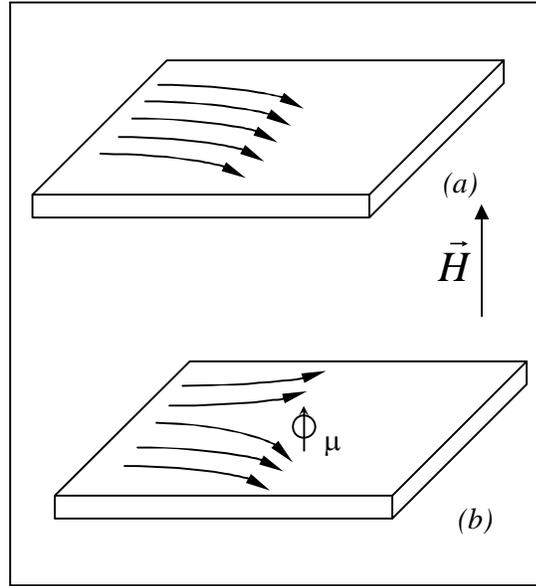


Figura B.2 - Origens do Efeito Hall: (a) Deflexão da corrente dos portadores causada pelo campo magnético. Como resultado, ocorre o acúmulo de cargas de mesmo sinal num lado e o acúmulo de cargas de sinal contrário do outro. (b) A presença de um átomo magnético causa um espalhamento assimétrico dos portadores de carga.

A resistividade elétrica ρ de uma liga diluída com átomos magnéticos pode ser considerada como sendo proporcional à concentração das impurezas. Dessa forma, a contribuição à resistividade Hall anômala, ρ_s^{ext} , devida às componentes relacionadas aos mecanismos de “*side-jump*” [216] e “*skew scattering*”, pode ser calculada como:

$$\rho_s^{ext} \cong -\lambda M (A\rho + B\rho^2) \quad (\text{B.7})$$

onde λ é a constante de acoplamento *spin-órbita*, M é a magnetização e A e B são constantes positivas e dependentes do material. A contribuição à resistividade de Hall anômala devida ao processo intrínseco de Karpus-Luttinger também é proporcional à ρ^2 , ou seja,

$$\rho_s^{K-L} \cong C\rho^2 \quad (\text{B.8})$$

A inclusão apropriada da magnetização no cálculo da contribuição extraordinária ao efeito Hall em sistemas que possuem susceptibilidade magnética suficientemente grande em baixas temperaturas, requer que se considere os efeitos do campo demagnetizante. Devido à

configuração geométrica das amostras e do campo magnético nas medidas de efeito Hall, o fator demagnetizante, é aproximadamente igual a 1. Por outro lado, as amostras utilizadas no estudo da magnetização têm fator demagnetizante aproximadamente nulo. Assim, o campo magnético real sentido pela amostra nas medidas de efeito Hall é reduzido, em relação ao campo magnético aplicado, para

$$H_R = H_{apl} - \eta_h M, \quad (\text{B.9})$$

onde H_R é o campo real sentido pela amostra, H_{apl} é o campo magnético aplicado externamente, $\eta_h \approx 1$ é o fator demagnetizante da amostra e M é a sua magnetização.

Como a resistividade Hall total é definida pela equação (B.6) e a indução magnética é dada por $B = \mu_0 H + \mu_0 M$, podemos escrever:

$$\rho_H = R_0 \mu_0 (H_{apl} - \eta_h M + M) + R_S \mu_0 M, \quad (\text{B.10})$$

ou, aproximadamente

$$\rho_H \approx R_0 \mu_0 H_{apl} + R_S \mu_0 M. \quad (\text{B.11})$$

O coeficiente Hall total, R_H , é então definido como

$$R_H = \frac{\rho_H}{\mu_0 H_{apl}}. \quad (\text{B.12})$$

Dessa forma, substituindo-se (B.11) em (B.12) e utilizando (B.9),

$$R_H = R_0 \left(1 + \frac{M(1 - \eta_h)}{H_R + \eta_h M} \right) + R_S \frac{M}{H_R + \eta_h M}. \quad (\text{B.13})$$

Uma vez que $\eta_h \approx 1$, e definindo-se a susceptibilidade verdadeira $\chi_R = M/H_R$, o

coeficiente Hall total pode ser expresso como $R_H = R_0 + R_S \frac{\chi_R}{1 + \chi_R}$.

A susceptibilidade magnética medida através das experiências de magnetização,

$\chi_M = \frac{M_{squad}}{H_{apl}}$, (M_{squad} é a magnetização obtida experimentalmente com o magnetômetro de

Squid) é relacionada com a susceptibilidade verdadeira através da relação $\chi_M = \frac{\chi_R}{1 + \eta_m \chi_R}$,

onde η_m é o fator demagnetizante da amostra nas medidas de magnetização, assumido como sendo 0. Dessa forma, o coeficiente Hall total é escrito como:

$$R_H = R_0 + R_S \frac{M_{squad}}{H_{apl} + M_{squad}} = R_0 + R_S M_H. \quad (\text{B.14})$$

Assim, a determinação do coeficiente Hall anômalo R_S a partir da medida de R_H requer que os resultados de magnetização sejam expressos em termos da quantidade M_H , que considera os efeitos de campo demagnetizante, e é expressa como

$$M_H = \frac{M_{squid}}{H_{apl} + M_{squid}}. \quad (B.15)$$

A Magnetorresistência

A força de Lorentz, mesmo sem afetar os mecanismos de espalhamento eletrônico, produz magnetorresistência positiva devido ao desvio das trajetórias dos portadores de carga, que tende a localizar os portadores em órbitas ciclotrônicas, diminuindo a efetividade do seu avanço na direção paralela ao campo elétrico. A magnetorresistência de Lorentz é proporcional a H^2 no limite de baixos campos magnéticos aplicado e é inversamente proporcional à resistividade elétrica longitudinal. Dessa forma, a magnetorresistência de Lorentz, denominada de contribuição ordinária para a magnetorresistência (MRO), apresenta contribuição significativa em baixas temperaturas, mas se torna pequena em temperaturas elevadas. A força de Lorentz não contribui para a magnetorresistência longitudinal (quando $H // i$) de forma direta.

Para a descrição da magnetorresistência de sistemas magnéticos, na região paramagnética e na fase ordenada, porém nas proximidades da temperatura de transição, o termo devido à supressão de desordem de *spin* pode ser escrito como [218]:

$$\Delta\rho(H,T) = A \left[1 - \frac{\langle S \rangle^2}{S(S+1)} \right], \quad (B.16)$$

onde $\langle S \rangle$ é o valor esperado do operador *spin* para valores dados de campo magnético e de temperatura. Portanto, este termo é aproximadamente proporcional ao quadrado da magnetização.

O estudo do efeito da orientação da corrente elétrica em relação ao campo magnético aplicado, permite a observação de efeitos de anisotropia na magnetorresistência. Definimos $\rho_{//}(H)$ como a resistividade na configuração de corrente elétrica paralela ao campo magnético aplicado (magnetorresistência longitudinal) e $\rho_{\perp}(H)$ como a resistividade na configuração corrente elétrica perpendicular ao campo magnético aplicado (magnetorresistência transversal).

Em materiais ferromagnéticos, a anisotropia da magnetorresistência decorre principalmente da anisotropia magneto-cristalina que afeta o termo de desordem de *spin* e da

diferença na resistividade elétrica (em campo aplicado nulo) nas situações em que a corrente de transporte é paralela ou perpendicular à magnetização espontânea do material. Esta segunda contribuição é denominada de anisotropia espontânea de resistividade (AER), que é definida como:

Assim, na verdade, o campo magnético apenas polariza progressivamente a magnetização nas orientações paralela e perpendicular à corrente, dando origem ao que parece ser uma anisotropia na magneto-resistência. A Figura esquemática B.3 ilustra o efeito da AER.

