

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
LABORATÓRIO DE SUPERCONDUTIVIDADE E MAGNETISMO

Propriedades de magneto-transporte no sistema
 $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ *

Magneto-transport properties of $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$
system

Jully P. P. Pacheco

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

Porto Alegre

Setembro, 2016

*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Resumo

Esta Tese consiste num estudo experimental de propriedades de transporte elétrico em amostras do sistema $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ (Ba122), onde TM representa um metal de transição. Os elementos que foram utilizados como substituintes foram $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ e Ni . Estes compostos, genericamente denominados de ferro-pnictídeos, apresentam estado fundamental com ordenamento antiferromagnético do tipo onda de densidade de spin, ou supercondutor, ou ainda um estado de coexistência entre estes dois. Neste trabalho, as propriedades de maior interesse são a resistividade elétrica, a magnetorresistência e o efeito Hall. Aqui, essas propriedades são cuidadosamente estudadas com o objetivo de contribuir para o entendimento dos principais mecanismos de espalhamento eletrônico, na presença de campo magnético externo, nos compostos da família Ba122. Para isso, medidas sistemáticas das componentes longitudinal e transversal da resistividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético foram realizadas em todas as amostras. A influência das substituições químicas e a desordem estrutural no transporte de carga também é investigada. Na análise dos resultados, ênfase é dada aos efeitos relacionados ao ordenamento magnético.

A interpretação dos resultados experimentais obtidos toma por base efeitos de condução por duas bandas eletrônicas, uma do tipo elétron e outra do tipo lacuna, e contribuições devidas ao espalhamento dos portadores de carga por excitações de origem magnética. Mostra-se que tais termos são importantes para o entendimento do comportamento da magnetorresistência e do coeficiente de Hall com a temperatura e com o campo magnético na fase magneticamente ordenada dos sistemas estudados.

Abstract

This Thesis reports on electric transport measurements in several single-crystal samples of the $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ (Ba122) system, where TM is a transition metal. The elements used in substitution to the Fe atoms are $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ and Ni . When $\text{TM} = \text{Co}$ or Ni , samples with different concentrations of the substituting element are investigated. Electrical resistivity, magnetoresistance and Hall effect experiments were carried out between 2 and 300 K, under magnetic field varying between 0 and 9 T. These properties are studied to shed light on the electronic scattering mechanisms relevant to these compounds. We are also interested in the role of the chemical substitutions and the effects of structural disorder in these properties.

One important result of this Thesis is that the magnetoresistance is very small in the paramagnetic phase of the studied materials, whereas its magnitude increases substantially in the magnetically ordered phase. Consistently, the Hall coefficient is also small in the paramagnetic state, and its magnitude becomes appreciable and strongly temperature dependent in the magnetically ordered phase.

We observe that, for the same values of field and temperature, the magnetoresistance is higher in samples with higher magnetic transition temperatures. On the other hand, samples where a large fraction of the Fe atoms were substituted show a smaller magnetoresistance. This result is independent of the valence of the substituting atom and can also be observed in pure samples which show some structural disorder in the conducting layers. Results for a sample where 75 % of the Fe atoms are substituted by Cu atoms, which does not undergo a magnetic transition, show that, the magnetoresistance and the Hall coefficient remain small in the whole temperature interval investigated. This fact indicates that the characteristic behavior of these two properties in low temperatures is intrinsically related to the magnetic ordering.

In order to explain the magnetoresistance and the Hall effect in the paramagnetic as well as in the magnetically ordered phase of the iron-pnictides of the Ba122 family, we suggest that, not only the multiple band character of the electronic structure is important, but contributions related to scattering by magnetic excitations should be properly considered. These contributions are in fact, the responsible for the overall behavior of the magnetoresistance and Hall effect inside the magnetically ordered phase of these compounds. In this aspect, the proposed interpretation for the magneto-transport properties of the Ba122 iron-pnictides contrasts with the description most commonly found in the literature, where effects coming from the Fermi surface morphology are supposed to play the dominant role.

Agradecimentos

A muitas pessoas devo a conclusão deste trabalho que culmina a minha fase de estudante (*embora eu continue a ser uma aprendiz*)

Agradeço ao professor Paulo, meu orientador, por ter me recebido já no início do mestrado, e aceitar me orientar sem me conhecer. Apesar disso ele me acolheu em sua casa e me convidou para jantar com a sua família no primeiro dia em que pisei terras gauchas. Pela confiança que depositou em mim e pelos muitos elogios do meu trabalho, que não teria conseguido sem sua própria ajuda e seus ensinamentos. Pelas muitas conversas acadêmicas e de vida, nas quais muito aprendi. Pelo apoio e a boa disposição, muito obrigada.

Ao professor Pascoal Pagliuso, da UNICAMP, que forneceu a maioria das amostras utilizadas neste trabalho e ainda permitiu que várias das medidas de transporte fossem realizadas nos equipamentos do seu grupo, o GPOMS. Ele sempre mostrou muita boa disposição e me acolheu não só no grupo, mas na cidade. Do GPOMS agradeço também aos professores Cris Adriano e Ricardo Urbano que me deram dicas muito úteis sobre a manipulação das amostras, e a todos os estudantes que se mostraram sempre muito prestativos.

Aos professores e outras pessoas que contribuíram para a finalização e avaliação deste trabalho. Ao professor Miguel Gusmão quem, além de ser professor, se dispôs a avaliar a minha dissertação de mestrado, o meu exame de qualificação e a minha Tese, e porque sempre se mostrou disposto a me ajudar e até recomendar o meu trabalho quando precisei. À Cláudia Telles e o prof. Johnny Ferraz que se mostraram muito dispostos para realizar as medidas de μ PIXE.

Ao povo brasileiro e às suas instituições de fomento à pesquisa, CNPq, CAPES e FAPERGS, as quais forneceram todos os recursos para o financiamento e divulgação deste trabalho e pagaram a minha bolsa fazendo de mim uma adulta independente.

Ao Jorge Pimentel quem, sem me conhecer, se dispôs para ir me pegar no aeroporto no dia em que cheguei ao Brasil, um sábado de inverno, de manhã, num dia frio e chuvoso. Pelo rosto amável que mostrou desde o primeiro momento, pelo café que ele e a sua esposa Águeda, a quem também agradeço muito, me ofereceram naquele primeiro dia neste país que naquele momento era tão estranho, mas pelo qual hoje guardo um imenso carinho. Obrigada Jorge pela ajuda com os tecnicismos do laboratório e principalmente, pela tua alegria, que faz do laboratório um lugar melhor.

Ao Fabiano Mesquita, uma das pessoas que mais contribuiu com a pesquisa de todos os integrantes do laboratório e até da física experimental da UFRGS nos últimos anos. Não conheço ninguém que tenha pedido ajuda para ele sem ter-la recebido. E claro que eu não fui a exceção. O Fabiano é uma pessoa muito amável, disposta a conversar e compartilhar experiências, sempre é bom saber que a gente não está sozinho...

À Grazi, a moça mais doce que já conheci, ela que acompanhou também a minha formação desde o mestrado, e à Paula. A sua presença foi sempre um motivo para querer ficar no laboratório. A todos os meus colegas, dos que já saíram e aos que ainda estão por terminar, agradeço porque as conversas, os passeios, os cafés, os seminários, e todos os momentos de interação ajudaram a suavizar o caminho.

À minha amiga querida Alexandra, que me conhece há mais de dez anos e quem ainda me acompanha. Muito tenho aprendido da vida com ela. Embora o trabalho que inicialmente nos juntou ultimamente nos separa, não tenho deixado de contar com o seu apoio. Obrigada Marialex pela amizade!

Aos amigos de jogos, festas e conversas, que fizeram o ambiente muito mais legal e descontraído. Porque encontrar-los é sempre uma coisa boa, seja lá, em casa, no restaurante, no banco, na parada de ônibus, no supermercado... Tenho muita sorte de ter um grupo assim do qual eu posso falar isso. Estou muito agradecida com vocês: Chico, Cris, Daniel, Deise, Guilherme, Jaderson e Natacha.

Aos amigos colombianos e de outros países da América Latina, pelos momentos de interação e divertimento.

À minha família, aos avôs, às tias que são como irmãs, e os tios como segundos pais, porque sempre contei com eles. À minha irmã que foi inspiração de vida por sua fortaleza, porque enfrentou dificuldades das quais fui poupada pelo simples fato de ser a segunda filha. Aos meus pais, à sua maneira, cada um me ajudou a superar todas as etapas da minha formação. Agradeço a eles porque ainda hoje, já adulta, a sua casa continua sendo a minha casa, e onde eles morem será sempre meu lar.

Ao meu companheiro José Andrés, quem é também o meu melhor amigo e mestre. Tantas coisas tenho a lhe agradecer que posso ser injusta se as colocar numa lista, pois certamente esquecerei algo. Me sinto muito afortunada de ter conhecido alguém com tamanhas qualidades, eu te admiro, te amo, e te agradeço muito pelo tempo compartilhado nestes anos porque me fez muito bem.

Jully P. P. Pacheco

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Setembro 2016

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Sumário	v
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Abreviaturas	xii
Introdução	xiii
1 Supercondutores baseados em Fe (FeSC)	1
1.1 Introdução	1
1.1.1 Propriedades gerais	1
1.1.2 Magnetismo e diagrama de Fases	3
1.2 Família 122, sistema $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$	5
1.2.1 Introdução	5
1.2.2 Diagrama de fases $T - x$ do $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$	7
1.2.3 Reconstrução da superfície de Fermi	8
2 Transporte elétrico em metais	13
2.1 Introdução	13
2.2 Transporte elétrico na presença de campos magnéticos	14
2.2.1 Limite de campo fraco	15
2.2.2 Campos magnéticos altos	17
2.3 Transporte elétrico em metais magnéticos	19
2.3.1 Efeito Hall anômalo	20

3	Métodos experimentais	25
3.1	Preparação das amostras	25
3.1.1	Amostras preparadas na China: crescimento de cristais pelo método de auto-fluxo	26
3.1.2	Amostras preparadas em Campinas: crescimento de cristais pelo método de fluxo metálico	26
3.2	Técnicas de medida	27
3.2.1	Difração de Raios-X (XRD)	27
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e EDS	29
3.2.3	Magnetização	32
3.2.4	Transporte elétrico	34
4	Compostos Ba122 com substituintes no regime diluído	38
4.1	Estrutura das amostras	38
4.2	Transporte elétrico	39
4.2.1	Resistividade	39
4.2.2	Magnetorresistência	43
4.2.3	Efeito Hall	48
5	Séries de amostras com substituições de Co e Ni	56
5.1	Caracterização das amostras	56
5.1.1	Caracterização estrutural	56
5.1.2	Identificação das transições de fase em curvas de resistividade elétrica	58
5.1.3	Identificação das fases presentes nas amostras	58
5.1.4	Considerações finais sobre a caracterização das amostras	64
5.2	Resistividade elétrica	65
5.2.1	Efeitos gerais da substituição parcial do Fe com Co ou Ni no espalhamento eletrônico	65
5.2.2	Contribuições ao espalhamento eletrônico na fase paramagnética	66
5.3	Magnetorresistência	69
5.3.1	Variação da MR com a concentração de impurezas	69
5.3.2	Variação da MR com o campo magnético	72
5.3.3	Variação da MR com a temperatura	73
5.4	Efeito Hall	77
5.4.1	Resistividade Hall	77
5.4.2	Coeficiente Hall	80
5.4.3	Tangente do ângulo de Hall	87
6	Efeito da desordem e outras substituições	92
6.1	Efeitos da desordem estrutural no composto puro	92
6.1.1	Parâmetro de rede c	92
6.1.2	Propriedades de transporte	93
6.2	Forte substituição de Cu no sítio do Fe	102
6.2.1	Medidas estruturais	102
6.2.2	Propriedades de transporte elétrico no cristal $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	103

6.3	Substituição química nas camadas condutoras e de reservatório	106
6.3.1	Análise estrutural	106
6.3.2	Propriedades de transporte elétrico	107
7	Conclusões	113
8	Estudo suplementar	118
8.1	Densidade de energia cinética	119
8.2	Efeito Meissner paramagnético	120
	Apêndice A Obtenção da temperatura de transição magnética	121
A.1	Amostras do Capítulo 4	121
A.2	Amostras do Capítulo 5	121
A.3	Amostras do Capítulo 6	125
	Apêndice B A regra de Kohler	126
	Referências Bibliográficas	130
	Anexos	139

Lista de Tabelas

1.1	Famílias de supercondutores baseados em Fe	2
3.1	Porcentagem atômica média obtida de vários espectros de EDS	32
4.1	Informações características das três amostras de $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ com substituições no regime diluído nos sítios do Fe	41
4.2	Resumo dos resultados da análise da resistividade longitudinal	47
4.3	Parâmetros de ajuste da tangente do ângulo de Hall à Eq. (4.6)	55
5.1	Parâmetro de rede $-c$ das séries de amostras com substituições de Co e Ni	57
5.2	Resumo das fases nas amostras da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$	63
5.3	Resumo das fases nas amostras da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$	64
5.4	Comparação dos valores de $\Delta\rho$ para as séries de amostras substituídas com Co e Ni	72
5.5	Parâmetros de ajuste à função $\rho_{xy} = m_0 + m_1\rho_{xx}$ na fase magnética para a série de amostras substituídas com Co.	87
5.6	Parâmetros de ajuste da tangente do ângulo de Hall à função $\Theta_H = \alpha + \beta T^n$ na fase magnética das amostras substituídas com Co	90
5.7	Parâmetros de ajuste da tangente do ângulo de Hall à função $\Theta_H = \alpha + \beta T^n$ na fase magnética das amostras substituídas com Ni.	90
6.1	Informações características das três amostras de BaFe_2As_2	93
6.2	Magnetorresistência absoluta para três amostras puras de BaFe_2As_2	96

Lista de Figuras

1.1	Planos de FeAs típicos dos Fe-pnictídeos	2
1.2	Superfície de Fermi do BaFe_2As_2 substituído com Co	4
1.3	Ordenamento do tipo “stripe” na fase ordenada dos Fe-pnictídeos	4
1.4	Diagrama de fases representativo dos FeSC	5
1.5	Diagrama de fases do $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$	7
1.6	Reconstrução da superfície de Fermi do BaFe_2As_2	9
2.1	Diagrama esquemático da tensão Hall	15
2.2	Órbitas abertas e fechadas na superfície de Fermi	18
2.3	Mecanismos convencionais de AHE	21
2.4	Ilustração geométrica de quiralidade	22
2.5	Canting dos spins em um sistema antiferromagnético	23
3.1	Padrão de XRD para uma amostra de BaFe_2As_2 substituída com Eu e Co	29
3.2	Micrografias eletrônicas de várias das amostras estudadas	30
3.3	Espectros de EDS para várias das amostras estudadas	31
3.4	Curvas de magnetização como uma função da temperatura para 4 das amostras estudadas	34
3.5	Contatos elétricos para medida de transporte elétrico	36
4.1	Padrão de XRD para uma amostra pura e três amostras com substituições no sitio do Fe	39
4.2	Resistividade em função da temperatura para uma amostra pura e três amostras com pequenas substituições no sitio do Fe.	40
4.3	Resistividade residual normalizada para as amostras levemente substituídas	42
4.4	Magnetorresistência como função do campo magnético para uma amostra de BaFe_2As_2 e três amostras com substituições leves no sitio do Fe	44
4.5	Magnetorresistência como função da temperatura para uma amostra de BaFe_2As_2 e três amostras com substituições no sitio do Fe.	45
4.6	Comparação entre a magnetorresistência absoluta da amostra pura com as amostras levemente substituídas	47
4.7	Resistividade transversal como função do campo magnético para uma amostra pura de BaFe_2As_2 e três amostras com substituição no sitio do Fe	48
4.8	Coefficiente de Hall como função da temperatura para uma amostra pura de BaFe_2As_2 e três amostras com substituição no sitio do Fe	50

4.9	Resistividade Hall como função da resistividade longitudinal para uma amostra pura e três amostras substituídas	53
4.10	Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para uma amostra pura e três amostras com substituições no sítio do Fe	54
5.1	Padrão de XRD para as séries de amostras substituídas com Co e Ni	57
5.2	Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras substituídas com Co.	59
5.3	Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras substituídas com Ni.	60
5.4	Diagrama de fases do $BaFe_{2-x}TM_xAs_2$ para $TM = Co, Ni$	62
5.5	Análise da resistividade em função da temperatura na região paramagnética para a série de amostras substituídas com Co	67
5.6	Análise da resistividade em função da temperatura na região paramagnética para a série de amostras substituídas com Ni	68
5.7	Magnetorresistência em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Co	70
5.8	Magnetorresistência em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Ni	71
5.9	Magnetorresistência em função da temperatura para a série de amostras $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$	75
5.10	Magnetorresistência em função da temperatura para a série de amostras $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$	76
5.11	Magnetorresistência normalizada pelo seu valor em $T \sim 20$ K em função da temperatura para as séries de amostras substituídas com Co e Ni	77
5.12	Resistividade transversal em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Co	78
5.13	Resistividade transversal em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Ni	79
5.14	Coefficiente de Hall em função da temperatura para vários valores de campo magnético para a série de amostras substituídas com Co.	81
5.15	Coefficiente de Hall em função da temperatura para vários valores de campo magnético para a série de amostras substituídas com Ni.	82
5.16	Coefficiente de Hall em função da concentração de Co para duas temperaturas	83
5.17	Coefficiente de Hall em função da concentração de Ni para duas temperaturas	83
5.18	Resistividade transversal em função da resistividade longitudinal para a série de amostras substituídas com Co	84
5.19	Resistividade transversal como função da resistividade longitudinal para a série de amostras substituídas com Ni	85
5.20	Tangente do ângulo de Hall como função da temperatura para as amostras substituídas com Co	88
5.21	Tangente do ângulo de Hall como função da temperatura para as amostras substituídas com Ni	89
6.1	Padrão de XRD para três amostras puras do sistema $Ba122$	93
6.2	Curvas de resistividade em função da temperatura para três amostras puras	94
6.3	MR em função do campo magnético para as três amostras puras estudadas	96
6.4	MR em função da temperatura para as três amostras puras estudadas	97
6.5	Gráficos de Kohler para as três amostras puras estudadas	98

6.6	Resistividade transversal em função do campo magnético, em várias temperaturas fixas, para as três amostras puras estudadas	99
6.7	Coefficiente Hall em função da temperatura para as três amostras puras estudadas	100
6.8	Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para as três amostras puras medidas	101
6.9	Padrão de XRD para uma amostra de $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	103
6.10	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	103
6.11	Resistividade em função da temperatura para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	104
6.12	MR em função do campo magnético para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	105
6.13	Resultados de efeito Hall para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	105
6.14	Padrão de XRD da amostra BEFCA	107
6.15	Resistividade em função da temperatura para a amostra BEFCA	108
6.16	MR em função do campo magnético e da temperatura para a amostra BEFCA	109
6.17	Resistividade transversal como função do campo magnético e coeficiente de Hall em função da temperatura para a amostra BEFCA	111
6.18	Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para a amostra BEFCA	111
A.1	Derivada da resistividade longitudinal com a temperatura para as amostras estudadas no Capítulo 4	122
A.2	Derivada da resistividade longitudinal com a temperatura para as amostras substituídas com Co	123
A.3	Derivada da resistividade com a temperatura para as amostras substituídas com Ni.	124
A.4	Derivada da resistividade longitudinal com a temperatura para uma amostra de $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$	125
A.5	Derivada da resistividade longitudinal com a temperatura para a amostra BEFCA	125
B.1	Gráficos de Kohler para as amostras levemente substituídas e a amostra pura de BaFe_2As_2 estudadas no Capítulo 4.	127
B.2	Gráficos de Kohler para a série de amostras substituídas com Co	128
B.3	Gráficos de Kohler para a série de amostras substituídas com Ni	129

Lista de Abreviaturas

FeSC Supercondutores baseados em Ferro	DFT Teoria do funcional densidade
TM Metal de transição	DMFT Teoria de campo médio dinâmica
MR Magnetorresistência	XRD Difração de Raios-X
HE Efeito Hall	SEM Microscopia eletrônica de varredura
AHE Efeito Hall anômalo	EDS Espectroscopia por dispersão em energia
HTCS Cupratos supercondutores de alta temperatura crítica	SQUID Dispositivo de interferência quântica supercondutora
SDW Onda de densidade de spin	KL Mecanismo de Karplus-Luttinger
QCP Ponto crítico quântico	sk Mecanismo <i>Skew scattering</i>
FS Superfície de Fermi	sj Mecanismo <i>Side jump</i>
ARPES Espectroscopia de foto-emissão resolvida em ângulo	

Introdução

Desde o descobrimento da supercondutividade no metal mercúrio, pelo físico neerlandês Heike Kamerlingh Onnes [1], no ano de 1911, grandes acontecimentos marcaram o estudo deste fenômeno. Certamente, dentre os primeiros eventos importantes destaca-se a descoberta do efeito Meissner-Ochsenfeld em 1933 [2]. Tal efeito constitui uma demonstração inequívoca do caráter quântico do fenômeno da supercondutividade. A seguir, houve a publicação das teorias fenomenológicas dos irmãos London [3], em 1935, e a de Ginzburg e Landau [4], em 1950, as quais foram as primeiras tentativas para descrever as propriedades macroscópicas dos materiais supercondutores. Também fundamental foi a proposição da primeira teoria microscópica [5], em 1957 por John Bardeen, Robert Schrieffer e Leon Cooper. Esta é a famosa teoria BCS, a qual descreve o mecanismo de pareamento eletrônico que dá origem ao estado supercondutor. Pela formulação desta teoria, os autores receberam o prêmio Nobel de Física em 1972. Outro evento de grande relevância foi a descoberta dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica por Georg Bednorz e Karl Alexander Müller [6], no ano 1986. O enorme impacto desta descoberta teve origem no fato de que, pela primeira vez, se pode obter o estado supercondutor em temperaturas acima do ponto de ebulição do nitrogênio (77 K). Por esta descoberta Bednorz e Müller receberam o prêmio Nobel de Física de 1987. O mais recente avanço relevante no campo da supercondutividade ocorreu no ano de 2008, quando o grupo do Dr. Hideo Hosono anunciou a descoberta dos compostos supercondutores baseados em ferro (FeSC) [7]. Esta descoberta e seus desdobramentos tem gerado um impacto considerável pelo fato que, até então, pensava-se que átomos magnéticos como o ferro atuavam sempre em detrimento da supercondutividade.

Desde a sua descoberta, os supercondutores baseados em ferro têm sido intensamente estudados, tanto no âmbito experimental quanto no teórico. Porém, muitas perguntas permanecem, e uma teoria completa que descreva estes materiais ainda está longe de ser formulada. Experimentalmente, estes compostos apresentam propriedades não usuais, de difícil compreensão, como a interação de um estado magneticamente ordenado e o estado supercondutor. Em algumas circunstâncias, estes estados que em geral são mutuamente excludentes, podem até coexistir. Por outro lado, os FeSC são sistemas de difícil manipulação, primeiramente

porque a sua fabricação envolve substâncias tóxicas como o arsênio e segundo, porque em muitos casos o crescimento de monocristais realmente homogêneos e de bom tamanho é uma tarefa extremamente difícil. Do ponto de vista teórico, entender as propriedades eletrônicas dos FeSC representa um grande desafio pois, diferentemente dos cupratos, nos quais apenas a banda $d_{x^2-y^2}$ do cobre atravessa a superfície de Fermi, nos FeSC as cinco bandas d do ferro contribuem para a formação da superfície de Fermi, podendo ainda ser afetadas por hibridizações com as bandas p dos átomos de arsênio/selênio [8].

Por serem muito informativas sobre a estrutura eletrônica do “bulk” e sobre o espectro de excitações dos portadores de carga, as propriedades de transporte elétrico nos FeSC constituem um assunto de particular interesse que é amplamente discutido na literatura. Neste aspecto, a linha de pensamento mais difundida é baseada na suposição de que as densidades de portadores do tipo elétron e do tipo lacuna são fortemente dependentes da temperatura na fase magneticamente ordenada destes sistemas [9, 10]. Assim, a forte mudança observada nas propriedades de transporte é atribuída, comumente, a fenômenos como a reconstrução da superfície de Fermi na temperatura de ordenamento magnético. No entanto, os fenômenos propostos nessa linha de pensamento são restritos às vizinhanças da transição magnética e, em baixas temperaturas, tornam-se conflitivos e pouco transparentes. O presente trabalho foi desenvolvido com o intuito de contribuir para uma melhor compreensão dos fenômenos de magneto-transporte no sistema de compostos derivados do BaFe_2As_2 (Ba122), o qual é uma das famílias mais importantes dentre os FeSC. Especificamente, nesta Tese nos propomos a contribuir para o esclarecimento dos seguintes pontos: (i) identificação das principais propriedades eletrônicas que governam o transporte de carga elétrica em cada uma das regiões do diagrama de fases dos compostos da família Ba122 (ii) influência da concentração e estrutura eletrônica das substituições químicas na evolução das fases magnética e supercondutora deste tipo de compostos (iii) identificação dos mecanismos de espalhamento eletrônico dominantes no comportamento da resistividade elétrica, da magnetorresistência e do efeito Hall. Para isto, propõe-se uma linha de pensamento alternativa, a qual difere parcialmente da linha de pensamento dominante. A interpretação dos resultados de magneto-transporte obtidos neste trabalho considera o papel central desempenhado pelas contribuições devidas ao espalhamento eletrônico por excitações magnéticas na fase magneticamente ordenada dos FeSC estudados.

Esta Tese está organizada como segue: no Capítulo 1 se faz uma revisão da literatura concernente às propriedades gerais dos FeSC e, especificamente, da família de compostos Ba122, a qual é o objeto de estudo deste trabalho. No Capítulo 2 se encontra um breve resumo dos fenômenos de transporte em sistemas metálicos, principalmente na presença de um campo magnético aplicado. Nas seções finais do Capítulo 2 são discutidas algumas das características próprias dos fenômenos de magneto-transporte em sistemas com uma fase magneticamente ordenada. No Capítulo 3 se apresentam as técnicas de produção e caracterização das

amostras estudadas na Tese, com especial ênfase na técnica de medida do transporte elétrico. Nos Capítulos 4, 5 e 6 se apresentam os resultados experimentais dos vários grupos de amostras do sistema Ba122 estudadas, junto com a respectiva análise. No Capítulo 4 apresentam-se resultados de três amostras com substituições no regime diluído dos metais de transição Mn, Cu e Ni no sítio do Fe; esses resultados são comparados com os de uma amostra sem nenhum tipo de substituição química. No Capítulo 5 se mostram os resultados para duas séries de compostos, as quais correspondem a amostras com várias concentrações de átomos de Co ou Ni no sítio do Fe. Diferentemente dos resultados apresentados no Capítulo 4, várias das amostras nas duas séries apresentadas no Capítulo 5 apresentam o estado fundamental supercondutor. No Capítulo 6 se discutem os resultados de um conjunto mais heterogêneo de amostras, o qual contém três amostras sem dopagem química, uma amostra com uma forte substituição do Fe por átomos de Cu e uma amostra com substituição tanto nas camadas do Fe quanto nas camadas de Ba. Nesse capítulo se tratam os efeitos dos diferentes tipos de desordem estrutural induzidos pela substituição e o processo de crescimento dos cristais. No Capítulo 7 se apresenta as conclusões gerais da Tese. Finalmente, no Capítulo 8 são resumidos muito brevemente os resultados de estudos realizados no início do curso de doutorado, dos quais foram obtidas duas publicações, mas que não tem relação direta com o assunto principal abordado nesta Tese.

Capítulo 1

Supercondutores baseados em Fe (FeSC)

1.1 Introdução

1.1.1 Propriedades gerais

Os Fe-pnictídeos e Fe-calcogenetos são compostos que apresentam várias características composicionais, estruturais e eletrônicas em comum. Por exemplo, todos eles apresentam uma estrutura cristalina de simetria tetragonal na temperatura ambiente, e as bandas eletrônicas que formam a superfície de Fermi (FS) são predominantemente de simetria d . Os Fe-pnictídeos/calcogenetos recebem esse nome em razão da composição das suas camadas condutoras, as quais estão formadas por átomos de ferro (Fe) e um elemento do grupo do nitrogênio (N) no caso dos pnictídeos (que quase sempre é o arsênio, As), ou do oxigênio (O) no caso dos calcogenetos (que quase sempre é o selênio, Se). Estas camadas encontram-se intercaladas com camadas de reservatório de carga que podem conter terras raras ou metais alcalinos e oxigênio [8]. Sob certas circunstâncias, alguns destes compostos apresentam o fenômeno de supercondutividade. Nesse caso são chamados Fe-pnictídeos supercondutores, ou supercondutores baseados em Fe (FeSC). O primeiro Fe-pnictídeo a ter mostrado supercondutividade foi o $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [7], que possui uma temperatura crítica máxima $T_c = 26$ K para uma concentração de flúor $x = 0.11$. Na atualidade há cinco famílias conhecidas de FeSC, as quais são listadas na Tabela 1.1 [11]. Os membros da família 1111 são os que apresentam maior temperatura crítica sendo o SmFeAsO ($T_c = 55$ K) o composto com a maior T_c dentre os FeSC.

De modo semelhante aos cupratos supercondutores de alta temperatura (HTCS), a supercondutividade nos Fe-pnictídeos pode ser induzida pela dopagem de um estado antiferromagnético precursor, a qual pode ser feita com elétrons ou lacunas [12, 13]. Porém, diferentemente dos HTCS, a estrutura dos FeSC

Família	Compostos	T_c máxima a PA
11	Fe_{1+x}Se	8 K
	$\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$	27 K
111	LiFeAs	13 K
	NaFeAs	13 K
1111 (baseada em O)	$\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	55 K
1111 (baseada em F)	$\text{AE}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeAsF}$	54 K
122	$\text{AE}_{1-x}\text{AL}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$	38 K
	$\text{AEFe}_{2-x}\text{TM}_2\text{As}_2$	28 K
	$\text{AEFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$	30 K
21311 (42622)	$\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$	37 K

Tabela 1.1: Famílias de supercondutores baseados em Fe. Dados obtidos da Ref. [11] e referências lá contidas. PA≡pressão ambiente, RE≡terra rara, AE≡terra alcalina, TM≡metal de transição.

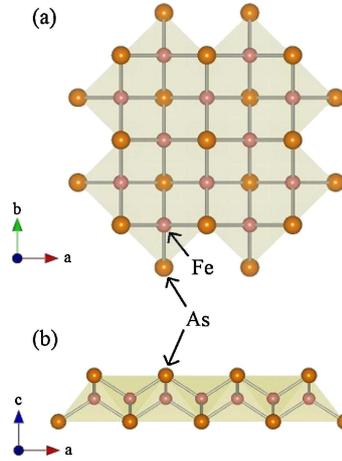


Figura 1.1: Planos FeAs característicos dos ferro-pnictídeos vistos de cima (a) e de lado (b). (Figura extraída da Ref. [13])

tolera impurezas magnéticas nas camadas condutoras [12], sendo que os dopantes podem ser inseridos em qualquer uma das posições atômicas. Ademais, embora alguns afirmem que a simetria do parâmetro de ordem superconductor nos FeSC é de simetria d [14, 15], como nos cupratos, hoje em dia é mais aceito que essa simetria seja do tipo s^{+-} . Diferentemente da simetria d , a simetria s^{+-} apresenta pontos nodais que não se encontram diretamente sobre a superfície de Fermi, mas que permitem mudanças no sinal do parâmetro de ordem entre as diferentes bandas [16, 17, 18]. Também em contraste com os HTSC, a supercondutividade nos Fe-pnictídeos pode ser induzida pela aplicação de pressão externa [13]. De fato, os diagramas de fases $T - x$ e $T - \mathbf{P}$ são qualitativamente muito similares. Outras diferenças relevantes entre os HTCS e os FeSC são: (i) os precursores dos FeSC são semimetais e não isolantes; e (ii) as camadas condutoras dos FeSC não estão constituídas por um único plano atômico como o formado pelo Cu e o O nos cupratos [19]. As camadas condutoras dos FeSC, ilustradas na Fig. 1.1, estão formadas por três planos atômicos: um de Fe e dois de As.

Nestas camadas, os átomos arranjam-se formando tetraedros com vértices nos átomos de As e centrados nos átomos de Fe. Uma correlação empírica sugere que a temperatura crítica depende do ângulo entre as ligações Fe-As ou, mais especificamente, da distância dos planos de As em relação ao plano de Fe [19]. Na maioria dos casos, T_c é máxima quando formam-se tetraedros com um ângulo $\theta \sim 109^\circ$.

1.1.2 Magnetismo e diagrama de Fases

Pela proximidade entre os átomos de Fe nas camadas condutoras dos FeSC, estes contribuem à condução com os seus cinco orbitais $3d$. Estes orbitais hibridizam com os orbitais p dos átomos de As, dando lugar a uma estrutura eletrônica complexa formada por bandas de elétrons e lacunas [19]. Aparentemente todas as famílias de FeSC possuem a mesma quantidade de lacunas nas bandas $3d$, mas estas diferem na sua distribuição orbital [20]. No espaço recíproco, as lacunas ocupam duas superfícies quase cilíndricas e concêntricas ao redor do ponto Γ na primeira zona de Brillouin, e os elétrons ocupam duas superfícies ao redor do ponto M, como mostra a Figura 1.2 [21]. Nos compostos precursores, as superfícies de elétrons e lacunas conectam-se através de um vetor de “nesting” resultando em flutuações de spin com vetor de onda dado pelo vetor de “nesting”. Este vetor vai do centro da primeira zona de Brillouin, localizado em $k = (0, 0)$ (ponto Γ), até o vértice em $k = \pi, \pi$ (ponto M). As flutuações de spin resultam em um estado antiferromagneticamente ordenado do tipo onda de densidade de spin (SDW) [13]. Como será explicado mais adiante, este ordenamento ocorre nos planos de Fe e é estabelecido na fase em que a simetria cristalina é ortorrômbica. O estado ordenado consiste de spins arranjados ferromagneticamente ao longo do eixo b , que é o eixo mais curto, e antiferromagneticamente ao longo do eixo a mais comprido. Este tipo de ordenamento é conhecido como “stripe” e está mostrado esquematicamente na Fig. 1.3.

O estado SDW é predominantemente itinerante. Porém, na atualidade é comumente aceito que a presença simultânea de momentos localizados e itinerantes é necessária para explicar o magnetismo, as propriedades de transporte de carga e outras propriedades eletrônicas dos FeSC [22, 23, 24, 25]. Tanto as substituições químicas quanto a pressão externa tendem a desestabilizar o estado magneticamente ordenado, levando-o a uma configuração mais flexível que suporta flutuações. Acredita-se que essas flutuações podem adquirir as propriedades necessárias para mediar o acoplamento eletrônico que leva à supercondutividade [26].

Quando substituições químicas são utilizadas, o diagrama de fases $T-x$, onde x representa a concentração do substituinte, mostra características similares em todos os FeSC (Fig. 1.4). Na região sub-dopada¹,

¹Consideram-se como sub-dopados compostos nos que x seja inferior ao x ótimo que produz a maior temperatura crítica supercondutora em cada sistema

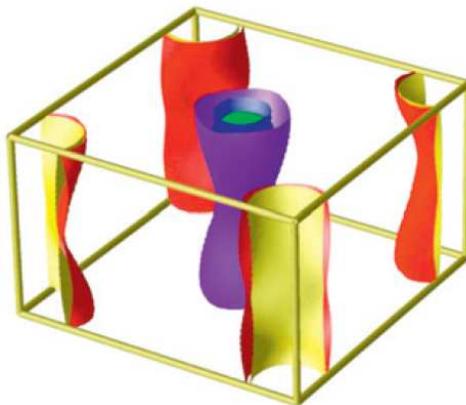


Figura 1.2: Superfície de Fermi do BaFe_2As_2 com 10% do Fe substituído por Co. Esta estrutura com superfícies de lacunas (azul e roxa) concentradas ao redor do ponto $k = (0, 0)$ e superfícies de elétrons (amarelo e vermelho) ao redor do ponto $k = (\pi, \pi)$ é típica dos Fe-pnictídeos. O vetor de “nesting” sai do centro para o vértice. (Figura adaptada da Ref. [8])

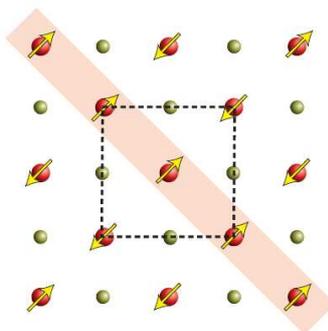


Figura 1.3: Ordenamento magnético tipo “stripe” nos planos de Fe. Os círculos maiores (vermelhos) representam os átomos de Fe e os círculos pequenos (verdes) representam os átomos de As. O eixo marcado pela faixa rosa é o eixo b da cela cristalina. (Figura extraída da Ref. [8])

estes compostos experimentam duas transições de fase além da transição supercondutora. Em mais alta temperatura ocorre uma transição estrutural, na qual a fase tetragonal de alta temperatura evolui para uma fase ortorrômbica. Neste processo há uma quebra da simetria rotacional. Isto é, a rotação de ordem 4, C_4 , em torno do eixo c , é reduzida para uma rotação de ordem 2, C_2 , sem que isto provoque mudanças na simetria translacional. Por esta razão, a transição estrutural é, às vezes, chamada de transição nemática, em analogia com a fase nemática dos cristais líquidos. A transição estrutural é associada a graus de liberdade eletrônicos (como flutuações de spin) [16, 27], pelo que se acredita que esta pode ser a causante da transição magnética que ocorre numa temperatura ligeiramente inferior ou coincidente. Na temperatura de transição magnética (T_N) os FeSC passam de um estado paramagnético ao estado SDW. A ordem das transições não é universal, podendo ser de primeira ou de segunda ordem, dependendo da família e região do diagrama de fases. De

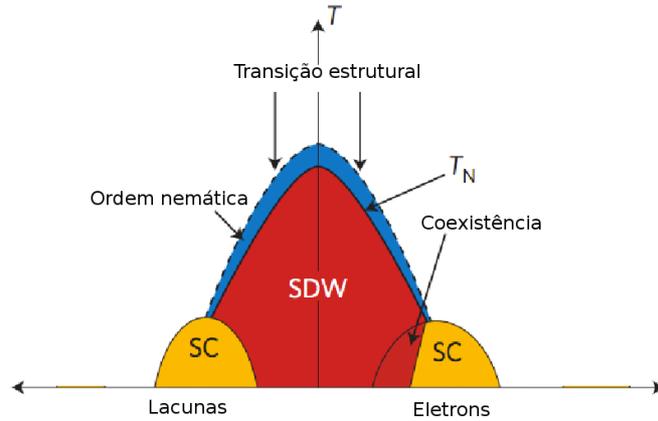


Figura 1.4: Diagrama de fases genérico, representativo dos FeSC. SC \equiv região supercondutora, $T_N \equiv$ temperatura de transição magnética. (Figura adaptada de *Basov, D.N and Chubukov A., Nature Physics 7, 272–276 (2011)*)

acordo com a Fig. 1.4, a dopagem extingue gradualmente estas transições, o que produz um aumento no valor de T_c . A maior T_c é alcançada quando ambas as transições, estrutural e magnética, são completamente suprimidas.

No que segue, foca-se na descrição dos compostos da família Ba122 ($\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$), a qual é o objeto de estudo neste trabalho.

1.2 Família 122, sistema $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$

1.2.1 Introdução

O sistema Ba122 faz parte da grande família 122, cujo precursor é o REFeAsO ($\text{RE} \equiv$ terra rara). Neste composto, a camada $(\text{RE}_2\text{O}_2)^{2+}$ pode ser completamente substituída por uma camada formada por um alcalino-terroso divalente AE^{2+} para dar lugar ao sistema AEFe_2As_2 ($\text{AE} \equiv \text{Ba, Sr ou Ca}$). Este composto torna-se supercondutor quando dopado com lacunas fora das camadas condutoras. Esta dopagem é produzida pela substituição parcial dos íons de AE por íons alcalinos B^+ ($\text{B} \equiv \text{K, Cs ou Na}$), formando compostos do tipo $\text{AE}_{1-x}\text{B}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Desta forma obtêm-se a T_c mais alta da família 122, que é de 38 K no composto $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [28]. Alternativamente, os compostos AEFe_2As_2 podem ser dopados diretamente nas camadas condutoras pela substituição de metais de transição nos sítios do Fe (sistema $\text{AEFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ [13]), ou ainda pela substituição de fósforo nos sítios do As [29]. O composto supercondutor mais estudado da família 122 é o $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, que atinge uma temperatura crítica máxima, $T_c = 22$ K quando $x \sim 0.1$ [30]. O diagrama de fases $T - x$ para este composto é apresentado na Fig. 1.5. Observa-se que temperaturas

críticas altas ($T_c \sim 23$ K) são conseguidas com concentrações relativamente elevadas de Co. Isto mostra que a desordem nas camadas condutoras (que é evidenciada pela diminuição linear do parâmetro de rede c com a quantidade de Co [31]) é bem tolerada neste sistema.

Na temperatura ambiente, o precursor dos supercondutores da família Ba122, o BaFe_2As_2 , apresenta uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (grupo espacial $I4/mmm$, 139) com parâmetros de rede $a = 3.9625$ Å e $c = 13.0168$ Å [32]. O BaFe_2As_2 é um semimetal compensado ($n_h = n_e$, onde $n_{h/e}$ é a densidade de portadores do tipo lacuna/elétron) com correlações eletrônicas moderadas. Neste composto o valor experimental do momento magnético por átomo de Fe, medido pela técnica de difração de nêutrons, é de $0.87(3) \mu_B$ [33]. Os metais de transição que substituídos nos sítios do Fe dentro de um certo intervalo de concentração conferem a este composto um estado supercondutor em baixa temperatura são: TM = Co, Ni, Cu, Rh e Pd [34, 35, 10, 36, 37]. De outro lado, quando TM = Mn ou Cr, o ordenamento magnético do BaFe_2As_2 tende a ser suprimido, mas o estado supercondutor não é observado para nenhum valor da concentração do TM. Argumenta-se na literatura que isto decorre do efeito de “quebra de pares” induzido por estas impurezas magnéticas [38]. Finalmente, outra forma de se induzir supercondutividade no BaFe_2As_2 é pela aplicação de pressão externa, obtendo-se diagramas de fases muito parecidos com os obtidos utilizando-se substituições químicas. Por este motivo, ainda é discutido se a possível dopagem introduzida pelas substituições é um fator essencial para o desenvolvimento da supercondutividade nos compostos da família Ba122.

O verdadeiro efeito das substituições químicas nos sítios do Fe na família Ba122 é um dos muitos aspectos controversos nos FeSC. Por exemplo, resultados experimentais de espectroscopia de absorção de Raios-X (XAS) revelam que as substituições não geram mudanças na ocupação eletrônica nos sítios do Fe [39]. Medidas de espectroscopia de ressonância de spin (ESR) [40] mostram que o efeito das impurezas, independentemente de sua valência, é mudar a distribuição orbital dos portadores nas bandas d , e com isso os parâmetros estruturais. Em resumo, os resultados obtidos com ambas as técnicas, XAS e ESR, indicam que as substituições modificam os efeitos do campo cristalino, mas não introduzem uma dopagem verdadeira nas camadas condutoras. Em contraste, medidas de espectroscopia de foto-emissão resolvida em ângulo (ARPES) [32, 41, 42] mostram claras modificações na superfície de Fermi de amostras substituídas, em relação à de amostras puras. Também, medidas combinadas de microscopia eletrônica de transmissão (STEM) e espectroscopia por perda de energia (EELS) [20] mostram que as bandas $3d$ são preenchidas em função das substituições. Em conclusão, diferentemente dos resultados obtidos por XAS e ESR, as técnicas de ARPES, STEM e EELS indicam que as substituições químicas entram como verdadeiros dopantes que introduzem portadores na superfície de Fermi. Na Ref. [20] propõe-se que tais discrepâncias nos resultados experimentais, obtidos por várias técnicas e realizados em diferentes espécimens, podem ser devidas a efeitos

extrínsecos, como desordem, vacâncias, inhomogeneidades, e outros, que variam de cristal para cristal. Portanto, considera-se que esta questão permanece em aberto e o assunto continua a ser discutido na literatura atual.

1.2.2 Diagrama de fases $T - x$ do $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$

O diagrama de fases $T - x$ apresentado na Fig. 1.5, que corresponde ao sistema em que $\text{TM} = \text{Co}$, é representativo dos compostos $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ supercondutores, pois todos eles são qualitativamente similares. Independentemente da substituição utilizada, observa-se que, sob o domo supercondutor, há uma região de coexistência do estado magneticamente ordenado com o estado supercondutor no limite sub-dopado. Na extremidade da região de coexistência, o estado magneticamente ordenado extingue-se rapidamente na medida que as temperaturas características diminuem (linha tracejada na Fig. 1.5). Nos compostos sub-dopados, T_c escala com as temperaturas de transição magnética T_N e estrutural T_S . De outro lado, nos compostos super-dopados T_c escala com o número de elétrons de valência em excesso do dopante com relação ao Fe [43]. Estes fatos indicam que os elétrons que dão lugar à supercondutividade e ao estado magnético neste sistema são os mesmos. Este argumento tem sido utilizado no cenário que favorece uma supercondutividade originada por excitações magnéticas [43, 44].

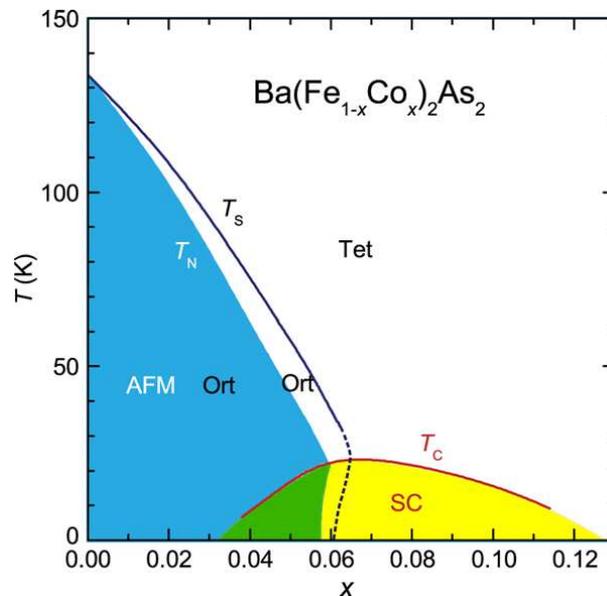


Figura 1.5: Diagrama de fases do $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. A fase nemática encontra-se entre a linha T_S e a linha T_N . A região verde corresponde à região de coexistência dos estados magnético e supercondutor, ao passo que a região amarela corresponde a um estado fundamental puramente supercondutor. (Figura adaptada de S. Nandi *et. al.*, Phys. Rev. Lett. 104, 057006, 2010)

Como se observa na Fig. 1.5, o composto com $x = 0$ experimenta uma transição magneto-estrutural de primeira ordem em $T_S \sim T_N \sim 138$ K. Nos compostos substituídos, as transições estrutural e magnética ocorrem em temperaturas diferentes, as quais vão se separando, porém diminuindo de valor, conforme a quantidade do substituinte aumenta. Ademais, a transição magnética é suavizada, tornando-se uma transição de segunda ordem [30, 45]. O diagrama de fases sugere que a supercondutividade pode estar associada à presença de um ponto crítico quântico (QCP) produto da supressão das transições estrutural e magnética pelo aumento da concentração do substituinte [46].

A hipótese da existência do QCP no diagrama de fases do $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ têm sido apoiada por medidas de resistividade elétrica. Estas medidas mostram que na fase de alta temperatura a resistividade depende da temperatura como $\rho = A + BT^n$, onde n vai de $n=1.25$ no regime sub-dopado para $n=2$ no regime super-dopado [31]. O mesmo comportamento é observado no $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ [29]. Este resultado é interpretado como a evolução de um líquido de Fermi na região super-dopada para um metal estranho na região de dopagem ótima. A existência da região de metal estranho é atribuída à proximidade com o QCP [31].