A anisotropia espontânea da resistividade tem origem na interação spin-órbita. Em geral, na situação em que \vec{M} é perpendicular à corrente, a interação do spin eletrônico com o momento angular dos centros espalhadores, $\lambda \vec{s} \cdot \vec{L}$ é minimizada, dando origem a uma contribuição resistiva mais fraca do que na situação em que a corrente é paralela à magnetização.

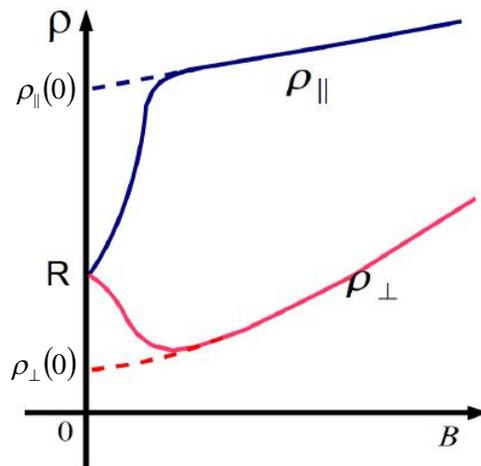


Figura B.3 – Anisotropia espontânea de resistividade (AER) de um metal ferromagnético revelada pela aplicação de campo magnético nas orientações paralela e perpendicularmente à corrente.

No caso de sistemas com fortes efeitos de anisotropia magneto-cristalina, a diferença entre $\rho_{//}(H)$ e $\rho_{\perp}(H)$ deve-se principalmente à anisotropia do termo de supressão de desordem de spin.

Para ferromagnetos isotrópicos e no regime de altas temperaturas, onde o termo de mistura de spins tem papel importante na descrição das propriedades de magneto-transporte, I. A. Campbell e colaboradores propuseram uma expressão simples para a AER, dada por

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{AER} = \frac{\gamma(\mu-1)}{1 + \left[\frac{\rho_{\uparrow\downarrow}(T)}{\rho_i(T)}\right]}, \quad (B.18)$$

onde $\gamma = 0,01$ é uma constante relacionada ao acoplamento spin-órbita e à energia de

troca, $\mu = \rho(\downarrow)/\rho(\uparrow)$ e $\rho_i(T) = \frac{\rho(\uparrow)\rho(\downarrow)}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)}$

Referências

- [1] GINZBURG, V. L. Ferromagnetic superconductors. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 4, p. 153-160, 1957.
- [2] ABRIKOSOV, A. A; GORKOV, L. P. Contribution to the theory of superconductivity alloys with paramagnetic impurities. *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 12, n. 6, p. 1243-1253, 1961.
- [3] MAPLE, M. P. The superconducting transition temperature of $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 26, n. 10, p. 513-514, Apr. 1968.
- [4] KITTEL, C. Introduction to solid state physics, Wiley (New York) 4ª edição, 766 p.1971
- [5] MATTHIAS, B. T.; CORENZWIT, E.; VANDERBER, J. M.; BARZ, H. E. High superconducting transition temperatures of new rare earth ternary borides. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, v. 74, n. 4, p.1334-1335, Apr. 1977.
- [6] FERTIG, W. A.; JOHNSTON, D. C.; DELONG, L. E.; McCALLUM, R.W.; MAPLE, M. P.; MATTHIAS, B. T. Destruction of superconductivity at the onset of long-range magnetic order in the compound ErRh_4B_4 . *Physical Review Letters*, New York, v. 38, n. 17, p. 987-990, Apr. 1977.
- [7] EISAKI, H.; TAKAGI, H.; CAVA, R. J.; BATLOGG, B.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK JR., W. F.; MIZUHASHI, K.; LEE, J. O.; UCHIDA, S. Competition between magnetism and superconductivity in rare-earth nickel boride carbides. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 1, p. 647-650, July 1994.
- [8] CHEVREL, R.; SERGENT, M.; PRIGENT, J. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 3, n. 4, p. 515-519, Nov. 1971.
- [9] ESPELUND, A. W. Some properties of a ternary sulfide Mo-Sn-S . *Acta Chemica Scandinavica*. v. 21, n. 3, p. 839-841, 1967.

- [10] MATTHIAS, B.T.; MAREZIO, M.; CORENZWIT, E.; COOPER, A.S.; BARZ, H.E. High-temperature superconductors, the first ternary system. *Science*, v. 175, p.1465-1466, Mar. 1972.
- [11] FISCHER, Ø.; ODERMATT, R.; BONGI, G.; JONES, H.; CHEVREL, R.; SERGENT, M. On the superconductivity in the ternary molybdenum sulfides. *Physical Letter A*, v. 45, p. 87-88, Sept. 1973.
- [12] ODERMATT, R.; FISCHER, Ø.; JONES, H.; BONGI, G. Upper critical fields of some ternary molybdenum sulphides. *Journal of Physics C*, v. 7, n. 1, p. L13-L15, Jan. 1974.
- [13] SERGENT, M.; CHEVREL, R. Sur de nouvelles phases sélénées ternaires du molybdène. *Journal Solid State Chemistry*, v. 6, n. 3, p. 433-437, Mar.1973.
- [14] OPALOVSKI, A. A.; FEDOROV, V. E, LOBKOV, E. U. Reaction of molybdenum, tungsten and rhenium selenides with bromine gas. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, v. 16, n. 6, p. 1494, 1971.
- [15] SPIESSER, M.; MARCHAL, C; ROUXEL, J. Non-stoichiometric molybdenum-selenium phases. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C*, Paris, v. 266, n. 22, p. 1583, 1968.
- [16] FISCHER, Ø.; TREYVAUD, A.; CHEVREL, R.; SERGENT, M. Superconductivity in the $\text{Re}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$. *Solid State Communications*, v. 17, p. 721-724, Sept. 1975.
- [17] ROTH, S.; JUST, W. Neutron-scattering experiment on coexistence of superconductivity and ferromagnetism. *Journal of Physics C*, Bristol, v. 6, n. 23, p. 3465-3468, 1973.
- [18] ROTH, S.; IBEL, K.; JUST, W. Superconductivity and correlation of magnetic-moments in $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ru}_2$. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 7, p. 230-232, Apr. 1974.
- [19] ROTH, S. Coexistence of superconductivity and magnetic order. *Applied Physics*, New York, v. 15, n. 1, p. 1-11, 1978.
- [20] JOHNSTON, D. C.; SHELTON, R. N. Magnetic-properties of $\text{Re}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ compounds between 0.7 and 295K. *Journal of Low Temperature Physics*, New York, v. 26, n. 3-4, p. 561-572, 1977.