1.2.3 Reconstrução da superfície de Fermi

No composto BaFe_2As_2 , na transição magnética para o estado SDW ocorre uma reconstrução da superfície de Fermi (FS) na qual os “pockets” de elétrons e lacunas perdem a bi-dimensionalidade. Como resultado obtém-se estruturas de menor tamanho, mais tri-dimensionais e com grande anisotropia [21, 42]. Medidas de ARPES [32] mostram que a estrutura circular ao redor do ponto Γ , com 4 eixos de simetria na fase paramagnética, divide-se em duas estruturas, cada uma centrada em uma direção do ordenamento magnético (Fig. 1.6). Com isso, na fase SDW, a FS observada depende da polarização do feixe de luz com que se realiza o experimento. Isto indica que a FS na fase ordenada apresenta polarização orbital. Cálculos numéricos na aproximação de densidade local (LDA) para uma rede com a distorção ortorrômbica, mas sem ordenamento magnético do tipo stripe, não mostram mudanças na FS quando comparada com a da fase tetragonal [32]. Isto sugere que a reconstrução observada na FS é provavelmente gerada por graus de liberdade magnéticos e não apenas estruturais.

Quando estudados em detalhe, resultados contrastantes são obtidos ao comparar as várias técnicas teóricas e experimentais que descrevem a reconstrução da FS no BaFe_2As_2 . Enquanto que na fase paramagnética a topologia da FS predita por² DFT e DFT + DMFT concorda com a encontrada experimentalmente por ARPES [21, 22, 32], na fase ordenada os resultados de DFT diferem dos encontrados pelos outros dois

²Os acrônimos utilizados em este texto encontram-se na página de abreviaturas

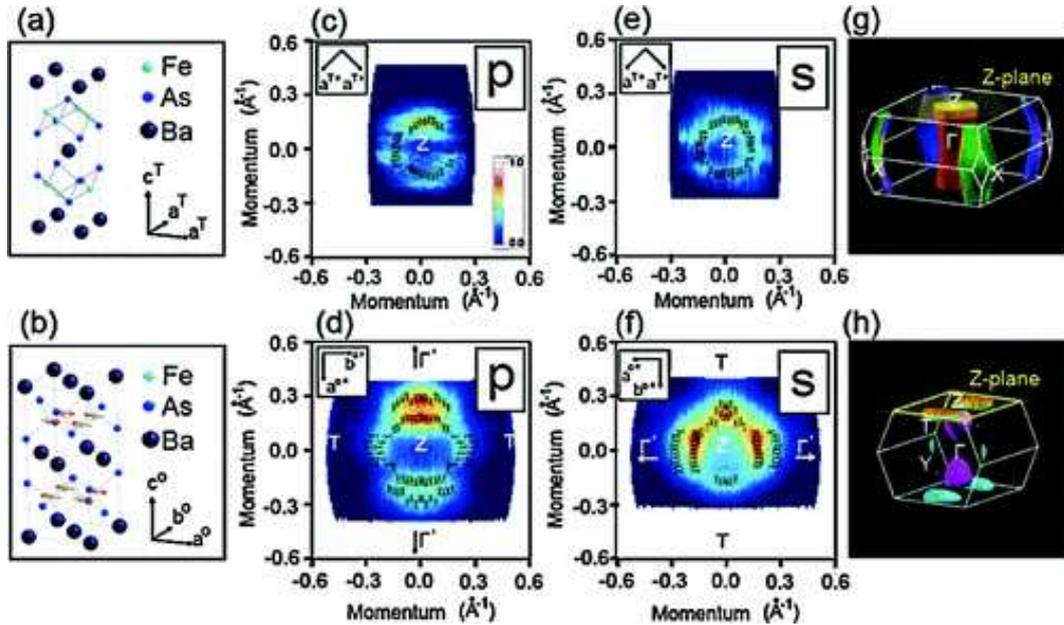


Figura 1.6: Reconstrução da superfície de Fermi do BaFe_2As_2 : (a) Estrutura cristalina do BaFe_2As_2 na fase tetragonal e (b) na fase ortorrômbica com ordenamento magnético. FS obtida de medidas de ARPES por polarização p (c) acima e (d) abaixo da transição magnética. FS obtida por polarização s (e) acima e (e) abaixo da transição magnética. FS obtida por cálculos de LDA (g) na fase paramagnética e (h) na fase SDW. (Figura extraída da Ref. [32])

métodos. Estas discrepâncias são atribuídas ao efeito das correlações eletrônicas que não são levadas em conta na DFT [21] (embora alguns discordem dessa interpretação [47]). De outro lado, mesmo resultados de medidas de ARPES feitas com diferentes polarizações do feixe de luz com relação à primeira zona de Brillouin, diferem uns de outros [32, 41], assim como dos obtidos pelo estudo das oscilações de Shubnikov-de Hass [47].

Apesar das discrepâncias, um ponto no qual vários estudos coincidem, é na aparição de estruturas similares a cones de Dirac na direção do vetor de onda do arranjo SDW na FS reconstruída [47, 48]. Porém, a importância de tais estruturas na explicação dos fenômenos de transporte é ainda motivo de discussão. Por exemplo, devido a que as superfícies de tipo cone atingem o limite quântico em campos magnéticos relativamente baixos ($B \leq 2$ T), alguns autores atribuem a magnetorresistência (MR) linear, por vezes observada, à presença de portadores de ambos tipos, elétrons e lacunas, nessas estruturas [49]. Argumenta-se que os portadores nos cones dominam o transporte por terem mobilidade muito superior à dos portadores nas bandas parabólicas, os quais são afetados pelas correlações [49]. Opiniões opostas argumentam que as estruturas tipo cone, se presentes próximas o suficiente do nível de Fermi, seriam superfícies de elétrons [21] e que não

há razão para serem consideradas mais importantes que nenhuma das estruturas parabólicas também presentes. Assim, os cones de Dirac não poderiam dominar o transporte de carga [50]. Medidas de condutividade ótica apoiam este último ponto de vista pois mostram que o peso de Drude³ total (10^{20} cm^{-3}) é demasiado grande para ser devido apenas aos pequenos cones de Dirac [51]. Ainda, um cálculo do limite quântico dos supostos cones estima que este seja da ordem de 90 T [47], um campo muito superior ao utilizado na Ref. [49]. Nesse caso, a linearidade encontrada na MR não seria devida a essas estruturas e uma outra explicação para esse fenômeno estaria em falta.

Contudo, embora pareça claro que uma reconstrução da superfície de Fermi ocorra na fase SDW do BaFe_2As_2 , os efeitos de tal reconstrução nas propriedades de transporte nesse composto não são completamente entendidos. Além do papel dos cones de Dirac, um outro assunto que têm recebido atenção é a possível mudança da densidade de portadores de carga na passagem da fase paramagnética para a fase ordenada. Neste aspecto, é comumente aceito, porém não plenamente justificado, que o comportamento dos fenômenos de transporte seja devido exclusivamente à redução da densidade eletrônica produzida pelo efeito de múltiplas bandas contribuindo com a FS. Os argumentos a favor desta hipótese apoiam-se nos seguintes fatos experimentais: (i) a redução do tamanho dos “pockets” observada em medidas de ARPES; (ii) a redução do pico de Drude de baixa frequência observado de medidas de condutividade ótica [52, 53]; e (iii) o “k-shift” encontrado também em medidas de ARPES [41]. Porém, essa interpretação desconsidera trabalhos teóricos que mostram que é possível descrever com sucesso várias características importantes dos resultados experimentais de medidas de transporte sem levar em conta mudanças no número de portadores dentro da fase magnética [49, 54]. Ademais, também há fatos experimentais importantes que indicam que a redução do número de portadores é responsável por apenas uma parte do comportamento geral dos FeSC na fase SDW, e que os graus de liberdade magnéticos dos elétrons de condução também devem ser levados em conta para a descrição completa das propriedades eletrônicas destes compostos [20, 32, 38, 40]. Um exemplo é o rearranjo dos estados de campo-cristalino do ferro gerados por mudanças na distribuição orbital dos portadores de carga [32, 38]. Essa distribuição é importante pois dela depende o valor do momento magnético dos átomos de Fe na fase magnética [20]. Os autores da Ref. [40] indicam que o efeito das substituições no sítio do Fe é a diminuição da distância entre os planos de As e Fe, incrementando com isso a ocupação dos orbitais planares $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} na fase SDW. Isto reduz o ordenamento magnético e é desta forma que a redistribuição orbital contribuiria com a supercondutividade mediada magneticamente. Embora os autores da Ref. [32] encontrem que não é a banda d_{xy} , mas a d_{zx} que domina a FS na fase magnética do

³O peso de Drude é um parâmetro associado com a densidade de partículas contribuindo com a condução elétrica.

BaFe_2As_2 , as duas referências coincidem em que, devido à redistribuição orbital que ocorre em $T = T_N$, o caráter multi-banda dos FeSC seria, de fato, mais importante na fase desordenada do que na fase ordenada.

A interpretação dos resultados que serão apresentados nos capítulos 4, 5 e 6 vai na mesma linha de pensamento que apoia que os efeitos das excitações magnéticas nas propriedades de transporte na fase ordenada são tão relevantes quanto a condução por múltiplas bandas.

Capítulo 2

Transporte elétrico em metais

2.1 Introdução

Como mencionado no capítulo anterior, os precursores dos FeSC são semimetais, os quais caracterizam-se por terem um pequeno “overlap” entre as bandas de valência e as bandas de condução no qual se localiza o nível de Fermi. Como consequência, a densidade de portadores nos semimetais é muito menor que nos metais normais (i.e. $n \ll 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) [55, 56] e sua resistividade elétrica é normalmente superior em pelo menos duas ordens de grandeza. Ademais, diferentemente dos metais, nos semimetais ambos, elétrons e lacunas, contribuem com o transporte de carga. Porém, na ausência de campo magnético, o comportamento da resistividade em metais e semimetais é o mesmo, isto é, a resistividade diminui conforme a temperatura também diminui.

De acordo com a “Regra de Matthiessen”, a resistividade dos metais pode ser escrita como uma expressão aditiva das diferentes contribuições ao espalhamento eletrônico. Esta regra é uma expressão empírica que só é estritamente válida quando os mecanismos de espalhamento são independentes. Em sua forma mais simples, a regra de Matthiessen pode ser escrita como [57]:

$$\rho = \rho_r + \rho_L, \tag{2.1}$$

onde ρ_r é a resistividade residual e ρ_L é a resistividade gerada pela interação dos portadores com as vibrações da rede cristalina e as interações elétron-elétron. A resistividade residual é independente da temperatura e

origina-se na dispersão dos portadores pelas colisões com impurezas e imperfeições estáticas da rede ¹. De outro lado, a contribuição ρ_L contém termos explicitamente dependentes da temperatura, pelo que esta se anula em $T = 0$.

O termo ρ_L na Eq. (2.1) depende da frequência com que os portadores colidem com fônons na rede cristalina e com elétrons térmicos. Este termo pode ser escrito como:

$$\rho_L = \rho_{e-e} + \rho_{e-ph}, \quad (2.2)$$

onde ρ_{e-e} é a resistividade gerada pela interação elétron-elétron inelástica e ρ_{e-ph} é a resistividade originada da interação elétron-fônon. Em altas temperaturas ($k_B T \gg \hbar\omega_D$, onde ω_D é a frequência de Debye), a contribuição da interação elétron-elétron é desprezível. Estima-se que nesse regime, a resistividade total, $\rho \approx \rho_r + \rho_{e-ph}$, dependa linearmente da temperatura [59]. Em baixas temperaturas, as colisões com a rede são aproximadamente elásticas e $\rho_{e-ph} \propto T^5$. Nesse regime, a resistividade ρ_{e-e} torna-se importante e é proporcional a T^2 [56, 59]. Em resumo:

$$\rho = \begin{cases} \rho_r + AT & \text{se } k_B T \gg \hbar\omega_D \\ \rho_r + aT^2 + bT^5 & \text{se } k_B T \leq \hbar\omega_D, \end{cases} \quad (2.3)$$

onde A , a e b são constantes. Em temperaturas muito baixas a contribuição dos fônons é pequena e o termo de interação elétron-elétron é dominante. Porém, uma dependência $\rho \propto T^2$ é observada apenas em líquidos de Fermi com forte correlação eletrônica nos quais a magnitude da constante a é significativa.

2.2 Transporte elétrico na presença de campos magnéticos

Além das contribuições à resistividade expostas acima, na presença de campo magnético outras contribuições aparecem. Neste caso, o comportamento dos portadores de carga depende do valor do campo aplicado. Existem três regimes nos quais as propriedades de transporte variam de forma diferente: campo baixo, campo intermediário e campo alto. Estes regimes são classificados de acordo com o valor do produto $\omega_H \tau$, onde ω_H é a frequência de ciclotron e τ é o tempo de relaxação dos portadores de carga. A frequência de ciclotron é definida como $\omega_H = eB/m_H$ onde B é a magnitude do campo magnético e m_H a massa

¹Em monocristais de BaFe₂As₂ têm sido reportado que a resistividade residual diminui até dez vezes se estes são submetidos a um processo de recozimento por alguns dias em atmosfera de BaAs [50, 58], o que indica que defeitos são comuns nos cristais tais como crescidos

efetiva dos portadores. Estes parâmetros variam de um material para outro, pelo que dois compostos distintos podem se encontrar em regimes de campo diferentes estando submetidos ao mesmo campo externo.

Os regimes de campo baixo ($\omega_{HT} \ll 1$) e campo intermediário ($\omega_{HT} \approx 1$) são os mais comumente trabalhados do ponto de vista experimental. Porém, o regime de campo intermediário não conta com uma teoria robusta que descreva os fenômenos de transporte nesta condição. De outro lado, para se alcançar o regime de campo alto ($\omega_{HT} \gg 1$), dependendo do material, pode ser necessária a aplicação de várias dezenas de Tesla. Por esta razão, o comportamento de muitos sistemas é desconhecido na prática nesse limite. Mesmo assim, o regime de campo alto é de muito interesse pois é nele que se manifestam as particularidades da superfície de Fermi. Este regime, assim como o regime de campo baixo, também conta com uma teoria bem desenvolvida a qual será brevemente resumida na seção 2.2.2.

Para as amostras, intervalos de temperatura e valores de campos magnéticos utilizados neste trabalho, assumimos que em todos os casos mantém-se o regime de campo baixo. Isto será evidenciado pelos resultados apresentados nos capítulos seguintes.

2.2.1 Limite de campo fraco

Considera-se o limite de campos baixos quando $\omega_{HT} \ll 1$. Quando um condutor pelo qual passa uma corrente \mathbf{J} é submetido a um campo magnético \mathbf{B} , perpendicular ao sentido da corrente, os portadores experimentam uma força proporcional a sua velocidade conhecida como Força de Lorentz. Essa força deflete os portadores numa direção perpendicular tanto a \mathbf{J} quanto a \mathbf{B} e gera uma diferença de potencial, V_{Hall} , transversal à direção da corrente (Fig. 2.1). O sentido em que os portadores são defletidos depende do sinal da carga elétrica que transportam. No limite de campo baixo, antes de ser espalhados, os portadores de carga completam apenas uma parte da revolução que fariam se fossem livres.

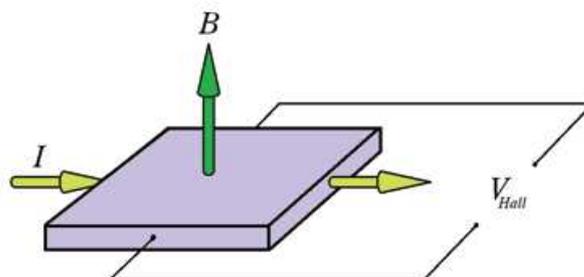


Figura 2.1: Efeito Hall num condutor não magnético que transporta uma corrente I . V_{Hall} é a tensão transversal produzida pela deflexão dos portadores de carga.

Na situação esquematizada na Fig. 2.1, o campo elétrico total no condutor é dado por [55]:

$$\mathbf{E} = \rho_0 \mathbf{J} + \frac{1}{nq} \mathbf{B} \times \mathbf{J}, \quad (2.4)$$

onde ρ_0 é a resistividade do espécime na ausência de campo magnético. A Eq. (2.4) indica que o campo elétrico têm ao menos duas componentes, uma na direção paralela à corrente [56]:

$$E_{\parallel} = \rho_0 J, \quad (2.5)$$

e uma na direção perpendicular:

$$E_{Hall} = \frac{1}{nq} JB, \quad (2.6)$$

onde n é a densidade de portadores e $q = \pm e$, dependendo de se os portadores são lacunas (+) ou elétrons (-).

Como a componente paralela à direção da corrente têm a mesma forma do campo elétrico em um condutor em campo magnético nulo, conclui-se que a resistência nessa direção não é afetada, ou seja, segundo esta descrição simplificada, não há magnetorresistência². Por outro lado, a componente perpendicular, conhecida como *Campo de Hall*, é proporcional à tensão V_{Hall} , que só aparece quando o campo magnético está presente. A tensão V_{Hall} , que é produzida pelo acúmulo de portadores com sinais diferentes em lados opostos do material, é dada por $V_{Hall} = R_H \frac{I}{d} B$, onde $R_H = \frac{1}{nq}$ é o coeficiente de Hall ordinário (associado à força de Lorentz), I é o valor da corrente elétrica e d é a espessura da amostra.

Magnetorresistência e efeito Hall no modelo de duas bandas

Até aqui têm se considerado que a carga elétrica é transportada por apenas um tipo de portador. Porém, em muitos materiais, incluindo os FeSCs, mais de uma banda pode contribuir ao transporte elétrico. Nesse caso, cada tipo de portador contará com uma equação para o campo elétrico \mathbf{E} com a forma da Eq. (2.4).

Considerando que só duas bandas contribuem ao transporte, a corrente elétrica corresponde à soma das correntes correspondentes às duas bandas, isto é $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. Esta não é uma simples soma escalar já que portadores diferentes são espalhados em diferentes direções. Neste caso, a componente de \mathbf{E} ao longo de \mathbf{J} é modificada pela nova forma da corrente. Como consequência, a corrente líquida é reduzida e a resistência aparente do material aumenta. Assim, encontra-se uma magnetorresistência diferente de zero dada por [55]:

$$\rho = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{J^2} = f(\rho_{1,2}, R_{H_{1,2}}, B), \quad (2.7)$$

²A causa deste fenômeno é a compensação dos efeitos transversais sobre a corrente.

onde f representa uma função complicada das resistividades individuais para cada tipo de portador, de seus coeficientes de Hall e do campo magnético. É comum expressar a magnetorresistência como uma razão entre a resistividade medida na presença do campo (ρ) e seu valor em campo nulo ρ_0 . Assim, obtém-se

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \equiv \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\mu_1 - \mu_2)^2 B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + B^2(\mu_1\sigma_1 + \mu_2\sigma_2)^2}, \quad (2.8)$$

onde $\mu_{1,(2)} = \frac{R_{H_{1,(2)}}}{\rho_{1,(2)}}$ e $\sigma_{1,(2)}$ são as mobilidades e condutividades associadas a cada tipo de portador, respectivamente. Na expressão 2.8 observa-se que $\Delta\rho$ é uma função positiva da indução magnética B e é nula somente se $\mu_1 = \mu_2$. Em campos magnéticos baixos, $\Delta\rho$ é tipicamente proporcional a B^2 .

O termo transversal do campo elétrico, também é modificado pela presença de dois tipos de portadores. Neste caso, o coeficiente de Hall ainda depende da densidade total de portadores, mas torna-se impossível distinguir a contribuição de cada tipo de portador à condução.

Uma comparação da Eq. 2.6 com a Lei de Ohm, $E = \rho J$, permite definir a resistividade de Hall como:

$$\rho_{xy} = \frac{E_{Hall}}{J} = \frac{1}{nq} B = R_H B, \quad (2.9)$$

a qual proporciona o valor da densidade de portadores quando apenas um tipo é responsável pela condução elétrica. Nesse caso, a resistividade de Hall é uma função linear do campo magnético e é independente da temperatura. Porém, quando há contribuição de dois tipos diferentes de portadores à condução elétrica, o coeficiente de Hall se modifica e deve ser escrito como:

$$R_H = \frac{1}{q} \frac{1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \left[\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2} \right], \quad (2.10)$$

onde $n_{1,2}$ e $\sigma_{1,2}$ são a densidade e a condutividade de cada um dos tipos de portador [56]. Como $\sigma \propto n\mu$, R_H pode depender da temperatura se as mobilidades (ou densidades) dos portadores dependem da temperatura. O coeficiente de Hall, R_H , pode ainda ser calculado como a razão entre a resistividade transversal e o campo magnético, mas já não é possível separar as contribuições devidas a elétrons ou lacunas.

2.2.2 Campos magnéticos altos

Na presença de campos magnéticos muito altos, $\omega_H \tau \gg 1$, os portadores de carga conseguem completar várias revoluções antes de ser espalhados. Neste caso, as órbitas eletrônicas são drasticamente afetadas pelo campo magnético e, como consequência, as propriedades elétricas dependem expressamente

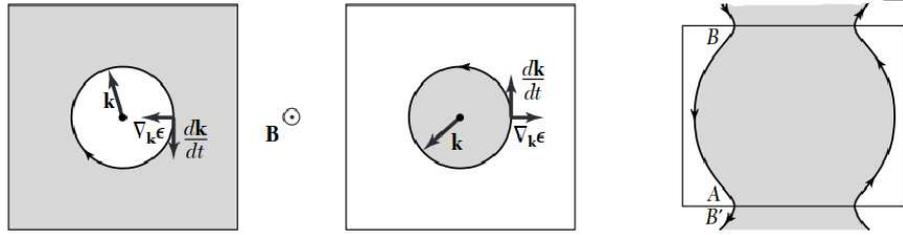


Figura 2.2: Órbitas fechadas de lacunas (esquerda) e elétrons (centro) e órbitas abertas (direita). Órbitas de elétrons e lacunas são percorridas em sentidos diferentes quando um campo magnético é aplicado. As órbitas abertas vão de uma zona a outra sem se fechar. O ponto preto representa o campo aplicado de magnitude B saindo do papel.

da morfologia da superfície de Fermi. A condução de carga será distinta nos casos em que todos os níveis eletrônicos ocupados percorrem órbitas fechadas, abertas ou estendidas no espaço recíproco (ver Fig. 2.2).

Caso 1. Órbitas fechadas. Órbitas fechadas podem ser percorridas muitas vezes entre colisões sucessivas dos portadores [56]. Como dito acima, quando órbitas, tanto de elétrons quanto de lacunas, contribuem à condução, e todas as órbitas são fechadas, a magnetorresistência satura para campos magnéticos altos tendendo a um valor constante. Porém, no caso específico em que as duas bandas são compensadas ($n_e = n_h$), todas as componentes do tensor de resistividade, longitudinais e transversais, e o coeficiente de Hall, aumentam indefinidamente sem saturar [55]. Para campos muito altos, se pode atingir o estado de quantização das órbitas eletrônicas (quantização de Landau) e oscilações quânticas podem ser observadas tanto na magnetorresistência (oscilações de Shubnikov-de Hass) quanto no efeito Hall, sendo este último conhecido como efeito Hall quântico em sistemas 2D.

Caso 2. Órbitas abertas. Se pelo menos uma das bandas que contribui na condução possui órbitas abertas (Fig. 2.2, direita), os portadores não são obrigados a seguir movimentos periódicos ao longo da direção do campo elétrico [56]. Nesse caso, uma contribuição à condutividade independente do campo magnético é encontrada numa das direções normais a \mathbf{B} . Por outro lado, na direção das órbitas abertas, a magnetorresistência aumenta com B^2 sem saturação [55]. No efeito Hall, R_H não têm mais a forma simples $R_H = \frac{1}{nq}$.

Estudos da resistividade são úteis para estudar a topologia da superfície de Fermi. Direções em que não há saturação da magnetorresistência, por exemplo, devem estar conectadas por órbitas abertas no esquema de zona reduzida e devem ser eixos de simetria do cristal [55].

2.3 Transporte elétrico em metais magnéticos

Em metais magnéticos, ou com impurezas magnéticas, contribuições adicionais à magnetorresistência e ao efeito Hall (HE) são comumente observadas. Tais contribuições levam, muitas vezes, a pequenas violações da regra de Matthiessen [60]. Supondo, no entanto, a validade desta regra também em materiais com ordenamento magnético, a resistividade total pode ser escrita como:

$$\rho = \rho_r + \rho_L + \rho_m + \rho_{so}, \quad (2.11)$$

onde ρ_r e ρ_L foram definidas na Eq. (2.1) como a resistividade residual e a resistividade devida à contribuição das interações elétron-fônon e elétron-elétron, respectivamente. Por fim, ρ_m é um termo devido a interações de origem magnética e ρ_{so} é a interação spin-órbita.