- [21] McCALLUM, R.W.; JOHNSTON, D. C.; SHELTON, R. N.; MAPLE, M. B. Phase-transition in superconducting state in Gd-rich pseudoternary compounds $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Mo}_6\text{Se}_8$. *Solid State Communications*, Oxford, v. 24, n. 5, p. 391-395, 1977.
- [22] ISHIKAWA, M.; FISCHER, Ø. Destruction of superconductivity by magnetic-ordering in $\text{Ho}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$. *Solid State Communications*, Oxford, v. 23, n. 1, p. 37-39, 1976.
- [23] KAKANI, S. L.; UPADHYAYA, Magnetic superconductors: A review. *Journal of Low Temperature Physics*. V. 70, n. 1-2, p 5-8. Jan. 1988.
- [24] FISHER, O. *Appl Phys* 16, 1, 1978.
- [25] HAMAKER, H. C.; WOOLF, L. D.; MACKAY, H. B.; FISK, Z and MAPLE, M. B. Possible observation of the coexistence of superconductivity and long-range magnetic order in NdRh_4B_4 . *Solid State Communications*, Oxford, v. 31, p. 139-144, 1979.
- [26] SHELTON, R.N.; McCALLUM, R.W.; ADRIAN, H. Superconductivity in rare-earth molybdenum selenides. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 56, n. 3, p.213-214, 1976.
- [27] IWASAKI, H.; IKEBE, M.; MUTO, Y. Superconductivity and magnetism of a body-centered tetragonal ErRh_4B_4 single crystal. I. Metamagnetism under fourfold magnetism anisotropy. *Physical Review B*, v. 33, n. 7, p. 4669-4679, Apr. 1986.
- [28] CAVA, R. J.; TAKAGI, H.; ZANDBERGEN, H. W.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK JR., W. F.; SIEGRIST, T.; BATLOGG, B.; VAN DOVER, R. B.; FELDER, R. J.; MIZUHASHI, K.; LEE, J. O.; EISAKI, H.; UCHIDA, S. Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds. *Nature*, London, v. 367, n. 6460, p. 252-253, Jan. 1994.
- [29] PFLEIDER, C.; UHLARZ, C.; HAYDEN, S.N.; VOLLMER, R.; v. LÖHKEYSEN, H.; BERNHOEFT, N.R.; LONZARICH, GG. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the *d*-band metal ZrZn_2 , *Nature*, London, v. 412, p. 58-61, July 2001.
- [30] SAXENA, S.S.; AGARWAL, P.; AHILAN, K.; GROSCHE, F.M.; HASELWIMMER, R.K.W.; STEINER, M.J.; PUGH, E.; WALKER, I.R.; JULIAN, S.R.; MONTHOUX, P.; LONZARICH, G.G.; HUXLEY, A.; SHEIKIN, I.; BRAITHWAITE, D.; FLOUQUET, J. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 . *Nature*, v. 406, p. 587-592, Aug. 2000.

- [31] WU, M. K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 9, p. 908-910, Mar. 1987.
- [32] ZHOU, H.; SEAMAN, C. L.; DALICHAOUCH, Y.; LEE, B. W.; YANG, K. N.; HAKE, R. R.; MAPLE, M. B.; GUERTIN, R. P.; KURIC, M. V. Normal and superconducting state magnetic properties of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds. *Physica C*, Amsterdam, v. 152, n. 4, p. 321-328, June 1988.
- [33] LIVINGSTON, J. D., HART Jr., H. R., WOLF, W. P. Paramagnetic anisotropy in high-Tc superconductors. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 64, n. 10, p. 5806-5808, Nov. 1988. pt. 2.
- [34] DUNLAP, B.D., SLASKI, M., HINKS, D.G.; SODERHOLM, L.; BENO, M.; ZHANG, K.; SEGRE, C.; CRABTREE, G. W.; KWOK, W. K.; MALIK, S. K.; SCHULLER, I. K.; JORGENSEN, J. D.; SUNGAILA, Z. Electronic and magnetic properties of rare-earth ions in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Dy, Ho, Er). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 68, n. 2, p. 139-144, Aug. 1987.
- [35] SEBEK, J., STEHNO, J., NEKVASIL, V.; SAFRATA, S.; HAVELA, L.; SVOBODA, P.; VALVODA, V.; SECHOVSKY, V.; SRAMEK, J.; HRUSKA, K. Magnetic properties of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RE = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). *Physica C*, Amsterdam, v. 153-155, p. 186-187. June 1988.
- [36] KADOWAKI, K., van der MEULEN, H. P., KLAASSE, J. C. P. et al. Coexistence of magnetism and high Tc superconductivity in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica B+C*, Amsterdam, v. 145, n. 3, p. 260-266, Aug.1987.
- [37] KADOWAKI, K.; VANDERMEULEN, H. P.; KLAASSE, J. C. P.; VANSPRANG, M.; KOSTER, J. Q. A.; ROELAND, L. W.; DOBOER, F. R.; HUANG, Y. K.; MENOVSKY, A. A.; FRANSE, J J. M. Coexistence of magnetism and high-Tc superconductivity in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica B*, Amsterdam, v. 145, n. 3, p. 260-266, Aug.1987.
- [38] GUO-MENG, Z.; RUI-LAN, W.; ZI-WEN, D. Magnetism and superconductivity in $\text{Ba}_2\text{GdCu}_3\text{O}_{7-y}$. *Solid State Communications*, Oxford, v. 65, n. 11, p. 1395-1398, Nov. 1988.

- [39] ALLENSPACH, P., FURRER, A., HULLIGER, F. Neutron crystal-field spectroscopy and magnetic properties of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 39, n. 4, p. 2226-2232, Feb.1989.
- [40] FURRER, A., BRÜESCH, P., UNTERNÄHRER, P. Neutron spectroscopic determination of the crystalline electric field in $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 38, n. 7, p. 4616-4623, Sept. 1988.
- [41] MESOT, J., ALLENSPACH, P., STAUB, U. et al. Neutron-spectroscopic studies of the crystal field in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 47, n. 10, p. 6027-6036, Mar. 1993.
- [42] FABRIS, F. W. *Transição resistiva e irreversibilidades magnéticas do supercondutor granular $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . 1998. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- [43] GUILLAUME, M., FISCHER, P., ROESSLI, B. et al. Neutron diffraction investigation of antiferromagnetic rare-earth ordering in $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ and $^{160}\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 235/240, p. 1637-1638, Dec. 1994. pt.3.
- [44] FELNER, I.; YARON, U.; ASAF, U.; KRONER, T.; BREIT, V. Oxygen dependence of the magnetic-anomalies in $\text{Pr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_2\text{NbCu}_2\text{O}_{10}$ *Physical Review B*, v. 49, n. 10, p. 6903-6912, Mar. 1994.
- [45] FELNER, I.; SPRINZAK, D.; ASAF, U.; KRONER, T. Crossover from two-dimensional to three-dimensional magnetic structure in $\text{Pr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_9$. *Physical Review B*, v. 51, n. 5, p. 3120-3127, Feb. 1995.
- [46] BAUERNFEIND, L.; WIDDER, W.; BRAUN, H. F. Ruthenium-based layered cuprates $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ln = Sm, Eu, and Gd) *Physica C*, Amsterdam, v. 254, p. 151-158, 1995.
- [47] BERNHARD, C.; TALLON, J. L.; BRÜCHER, E.; KREMER, R. K. Evidence for a bulk Meissner state in the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ from dc magnetization. *Physical Review B*, v. 61, n. 22, p. R14960-R14963, Jun. 2000.
- [48] BAUERNFEIND, L.; WIDDER, W.; BRAUN, H. F. Superconductor consisting of CuO_2 and RuO_2 layers. *Journal of Low Temperature Physics*, New York, v. 105, n. 5-6, p. 1605-1610, Dec. 1996.

- [49] FELNER, I.; ASAF, U.; LEVI, I.; MILLO, O. Coexistence of magnetism and superconductivity in $R_{1.4}Ce_{0.6}RuSr_2Cu_2O_{10-\square}$ (R=Eu and Gd). *Physical Review B*, v. 55, p. R3374, 1997.
- [50] TALLON, J.; BERNHARD, C.; BOWDEN, M.; GILBERD, P.; STOTO, T.; PRINGLE, D. Coexisting ferromagnetism and superconductivity in hybrid rutheno-cuprate superconductors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. v. 9, n. 2, p. 1696-1699, June 1999.
- [51] BERNHARD, C.; TALLON, J.L.; NIEDERMAYER, C.; BLASIUS, T.; GOLNIK, A.; BRÜCHER, E.; KREMER, R.K.; NOAKS, D.R.; STRONACH, C.E.; ASNALDO, E.J. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $RuSr_2GdCu_2O_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization. *Physical Review B*, v. 59, n. 21, p. 14099-14107, June 1999.
- [52] PRINGLE, D.; TALLON, J.; WALKER, B. G.; TRODAHL, H. J. Oxygen isotope effects on the critical and Curie temperatures and Raman modes in the ferromagnetic superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$. *Physical Review B*, v. 59, n. 18, p. R11679-R11682, May 1999.
- [53] HADJIEV, V.G.; FAINSTEIN, A.; ETCHEGOIN, P.; TRODAHL, H. J.; BERNHARD, C.; CARDONA, M.; TALLON, J. L. Raman Scattering from Magnetic Excitations in the Ferromagnetic Superconductor $RuSr_2GdCu_2O_{8-\delta}$. *Physica Status Solidi B*, v. 211, p. R5-R6, 1999.
- [54] BERNHARD, C.; TALLON, J. L.; BRÜCHER, E.; KREMER, R. K. Evidence for a bulk Meissner state in the ferromagnetic superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$ from dc magnetization. *Physical Review B*, v. 61, p. R14960-R.14963, June 2000.
- [55] FELNER, I.; ASAF, U.; REICH, S.; TSABBA, Y. Magnetic properties of $RSr_2RuCu_2O_{8+d}$ (R = Eu and Gd). *Physica C*, Amsterdam, v. 31, n. 3-4, p. 163-171, Jan. 1999.
- [56] KAIBIN, T.; YITAI, Q.; YADUM, Z.; LI, Y.; ZUYAO, C.; YUHENG, Z. Synthesis and characterization of a new layered superconducting cuprate: $RuSr_2(Gd,Ce)_2Cu_2O_8$. *Physica C*, Amsterdam, v. 259, n. 1-2, p. 168-172, 1996.
- [57] McLAUGHLIN, A. C.; ZHOU, W.; ATTIELD, J. P.; FITCH, A. N.; TALLON, J. L. Structure and microstructure of ferromagnetic superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$. *Physical Review B*, v. 60, n. 10, p. 7512-7516. Sep. 1999.

- [58] CHMAISSEN, O.; JORGENSEN, J. D.; SHAKED, H.; DOLLAR, P.; TALLON, J. L. Crystal and magnetic structure of ferromagnetic superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 61, n. 9, p. 6401-6407. Mar. 2000.
- [59] AWANA, V.P.S. Magneto-superconductivity of rutheno-cuprates. SPRINGER-VERLAG PUBLISHERS (GERMANY), Ed. By A.V. Narlikar. National Physical Laboratory, K.S. Krishnan Marg, New Delhi, India.
- [60] HROVAT, M.; BENČAN, A.; SAMARDŽIJA, Z.; HOLC, J.; BRGLEZ, A.; MIHAILOVIČ, D. Investigation of the secondary phase formed during the synthesis of the $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ compound. *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, p. 919-920, 2000.
- [61] PICKETT, W. E.; WEHT, R.; SHICK, A. B. Superconductivity in ferromagnetic $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review Letters*, v. 83, n. 18, p. 3713-3716. Nov. 1999.
- [62] PIMENTEL JR.; J. L.. Efeito Hall extraordinário no supercondutor magnético $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- [63] NAKAMURA, K.; PARK, K. T.; FREEMAN, A. J.; JORGENSEN, J. D. Magnetic and electronic structures of superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 63, n. 2, 024507-6p. Jan. 2001.
- [64] POŽEC, M.; DULČIĆ, A.; PAAR, D.; HAMZIĆ, A.; BASLETIĆ, M.; TAFRA, E.; WILLIAMS, G.V.M.; KRÄMER, S. Decoupled CuO_2 and RuO_2 layers in superconducting and magnetically ordered $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 65, n. 17, p. 174514-174524, May 2002.
- [65] PIMENTEL JR., J. L.; JURELO, A. R.; PUREUR, P. Magnetoresistance in the magnetic and superconductin phases of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. e519 – e521, March 2008.
- [66] COBAS, R.; MUÑOZ PRERZ Jr., S.; AGUIAR, J. A. Characterization and Critical Currents of the Superconducting Ferromagnet $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 15, n. 2, p. 3161. June 2005.
- [67] TOKUNAGA, Y.; KOTEGAWA, H.; ISHIDA, K.; KITAOKA, Y.; TAKAGIWA, H.; AKIMISTSU, J. NMR Evidence for coexistence of superconductivity and ferromagnetic

component in magnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$: $^{99,101}\text{Ru}$ and ^{63}Cu NMR. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 25, p. 5767-5770, 2001.

- [68] TALLON, J.L.; BERNHARD, C.; LORAM, J.W. Thermodynamic, transport and magnetic properties of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ and related compounds. *Journal of Low Temperatures*, v. 117, n. 3-4, p. 823-830, 1999.
- [69] LYNN, J. W.; KEIMER, B.; ULRICH, C.; BERNHARD, C.; TALLON, J. L. Antiferromagnetic ordering of Ru and Gd in superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 61, n. 22, p. R14964-R14967, June 2000.
- [70] JORGENSEN, J. D. ; CHMAISSEN, O. ; SHAKED, H. ; SHORT, S.; KLAMUT, P. W.; DABROWSKI, B.; TALLON, J. L. Magnetic ordering in the superconducting weak ferromagnets $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 63, n. 5, 054440-5p. Feb. 2001.
- [71] Jorgensen, J. D., Veal, B. W., Paulikas, A. P. et al. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 41, n. 4, p. 1863-1877, Feb. 1990.
- [72] ALIGIA, A. A.; GARCÉS, J. Charge transfer and oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Physical Review B*, v. 49, n. 1, p. 524. Jan. 1994.
- [73] NEUMEIER, J. J.; ZIMMERMANN, H. A. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ as a function of carrier concentration: A test for a simple charge-transfer model *Physical Review B*, v. 47, n. 13, p. 8385-8388. Apr. 1993.
- [74] ALIGIA, A.A.; GUSMÃO, M.A. Magnetic and orbital ordering of RuO_2 planes in the $\text{RuSr}_2(\text{Eu,Gd})\text{Cu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 70, n. 17, 054403-7p. Aug. 2004.
- [75] ISHIHARA, S.; INOUE, J.; MAEKAWA, S. Effective Hamiltonian in manganites: Study of the orbital and spin structures. *Physical Review B*, v. 55, n. 13, p. 8280-8286. Apr. 1997.
- [76] FEINER, L.F.; OLEŚ, A.M.; ZANEM, A.M. Quantum disorder versus order-out-of-disorder in the Kugel-Khomskii model. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 10, n. 32, p. L555-L561. Aug. 1998.

- [77] McCrone, J. E.; Cooper, J. R.; Tallon, J. L. P. Magneto-transport properties of the rutheno-cuprate $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Journal of Low Temperature Physics*, v. 117, n. 5/6, p. 1199-1203, December 1999.
- [78] Jurelo, A. R.; Pimentel Jr., J. L.; Wolff-Fabris, F.; Schaf, J.; Pureur, P.; Vieira, V. N. Hall effect and magnetization in the magnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physica B*, v. 384, p. 259-261, 2006.
- [79] Segawa, K.; Ando, A. Transport anomalies and the role of pseudogap in the 60-K of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 21, p. 4907-4910, May 2001.
- [80] Klein, L.; Reiner, J.R.; Geballe, T.H.; Beasley, M.R.; Kapitulnik, A. Extraordinary Hall effect in SrRuO_3 . *Physical Review B*, v. 61, n. 12, p. R7842-R7845, Mar. 2000.
- [81] Klamut, P.W.; Dabrowsky, B.; Mini, S.M.; Kolesnik, S.; Maxwell, M.; Shengelaya, A.; Khasanov, R.; Keller, H.; Savic, I.; Sulkowski, C.; Matusiak, M.; Wisniewski, A.; Puzniak, R.; Fita, I. On the magnetic and superconducting properties of $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{RECu}_{2+x}\text{O}_{8-\delta}$ (RE = Gd, Eu) compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 10, p. 7134-7136, May 2002.
- [82] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_C = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11):3296_3297, Feb 2008.
- [83] Ren Zhi-An, Lu Wei, Yang Jie, Yi Wei, Shen Xiao-Li, Zheng-Cai, Che Guang-Can, Dong Xiao-Li, Sun Li-Ling, Zhou Fang, and Zhao Zhong-Xian. Superconductivity at 55 K in Iron- Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm} [\text{O}_{1-x}\text{F}_x] \text{FeAs}$. *Chinese Physics Letters*, 25(6):2215, 2008.
- [84] H. Q. Yuan, J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang. Nearly isotropic superconductivity in $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Nature*, v. 457 (7229):565_568, Jan 2009.
- [85] Marianne Rotter, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 101(10):107006, Sep 2008.
- [86] E. Granado, L. Mendonça-Ferreira, Garcia, G. de M. Azevedo, G. Fabbris, E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, P. F. S. Rosa, L. F. Bufaica, M. A. Avila, H. Terashita, and P.