Para descrever a resistividade em metais magnéticos, em 1936 Mott [61] propôs o chamado modelo de duas correntes. Este modelo estabelece que nestes sistemas a condução é feita pela soma de duas correntes em paralelo: uma formada pelos portadores de carga com spin “up” e a outra pelos portadores com spin “down”. Em baixas temperaturas, as duas correntes de spin conduzem independentemente, e portanto interagem independentemente com os centros espalhadores. Assim, a adição de uma impureza introduz uma resistividade residual $\rho_{\uparrow(\downarrow)}(0)$ que é diferente para os portadores com uma ou outra orientação de spin. Com isso a resistividade residual total é dada por:

$$\frac{1}{\rho(0)} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}(0)} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}(0)} \quad \text{ou} \quad \rho(0) = \frac{\rho_{\uparrow}(0)\rho_{\downarrow}(0)}{\rho_{\uparrow}(0) + \rho_{\downarrow}(0)}, \quad (2.12)$$

onde $\rho_{\uparrow(\downarrow)}(0)$ é a resistividade residual associada aos portadores com spin up (down) em temperatura nula.

A forma do termo ρ_m na Eq. (2.11) depende do regime de temperatura que esteja sendo considerado. Em temperaturas altas, acima da temperatura de ordenamento magnético, a interação de troca entre os elétrons de condução e os momentos magnéticos localizados na rede cristalina ou nas impurezas dá lugar a um termo dependente do spin na resistividade [62]. Esse termo é conhecido como termo de desordem de spin e é escrito como:

$$\rho_m = A \left[1 - \frac{\langle S \rangle^2}{S(S+1)} \right], \quad (2.13)$$

onde A é uma constante e $\langle S \rangle$ é a média termodinâmica do operador de spin no sítio espalhador. Para temperaturas ao redor da temperatura de ordenamento, o termo de desordem de spin depende da função de correlação spin-spin. Dentro da fase ordenada, o termo de desordem de spin é reduzido quando um campo

magnético é aplicado, implicando magnetorresistência negativa (contrário da magnetorresistência de Lorentz que é sempre positiva). Finalmente, em baixas temperaturas, o termo de origem magnética, ρ_m , fica restrito à interação elétron-mágnon. Esta interação proporciona uma dependência quadrática com a temperatura quando o tempo de relaxação das sub-bandas com spin up e down é o mesmo. Porém, se as correntes de spin up e down diferem em sua densidade de portadores ou se possuírem tempos de relaxação diferentes, pode ocorrer uma mistura de spins que proporciona um termo adicional à resistividade em temperaturas relativamente altas. Nesse caso o modelo de Mott não é estritamente válido.

O modelo de duas correntes de Mott foi posteriormente corrigido por Campbell e Fert (1976) [63]. O modelo corrigido considera que, conforme a temperatura aumenta e/ou há uma descompensação entre a densidade de portadores das sub-bandas com spin up e down, os elétrons de condução podem sofrer espalhamento elástico por excitações magnéticas gerando uma transferência de momentum de uma banda de spin para a outra dando lugar a processos de “spin mixing”. Estes processos podem ocorrer através da interação spin-órbita e a interação elétron-mágnon [60]. Este efeito introduz um termo a mais na resistividade conhecido como termo de mistura de spin. Esta contribuição geralmente aumenta com a temperatura.

Incluindo o termo de mistura de spin ($\rho_{\uparrow\downarrow}$) a resistividade total de um metal magnético é dada por [60]:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}. \quad (2.14)$$

O modelo de duas correntes poder fornecer magnetorresistência positiva ou negativa, dependendo dos detalhes das densidades de estados dependentes da orientação de spin no nível de Fermi. Por exemplo, para o composto ferromagnético $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ foi proposto que a resistividade na presença de campo magnético aumenta (magnetorresistência positiva) por causa de uma mudança nas interações entre as bandas majoritária e minoritária produzida pelo deslocamento Zeman. Nesse composto foi visto que a magnetorresistência escala como uma função da magnetização na fase ordenada e depende da temperatura apenas através desse parâmetro [64].

2.3.1 Efeito Hall anômalo

No efeito Hall em metais magnéticos, além do termo de Lorentz, ou termo ordinário, um termo “anômalo” pode ser visto na resistividade de Hall. Nesse caso a resistividade de Hall é comumente parametrizada como uma função da magnetização, podendo ser escrita como [65]:

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_S \mu_0 M, \quad (2.15)$$

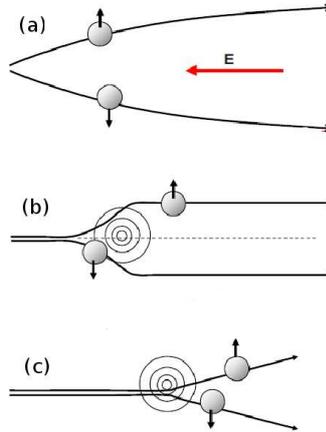


Figura 2.3: Os três mecanismos associados com a origem do AHE: (a) deflexão intrínseca, os elétrons de condução adquirem uma velocidade anômala perpendicular ao campo elétrico \mathbf{E} relacionada com a curvatura de Berry; (b) “side jump”, o pacote de onda é deslocado nas direções laterais dependendo da orientação com que o pacote de ondas eletrônico interage com a impureza; e (c) “skew scattering”: espalhamento assimétrico devido à interação spin-órbita. (Figura adaptada da Ref. [65])

onde R_0 é o coeficiente de Hall da contribuição ordinária e R_S é o coeficiente da contribuição anômala, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ J/(A}^2\text{m)}$ é a permeabilidade do vácuo e M é a magnetização. A Eq. (2.15) é uma relação empírica, utilizada principalmente para o estudo de sistemas ferromagnéticos, os quais possuem uma magnetização espontânea considerável. Vista rigorosamente, a Eq. 2.15 sugere que se a magnetização é pequena, como é o caso dos metais paramagnéticos e antiferromagnéticos, a componente anômala do efeito Hall é desprezível com relação à componente ordinária. Porém, termos anômalos no efeito Hall têm sido observados em grande escala também nesses materiais. Por exemplo, um termo anômalo não desprezível foi encontrado na fase paramagnética do ferromagneto itinerante SrRuO_3 [66], e ainda em sistemas paramagnéticos com impurezas magnéticas diluídas [67] nos quais a contribuição anômala ao efeito Hall é bem caracterizada [68, 69]. Por outro lado, em sistemas antiferromagnéticos, a presença de um termo anômalo têm sido observada experimentalmente em vários compostos, por exemplo: U_2PdGa_3 [70], $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{B}_6$ [71], CePtSi [72] e Mn_5Si_3 [73].

Uma descrição fenomenológica separa em três os mecanismos convencionais aos quais o termo anômalo do HE é comumente atribuído. Estes são: deflexão intrínseca, “side jump” (s_j) e “skew scattering” (sk) (ver Fig. 2.3). A deflexão intrínseca, também conhecida como contribuição de Karplus-Luttinger (KL) [74], recebe esse nome porque depende da topologia das bandas de condução e da superfície de Fermi do material e não da concentração de impurezas. Este termo é interpretado como o efeito da fase de Berry nas funções de



Figura 2.4: Esquerda: ilustração da quiralidade como o ângulo sólido subtendido por três spins não colineares; a correspondência dos símbolos no texto é $\Omega \equiv \chi_{i,j,k}$. Direita: corrente orbital gerada pelo *canting* dos spins produzindo um fluxo magnético ϕ . (Figuras extraídas de Nature Materials 7, 694 - 695 (2008) e <http://www.motome-lab.t.u-tokio.ac.jp/topic-e.html>)

onda eletrônicas envolvidas no espalhamento spin-órbita. Esta contribuição é devida à componente transversal da velocidade de grupo adquirida pelo pacote de onda eletrônico ao propagar-se num meio eletricamente polarizado na presença da interação spin-órbita, ou seja, ao acúmulo de uma fase de Berry no espaço recíproco. De outro lado, os mecanismos de sj e sk são consideradas contribuições extrínsecas porque estão relacionadas com a concentração de impurezas com momento magnético localizado. O mecanismo de sj está relacionado com o deslocamento do centro de massa do pacote de onda eletrônico devido à interação com as impurezas magnéticas. Este deslocamento ocorre transversalmente à direção em que o pacote de onda é acelerado pelo campo elétrico. Finalmente, o mecanismo de sk é associado à interação direta do spin eletrônico com o momento angular orbital do espalhador, e origina-se pela assimetria entre as interações das duas diferentes orientações de spin dos elétrons de condução. Tanto na deflexão intrínseca quanto no sj o coeficiente anômalo é proporcional ao quadrado da resistividade longitudinal [65]. No entanto, no mecanismo de sk o coeficiente anômalo é linearmente proporcional à resistividade longitudinal [74].

Dependendo da natureza do ordenamento magnético do material, mecanismos não convencionais, diferentes dos citados acima, podem ser observados. Isto ocorre principalmente em metais com ordenamento antiferromagnético e spins localizados. Estes mecanismos podem estar relacionados com efeitos estruturais e de quiralidade.

Geralmente, mecanismos que conduzem a termos anômalos no efeito Hall são favorecidos pelo caráter multi-orbital das bandas de condução, por uma interação spin-órbita moderada e/ou uma forte quebra da simetria de reversão temporal.

Teoricamente o aparecimento da componente anômala no HE de materiais com ordenamento do tipo antiferromagnético têm sido previsto levando-se em conta a presença de estruturas de spin não-colineares que apresentam magnetização global nula [75, 76], ou redes colineares com quiralidade local [77]. Num sistema

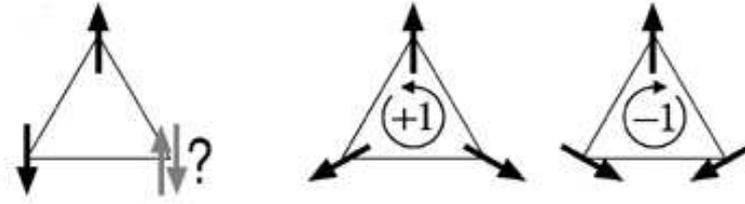


Figura 2.5: *Canting* dos spins em um sistema antiferromagnético bi-dimensional produzida por frustração geométrica. A segunda e terceira figuras representam estados degenerados com quiralidade positiva (+1) e negativa (-1), respectivamente. (Figura extraída de <https://www.hikari.uni-bonn.de/research/multiferroics/interaction-of-frustrated-magnetic-lattices>)

3D a quiralidade pode ser definida como o ângulo sólido subtendido por três spins vizinhos não co-planares, a qual em três dimensões é dada por: $\chi_{i,j,k} = \vec{S}_i \bullet \vec{S}_j \times \vec{S}_k$, como mostra-se na Fig. 2.4. Numa rede ferromagnética no estado fundamental os spins são paralelos, pelo que $\chi_{i,j,k} = 0$. De outro lado, numa rede antiferromagnética pode ocorrer que o estado fundamental tenha uma disposição de spins não-colineares com duas configurações degeneradas, nas quais os spins encontram-se rotados com relação ao eixo de quantização, seja no sentido horário ou anti-horário. Nesse caso se diz que ocorre “canting” e a quiralidade é diferente de zero (ver Fig. 2.5). Esta quiralidade pode, teoricamente, vir de distorções da rede que mudem a amplitude de “hopping” dos elétrons itinerantes, ou de uma cela unitária com quebra da paridade [77].

O mecanismo de quiralidade de spin implica no desvio da orientação de spins locais com relação ao eixo de magnetização, tal que o produto $\vec{S}_i \bullet \vec{S}_j \times \vec{S}_k$ entre spins vizinhos é diferente de zero. O resultado deste produto é proporcional à intensidade de uma corrente orbital espontânea gerada pelo espalhamento coerente de um elétron pelos momentos $\vec{S}_{i,j,k}$ [78], como mostra o painel direito da Fig. 2.4. Quando um campo elétrico é aplicado, há uma deriva dessas correntes microscópicas, conduzindo assim a um termo anômalo no HE. Este é um mecanismo intrínseco, devido ao acúmulo da fase de Berry das funções de onda dos elétrons de condução no espaço real devido ao “canting” de spins localizados. A contribuição quiral ao efeito Hall é, portanto, devida aos efeitos magnéticos locais produzidos pelas quiralidades. Este mecanismo pode ser relevante em sistemas com spins colineares nos quais a taxa de espalhamento inelástico para os elétrons de condução é maior que a taxa de relaxação para as excitações de spin, ou seja, o tempo de relaxação eletrônico produzido pelo espalhamento elástico com os spins localizados é muito menor que o tempo característico de dinâmica de spin. Na presença de campo magnético a quiralidade local acopla-se ao campo externo fazendo com que a quiralidade global não seja anulada [78]. Porém, a verificação experimental da existência desta componente é mais difícil, pois a teoria para este efeito não prevê uma correlação do coeficiente anômalo com a resistividade longitudinal como ocorre nos mecanismos descritos anteriormente [78].

Capítulo 3

Métodos experimentais

3.1 Preparação das amostras

Esta Tese apresenta os resultados de várias medições realizadas num total de 18 amostras monocristalinas do sistema $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$, onde TM representa um metal de transição. Os metais utilizados como substituições foram $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Co}$ e Ni . Ademais, uma das amostras nas quais o Fe foi parcialmente substituído por Co apresenta também substituição do Ba por Eu.

Duas das amostras estudadas neste trabalho foram preparadas pelo grupo do Dr. N. L. Wang, do “Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics”, na China, e cedidas a nós através da Dr. Elisa Saitovitch, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Estas amostras serão nomeadas e apresentadas no texto como Ni ($x = 0.051$), no Capítulo 5, e Pura 3 no Capítulo 6. Como o nome indica, estes espécimes correspondem a uma amostra com substituição do Fe por Ni, cuja fórmula química é $\text{BaFe}_{1.949}\text{Ni}_{0.051}\text{As}_2$, e uma amostra pura de Ba122 com fórmula química BaFe_2As_2 . As 16 amostras restantes foram fabricadas pelos integrantes do “Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS)”, liderado pelo Professor Dr. Pascoal Giglio Pagliuso, do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas. Essas amostras foram cedidas pelo mesmo Professor Pagliuso, que também permitiu-nos realizar um amplo conjunto de medidas de transporte elétrico nos equipamentos do laboratório a cargo do GPOMS. Neste ponto cabe aclarar que a autora desta Tese não participou de nenhuma das etapas do processo de fabricação das amostras utilizadas aqui, mas realizou a totalidade das medidas cujos resultados são apresentados nas seções e capítulos seguintes.

3.1.1 Amostras preparadas na China: crescimento de cristais pelo método de auto-fluxo¹

O método de auto-fluxo é uma técnica para o crescimento de monocristais que utiliza como solvente um ou mais dos elementos que constituem os cristais finais que se pretende obter. Para servir como fluxo, o elemento ou mistura escolhida é colocada em excesso numa proporção que varia de um composto para outro. No caso dos cristais usados neste trabalho foi usado como fluxo uma mistura de Fe e As na amostra pura, e Fe/Ni e As na amostra substituída, nas proporções 2:2 e 2-x:x:2, respectivamente. Essa mistura foi selada num tubo de quartzo o qual foi posteriormente evacuado. A preparação foi aquecida até 500 °C a uma taxa de 50 °C/h, mantida nessa temperatura por 20 h e depois aquecida novamente até 700 °C a uma taxa de 40 °C/h. A mistura foi deixada nessa temperatura por 15 h e finalmente resfriada à temperatura ambiente. Este procedimento foi repetido mais duas vezes mudando sucessivamente a temperatura de 700 °C para 720 °C e 740 °C. Para se obter os monocristais, o material anteriormente obtido foi misturado com Ba na proporção 1:5, onde o 1 representa a quantidade de Ba, e aquecido a 900 °C, temperatura na que se manteve por 10 h. Finalmente este preparado foi aquecido até 1180 °C a uma taxa de 24 °C/h e mantido nesta temperatura por 10 h. Logo após, o material foi resfriado a 5 °C/h até 1050 °C e, finalmente, resfriado rapidamente até temperatura ambiente. Depois deste processo, vários monocristais ficaram expostos na superfície e puderam ser removidos mecanicamente.

3.1.2 Amostras preparadas em Campinas: crescimento de cristais pelo método de fluxo metálico²

Em contraste com o método de auto-fluxo, no método de fluxo metálico um elemento diferente de qualquer um dos que irão formar parte do cristal é utilizado como solvente. Esse elemento serve para propiciar a difusão e nucleação necessárias para a formação dos cristais. O metal utilizado como fluxo para o crescimento dos cristais utilizados aqui foi o In. Este elemento permite a formação de cristais mais puros e com menos defeitos que os crescidos por auto-fluxo ou fluxo de Sn [80].

No processo de preparação dos cristais, os elementos de alta pureza Ba, Fe, TM (Mn, Cu, Co ou Ni) e As foram estequiometricamente pesados nas proporções correspondentes para a formação do composto $BaFe_{2-x}TM_xAs_2$. Estes reagentes foram adicionados a um fluxo de In na razão 1:25, onde 25 representa a fração de In, e colocados dentro de um cadinho de alumina. Por ser o elemento com menor temperatura

¹As informações descritas nesta secção foram obtidas, por indicação, da Ref. [79]

²As informações contidas nesta secção foram obtidas da Ref. [80]

de fusão, o In foi colocado na parte superior do cadinho, ao passo que o Fe (junto com o TM nas amostras substituídas) foi colocado na parte inferior. O cadinho foi colocado dentro de um tubo de quartzo protegido com lã de quartzo na parte inferior. Este procedimento evita que o tubo seja danificado durante o aquecimento devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo e da alumina. Outra porção de lã de quartzo foi colocada em cima do cadinho para servir como filtro no processo de remoção do excesso de fluxo. O tubo de quartzo foi fechado em vácuo e levado ao forno para tratamento térmico. No forno, a mistura foi aquecida a uma taxa de 200 °C/h até 1100 °C e deixada nessa temperatura por 18 - 20 h. Logo após, o tubo foi resfriado até 400 °C a uma taxa de 2 °C/h. Nesta temperatura, o tubo foi retirado do forno e levado a uma centrífuga usada para separar os cristais do fluxo. No processo de centrifugação, o fluxo, ainda líquido, escorregou através da lã de quartzo deixando os cristais no cadinho. Foram obtidos cristais em forma de placas brilhantes e finas (aproximadamente 30 μm de espessura) com um tamanho médio de 2 mm^2 de área superficial. Excessos de fluxo, facilmente reconhecíveis no microscópio óptico, foram removidos mecanicamente com um estilete.

O formato das amostras obtidas pelos dois métodos (auto-fluxo e fluxo de In) é aproximadamente o mesmo: paralelepípedos regulares de (1 - 2) mm^2 de área superficial e $\sim 30 \mu\text{m}$ de espessura.

3.2 Técnicas de medida

Como método de caracterização, e na tentativa de estimar experimentalmente a qualidade das amostras e determinar a quantidade real do substituinte, várias técnicas de medição foram utilizadas. Porém, na maioria dos casos as técnicas de superfície não forneceram dados quantitativamente aceitáveis para a avaliação das amostras. Mesmo medidas do *bulk*, como a magnetização, mostraram-se difíceis de analisar por causa da superposição do sinal do porta-amostra. Uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas e os resultados obtidos com algumas delas são apresentados nas seções a seguir. Os resultados das medidas de difração de Raios-X e transporte elétrico são apresentados nos capítulos 4, 5 e 6.

3.2.1 Difração de Raios-X (XRD)

Como método de caracterização, foram realizadas medidas de Difração de Raios-X (XRD) usando um difratômetro SIEMENS D5000 com anodo de Cu ($K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$). Todas as medições de XRD foram realizadas no mesmo equipamento, o qual está disponível nas dependências do Instituto de Física da UFRGS. Estas medidas foram realizadas na temperatura ambiente, todas na mesma geometria (Bragg-Brentano), e foram feitas nos cristais integros, como utilizados para as medidas de transporte. Com

esta geometria obtêm-se os picos de difração dos planos paralelos à superfície e pode-se calcular o comprimento do eixo c dos cristais. Para este cálculo é utilizada a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo entre o feixe de Raios-X e a superfície das amostras, hkl são os índices de Miller e d_{hkl} é o espaçamento entre os planos cristalinos da família (hkl) . Para um cristal tetragonal, como é o Ba122 à temperatura ambiente, este parâmetro é definido como:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.2)$$

Os compostos do sistema Ba122 possuem uma estrutura que além de tetragonal, é de corpo centrada (grupo espacial $I4/mmm$). Os espectros de difração de cristais com esta simetria apresentam unicamente os picos que cumprem com a condição: $h + k + l \equiv$ número par. Pela simetria em que foram realizadas as medidas cumpre-se que $h = k = 0$, então apenas os picos da família $00l$, com l par são observados nos difratogramas. Com isso, a Eq. (3.2) fica:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.3)$$

Desta forma, conhecendo-se o índice l de cada pico e o ângulo respectivo em que este aparece no difratograma, obtêm-se o valor de c .

Devido ao alargamento assimétrico do feixe quando este incide sobre a amostra em ângulos baixos, o valor para o parâmetro de rede c é mais confiável quando obtido dos picos em ângulos mais elevados. Por isso, todos os valores para o parâmetro c reportados neste texto foram obtidos da análise dos picos 008. O ângulo 2θ foi encontrado fazendo-se ajustes lorentzianos para cada pico.

Nos resultados de XRD que serão apresentados nos capítulos posteriores, picos duplos aparecem nos difratogramas a partir da linha 004. Como exemplo, na Fig. 3.1 mostra-se o padrão de XRD para uma amostra de BaFe_2As_2 parcialmente substituída com Eu no sítio do Ba e Co no sítio do Fe. Estes resultados serão rediscutidos na última seção do Capítulo 6. Na parte inferior da Fig. 3.1 se mostram ampliações das regiões do painel principal onde estão localizados os picos duplos. A aparição de picos duplos é devida às reflexões das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do ânodo de Cu. Na Fig. 3.1 observa-se como os picos das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ vão ficando mais definidos na medida em que o ângulo 2θ aumenta. Em todos os casos, ambos dos picos fornecem valores do parâmetro de rede c . Tais valores são iguais dentro do erro experimental, que é, em média, da ordem de 0.005 Å.

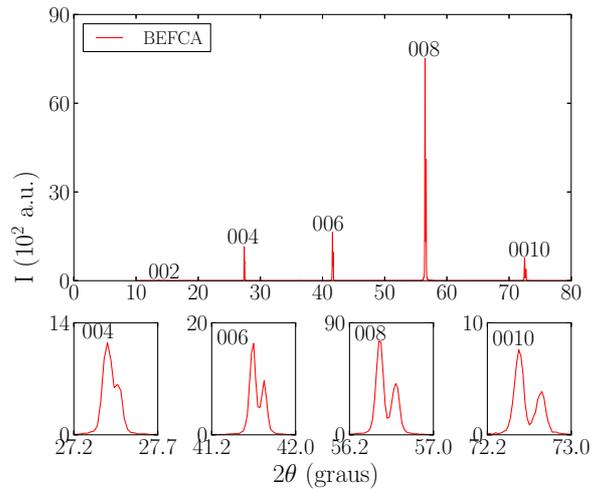


Figura 3.1: Padrão de XRD para uma amostra de BaFe_2As_2 substituída parcialmente com átomos de Eu e Co, que será chamada de BEFCA no Capítulo 6. Os painéis inferiores mostram ampliações do painel principal que evidenciam a aparição de picos duplos das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS) foram realizadas em todas as amostras como técnicas de caracterização da superfície. As medidas de EDS foram também realizadas com o intuito de estimar a quantidade real da impureza TM na fórmula $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$. Diante da dificuldade para identificar a presença dos átomos substituintes em várias das amostras, estas análises foram realizadas em dois equipamentos diferentes³. Resultados muito similares foram obtidos em ambos casos. Os equipamentos usados foram um microscópio JEOL JSM-5800 com filamento de Tungstênio, do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, e um Microscópio multifuncional (FIB/SEM) JEOL JIB-4500 com filamento de LaB_6 , disponível no Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS. A tensão utilizada para as medidas foi de 15 kV.

Na Fig. 3.2 estão exemplificadas algumas das imagens de SEM obtidas para seis das amostras estudadas. Na Fig. 3.3 encontram-se os espectros de EDS obtidos para as mesmas amostras cujas micrografias

³NOTA: Pela dificuldade na detecção dos átomos substituintes pela técnica de EDS, medidas de emissão de Raios-X induzida por partículas em pequenos espécimes, μPIXE , também foram realizadas em várias das amostras. Estas medidas foram feitas num acelerador TANDEM de 3 MV, disponível no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS; os dados foram processados por pessoal desse mesmo laboratório. Porém os resultados obtidos dessa técnica não foram conclusivos para as nossas análises pois, além de não mostrar todos os elementos contidos nas amostras de $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$, outros elementos como enxofre e cálcio, dos quais não se têm indício de sua origem, foram detectados. Acredita-se que estes resultados podem não corresponder com a realidade pois a técnica de μPIXE não é uma técnica direta. Os dados crus passam por vários processos de cálculo numérico antes de fornecer os resultados finais. Esses processos são desenvolvidos por um software que tem como objetivo reproduzir o espectro original através de uma simulação. Como qualquer cálculo numérico, a simulação precisa da introdução de parâmetros iniciais coerentes com o resultado que se pretende obter. Mudanças simples nesses parâmetros podem conduzir a resultados errados. Outra fonte de erro nas medidas realizadas é a possível presença de graxa de vácuo na superfície das amostras. Essa graxa foi utilizada para fixar as amostras durante a medida de transporte e embora tratamentos de limpeza tenham sido feitos, qualquer resquício que tenha ficado pode afetar o uso da técnica de μPIXE por ser esta muito sensível e superficial.

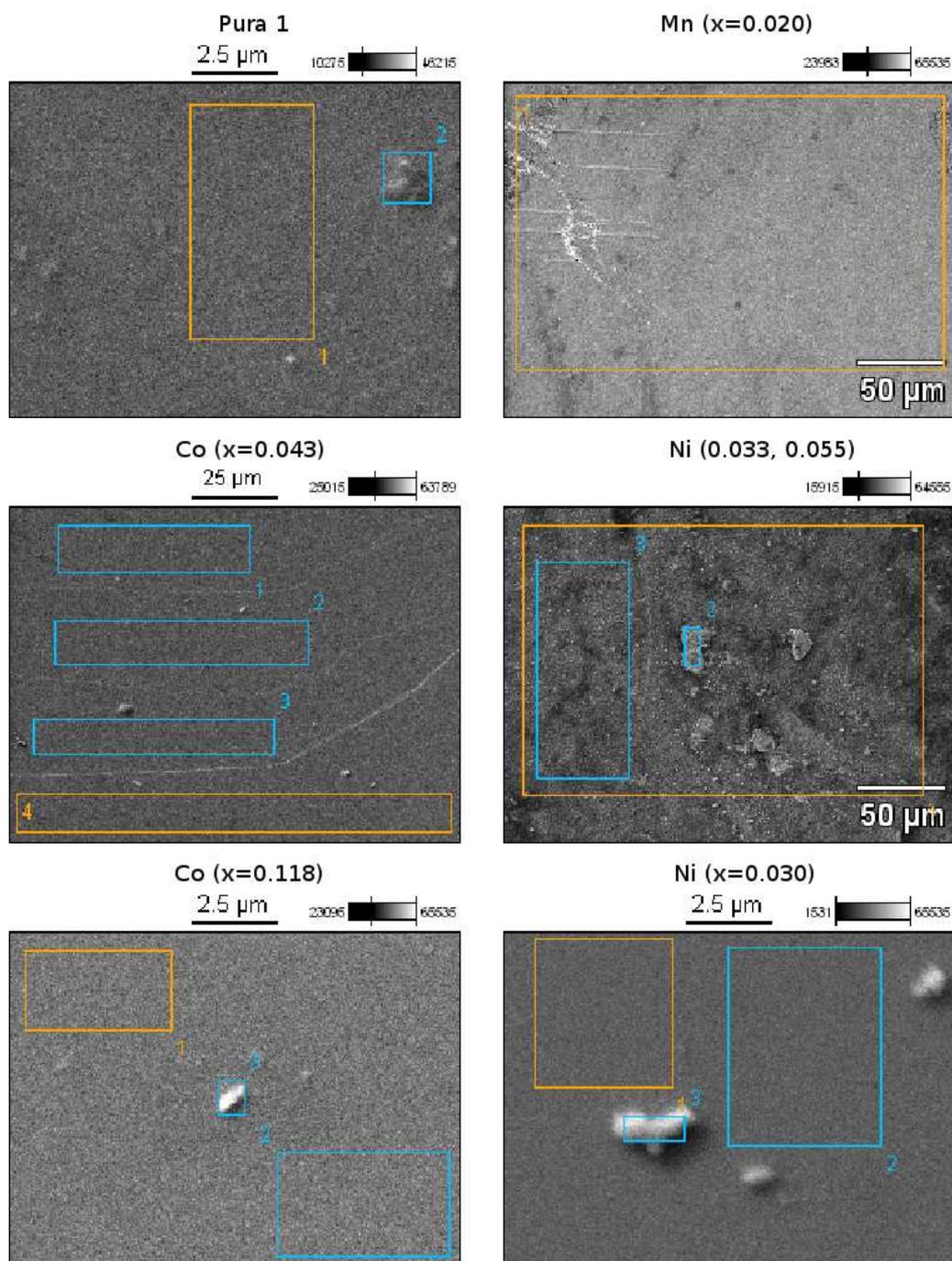


Figura 3.2: Micrografias eletrônicas de várias das amostras estudadas. O primeiro painel é para uma amostra de BaFe_2As_2 . Os outros painéis são para amostras com substituições nos sítios do Fe, como indicado na parte superior de cada imagem. Em todos os casos os contornos representam as zonas escolhidas para medições de EDS.

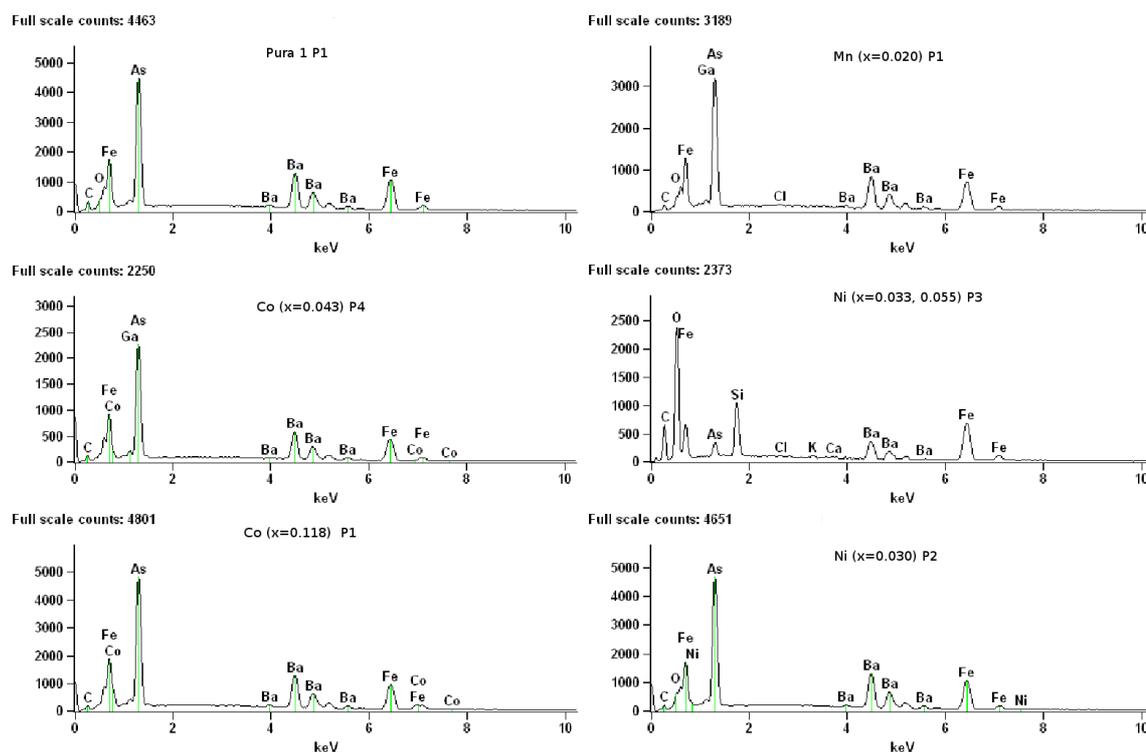


Figura 3.3: Espectros de EDS para as mesmas amostras apresentadas na Fig. 3.2. Os símbolos P1-P4, indicam a região delimitada pelos contornos identificados em cada um dos painéis na Fig. 3.2, à qual o espectro é correspondente.

são apresentadas na Fig. 3.2. Na Fig. 3.3 é evidente que a técnica de EDS não consegue, em muitos casos, separar as linhas do Fe das linhas do elemento substituinte por estarem estas muito próximas. Por exemplo, nem o Mn na amostra Mn ($x = 0.020$) e nem o Ni na amostra Ni ($x = 0.033, 0.055$) foram identificados (isto é indicado na tabela 3.1 pela sigla NE). Na tabela 3.1 encontra-se os resultados quantitativos médios da percentagem atômica, obtidos de medidas realizadas em várias regiões de cada amostra. Também tabelada está a proporção obtida normalizando pela concentração de Ba. As avaliações quantitativas da técnica de EDS não são absolutamente confiáveis, e menos ainda no caso de elementos presentes em baixa quantidade. Porém, estas podem fornecer um indicativo da homogeneidade composicional das amostras e das proporções gerais dos elementos. Por exemplo, na tabela 3.1 observa-se que na maioria dos casos a proporção 1:2:2 da fórmula química é aproximadamente respeitada. Esta proporção só desvia significativamente do padrão na amostra Ni ($x = 0.033, 0.055$). Este fato não é surpreendente, dado que a superfície desta amostra parece bastante degradada na respectiva micrografia (painel intermediário do lado direito da Fig. 3.2).

Nas micrografias da Fig. 3.2 observam-se inclusões na superfície de algumas das amostras. Na maioria dos casos essas impurezas foram identificadas como sendo constituídas dos mesmos elementos do

Amostra	Ba (%)	Fe(%)	As (%)	TM (%)	Proporção
Pura 1	14.76	26.33	32.42	NA	1:1.79:2.19
Mn ($x = 0.020$)	12.67	23.02	30.25	NE	1:1.82:2.39:?
Co ($x = 0.043$)	15.51	27.75	38.75	0.52	1:1.79:2.50:0.03
Ni ($x = 0.033, 0.055$)	4.05	17.38	1.97	NE	1:10.72:0.49:?
Co ($x = 0.118$)	16.06	24.85	38.12	3.89	1:1.55:2.37:0.24
Ni ($x = 0.030$)	14.25	24.63	33.23	0.59	1:1.73:2.33:0.04

Tabela 3.1: Percentagem atômica média obtida de vários espectros de EDS tomados para as amostras da Fig. 3.2. As siglas NA e NE significam “Não se Aplica” e “Não Encontrado”, respectivamente. No caso da amostra Pura 1 a proporção é a de Ba:Fe:As. No resto das amostras esta proporção é a de Ba:Fe:As:TM

crystal principal. Porém, várias destas inclusões mostraram contaminação com Si (componente principal da graxa de vácuo utilizada para fixar as amostras nas medidas de transporte e magnetização), In (utilizado como fluxo para o crescimento da maioria das amostras) ou até Ag (utilizada para fixar os contatos elétricos para as medidas de transporte). De outro lado, todas as amostras estudadas mostraram homogeneidade relativamente boa, com variações máximas entre uma região e outra de 3 % na concentração de Ba, 6 % na concentração de Fe e 8 % na concentração de As.

Nos cristais estudados, a concentração do substituinte é, na maioria dos casos, demasiado baixa para haver confiabilidade na análise dos resultados de EDS. Por este motivo, as quantidades x designadas nas Figs. 3.2 e 3.3 e na Tabela 3.1 não são as obtidas pela técnica de EDS e sim pela comparação das temperaturas de transição magnética T_N , obtidas das medidas de transporte, com os diagramas de fases T_N vs. x encontrados na literatura. Essa escolha mostrou-se mais confiável pois, diferentemente da técnica de EDS, as medidas de transporte elétrico refletem as propriedades do “bulk”.

3.2.3 Magnetização

Medidas de momento magnético foram realizadas em 9 das 18 amostras estudadas neste trabalho. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS. Foi utilizado um magnetômetro comercial com sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) modelo MPMS-5S fabricado pela companhia americana Quantum Design, Inc. Este equipamento mede a resposta magnética de pequenas amostras operando em largas faixas de temperatura (entre 1,8 K e 400 K) e campo magnético (de 0 Oe a ± 50 kOe).

O magnetômetro MPMS é composto por um criostato (dewar) e um módulo de controle. No criostato estão contidos o sistema de controle de temperatura, as bobinas de detecção, o sensor SQUID e a amostra. O

módulo de controle é composto de vários controladores, dos quais o mais importante é o controlador MPMS-1822. Este se encarrega das funções principais do equipamento como a corrente nas bobinas supercondutoras, o sensor do nível de He e a aquisição de dados. O sistema de detecção é formado por um conjunto de anéis detectores estruturados na configuração de um gradiômetro de segunda ordem. Este sistema é acoplado em série a uma bobina plana cujo sinal é detectado por um sensor SQUID. No processo de medida, a amostra é sustentada por uma haste comprida e rígida. Um canudo plástico não magnético, que contém o porta-amostras, é colocado na extremidade da haste. A haste está presa a um motor que é usado para deslocar a amostra através da bobina de detecção numa série de passos discretos dentro de um intervalo especificado de comprimentos. Esse movimento produz uma mudança no fluxo dentro da bobina de detecção que acopla-se indutivamente ao sensor SQUID produzindo uma voltagem na saída. Esse sinal é ajustado a um algoritmo apropriado que fornece como um de seus parâmetros de ajuste o momento magnético do material [81, 82].

As medições realizadas neste trabalho foram do tipo ZFC (Zero Field Cooled). Neste procedimento a amostra é resfriada até uma certa temperatura em campo magnético nulo; uma vez estabilizada a temperatura, aplica-se um campo magnético que é mantido constante durante a medida. No caso foi aplicado um campo magnético de 2000 Oe. A curva ZFC é obtida registrando-se o momento magnético da amostra como função da temperatura enquanto esta aumenta. Em todos os casos a amostra foi colocada na configuração $B \parallel c$, pelo que o fator desmagnetizante foi tomado como 1. A magnetização foi obtida a partir de medidas de momento magnético normalizado pelo volume da amostra.

Na Fig. 3.4 são apresentadas as curvas de magnetização para algumas das amostras estudadas. Resultados qualitativamente consistentes de medidas magnéticas foram obtidos apenas para a amostra Pura 2. A curva correspondente está apresentada no primeiro painel da Fig. 3.4, e permite observar claramente a transição magnética em $T = T_N = 134$ K marcada pela linha vertical preta. Nenhuma das demais medidas permitiu identificar a posição da transição magnética. A dificuldade para a realização e análise das medidas magnéticas é o baixíssimo sinal das amostras, tanto na fase paramagnética quanto na fase ordenada. O SQUID é um equipamento de detecção extremamente sensível, mas deve-se levar em conta que a amostra é fixada a um porta-amostras. Para as medidas aqui apresentadas foi utilizada como porta-amostras uma lâmina de silício e as amostras foram fixadas nela com graxa de vácuo. Porta-amostras de Si são comumente utilizados por seu baixo sinal magnético, quando bem limpo, e por seu comportamento linear como função do campo magnético, além da sua independência da temperatura. Os porta-amostras aqui utilizados passaram por processos rigorosos de limpeza para remoção de metais e resíduos orgânicos e tinham sido utilizados sem maior dificuldade para medição de outros tipos de amostras. Porém, no caso dos monocristais de Ba122

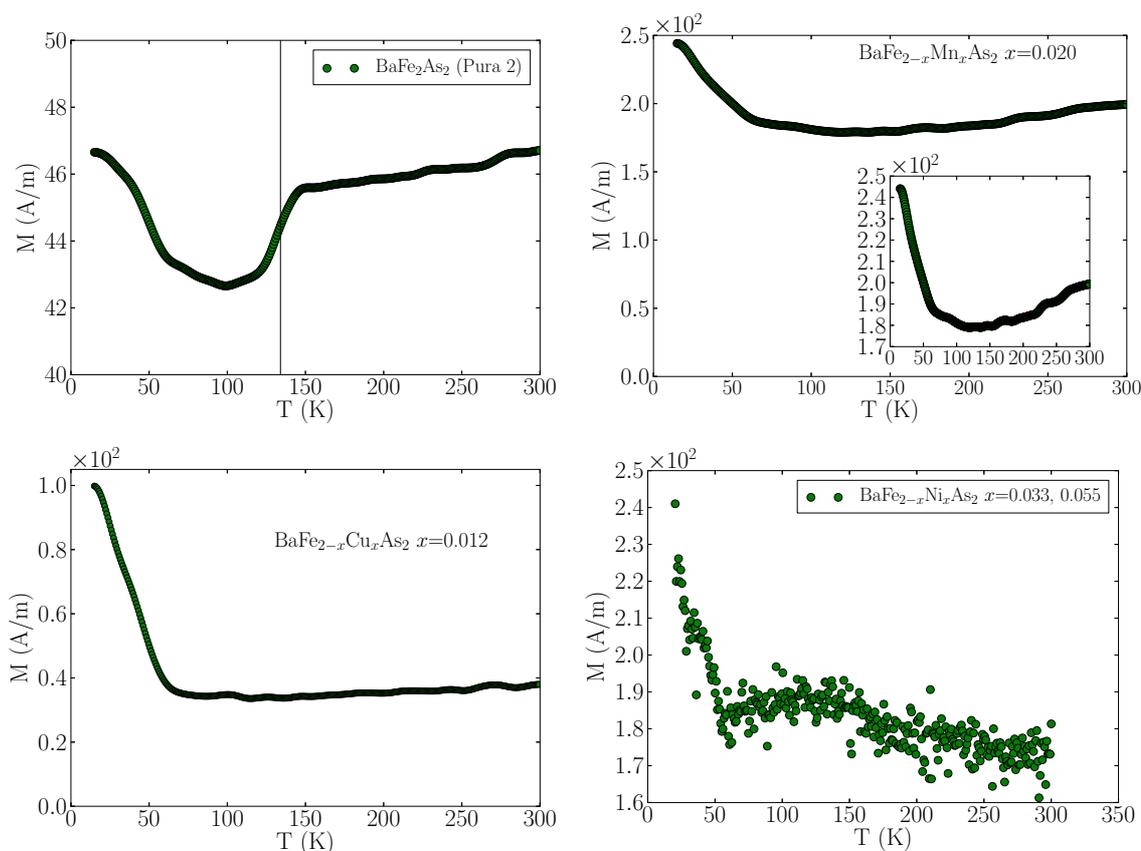


Figura 3.4: Curvas de magnetização como uma função da temperatura para 4 das amostras medidas. A linha vertical preta no primeiro painel marca a temperatura $T_N = 134$ K, na que ocorre a transição magnética em campo nulo. O inserto no segundo painel é uma reprodução da curva original em uma intervalo menor do eixo vertical

não foi possível obter medições inteiramente confiáveis pois o sinal das amostras é tão baixo que resulta mascarado pelo sinal do porta-amostra.

Contudo, as curvas na Fig. 3.4 são apresentadas para que possam servir no processo de refinar a técnica de medida neste tipo específico de amostras. Medidas da magnetização no contexto deste trabalho seriam relevantes para fornecer informações importantes sobre o efeito Hall anômalo, o qual pode fornecer uma contribuição importante ao transporte de carga elétrica no sistema Ba122.

3.2.4 Transporte elétrico

As medidas de transporte elétrico foram realizadas em três plataformas PPMS (Physical Properties Measurement System), todas fabricadas pela Quantum Design, Inc. Um destes equipamentos encontra-se disponível no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS. Este sistema permite a aplicação

de campos magnéticos entre -90 e 90 kOe. Os outros dois equipamentos encontram-se disponíveis nas dependências do GPOMS no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP (SP). Esses correspondem a uma plataforma de 90 kOe e outra de 140 kOe. Porém, para melhor comparar os resultados obtidos, o campo máximo utilizado em todos os casos foi de 90 kOe. O sistema de funcionamento geral destes equipamentos é o mesmo, pelo que as informações abaixo se aplicam a todos eles.

As plataformas PPMS operam em temperaturas que podem variar entre 2 e 400 K e aplicam campos magnéticos entre 0 e ± 90 kOe (ou ± 140 kOe). Estes equipamentos constam de 3 módulos operacionais básicos: a criogenia, a eletrônica base e o módulo de medida. A criogenia é formada pelo criostato que é resfriado com He líquido e contém a bobina supercondutora que gera o campo magnético, a câmara da amostra e o controlador de temperatura. A eletrônica base contém os módulos que gerenciam o funcionamento básico da plataforma PPMS como os sensores de temperatura, os sensores que medem o nível de He e a chave do fluxo de gás e o sistema de vácuo. Finalmente, o módulo de medida gerencia as tarefas solicitadas pelo usuário e o registro de dados durante a medida. Isto é feito através do software Multi Vu, desenvolvido pelo fabricante.

Para a realização das medidas, a amostra é instalada num dispositivo removível chamado “puck”, que se acopla ao PPMS e permite o registro dos dados. Para medir a resistência elétrica, uma corrente é aplicada à amostra e o equipamento mede a diferença de potencial entre os contatos elétricos escolhidos como contatos de tensão. O sistema faz passar a mesma corrente por um resistor de referência e a tensão nele medida é utilizada para determinar um fator de ajuste que melhora a acurácia da medida. Uma corrente AC com frequência de 37 Hz e intensidade de 1 mA foi utilizada como corrente padrão em todas as medidas aqui reportadas.

As medidas de transporte elétrico foram realizadas utilizando-se a técnica de quatro pontas. Para isto, cinco contatos foram dispostos sobre as amostras na geometria indicada na Fig. 3.5. Os contatos foram elaborados com fios de Cu ou Pt fixados na superfície das amostras com epóxi de prata curada a 100 °C por 45 min. Resistências de contato de ao redor de 3Ω foram obtidas na maioria dos casos. Na Fig. 3.5, os dois contatos mais externos foram utilizados como terminais de corrente e os três restantes como terminais de tensão. A tensão longitudinal (para obter a magnetorresistência) foi medida entre os terminais A e C e a tensão transversal (utilizada para medir o efeito Hall) entre os terminais B e C.

Em todas as amostras dois tipos de medidas foram realizadas, uma da resistência (R) como função da temperatura em campo magnético nulo numa faixa de temperatura entre 2 e 300 K, e outro da resistência como função do campo magnético a temperatura constante em uma faixa de campo de -90 a $+90$ kOe na geometria $B \parallel c$. Da medida em função da temperatura é possível encontrar a transição de fase magnética

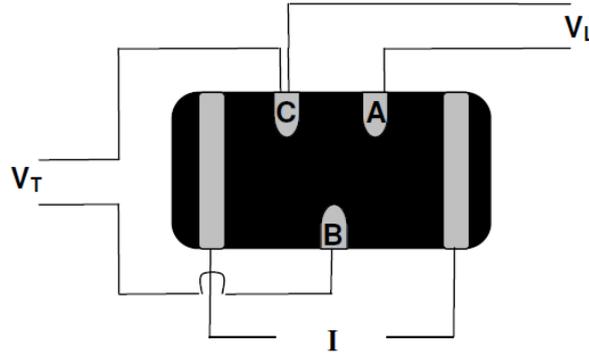


Figura 3.5: Geometria dos contatos elétricos dispostos na amostra para medida de transporte elétrico. A corrente é aplicada através dos terminais externos (I). A tensão longitudinal (V_L) é medida entre os terminais A e C e a tensão transversal (V_T) entre os terminais B e C (Figura extraída da dissertação de mestrado de Jorge Pimentel Jr., UFRGS, Porto Alegre, 2007).

(e/ou supercondutora) através da identificação do pico principal da derivada dR/dT . Por vezes é também possível distinguir em dR/dT a transição estrutural que acompanha a transição magnética.