- G. Pagliuso. Pressure and chemical substitution effects in the local atomic structure of BaFe_2As_2 *PHYSICAL REVIEW B* 83, 184508 (2011).
- [87] R. R. Urbano, E. L. Green, W. G. Moulton, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, L. Bufaic, and P. G. Pagliuso. Distinct High-T Transitions in Underdoped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 105, 107001, Sep 2010.
- [89] Y.-M. Xu, Y.-B. Huang, X.-Y. Cui, E. Razzoli, M. Radovic, M. Shi, G.-F. Chen, P. Zheng, N.-L. Wang, C.-L. Zhang, P.-C. Dai, J.-P. Hu, Z. Wang, and H. Ding. Observation of a ubiquitous three-dimensional superconducting gap function in optimally doped $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Nat Phys*, advance online publication, Jan 2011.
- [90] G. Yu, Y. Li, E. M. Motoyama, and M. Greven. A universal relationship between magnetic resonance and superconducting gap in unconventional superconductors. *Nat Phys*, 5(12):873-875, Dec 2009.
- [91] I. I. Mazin and J. Schmalian. Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview. *Physica C: Superconductivity*, 469(9-12):614-627, May 2009.
- [92] Jun Zhao, D. T. Adroja, Dao-Xin Yao, R. Bewley, Shiliang Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, Jiangping Hu, and Pengcheng Dai. Spin waves and magnetic exchange interactions in CaFe_2As_2 . *Nat Phys*, 5(8):555_560, Aug 2009.
- [93] LIU, Y.; SUN, D.L.; PARK, J.L., LIN, C.T. Aliovalent ion-doped BaFe_2As_2 : Single crystal growth and superconductivity. *Physica C*, v. 470, p. S513-S515, 2010.
- [94] A. B. Vorontsov, M. G. Vavilov, and A. V. Chubukov. Interplay between magnetism and superconductivity in the iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 79(6):060508, Feb 2009
- [95] Taner Yildirim. Frustrated magnetic interactions, giant magneto-elastic coupling, and magnetic phonons in iron-pnictides. *Physica C: Superconductivity*, 469(9-12):425 _ 441, 2009. Superconductivity in Iron-Pnictides.
- [96] Feng-jie Ma, Zhong-yi Lu, and Tao Xiang. Electronic structures of ternary iron arsenides AFe_2As_2 (A = Ba, Ca, or Sr). *Frontiers of Physics in China*, 5:150_160, 2010.
- [97] Efstratios Manousakis, Jun Ren, Sheng Meng, and Efthimios Kaxiras. Is the nature of magnetic order in copper-oxides and in iron-pnictides different? *Solid State Communications*, 150(1-2):62-65, 2010.

- [98] Simon A. J. Kimber, Andreas Kreyssig, Yu-Zhong Zhang, Harald O. Jeschke, Roser Valenti, Fabiano Yokaichiya, Estelle Colombier, Jiaqiang Yan, Thomas C. Hansen, Tapan Chatterji, Robert J. McQueeney, Paul C. Canfield, Alan I. Goldman, and Dimitri N. Argyriou. Similarities between structural distortions under pressure and chemical doping in superconducting BaFe_2As_2 . *Nat Mater*, 8(6):471-475, Jun 2009.
- [99] Jun Zhao, D. T. Adroja, Dao-Xin Yao, R. Bewley, Shiliang Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, Jiangping Hu, and Pengcheng Dai. Spin waves and magnetic exchange interactions in CaFe_2As_2 . *Nat Phys*, 5(8):555_560, Aug 2009.
- [100] Jun Zhao, W. Ratcli_, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Jiangping Hu, and Pengcheng Dai. Spin and lattice structures of single-crystalline SrFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 78(14):140504, Oct 2008.
- [101] Toshikaze Kariyado and Masao Ogata. Normal-state spin dynamics of five-band model for iron pnictides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(4):043708, 2009.
- [102] Su-Peng Kou, Tao Li, and Zheng-Yu Weng. Coexistence of itinerant electrons and local moments in iron-based superconductors. *EPL (Europhysics Letters)*, 88(1):17010, 2009.
- [103] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar. Magnetism and Charge Dynamics in Iron Pnictides. *Nature Physics* 7, 294–297(2011).
- [104] Qimiao Si. Iron pnictide superconductors: Electrons on the verge. *Nat Phys*, 5(9):629_630, Sep 2009
- [105] Cenke Xu and Subir Sachdev. The new iron age. *Nat Phys*, 4(12):898-900, Dec 2008.
- [106] W. L. Yang, A. P. Sorini, C-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, 80 W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and T. P. Devereaux. Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 80(1):014508, Jul 2009.

- [107] Qimiao Si and Elihu Abrahams. Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High Tc Iron Pnictides. *Phys. Rev. Lett.*, 101(7):076401, Aug 2008.
- [108] M. M. Qazilbash, J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, Lijun Zhang, D. J. Singh, M. B. Maple, and D. N. Basov. Electronic correlations in the iron pnictides. *Nat Phys*, 5(9):647_650, Sep 2009.
- [109] Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan and Maw-Kuen Wu. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe 14262–14264. *Proc. Natl. Acad. Sci.* vol. 105. n. 38, p. 14262 Sept., 2008.
- [110] OKAMOTO, H. The fese (iron-selenium) system. *Journal of Phase Equilibria* (1991) 12: 383-389 , June 01, 1991
- [111] Kuo-Wei Yeh, Tzu-Wen Huang, Yi-Lin Huang, Ta-Kun Chen, Fong-Chi Hsu, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yan-Yi Chu, Chi-Liang Chen, Jiu-Yong Luo, Der-Chung Yan, and Maw kuenWu. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase Iron Selenide. *Euro. Phys. Lett.*, 84:37002, 2008.
- [112] B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Y. Jin, D. Mandrus, and Y. Mozharivskij. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1-y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, 79:094521, 2009.
- [113] The local atomic structure of superconducting Fe-Se-Te Martin C. Lehman¹, Despina Louca^{1*}, Kazumasa Horigane², Anna Llobet³, Ryotaro Arita^{4,5}, Sungdae Ji¹, Naoyuki Katayama¹, Shun Konbu⁴, Kazuma Nakamura^{4,5}, Peng Tong¹, Tae-Yeong Koo⁶ & Kazuyoshi Yamada²
- [114] CIECHAN, A.; WINIARSKI, M.J., SAMSEL-CZEKALA, M. The pressure effects on electronic structure of iron chalcogenide superconductors $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. *ACTA Physica Polonica A*, v. 121, n. 4, p. 820. Jan. 2012.
- [115] Yoshikazu MIZUGUCHI, Fumiaki TOMIOKA, Shunsuke TSUDA, Takahide YAMAGUCHI, and Yoshihiko TAKANO. Substitution Effects on FeSe Superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 78, No. 7, 074712-5. July, 2009.

- [116] Kazumasa HORIGANE, Haruhiro HIRAKA, and Kenji OHYAMA, Relationship between Structure and Superconductivity in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. *Journal of the Physical Society of Japan* V. 78, N. 7, p. 074718-5. July, 2009
- [117] KUO-WEI YEH, TZU-WEN HUANG, YI-LIN HUANG, TA-KUN CHEN, FONG-CHI HSU, PHILLIP M. WU, YONG-CHI LEE, CHI-LIAN CHEN, JIU-YONG LUO, DER-CHUNG YAN, MAW-KUEN WU. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhysics Letters*, v.84, p. 37002. Nov. 2008.
- [118] Kazumasa Horigane, Nao Takeshita, Chul-Ho Lee, Haruhiro Hiraka, and Kazuyoshi Yamada. First Investigation of Pressure Effects on Transition from Superconductive to Metallic Phase in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. *J. Phys. Soc. Jap.*, 78:063705, 2009.
- [119] Yoshikazu Mizuguchi, Fumiaki Tomioka, Keita Deguchi, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, and Yoshihiko Takano. Pressure effects on FeSe family superconductors. *Physica C*, 470:S353, 2010.
- [120] Nathalie C. Gresty, Yasuhiro Takabayashi, Alexey Y. Ganin, Martin T. McDonald, John B. Claridge, Duong Giap, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Tomoko Kagayama, Yasuo Ohishi, Masaki Takata, Matthew J. Rosseinsky, Serena Margadonna, and Kosmas Prassides. Structural Phase Transitions and Superconductivity in $\text{Fe}_{1+x}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ at Ambient and Elevated Pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:16944, 2009.
- [121] Yoshikazu Mizuguchi and Yoshihiko Takano. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79:102001, 2010.
- [122] Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, and Xiao-Gang Wen. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78:17, 2006.
- [123] E. W. Carlson, V. J. Emery, S. A. Kivelson, and D. Orgad. *The Physics of Conventional and Unconventional Superconductors*, chapter Concepts in High Temperature Superconductivity. Springer-Verlag, 2002.
- [124] R. J. Birgeneau, C. Stock, J. M. Tranquada, and K. Yamada. Magnetic neutron scattering in hole doped cuprate superconductors. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75:111003, 2006.
- [125] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh. Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 70:897, 1998.

- [126] J. Orenstein and A. J. Millis. Advances in the Physics of High-Temperature Superconductivity. *Science*, 288:468, 2000.
- [127] Y. Qiu, Wei Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. M. Simmons, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen. Crystal Structure and Antiferromagnetic Order in $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ ($x = 0.0$ and 0.2) Superconducting Compounds from Neutron Diffraction Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 101:257002, 2008.
- [128] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J. L. Zarestzky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $\text{LaO}_{1-x}\text{FxFeAs}$ systems. *Nature*, 453:899, 2008.
- [129] Q. Huang, Y. Qiu, Wei Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen. Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition in the Parent BaFe_2As_2 Compound of FeAs-Based High-Temperature Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 101:257003, 2008.
- [130] Ying Chen, J.W. Lynn, J. Li, G. Li, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Pengcheng Dai, C. de la Cruz, and H. A. Mook. Magnetic order of the iron spins in NdFeAsO . *Phys. Rev. B*, 78:064515, 2008.
- [131] M. D. Johannes and I. I. Mazin. Microscopic origin of magnetism and magnetic interactions in ferropnictides. *Phys. Rev. B*, 79:220510(R), 2009.
- [132] Stephen D. Wilson, Z. Yamani, C. R. Rotundu, B. Freelon, E. Bourret-Courchesne, and R. J. Birgeneau. Neutron diffraction study of the magnetic and structural phase transitions in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 79:184519, 2009.
- [133] M. Kofu, Y. Qiu, Wei bao, S. H. Lee, S. Chang, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen. Neutron scattering investigation of the magnetic order in single crystalline BaFe_2As_2 . *New J. Phys.*, 11:055001, 2009.
- [134] Jun Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, Shiliang Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. WANG, , and Pengcheng Dai. Structural and magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ and its relation to high temperature superconductivity. *Nature Mater.*, 7:953, 2008.
- [135] H. Luetkens, H. H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J.

- Werner, and B. Buechner. The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor. *Nature Mater.*, 8:305, 2009.
- [136] A. J. Drew, Ch Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Roessle, K. W. Kim, C. Baines, and C. Bernhard. Coexistence of static magnetism and superconductivity in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ as revealed by muon spin rotation. *Nature Mater.*, 8:310, 2009.
- [137] Marianne Rotter, Michael Pangerl, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. Superconductivity and Crystal Structures of $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0 - 1$). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:7949, 2008.
- [138] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, Wei bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen. Coexistence of the spin-density-wave and superconductivity in the $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Euro. Phys. Lett.*, 85:17006, 2009.
- [139] Lei Fang, Huiqian Luo, Peng Cheng, Zhaosheng Wang, Ying Jia, Gang Mu, Bing Shen, I. I. Mazin, Lei Shan, Cong Ren, and Hai-Hu Wen. Roles of multiband effects and electron-hole asymmetry in the superconductivity and normal-state properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 80:140508(R), 2009.
- [140] Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Chris Kucharczyk, and Ian R. Fisher. Determination of the phase diagram of the electron-doped superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 79:014506, 2009.
- [141] Q. Huang, Jun Zhao, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and Pengcheng Dai. Doping evolution of antiferromagnetic order and structural distortion in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. B*, 78:054529, 2008.
- [142] R. Khasanov, M. Bendele, A. Amato, P. Babkevich, A. T. Boothroyd, A. Cervellino, K. Conder, S. N. Gvasaliya, H. Keller, H.-H. Klauss, H. Luetkens, V. Pomjakushin, E. Pomjakushina, and B. Roessli. Coexistence of incommensurate magnetism and superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, 80:140511, 2009.
- [143] T. J. Liu, J. Hu, B. Qian, D. Fobes, Z. Q. Mao, W. Bao, M. Reehuis, S. A. J. Kimber, K. Prokes, S. Matas, D. N. Argyriou, A. Hiess, A. Rotaru, H. Pham, L. Spinu, Y. Qiu, V. Thampy, A. T. Savici, J. A. Rodriguez, and C. Broholm. From magnetic order to superconductivity with magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *Nature Mater.*, 9:716, 2010.

- [144] P. L. Paulose, C. S. Yadav, and K. M. Subhedar. Magnetic phase diagram of in $\text{Fe}_{1.1}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$: A comparative study with the stoichiometric superconducting in $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ system. *Euro. Phys. Lett.*, 90:27011, 2010.
- [145] G. F. Chen, Z. G. Chen, J. Dong, W. Z. Hu, G. Li, X. D. Zhang, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang. Electronic properties of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$. *Phys. Rev. B*, 79:140509(R), 2009.
- [146] T. J. Liu, X. Ke, B. Qian, J. Hu, D. Fobes, E. K. Vehstedt, H. Pham, J. H. Yang, M. H. Fang, L. Spinu, P. Schiffer, Y. Liu, and Z. Q. Mao. Charge-carrier localization induced by excess Fe in the superconductor $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Phys. Rev. B*, 80:174509, 2009.
- [147] Zhijun Xu, Jinsheng Wen, Guangyong Xu, Qing Jie, Zhiwei Lin, Qiang Li, Songxue Chi, D. K. Singh, Genda Gu, and J. M. Tranquada. Disappearance of static magnetic order and evolution of spin fluctuations in in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, 82:104525, 2010.
- [148] S. Rößler, Dona Cherian, S. Harikrishnan, H. L. Bhat, Suja Elizabeth, J. A. Mydosh, L. H. Tjeng, F. Steglich, and S. Wirth. Disorder-driven electronic localization and phase separation in superconducting in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 82:144523, 2010.
- [149] M. Bendele, P. Babkevich, S. Katrych, S. N. Gvasaliya, E. Pomjakushina, K. Conder, B. Roessli, A. T. Boothroyd, R. Khasanov, and H. Keller. Tuning the superconducting and magnetic properties of in $\text{Fe}_y\text{Se}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ by varying the iron content. *Phys. Rev. B*, 82:212504, 2010.
- [150] E. E. Rodriguez, C. Stock, P. Hsieh, N. Butch, J. Paglione, and M. A. Green. Interstitial Iron Controlled Superconductivity in $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$. *arXiv:1012.0590*, 2010.
- [151] M.K. Wu, F.C. Hsu, K.W. Yeh, T.W. Huang, J.Y. Luo, M.J. Wang, H.H. Chang, T.K. Chen, S.M. Rao, B.H. Mok, C.L. Chen, Y.L. Huang, C.T. Ke, P.M. Wu, A.M. Chang, C.T. Wu, and T.P. Perng. The development of the superconducting PbO-type α -FeSe and related compounds. *Physica C*, 469:340, 2009.
- [152] Evan Lyle Thomas, Winnie Wong-Ng, Daniel Phelan, and Jasmine N. Millican. Thermopower of Co-doped FeSe. *J. Appl. Phys.*, 105:073906, 2009.