A análise das medidas da resistência elétrica como função do campo magnético é um pouco mais complicada. Para encontrar a magnetorresistência (MR) é preciso primeiro calcular a parte par da medida longitudinal, isto é:

$$R_{Lpar} = \frac{R_{L+} + R_{L-}}{2}, \quad (3.4)$$

onde $R_{L+}/L-$ é a resistência medida entre os contatos A e C, nos dois sentidos de aplicação do campo magnético, isto é paralelo/antiparalelo ao eixo vertical da amostra. Para calcular a MR, aplica-se a relação:

$$MR = \frac{R_{Lpar} - R_0}{R_0}, \quad (3.5)$$

onde R_0 é a resistência medida em campo nulo na mesma temperatura em que a medida em função do campo é realizada. A resistividade é obtida fazendo-se o produto da resistência pelo fator geométrico da amostra, o qual é dado pela razão entre sua secção reta e a distância entre os contatos A e C (ver Fig. 3.5).

A resistência de Hall é calculada utilizando-se a parte ímpar da medida transversal, isto é:

$$R_{Tímpar} = \frac{R_{T+} - R_{T-}}{2}, \quad (3.6)$$

onde $R_{T+}/T-$ são as resistências medidas entre os contatos B e C nas duas orientações do campo. Finalmente, a resistividade Hall é calculada multiplicando-se a resistência $R_{Tímpar}$ pela espessura da amostra.

Aqui lembra-se que, a menos que os contatos elétricos estejam perfeitamente alinhados e tenham exatamente as mesmas dimensões, ambas as medidas, longitudinal e transversal, contem tanto a MR quanto a resistência Hall. Porém, a MR é dominante na medida longitudinal ao passo que a resistividade Hall é dominante na medida transversal. Este é o motivo pelo qual apenas a parte par é utilizada para se obter a MR da medida longitudinal e apenas a parte ímpar é utilizada para se calcular a resistência Hall na medida transversal. Este procedimento evita a mistura do sinal Hall (transversal) do sinal resistivo (longitudinal). Neste ponto ressalta-se que os termos “longitudinal” e “transversal” referem-se à orientação dos contatos da amostra com relação à direção da corrente. O termo “longitudinal” emprega-se para medidas feitas na mesma direção da corrente, e o termo “transversal” para medidas feitas perpendicularmente à direção da corrente. Em todos os casos o campo magnético foi mantido paralelo ao eixo c da amostra e perpendicular à corrente.

Capítulo 4

Compostos da família Ba122 com concentrações dos metais de transição Mn, Cu e Ni no regime diluído

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em três amostras do sistema $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$, com $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Cu}$ ou Ni . Em todos os casos, a concentração dos átomos substituintes está no regime diluído, isto é $x \ll 2$. Os metais utilizados como substituições encontram-se presentes nas concentrações $x = 0.020$, $x = 0.012$ e $x = 0.015$ para $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Cu}$, e Ni , respectivamente. Estas amostras foram escolhidas por terem temperaturas de transição magnética muito próximas entre si. Os resultados das três amostras substituídas são comparados com os de uma amostra pura de BaFe_2As_2 , também crescida em fluxo de In.

4.1 Estrutura das amostras

Na Fig. 4.1 são apresentados os difratogramas de Raios-X para as 4 amostras estudadas neste capítulo. O parâmetro de rede c para cada amostra, calculado como explicado no Capítulo 3, encontra-se reportado na segunda coluna da Tabela 4.1. Picos duplos foram observados em todos os casos para ângulos $2\theta > 30^\circ$. Como mencionado no Capítulo 3, estes picos duplos correspondem às reflexões das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do ânodo de Cu. Os picos mais estreitos foram obtidos para a amostra pura e a substituída com Cu, com uma largura média¹ $\Delta(2\theta) = 0.06^\circ$. Os picos mais largos foram obtidos para a amostra substituída

¹Média da largura a meia altura obtida de ajustes Lorentzianos dos picos.

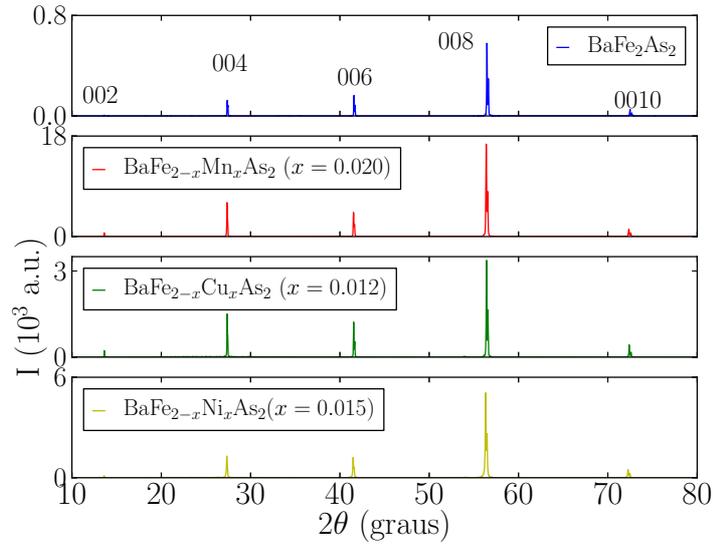


Figura 4.1: Padrão de XRD para uma amostra pura e três amostras com substituições no sítio do Fe

com Ni, onde a largura média é de aproximadamente $\Delta(2\theta) = 0.09^\circ$. A redução do parâmetro c , que ocorre na medida em que o Fe vai sendo substituído, não é observada nos resultados da Tabela 4.1. Isto é devido, provavelmente, à baixíssima concentração dos átomos substituintes. Os difratogramas na Fig. 4.1 são qualitativamente muito parecidos entre si, sendo que o pico 008 (do qual foi obtido o parâmetro c) é o mais intenso enquanto que o pico 002 é o de menor magnitude. De outro lado, a altura relativa dos picos 004 e 006 é alterada nas amostras substituídas comparativamente à amostra pura. Isto é, o pico 006 é mais intenso do que o pico 004 na amostra pura, ao passo que nas amostras substituídas o pico 004 é ligeiramente mais intenso do que o pico 006. Porém, em termos da área sob pico (A_{00l}), em todas as amostras a intensidade relativa ($\frac{A_{004}}{A_{008}} \times 100$) do pico 006 é inferior à intensidade relativa do pico 004. Isto indica que não há mudanças significativas na estrutura cristalina causadas pelas substituições.

4.2 Transporte elétrico

4.2.1 Resistividade

A Fig. 4.2 apresenta os resultados de medidas da resistividade elétrica em função da temperatura, na ausência de campo magnético, para a amostra pura e as três amostras com substituintes diluídos no sítio do Fe. Na Fig. 4.2 observa-se a ocorrência de um “kink” onde a resistividade mostra uma queda abrupta quando a temperatura é diminuída. Esta característica marca a transição da fase paramagnética de alta temperatura

para a fase ordenada do tipo onda de densidade de spin (SDW). Essa anomalia na curva $\rho(T)$ gera um pico na derivada $d\rho/dT$ vs. T (ver Fig. A.1 no Apêndice A), o qual é identificado com a temperatura de transição magnética T_N . O valor obtido para essa temperatura em cada uma das amostras é apresentado na terceira coluna da Tabela 4.1. Como mencionado no capítulo anterior, diante da dificuldade para se estimar a concentração real das substituições (Mn, Cu, ou Ni) por técnicas diretas, como EDS, a temperatura T_N , determinada a partir das curvas $d\rho/dT$, foi utilizada como parâmetro para estimar essa quantidade. Para isso, a temperatura T_N foi comparada com a encontrada em diagramas de fase T_N vs. x reportados na literatura. Com este procedimento foram obtidos os valores de x reportados na primeira coluna da Tabela 4.1. As concentrações x assim estimadas diferem dos valores nominais fornecidos pelos fabricantes dos monocristais. Observa-se na Tabela 4.1 como a presença de quantidades mínimas de átomos substituintes no sítio do Fe produzem reduções importantes na temperatura de transição. Neste aspecto, átomos de Cu ou Ni mostram-se mais efetivos do que átomos de Mn.

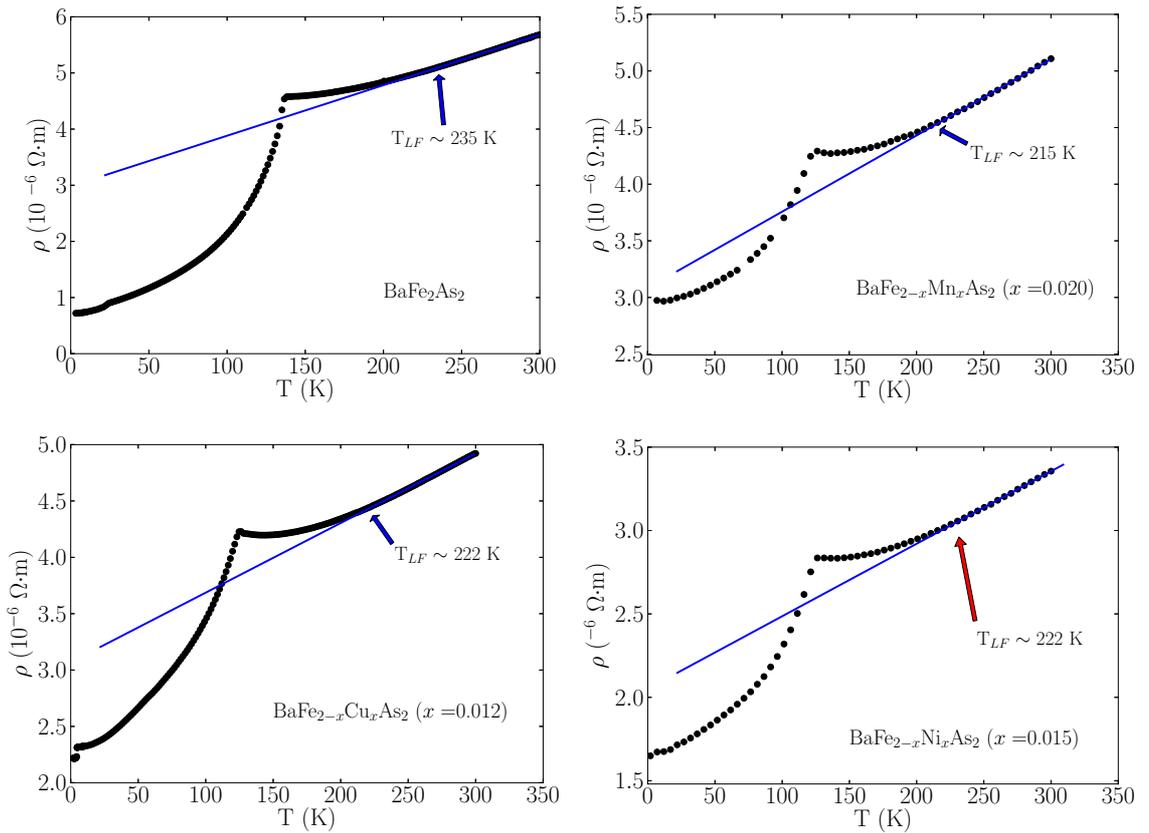


Figura 4.2: Resistividade em função da temperatura para uma amostra pura e três amostras com substituições no regime diluído no sítio do Fe. Em cada painel, a linha contínua azul representa o ajuste dos dados de alta temperatura à função linear $\rho = R_1 + R_2T$. A sigla T_{LF} representa o limite inferior de temperatura até o qual o ajuste linear descreve exatamente os pontos experimentais.

Amostra	c (Å)	T_N (K)	ρ_r ($10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$)
$x = 0$	13.039(2)	136(3)	0.65(1)
Mn ($x = 0.020(6)$)	13.045(2)	121(3)	2.90(1)
Cu ($x = 0.012(4)$)	13.038(1)	123(1)	2.35(1)
Ni ($x = 0.015(5)$)	13.058(3)	121(2)	1.65(1)

Tabela 4.1: Informações características para a amostra pura e as três amostras estudadas de $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ com substituições diluídas no sítio do Fe.

Olhando novamente para o ponto de inflexão nas curvas ρ vs. T na Fig. 4.2, observa-se que a resistividade passa por um máximo local antes de começar a diminuir bruscamente. Esse máximo pode ser atribuído à abertura de um gap estreito numa região próxima do nível de Fermi, o qual é causado pelo ordenamento antiferromagnético. Esta característica é comumente associada com o efeito de super-zona que ocorre em metais antiferromagnéticos nas vizinhanças da temperatura de Néel. Este efeito, e o gap ou pseudogap que dele resulta, decorre da diferença entre a periodicidade do arranjo antiferromagnético e a periodicidade da rede cristalina.

Numa tentativa de se evidenciar as diferentes contribuições à resistência elétrica das amostras, alguns ajustes dos pontos experimentais na região paramagnética da curva ρ vs. T foram testados. Na região de mais alta temperatura, encontrou-se que uma reta descreve exatamente os pontos experimentais até a temperatura T_{LF} , que têm um valor aproximado de 220 K nas amostras substituídas, e de 235 K na amostra pura. O ajuste linear, $\rho = R_1 + R_2T$, é denotado pela linha azul contínua em cada um dos painéis da Fig. 4.2. A variação linear de ρ com a temperatura em temperaturas próximas da temperatura ambiente deve-se à contribuição do espalhamento elétron-fônon [56]. Em temperaturas inferiores a T_{LF} , desvios à linearidade são evidentes. Ajustes polinomiais de ordem superior foram testados para ajustar uma faixa de dados mais próximos da temperatura T_N , conseguindo-se ajustes de boa qualidade para polinômios de segunda ordem. Porém, os parâmetros quantitativos de tais ajustes resultaram fisicamente inaceitáveis, pelo que seus resultados foram descartados da análise. Na literatura, ajustes das curvas ρ vs. T com termos resistivos proporcionais a T^2 têm sido amplamente reportados [31, 83, 29]. A existência de tais termos, comumente associados ao comportamento tipo líquido de Fermi (espalhamento elétron-elétron), têm sido atribuídos a fortes correlações eletrônicas nestes sistemas [83, 29]. Porém, levando-se em conta o magnetismo itinerante, pode-se também considerar que um termo com dependência T^2 tem origem no espalhamento por excitações magnéticas acima da temperatura de ordenamento. Uma terceira alternativa é que termos polinomiais de ordem superior sejam devidos igualmente à contribuição do espalhamento elétron-fônon, que

só é estritamente linear em temperaturas superiores à temperatura de Debye². Por outro lado, em temperaturas mais próximas de T_N espera-se uma região dominada por flutuações magnéticas, ou ainda, por flutuações nemáticas. A região de temperatura em que essas flutuações se manifestam é da ordem de 50 K no Fe-pnictídeo NaFeAs [86]. Conclui-se assim que, nestes sistemas com uma rica fenomenologia e complicada estrutura de bandas, a separação das diferentes contribuições ao espalhamento eletrônico pelo simples ajuste dos dados nas curvas ρ vs. T resulta inviável.

Na última coluna da Tabela 4.1 é mostrado o valor da resistividade residual ρ_r para cada uma das amostras estudadas neste capítulo. Este valor foi obtido da extrapolação para $T = 0$ dos dados medidos nas proximidades do patamar de baixas temperaturas. Observa-se que a resistividade residual da amostra pura é, de longe, a menor de todas. O aumento de ρ_r é esperado quando a dopagem introduz desordem atômica nos planos condutores, aumentando o espalhamento dos portadores de carga. O resultado na Tabela 4.1 é um indício que os substituintes entram na estrutura no papel de impurezas que reduzem o ordenamento atômico no cristal, mais do que como verdadeiros dopantes que contribuem com um aumento real da densidade de portadores de carga. Uma melhor comparação entre os valores medidos para a resistividade residual é feita quando a quantidade de impurezas presentes em cada amostra é levada em conta. Para isso, uma primeira normalização do valor de ρ_r foi feita nas amostras substituídas para uma concentração $x = 0.010$. Depois, estes resultados foram renormalizados pela resistividade residual da amostra pura. Dados assim obtidos são apresentados na Fig. 4.3, onde o resultado para uma amostra com Co ($x = 0.020$), obtido da Ref. [10], é incluído. Nota-se que o comportamento da resistividade residual é similar ao observado em ligas diluídas, nas

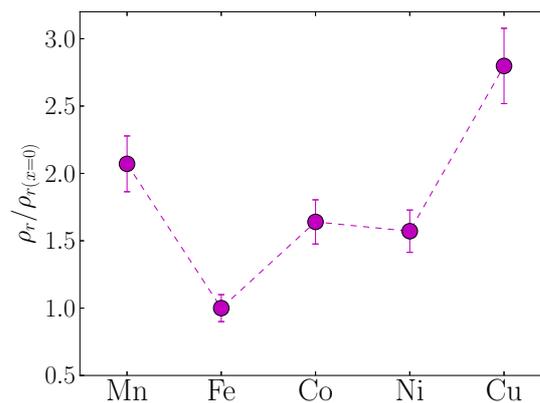


Figura 4.3: Resistividade residual normalizada para as amostras substituídas e a amostra pura. A valência aumenta da esquerda para a direita. O ponto para o Co foi obtido da Ref. [10]

²Não existe um consenso sobre o verdadeiro valor da temperatura de Debye no $BaFe_2As_2$. Medidas de calor específico permitem uma determinação indireta dessa temperatura e têm dado valores entre 134 K [84] e 297 K [85].

quais ρ_r aumenta quando a diferença entre a carga da impureza relativa à carga do metal hospedeiro também aumenta, ou seja, $\rho_r \sim |\Delta Z|^n$, onde ΔZ é a diferença entre os números atômicos do metal hospedeiro e da impureza. Este comportamento é denominado de regra de Linde [55]. Segundo esta regra, espera-se que $n \approx 2$. Para finalizar esta seção, ressalta-se que nenhuma das amostras estudadas neste capítulo apresenta um estado fundamental supercondutor. Porém, fracos indícios de supercondutividade são observados nas amostras Cu ($x = 0.012$) e Ni ($x = 0.015$), como se observa nos painéis inferiores da Fig. 4.2.

4.2.2 Magnetorresistência

Apresentação dos resultados

A magnetorresistência (MR), determinada segundo o procedimento discutido no Capítulo 3, é apresentada como uma função do campo magnético na Fig. 4.4, e como uma função da temperatura na Fig. 4.5. Ambas as figuras mostram que a MR é positiva e facilmente mensurável nas temperaturas abaixo da transição magnética, ao passo que na fase paramagnética é quase nula. Observa-se que, na fase ordenada, a magnitude da magnetorresistência é relativamente grande comparada com a de metais normais nos quais apenas uma banda contribui para a condução elétrica.

O modelo de condução por duas bandas prevê uma dependência quadrática da MR com o campo magnético, com um coeficiente que depende da mobilidade e da condutividade de cada uma das bandas. No limite de campos fracos, este modelo prevê que (ver também Eq. (2.8)):

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \approx \frac{\sigma_h\sigma_e(\mu_h - \mu_e)^2}{(\sigma_h + \sigma_e)^2} B^2. \quad (4.1)$$

Na fase paramagnética de nossas amostras, o modelo de duas bandas é suficiente para explicar o baixíssimo valor da MR, bastando para isto que se considere que as mobilidades médias de elétrons e lacunas são muito próximas. De outro lado, a menos que μ_h e μ_e se tornem muito diferentes entres si na fase ordenada, é difícil conciliar os resultados da MR na fase de alta temperatura com os dados da fase magneticamente ordenada com base unicamente no modelo de condução por duas bandas. Outro indício que este modelo não reproduz bem os resultados da fase ordenada é que a lei de potências, que descreve o comportamento da MR como função do campo magnético, assinalado pelas linhas sólidas na Fig. 4.4, não corresponde ao comportamento quadrático esperado. Ao ajustar as curvas de MR a uma lei de potências da forma $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$, onde a é uma constante, obtêm-se, independentemente da temperatura, $b \sim 1.5$ em todas as amostras.

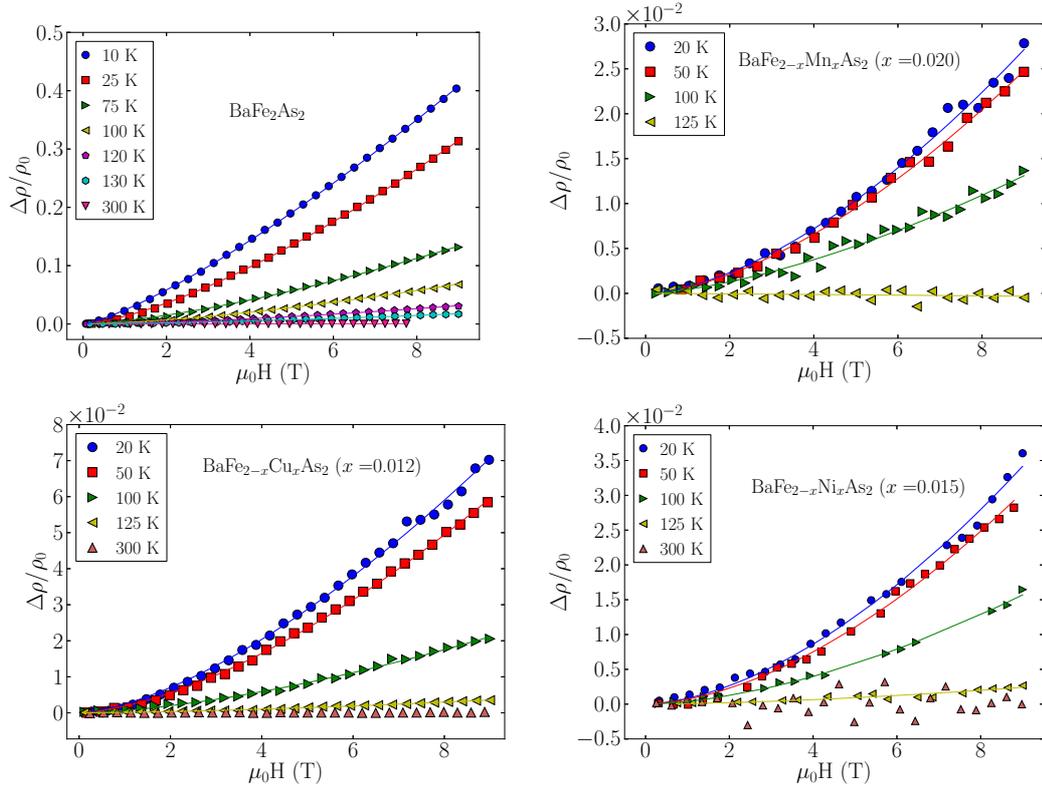


Figura 4.4: Magnetorresistência em função do campo magnético em várias temperaturas fixas para uma amostra de $BaFe_2As_2$ e para três amostras com substituições no sítio do Fe. As linhas sólidas representam ajustes à lei de potências $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0H)^b$

Na região de mais baixos campos ($\mu_0H < 2.5$ T) porém, é possível insistir na análise dos resultados com base no modelo de duas bandas pois verifica-se que, na maioria dos casos, um ajuste quadrático descreve bem os pontos experimentais nesse limite. Este ajuste permite estimar a mobilidade média dos portadores de carga ($\bar{\mu}$) utilizando-se a regra de Kohler: $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = (\bar{\mu}B)^2$. No caso de condução por duas bandas, $\bar{\mu}$ é expressa pela combinação das mobilidades e condutividades de cada uma das bandas. A regra de Kohler foi verificada nas três amostras substituídas em temperaturas $T \lesssim 50$ K e, na amostra pura, nas temperaturas de 10 e 25 K (ver Fig. B.1 no Apêndice B.). Com isso, ajustes quadráticos para as curvas em $T \sim 20$ K foram empregados para extrair a mobilidade média dos portadores de carga nessa temperatura. Os valores obtidos para este parâmetro são apresentados na quinta coluna da Tabela 4.2. O valor obtido para a mobilidade é da mesma ordem que o reportado nas Referências [34] e [58] para o $BaFe_2As_2$. Segundo nossos resultados, o efeito da desordem causado pela substituição reflete-se, aparentemente, na diminuição da mobilidade média dos portadores nas amostras substituídas. Usando-se os resultados da resistividade medida em $T = 20$ K, extraídos da Fig. 4.2, e combinando com a mobilidade média estimada do ajuste da MR, obtêm-se a densidade de portadores

($n = 1/(\rho e \bar{\mu})$) reportada na sexta coluna da Tabela 4.2. A magnitude de n é da ordem de 10^{19} cm^{-3} , a qual é consistente com o esperado para um sistema semi-metálico. Na Tabela 4.2, observa-se também que a magnitude de n não varia sistematicamente com a valência da impureza. Este fato, juntamente com a redução da mobilidade nas amostras substituídas, pode ser interpretado como uma indicação da ausência de dopagem eletrônica.

Efeitos do ordenamento magnético

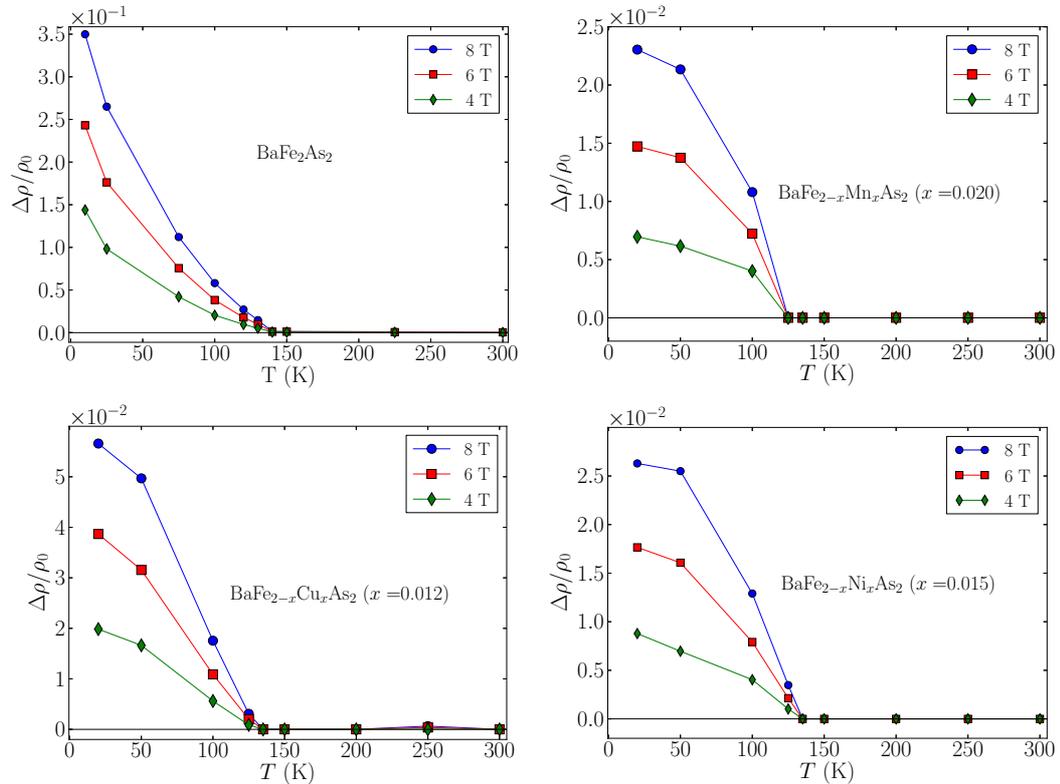


Figura 4.5: Magnetorresistência como função da temperatura para uma amostra de BaFe_2As_2 e três amostras com substituições no sítio do Fe.

O comportamento da MR como função da temperatura mostrado na Fig. 4.5 lembra o comportamento de um parâmetro de ordem o qual é diferente de zero somente na fase SDW. Um aumento abrupto na intensidade da MR coincide com a temperatura em que a amostra passa do estado paramagnético para o estado de ordenamento magnético. Este resultado leva-nos a propor que a MR na fase ordenada é, pelo menos em parte, devida a espalhamento dependente de spin. Nesse caso, a MR positiva na fase SDW é devida ao aumento induzido pelo campo magnético na seção de choque de processos de espalhamento entre elétrons de condução e excitações magnéticas, os quais podem envolver ou não processos do tipo *spin – flip*. No geral,

a resistividade dependente de spin pode ser modelada na forma [62]:

$$\rho(H) \propto c\langle S \rangle^2, \quad (4.2)$$

onde c é uma constante e $\langle S \rangle \sim [n(\uparrow) - n(\downarrow)]$ é a diferença entre a densidade de spins orientados paralela ($n(\uparrow)$) e antiparalelamente ($n(\downarrow)$) ao campo magnético. A aplicação do campo magnético produz um desbalanço nas populações de spin aumentando $\langle S \rangle^2$. Levando-se em conta o valor do expoente obtido experimentalmente ($b = 1.5$), deduz-se que o valor esperado $\langle S \rangle$ varia com o campo magnético segundo uma lei de potências com expoente menor do que um. No contexto dos resultados apresentados na Fig. 4.5, a quantidade $\langle S \rangle$ poderia ser interpretada como o parâmetro de ordem que determina a existência de MR na fase ordenada. Se é assim, as curvas na Fig. 4.5 indicam que a forma pela qual este parâmetro depende da temperatura é independente da magnitude do campo magnético, pelo menos para $\mu_0 H \leq 8$ T. Outra característica a ser observada nas curvas da Fig. 4.5 é a forma como a MR se aproxima do zero em $T = T_N$. Isto é, enquanto a MR é uma função convexa da temperatura na amostra pura, nas amostras dopadas esta comporta-se como uma função côncava. Na amostra pura, a curva da MR na fase SDW assemelha-se à forma da curva de magnetização em função da temperatura (ver Fig. 3.4). Este fato também sugere que a aplicação de campo induz uma polarização de spin que se sobrepõe, ou compete, com o ordenamento do tipo SDW.

Os resultados para as amostras com diferentes substituições no sítio do Fe nas Figs. 4.4 e 4.5 não mostram diferenças qualitativas entre si. Exceto pela curvatura negativa em MR vs. T, estes resultados também não mostram diferenças significativas com relação aos da amostra pura. Quantitativamente no entanto, a magnitude da MR na amostra pura é muito superior à das amostras substituídas. Porém, deve-se levar em conta que nas Figs. 4.4 e 4.5 a MR apresentada está normalizada pela resistividade em campo nulo. Nesta está incluída a resistividade residual, que depende de fatores extrínsecos e é muito menor na amostra pura do que nas demais amostras. Assim, a comparação entre a magnitude da MR dependente de spin das amostras estudadas é melhor feita levando-se em conta apenas a diferença $\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0)$. A Fig. 4.6 apresenta a quantidade $\Delta\rho$ para as amostras medidas, normalizada pelo valor obtido na amostra pura. Observa-se que as mudanças em $\Delta\rho$ são muito menos significativas do que as mudanças na MR normalizada. Além disso, essas mudanças não se comportam sistematicamente com a valência dos átomos utilizados para substituir o Fe. Isto indica que, na concentração de impurezas estudada até aqui, o transporte dependente de spin não depende da valência das impurezas, o que significa que é a natureza itinerante do estado SDW que domina as propriedades de transporte eletrônico na fase magneticamente ordenada.

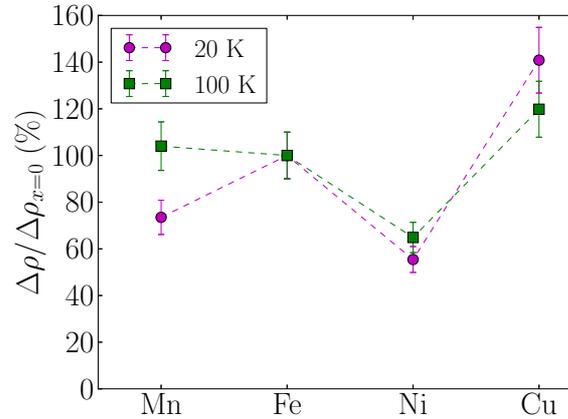


Figura 4.6: Magnetorresistência absoluta $\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0)$ nas temperaturas $T = 20$ K e $T = 100$ K num campo $\mu_0 H = 9$ T; para as amostras substituídas $\Delta\rho$ é normalizada pelo valor medido na amostra pura.

Amostra	ρ_2/ρ_{300} %	T_N (K)	$\Delta\rho/\rho_0$ %	$\bar{\mu}$ (10^{-2} m ² /Vs)	n (10^{25} m ⁻³)
$x = 0$	13	136	35.0	11.06	6.28
Cu ($x = 0.012$)	47	123	7.0	4.06	6.69
Ni ($x = 0.015$)	49	121	3.5	3.36	10.94
Mn ($x = 0.020$)	60	121	3.0	2.14	9.73

Tabela 4.2: Resumo dos resultados da análise da resistividade longitudinal. Coluna 2: razão da resistividade medida em $T = 2$ K e na temperatura ambiente ($T \sim 300$ K); coluna 3: temperatura de ordenamento magnético segundo os dados da Fig. 4.2; coluna 4: MR medida em $T = 20$ K e campo aplicado $\mu_0 H = 9$ T; coluna 5: mobilidade dos portadores de carga em $T = 20$ K extraída de ajustes quadráticos da magnetorresistência em campos inferiores a $\mu_0 H = 2$ T; coluna 6: densidade de portadores de carga em $T = 20$ K calculada segundo $n = 1/(\rho e \bar{\mu})$.

Na Tabela 4.2 estão listados alguns dos resultados descritos nas últimas seções. A correlação entre os mecanismos que tendem a suprimir a transição magnética e aqueles que governam o transporte de carga elétrica na região ordenada são evidentes. Em todos os casos a substituição de metais de transição no sítio do Fe, independentemente do átomo substituinte, aumenta a resistividade residual, diminui a temperatura de ordenamento magnético, diminui a intensidade da MR e reduz a mobilidade dos portadores de carga. Observe-se também que a substituição dos átomos de Cu, Ni ou Mn no sítio do Fe produz apenas um pequeno aumento na densidade de portadores.

4.2.3 Efeito Hall

Resistividade Hall

Os resultados das medidas de efeito Hall na amostra pura e nas três amostras com pequenas substituições no sítio do Fe são apresentados nas Figs. 4.7 e 4.8. A Fig. 4.7 mostra o comportamento da resistividade transversal (ρ_{xy}) como uma função do campo magnético em várias temperaturas fixas, e a Fig 4.8 apresenta o coeficiente de Hall como uma função da temperatura em alguns dos campos magnéticos aplicados. No primeiro painel da Fig. 4.7, observa-se que, na amostra pura, ρ_{xy} desvia-se do comportamento linear com o campo observado nas amostras substituídas. Tal desvio é mais evidente quanto menor é a temperatura. Isto sugere que mesmo quantidades muito pequenas de substituintes no sítio do Fe modificam apreciavelmente a condução eletrônica na fase ordenada. Este resultado provavelmente está relacionado com a grande redução em T_N (ao redor de 14 K com relação à amostra pura) produzida pela substituição parcial dos átomos de

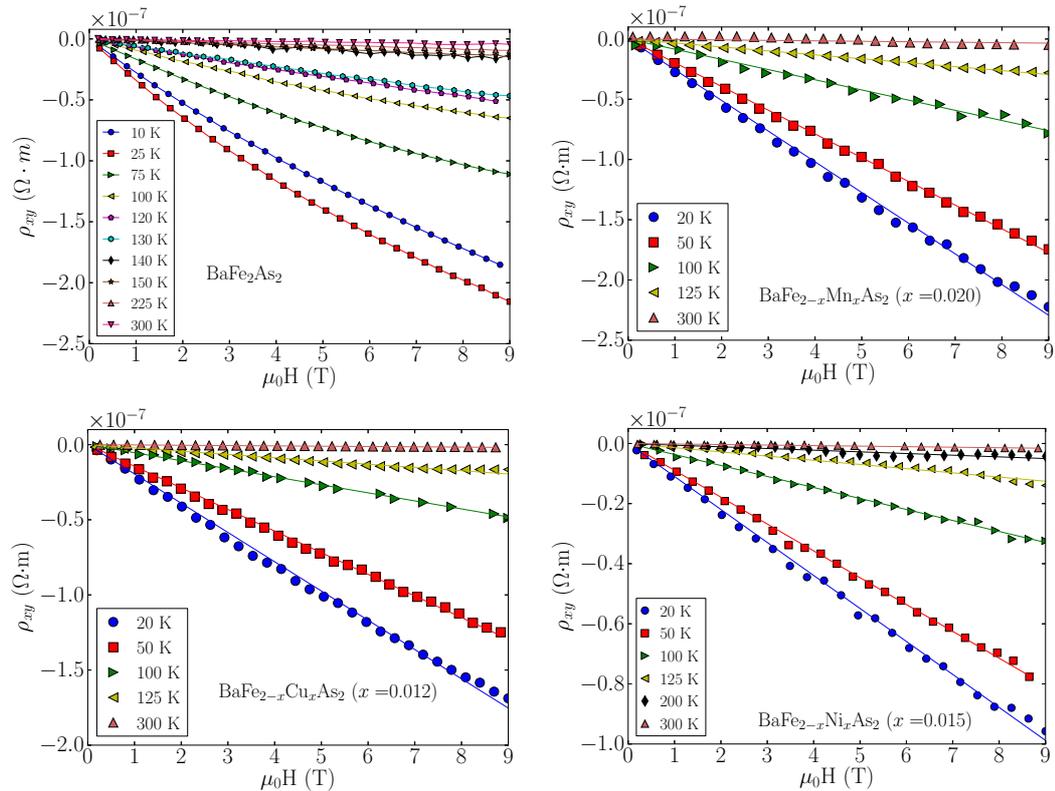


Figura 4.7: Resistividade transversal em função do campo magnético para uma amostra pura de $BaFe_2As_2$ e três amostras com substituições diluídas no sítio do Fe. No caso das amostras substituídas, as linhas sólidas representam ajustes lineares.

Fe. Pode se inferir, então, que a desestabilização do ordenamento magnético produzido pelos substituintes também modifica o comportamento de ρ_{xy} .

A tendência à linearidade da resistividade transversal como função do campo magnético em amostras substituídas do sistema Ba122 é um fenômeno conhecido. O desvio do comportamento linear na amostra pura é explicado comumente como sendo originado pela dominância do transporte de uma banda tipo cone de Dirac com portadores de alta mobilidade [34, 49]. Nesse sentido, a curvatura em ρ_{xy} seria devida a bandas para as quais é válido o limite de campo alto ($\omega\tau > 1$), mais facilmente atingível em bandas com massa efetiva pequena. Estruturas tipo cones de Dirac têm sido de fato identificadas no BaFe_2As_2 , mas a sua verdadeira contribuição com os fenômenos de magneto-transporte ainda não está esclarecida. Alguns autores afirmam que tais bandas não estão suficientemente próximas ao nível de Fermi para atingir o regime de campo alto em $B = 9$ T [47]. Na nossa interpretação, a curvatura de ρ_{xy} , que se traduz numa pequena dependência do coeficiente de Hall com o campo magnético, poderia ser explicada em termos da maior estabilidade da fase SDW na amostra pura, a qual também é geradora da maior MR nesta amostra. Em outros termos, a curvatura em ρ_{xy} teria origem numa contribuição anômala ao efeito Hall.

Coefficiente de Hall

O coeficiente de Hall na Fig. 4.8 é dado pelo quociente entre a resistividade transversal e o campo magnético aplicado. Nas amostras substituídas, R_H é independente do campo magnético, o que é evidenciado pelo colapso das curvas para vários valores de campo na Fig. 4.8. Esse resultado era previsto pela linearidade de ρ_{xy} em função de H mostrada por estas amostras na Fig. 4.7. Na amostra pura, uma fraca dependência do coeficiente de Hall com o campo magnético é observada na fase ordenada. De outro lado, em todas as amostras a dependência de R_H com a temperatura, que é fraca na fase paramagnética, torna-se marcante na fase ordenada. Porém, em todos os casos R_H mantém-se negativo em todo o intervalo de temperaturas investigado. Isto indica que o transporte é dominado por elétrons na faixa inteira de temperaturas estudada. Ademais, para os mesmos valores de temperatura, a pequena diferença entre as magnitudes do coeficiente de Hall das amostras substituídas indica, mais uma vez, que as substituições entram como impurezas e não como verdadeiros dopantes nas camadas condutoras dos Fe-pnictídeos estudados, ao menos nas concentrações utilizadas até aqui. Esta conclusão concorda com a obtida dos resultados de resistividade e indica, como proposto por outros autores [38, 40, 87], que o papel principal das substituições químicas na família Ba122 é o de introduzir distorções estruturais locais nas camadas de Fe.

O fato que R_H varie muito pouco com a temperatura acima de T_N , enquanto mostra uma mudança marcante de comportamento abaixo desta temperatura, é consistente com os resultados obtidos da análise

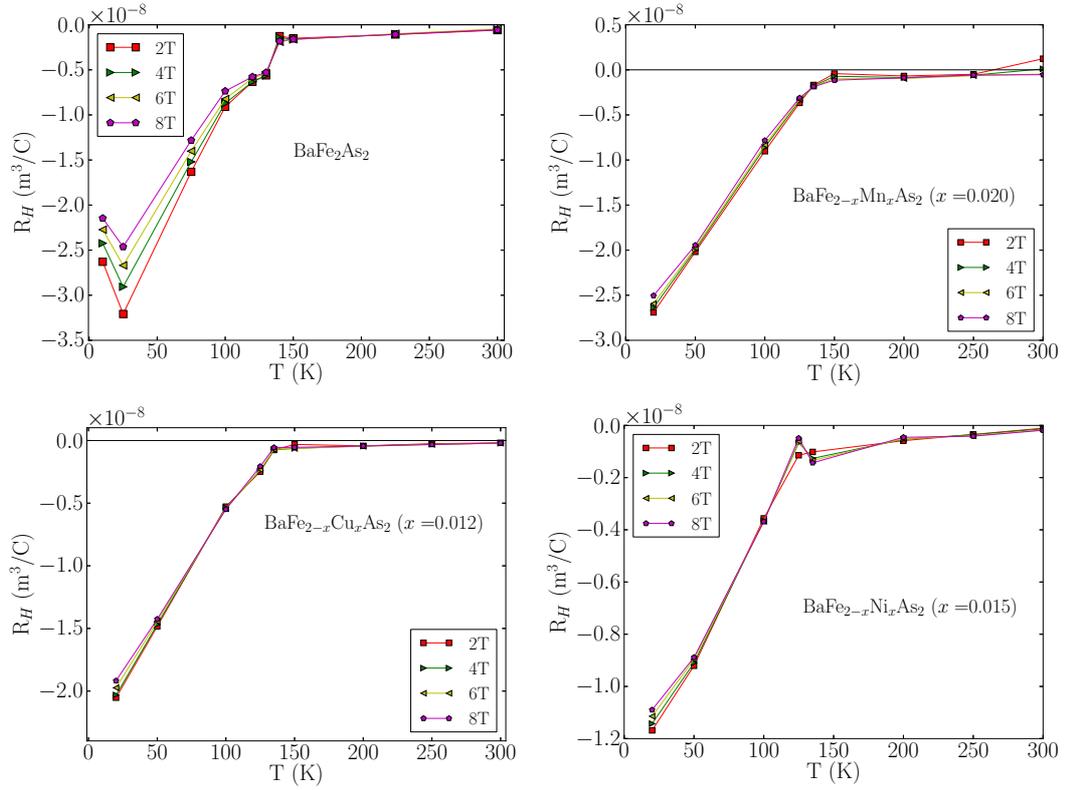


Figura 4.8: Coeficiente de Hall em função da temperatura em vários campos magnéticos fixos, para uma amostra pura de $BaFe_2As_2$ e três amostras com substituições fracas no sítio do Fe.

da MR mostrada na Fig. 4.5. O pequeno valor do coeficiente de Hall na região paramagnética pode ser interpretado com base no modelo de duas bandas. Nesse modelo o coeficiente de Hall, no limite de campos baixos, é expresso como (ver Eq. (2.10)):

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

onde os símbolos têm o mesmo significado que na Eq. (2.8). A equação acima indica que não só as mobilidades, mas também as condutividades das bandas de elétrons e lacunas devem ser muito similares na fase paramagnética. De outro lado, a dependência significativa do coeficiente de Hall com a temperatura na fase ordenada é, mais uma vez, difícil de conciliar com este modelo. Explicações na literatura para o comportamento de R_H baseiam-se numa reconstrução severa da superfície de Fermi gerada pela distorção ortorrômbica que acontece quase simultaneamente com o ordenamento magnético. Esta reconstrução produziria uma redução drástica na densidade de portadores do tipo lacuna [21, 54, 9] ou mudanças significativas

e opostas nas mobilidades de elétrons e lacunas [10, 88]. Porém, ambos os argumentos podem ser contestados. Por exemplo, não é simples conceber um mecanismo que localize os portadores de tipo lacuna sem afetar os portadores do tipo elétron. Nós propomos que, além das contribuições relacionadas com a reconstrução da superfície de Fermi, as excitações magnéticas devem ser consideradas para explicar o efeito Hall nestes compostos. Assim uma contribuição anômala seria importante para se descrever completamente o comportamento do R_H na fase SDW.

Contribuição anômala ao efeito Hall

Como foi discutido no Capítulo 2, uma contribuição anômala ao efeito Hall é comumente associada a metais ferromagnéticos, os quais têm uma magnetização de magnitude considerável que mantêm-se mesmo na ausência de campo magnético externo. Nos antiferromagnetos a magnetização é pequena e, como consequência, uma contribuição anômala não é considerada relevante para explicar o efeito Hall em materiais com ordenamento do tipo SDW. Porém, essa visão é demasiado geral e um pouco arbitrária, pois desconsidera casos específicos em que têm sido comprovada a existência de componentes anômalas ao efeito Hall em antiferromagnetos. Essas componentes podem vir de estruturas de spin não colineares, frustração magnética e *canting* [76, 75]. De outro lado, redes colineares não frustradas também podem apresentar este efeito, como têm sido visto nos compostos U_2PdGa_4 [70] e $Nd_{1-x}Ca_xB_6$ [89]. Nestes sistemas, contribuições ao efeito anômalo são devidas a distorções da estrutura cristalina que mudam a amplitude de *hopping* dos elétrons itinerantes [77].

Materiais antiferromagnéticos podem desenvolver uma magnetização induzida pelo campo magnético, a qual pode ser escrita aproximadamente como $M = \chi_{eff}H$, onde $\chi_{eff}(T)$ é a suscetibilidade magnética efetiva, fracamente dependente da temperatura. Nestes termos, a resistividade transversal pode ser escrita como:

$$\rho_{xy}(H) = \mu_0 R_H H, \quad (4.4)$$

com

$$R_H = R_0 + \chi_{eff}(T)R_S(T), \quad (4.5)$$

onde R_0 e R_S são os coeficientes de Hall ordinário e anômalo, respectivamente. Levando-se em conta que o coeficiente de Hall na fase paramagnética é pequeno ($R_0 \sim 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$) devido à compensação quase completa das bandas de elétrons e lacunas, e considerando que este cenário não muda drasticamente por causa da transição magnética, supõe-se que, para $T < T_N$, a forte dependência do coeficiente de Hall com a temperatura é devida principalmente ao coeficiente anômalo. Isto é, supõe-se que $R_H(T) \simeq \chi_{eff}R_S(T)$ na fase

magnética. Esta suposição é razoável pois os compostos da família Ba122 cumprem com as características mais importantes para o aparecimento de termos anômalos no efeito Hall. Estas são a interação spin-órbita, a qual foi predita [90] e corroborada experimentalmente [91], e a quebra da simetria de reversão temporal. Esta quebra pode acontecer pela aplicação do campo magnético e pela existência de um ordenamento magnético “oculto” [15] que acompanharia o estado de SDW. Este ordenamento poderia ser produzido pela interação de troca direta entre orbitais $3d$ de átomos de Fe vizinhos [15]. De outro lado, têm sido comprovado experimentalmente que, em compostos sub-dopados da família Ba122, o momento magnético local se reduz conforme a concentração do substituinte aumenta, sendo que seu valor pode diminuir em até 30 % com relação ao do composto puro [20]. Com isso, a ideia que, tanto a MR quanto o efeito Hall sejam devidos a uma componente anômala gerada por interações magnéticas dos elétrons de condução na fase SDW, está de acordo com as observações experimentais no sentido que estes dois efeitos têm magnitudes muito maiores no composto puro do que nos compostos substituídos, nos quais o ordenamento SDW é enfraquecido.