- [153] A. J. Williams, T. M. McQueen, V. Ksenofontov, C. Felser, and R. J. Cava. The metal-insulator transition in $\text{Fe}_{1.01-x}\text{Cu}_x\text{Se}$. *J. Phys. Condens. Matter*, 21:305701, 2009.
- [154] Tzu-Wen Huang, Ta-Kun Chen, Kuo-Wei Yeh, Chung-Ting Ke, Chi Liang Chen, Yi-Lin Huang, Fong-Chi Hsu, Maw-Kuen Wu, Phillip M. Wu, Maxim Avdeev, and Andrew J. Studer. Doping-driven structural phase transition and loss of superconductivity in $\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$). *Phys. Rev. B*, 82:104502, 2010.
- [155] S. B. Zhang, H.C. Lei, X.D. Zhu, G. Li, B.S. Wang, L.J. Li, X.B. Zhu, W.H. Song, Z.R. Yang, and Y.P. Sun. Divergency of SDW and structure transition in $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}_{0.82}$ superconductors. *Physica C*, 469:1958, 2009.
- [156] D. J. Gawryluk, J. Fink-Finowicki, A. Wisniewski, R. Puzniak, V. Domukhovski, R. Diduszko, M. Kozlowski, and M. Berkowski. Growth conditions, structure, and superconductivity of pure and metal-doped in $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ single crystals. *Supercond. Sci. Tech.*, 24:065011, 2011.
- [157] R. Shipra, H. Takeya, K. Hirata, and A. Sundaresan. Effects of Ni and Co doping on the physical properties of tetragonal $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ superconductor. *Physica C*, 470:528, 2010.
- [158] Alaska Subedi, Lijun Zhang, David J. Singh, and Mao-Hua Du. Density functional study of FeS, FeSe and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons and superconductivity. *Phys. Rev. B*, 78:134514, 2008.
- [159] Y. Xia, D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and M. Z. Hasan. Fermi Surface Topology and Low-Lying Quasiparticle Dynamics of Parent in $\text{Fe}_{1+x}\text{Se/Te}$ Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 103:037002, 2009.
- [160] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, and T. Takahashi. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of the Iron-Chalcogenide Superconductor $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$: Strong Coupling Behavior and the Universality of Interband Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 105:197001, 2010.
- [161] Alexander V. Balatsky and David Parker. Not all iron superconductors are the same. *Physics*, 2:59, 2009.

- [162] A. A. Kordyuk. Iron based superconductors: magnetism, superconductivity and electronic structure (Review Article) Institute of Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 03142 Kyiv, Ukraine
- [163] NAKAIAMA, K.; SATO, T.; RICHARD, P.; KAWAHARA, T.; SEKIBA, Y.; QIAN, T.; CHEN, G. F.; LUO, J. L.; WANG, N. L.; DING, H.; TAKAHASHI, T. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of the Iron-Chalcogenide Superconductor $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$: Strong Coupling Behavior and the Universality of Interband Scattering. *Physical Review Letters*, v. 105, p.197001, 2010.
- [161] Y Mizuguchi, Y Hara, K Deguchi, S Tsuda, T Yamaguchi, K Takeda, H Kotegawa, H Tou, and Y Takano. Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor. *Supercond. Sci. Technol.*, 23:054013, 2010.
- [164] [114] CIECHAN, A.; WINIARSKI, M.J., SAMSEL-CZEKALA, M. The pressure effects on electronic structure of iron chalcogenide superconductors $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. *ACTA Physica Polonica A*, v. 121, n. 4, p. 820. Jan. 2012.
- [165] A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M. R. Cimberle, T. D. Nguyen, M. Affronte, and C. Ritter. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) : Neutron powder diffraction analysis. *Phys. Rev. B*, 81:094115, 2010.
- [166] Wei Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, M. Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, J. Yang, H. M. Pham, L. Spinu, and Z. Q. Mao. Tunable $(\Delta\pi, \Delta\pi)$ Type Antiferromagnetic Order in $\alpha\text{-Fe}(\text{Te},\text{Se})$ Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 102:247001, 2009.
- [167] Shiliang Li, Clarina de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, Jiangping Hu, Yi-Lin Huang, Fong-Chi Hsu, Kuo-Wei Yeh, Maw kuen Wu, and Pengcheng Dai. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, 79:054503, 2009.
- [168] D. Fruchart, P. Convert, P. Wolfers, R. Madar, J. P. Senateur, and R. Fruchart. Structure antiferromagnetique de $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ accompagnée d'une déformation monoclinique. *Mater. Res. Bull.*, 10:169, 1975.
- [169] Igor A. Zaliznyak, Zhijun Xu, John M. Tranquada, Genda Gu, Alexei M. Tsvelik, and Matthew B. Stone. Unconventional temperature enhanced magnetism in iron telluride. *arXiv:1103.5073*, 2011.

- [170] N. Katayama, S. Ji, D. Louca, S.-H. Lee, M. Fujita, T. J. Sato, J. S. Wen, Z. J. Xu, G. D. Gu, G. Xu, Z. W. Lin, M. Enoki, S. Chang, K. Yamada, and J. M. Tranquada. Investigation of the spin-glass regime between the antiferromagnetic and superconducting phases in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79:113702, 2010.
- [171] Jinsheng Wen, Guangyong Xu, Zhijun Xu, Zhi Wei Lin, Qiang Li, W. Ratcliff, Genda Gu, and J. M. Tranquada. Short-range incommensurate magnetic order near the superconducting phase boundary in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *Phys. Rev. B*, v. 80, n. 10m p. 104506 (4p). Sept. 2009
- [172] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, and R. J. Cava. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$. *Phys. Rev. B*, 79:014522, 2009.
- [173] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava. Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$. *Phys. Rev. Lett.*, 103:057002, 2009.
- [174] T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen, and R. J. Cava. Why Does Undoped FeSe Become A High Tc Superconductor Under Pressure? *Phys. Rev. Lett.*, 102:177005, 2009.
- [175] Serena Margadonna, Yasuhiro Takabayashi, Martin T. McDonald, Karolina Kasperkiewicz, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Andrew N. Fitch, Emmanuelle Suard, and Kosmas Prassides. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor. *Chem. Commun.*, page 5607, 2008.
- [176] E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, M. Bendele, and R. Khasanov. Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor FeSe_{1-x} . *Phys. Rev. B*, 80:024517, 2009.
- [177] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. Trojan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser. Electronic and magnetic phase diagram of $\alpha\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nature Mater.*, 8:630, 2009.

[178] Manual do MPMS/SQUID, disponível em:

http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/fundmanual.pdf

[179] S. Salem-Sugui, Jr., L. Ghivelder, A. D. Alvarenga, J. L. Pimentel, Jr., Huiqian Luo, Zhaosheng Wang, and Hai-Hu Wen. Superconducting fluctuations in the reversible magnetization of the iron-pnictide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B* 80, 014518 (2009) [6 p.]

[180] Manual do PPMS, disponível em:

http://web.njit.edu/~tyson/PPMS_Documents/PPMS_Manual/

[181] McLAUGHLIN, A. C.; ZHOU, W.; ATTIELD, J. P.; FITCH, A. N.; TALLON, J. L. Structure and microstructure of ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 60, n. 10, p. 7512-7516. Sep. 1999.

[182] Andrade, S.; Fonseca, F. C.; Jardim, R. F.; Bossi, I.; Torikachvili, M. S.; Lacerda, A. H.; Bem-Dor, L. Superconductivity in Magnetically Ordered $\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ Compounds. *Brazilian journal of Physics*, v. 33, n. 4, p. 686-689. Dec. 2003.

[183] JORGENSEN, J. D. ; CHMAISSEN, O. ; SHAKED, H. ; SHORT, S.; KLAMUT, P. W.; DABROWSKI, B.; TALLON, J. L. Magnetic ordering in the superconducting weak ferromagnets $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 63, n. 5, 054440-5p. Feb. 2001.

[184] LYNN, J. W.; KEIMER, B.; ULRICH, C.; BERNHARD, C.; TALLON, J. L. Antiferromagnetic ordering of Ru and Gd in superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 61, n. 22, p. R14964-R14967, June 2000.

[185] ALIGIA, A.A.; GUSMÃO, M.A. Magnetic and orbital ordering of RuO_2 planes in the $\text{RuSr}_2(\text{Eu,Gd})\text{Cu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 70, n. 17, 054403-7p. Aug. 2004.

[186] BERNHARD, C.; TALLON, J.L.; NIEDERMAYER, C.; BLASIUS, T.; GOLNIK, A.; BRÜCHER, E.; KREMER, R.K.; NOAKS, D.R.; STRONACH, C.E.; ASNALDO, E.J. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization. *Physical Review B*, v. 59, n. 21, p. 14099-14107, June 1999.

[187] WILLIAMS, G.V.M; KRÄMER, S. Magnetization study of $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 62, n. 6, p. 4132-4136, August 2000.

- [188] PUREUR, P.; MENEGOTO COSTA, R.; RODRIGUES JR., P.; SCHAF, J.; KUNZLER, J. V. Critical and Gaussian conductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, v. 47, n. 17, p. 11420-11425, May 1993.
- [189] WOLFF FABRIS, F.; PUREUR, P. Coherence transition and the irreversibility line in granular YBCO. *Physica C*, v. 408 - 410, p. 688-689, August 2004.
- [190] ROSSITER, P. L. The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
- [191] McCRONE, J. E.; COOPER, J. R.; TALLON, J. L. P. Magneto-transport properties of the rutheno-cuprate $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Journal of Low Temperature Physics*, v. 117, n. 5/6, p. 1199-1203, December 1999.
- [192] McCRONE, J. E.; TALLON, J.; COOPER, J. R.; McLAUGHLIN, A. C.; ATTFIELD, J.P.; BERNHARD, . Magmetotransport properties of doped $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 68, n. 6, p. 064514-9p, August 2003.
- [193] FERT, A.; CAMPBELL, I. A. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys, *Journal Physic F: Metal* , v.6, n.5, p.849 - 871, May 1976.
- [194] CAMPBELL, I. A.; FERT, A. Transport Properties of Ferromagnets, Holland: North - Holland Publishing Company, 1982.
- [195] MAKI, K. The critical fluctuation of the order parameter in the type-II superconductors. *Progress of Theoretical Physics*, v.39, n.4, p.897 - 906, April 1968.
- [196] THOMPSON, R. Microwave, flux-flow and fluctuation resistance of dirty type-II superconductors. *Physical Review B*, v. 1, n. 1, p. 327-333, January 1970.
- [197] JAOU, O.; CAMPBELL, I. A.; FERT, A. Spontaneous resistivity anisotropy in Ni alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n.1, p.23-34, March 1977.
- [198] PIMENTEL JR.; J. L.. Efeito Hall extraordinário no supercondutor magnético $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

- [199] PIMENTEL JR.; J. L.; PUREUR, P.; LOPES, C. S.; SERBENA, F. C.; FOESTER, C. E.; DA SILVA, S. A.; JURELO, A. R.; CHINELATTO, A.L. Mechanical properties of highly oriented FeSe_{0.5}Te_{0.5} superconductor. *Journal of Applied Physics*, v. 111, 033908, 6p, February 2012.
- [200] P. Terzieff and K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.* 109, 651 (1978).
- [201] W. Schuster, H. Mimer, and K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.* 110, 1153 (1979).
- [202] N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg: *Phys. Rev.* 147, p. 295 (1966)
- [203] K Szymański, W Olszewski, L Dobrzyński, D Satuła, D J Gawryluk, M Berkowski, R Puźniak and A Wiśniewski. Mössbauer studies of powdered single crystals of FeTe_{0.5}Se_{0.5} Superconductor. *Science and Technology* Volume 24 Number 10 (2011).
- [204] ERICSSON, T.; WAPPLING, R. Texture effects in 3/2-1/2 Mössbauer Spectra. *Journal de Physique*, C6, supplement au no 12, Toem 37, page c6-719, 1976.
- [205] E. KUZMANN; S. NAGY; A. VÉRTES. CRITICAL REVIEW OF ANALYTICAL APPLICATIONS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 6, pp. 801–858, 2003, (IUPAC Technical Report)
- [206] J. Munevar, D. R. Sánchez, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, J. P. Carlo, T. Goko, A. A. Aczel, T. J. Williams, G. M. Luke, Hai-Hu Wen, Xiyu Zhu, Fei Han, and Y. J. Uemura, Static magnetic order of Sr₄A₂O₆Fe₂As₂ (A = Sc and V) revealed by Mössbauer and muon spin relaxation spectroscopies *Phys. Rev. B* 84, 024527 (2011) [5 pages]
- [207] Peng Cheng, Huan Yang, Ying Jia, Lei Fang, Xiyu Zhu, Gang Mu, and Hai-Hu Wen. Hall effect and magnetoresistance in single crystals of NdFeAsO_{1-x}F_x (x=0 and 0.18) *PHYSICAL REVIEW B* 78, 134508 Oct. 2008.
- [208] J.M. Ziman, "Principles of the theory of solids", Cambridge, Cambridge, 1972.
- [209] K. Ahilan, F. L. Ning, T. Imai, A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, and D. Mandrus. ¹⁹F NMR investigation of the iron pnictide superconductor LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}. *PHYSICAL REVIEW B* 78, 100501(R). Sept.2008.
- [210] Kenji ISHIDA, Yusuke NAKA, and Hideo HOSONO To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report. *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 78, No. 6, 062001, June, 2009

- [211] L. KRUSIN-ELBAUM, A.P. MALOZEMOFF, D.C. CRONEMEYER, F. HOLTZBERG, G.V. CHANDRASHEKHAR, J.R. CLEM and Z. HAO RESIDUAL IRREVERSIBILITY IN HIGH-T_c SUPERCONDUCTORS. *Physica A*, v. 168, p. 367-377. (1990).
- [212] ALMEIDA, J. R. L. de; TOULESS, D. J. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A*, Bristol, v. 11, n. 5, p. 983–990, May 1978.
- [213] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A.; TAKASHIGE, M. Superconductivity in alkaline earth-substituted La₂CuO_{4-y}. *Science*, Washington, v. 236, n. 4797, p. 73-75, Apr. 1987.
- [214] C.M.Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys*, Plenum Press (1972).
- [215] KARPLUS, R.; LUTTINGER, J.M. Hall effect in ferromagnetics. *Physical Review*, v. 95, n. 5, p. 1154-1160, Sep. 1954
- [216] BERGER, L. Side-jump mechanism for the Hall effect of ferromagnets. *Physical Review B*, New York, v. 2, n. 11, p. 4559-4566, Dec. 1970.
- [217] VILLAIN, J. Two-level systems in a spin-glass model: I. General formalism and two-dimensional model. *Journal of Physics C*, London, v. 10, n. 23, p. 4793-4803, Dec. 1977.
- [218] FERT, A.; CAMPBELL, I. A. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys, *Journal Physic F: Metal*, v.6, n.5, p.849 - 871, May 1976.