Como visto no Capítulo 2, três mecanismos são os mais comumente associados com o coeficiente anômalo do efeito Hall. Estes são o efeito intrínseco (ou de Karplus-Luttinger, KL), o *skew scattering* (sk) e o *side jump* (sj). Estes mecanismos relacionam a resistividade de Hall com a resistividade longitudinal através de uma lei de potências da forma $\rho_{xy} \propto \rho_{xx}^\beta$, onde $\beta = 2$ para os mecanismos de KL e sj , e $\beta = 1$ para o sk . Para testar a eventual presença destes mecanismos, na Fig. 4.9 a resistividade ρ_{xy} está representada como uma função da resistividade ρ_{xx} em várias temperaturas, para medidas realizadas com um campo aplicado $\mu_0 H = 4$ T. Os pontos da fase paramagnética foram ajustados com uma reta, indicando a possível presença de um mecanismo de sk que está provavelmente associado a flutuações do momento local dos átomos de Fe. Para os pontos da fase magnética foram testados ajustes do tipo $\rho_{xy} \propto A\rho_{xx} + B\rho_{xx}^2$, onde A e B são as constantes que representariam a contribuição dos mecanismos mencionados acima. Porém, esses ajustes foram descartados por produzirem sinais diferentes para as contribuições linear e quadrática e, principalmente, uma magnitude fisicamente inaceitável. Este resultado indica que a componente anômala presente no efeito Hall destes compostos não é dominada por nenhum dos mecanismos convencionais, embora estes possam estar presentes. Destes resultados não se pode, porém, descartar que o efeito Hall anômalo nestas amostras seja devido ao mecanismo de *spin-chirality* [92], cuja teoria não prediz nenhuma correlação do coeficiente anômalo com a resistividade longitudinal [78]. Essa falta de correlação entre ρ_{xy} e ρ_{xx} foi vista experimentalmente em ligas de AuFe, nas quais a contribuição de *spin-chirality* ao efeito Hall foi evidenciada [93].

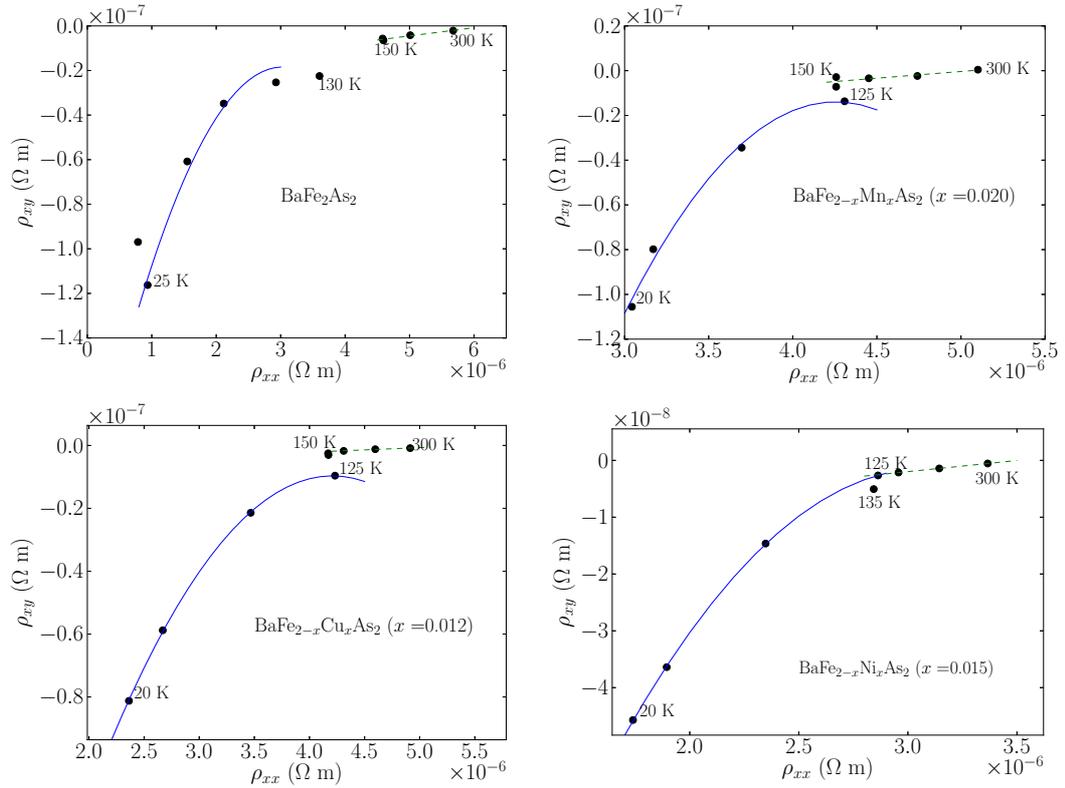


Figura 4.9: Resistividade Hall em função da resistividade longitudinal no intervalo de temperatura (20 - 300) K para uma amostra pura e três amostras substituídas. Os dados são para um campo aplicado de 4 T. As linhas tracejadas representam ajustes lineares dos pontos de alta temperatura (ver texto). As linhas sólidas azuis são guias para os olhos.

O mecanismo de *spin-chirality* implica *canting* local dos spins com relação à magnetização, tal que o produto $\vec{S}_i \bullet \vec{S}_j \times \vec{S}_k$ em spins vizinhos resulta diferente de zero. Este *canting* é devido a desordem local, provavelmente associada com a existência de “planos gêmeos” (*twinning*), discordâncias e vacâncias, os quais são fenômenos que podem ocorrer normalmente em mono-cristais [70]. Em qualquer caso o mecanismo de *spin-chirality* é também importante em sistemas de spins colineares em situações em que a taxa de espalhamento inelástico para os elétrons de condução é maior que a taxa de relaxação das excitações magnéticas.

Tangente do ângulo de Hall

Finalmente, com o propósito de se obter uma visão mais ampla do efeito Hall dos compostos estudados na região de baixas temperaturas, na Fig. 4.10 a tangente do ângulo de Hall ($\tan \Theta_H = \rho_{xy}/\rho_{xx}$) é

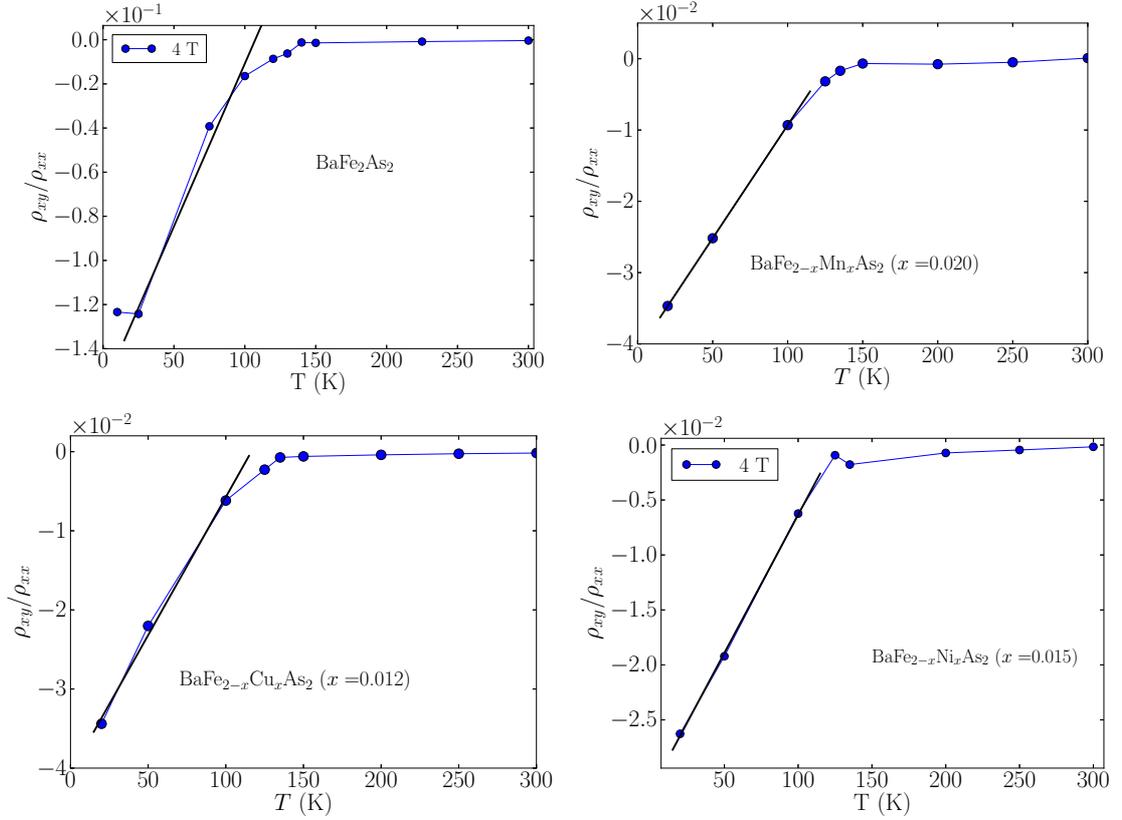


Figura 4.10: Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura, calculada para um campo aplicado $\mu_0 H = 4$ T. As linhas sólidas são ajustes dos pontos experimentais à Eq. (4.6).

apresentada como uma função da temperatura para as quatro amostras estudadas neste capítulo. Um comportamento notavelmente simples é observado. Na região magnética a $\tan \Theta_H$ é uma função linear da temperatura, ou seja,

$$\tan \Theta_H = \alpha - \beta T. \quad (4.6)$$

A Tabela 4.3 lista os parâmetros do ajuste da $\tan \Theta_H$ à Eq. (4.6) na região ordenada magneticamente.

O comportamento de $\tan \Theta_H$ na região magnética não pode ser explicado se apenas uma banda contribui com a condução. De outro lado, o modelo de duas bandas, isoladamente, também não é adequado para descrever os resultados. Nesse modelo, $\tan \Theta_H = (\sigma_h \omega_h \tau_h - \sigma_e \omega_e \tau_e) / (\sigma_h + \sigma_e)$, onde $\omega_{h(e)}$ e $\tau_{h(e)}$ são a frequência de ciclotron e o tempo de relaxação das lacunas (elétrons), respectivamente. Com isso, para explicar os resultados da Fig. 4.10 se teria que supor uma dependência anômala dos tempos de relaxação e/ou das condutividades com a temperatura. Como conclusão, este resultado também conduz a pensar que o efeito Hall na fase SDW destes compostos está relacionado à presença de uma componente anômala. Porém,

Amostra	$-\alpha(10^{-2})$	$\beta(10^{-4}) (\text{K}^{-1})$
$x = 0$	8.5(1)	7.2(1)
Mn ($x = 0.020$)	4.1(1)	3.2(1)
Cu ($x = 0.012$)	4.1(1)	3.5(1)
Ni ($x = 0.015$)	3.1(1)	2.5(1)

Tabela 4.3: Parâmetros de ajuste da tangente do ângulo de Hall à Eq. (4.6)

esta componente anômala difere daquela que caracteriza sistemas ferromagnéticos e está provavelmente relacionada com o ordenamento magnético particular dos Fe-pnictídeos, nos quais ambos, momentos localizados e itinerantes (SDW), coexistem [23, 24, 94]. É também importante notar que a $\tan \Theta_H$ na Fig. 4.10, a qual é descrita pela Eq. 4.6, extrapola para um valor diferente de zero em $T = 0$. Dentro do cenário que supõe a existência de uma componente anômala no efeito Hall, este resultado também sugere que a quiralidade de spins tem um papel relevante na explicação dos fenômenos de magneto-transporte. Nota-se que, para as amostras aqui estudadas, ρ_{xy} e ρ_{xx} encontram-se em anti-correlação na fase magnética; isto é, enquanto o valor absoluto de ρ_{xy} diminui, ρ_{xx} aumenta. As resistividades ρ_{xy} e ρ_{xx} também estão anti-correlacionadas nos cupratos supercondutores, e a tangente do ângulo de Hall também extrapola para um valor diferente de zero em baixa temperatura nesses sistemas [95, 96]. Nesses materiais, assim como nos Fe-pnictídeos, a existência de AHE é matéria de controvérsia, mas é interessante notar que, em ambos, a presença de correlações antiferromagnéticas é relevante.

Como comentário final para este capítulo, cabe lembrar que o caráter multi-bandas dos portadores de carga nos compostos estudados deve também ser levado em consideração para descrever completamente suas propriedades de transporte. De fato o processo de condução por duas bandas explica a pequena MR observada na fase paramagnética e o pequeno valor do coeficiente de Hall nessa mesma fase. Porém, os resultados aqui apresentados indicam que estes processos, por si só, dificilmente explicam o comportamento da MR e o efeito Hall na região de baixas temperaturas, pois uma drástica reconstrução da superfície de Fermi teria que ser considerada. Ademais a desconsideração ou minimização do efeito de espalhamento eletrônico por excitações magnéticas desprezaria o fato de que existem condições para que este efeito atue como um processo importante no transporte de carga nos Fe-pnictídeos.

Capítulo 5

Séries de amostras de Ba122 com substituições de Co e Ni no sítio do Fe

5.1 Caracterização das amostras

5.1.1 Caracterização estrutural

Os espectros apresentados na Fig. 5.1 são o resultado de medidas de XRD nas séries de amostras $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ com $\text{TM} = \text{Co}$, na esquerda, e $\text{TM} = \text{Ni}$, na direita. Na Fig. 5.1 observa-se que, como discutido no Capítulo 3 e verificado nas amostras estudadas no Capítulo 4, os difratogramas das duas séries de amostras estudadas neste capítulo também apresentam somente os picos $00l$, com l par. Isto indica que, na temperatura ambiente, a simetria tetragonal de corpo centrada permanece inalterada com a substituição do Fe por Co ou Ni. A aparição de picos duplos, também discutida nos capítulos anteriores, é evidenciada nos insertos do lado esquerdo na Fig. 5.1. Novamente, a aparição de picos duplos é atribuída à difração das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do ânodo de Cu.

Para todas as amostras, uma única fase cristalina foi observada, encontrando-se apenas um valor para o parâmetro de rede c em cada espectro. Esse parâmetro foi extraído, para cada amostra, da posição do pico principal com índices 008. Os valores assim obtidos são apresentados nas colunas 3 e 6 da Tabela 5.1 para as amostras com substituições de Co e Ni, respectivamente. Os valores do parâmetro de rede c apresentam pequenas flutuações as quais não se relacionam de modo óbvio com a concentração real (x_{real}) do átomo substituinte. Essa concentração foi obtida, como será discutido mais adiante no texto, de medidas de transporte elétrico, e **não** da comparação do parâmetro de rede c com medidas reportadas na literatura. Note-se

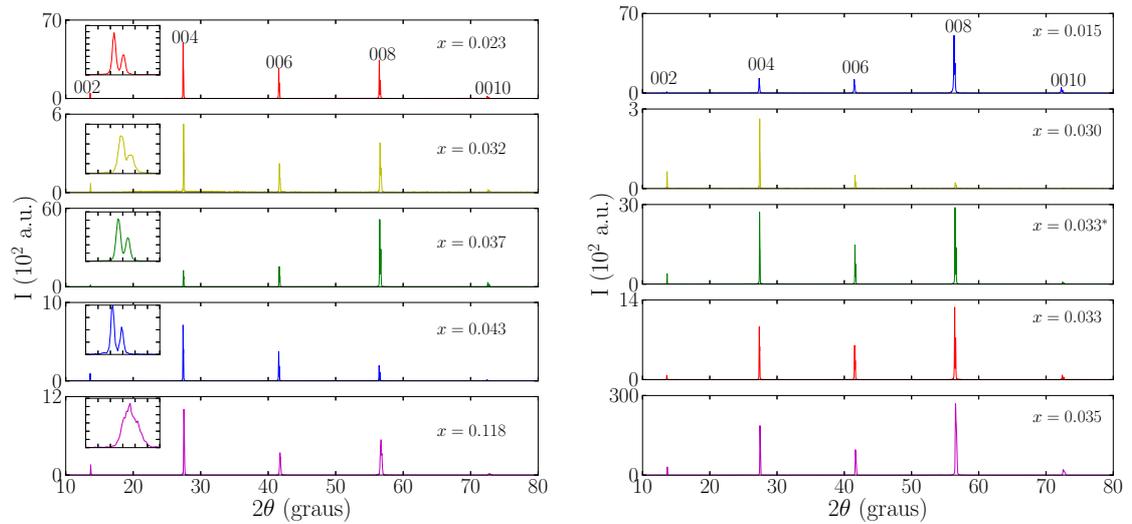


Figura 5.1: Padrão de XRD das séries de amostras com substituição parcial do Fe por Co (esquerda) e Ni (direita). As amostras estão rotuladas pela concentração real da fase dominante obtida de medidas de transporte. Os insertos no gráfico da esquerda são uma ampliação dos picos 008. O símbolo “*” no rótulo do terceiro painel do lado direito é utilizado para diferenciar esta amostra, que possui uma fase adicional com $x = 0.055$, daquela cujos resultados são apresentados no quarto painel do mesmo lado.

TM = Co			TM = Ni		
$x_{nominal}$	x_{real}	c (Å)	$x_{nominal}$	x_{real}	c (Å)
0.03	0.023(2)	13.028(2)	0.015	0.015(2)	13.058(2)
0.04	0.032(3)	13.003(2)	0.100	0.030(2)	13.018(2)
0.03	0.037(4)	13.013(2)	0.150	0.033*(3)	13.026(2)
0.05	0.043(4)	13.034(2)	0.150	0.033(3)	13.038(2)
0.10	0.118(2)	12.979(2)	0.180	0.035(2)	13.011(2)

Tabela 5.1: Colunas 1 e 4: concentração nominal de Co e Ni, respectivamente. Colunas 2 e 5: concentração real de Co ou Ni na fase dominante de cada amostra. O símbolo “*” é utilizado para diferenciar esta amostra de uma outra com fase principal Ni ($x = 0.033$). Colunas 3 e 6: parâmetro de rede c extraído dos espectros da Fig. 5.1 para cada amostra.

que a amostra Ni ($x = 0.015$) é a mesma estudada no capítulo anterior, e seus resultados são apresentados também neste capítulo a fim de compará-los no contexto de uma série de amostras em que varia a concentração do mesmo átomo substituinte. Nos espectros da Fig. 5.1, a largura dos picos têm um valor médio de 0.9° aproximadamente. Esta largura também não apresenta mudanças sistemáticas com a concentração da impureza em nenhuma das duas séries de amostras.

5.1.2 Identificação das transições de fase em curvas de resistividade elétrica

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura são apresentadas nas Figs. 5.2 e 5.3 para as amostras com substituições de Co e Ni, respectivamente. Contrastando com os resultados discutidos no capítulo anterior, observa-se que a maioria das amostras estudadas no presente capítulo apresentam um estado fundamental supercondutor, embora evidências de ordenamento magnético estejam claramente presentes. Nas Figs. 5.2 e 5.3, as setas assinalam as transições de fase que podem ser identificadas pelas anomalias óbvias no comportamento da resistividade. Os valores reportados para as temperaturas de transição foram determinados pela localização dos picos correspondentes nas curvas da derivada $d\rho/dT$ vs. T (ver Figs. A.2 e A.3 no Apêndice A). Na maioria das curvas apresentadas nas Figs. 5.2 e 5.3, transições de ambos tipos, magnética e supercondutora, são observadas. As temperaturas em que estas transições ocorrem estão indicadas pelas setas com os símbolos T_N e T_c , respectivamente. Os sub-índices numéricos nestes símbolos serão explicados mais adiante.

Para todas as amostras, a transição de mais alta temperatura é uma transição magnética, a qual marca a passagem da fase paramagnética para uma fase com ordenamento antiferromagnético do tipo SDW. Esta transição é observada numa região de temperaturas intermediárias ($T > 50$ K), e caracteriza-se por uma mudança drástica no comportamento da resistividade nas curvas ρ vs. T , a qual passa por um mínimo ou um máximo local. A temperatura em que esta transição ocorre está indicada pelas setas rotuladas com o símbolo “ T_{N1} ” (ou T_N) em cada um dos painéis das Figs. 5.2 e 5.3. A passagem para uma fase supercondutora ocorre na região de mais baixa temperatura ($T < 25$ K). Uma observação cuidadosa dessa região permitiu identificar, em alguns casos, a aparição não de uma, mas de duas transições supercondutoras na mesma amostra¹. Para uma melhor visualização, a região em que essas transições ocorrem é ampliada em alguns dos insertos dos painéis das Figs. 5.2 e 5.3. A aparição de duas transições do mesmo tipo numa mesma amostra sugere um fenômeno de separação de fases eletrônicas. Este fenômeno difere da mera separação de fases, pois não há diferenciação do ponto de vista estrutural entre as fases separadas.

5.1.3 Identificação das fases presentes nas amostras

A observação de múltiplas transições magnéticas e supercondutoras na mesma amostra indicam claramente que a concentração nominal do átomo substituinte nas amostras estudadas não é um bom indicador do valor real dessa concentração. Assim, como mencionado no Capítulo 3, e como feito para as amostras

¹Embora não tão evidentes quanto as transições supercondutoras, diferentes transições magnéticas também foram identificadas em algumas das amostras.

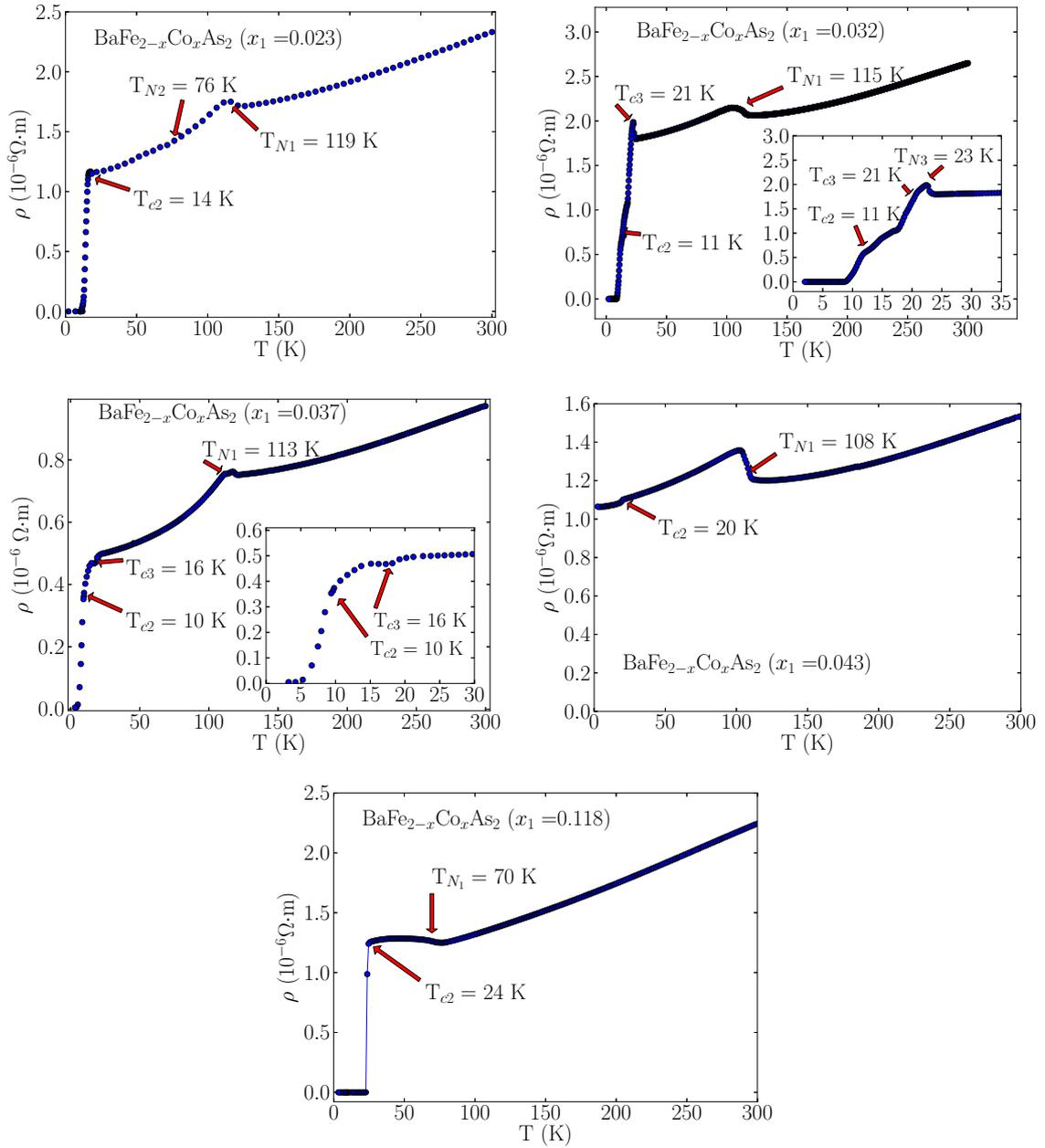


Figura 5.2: Resistividade elétrica em função da temperatura para a série de amostras parcialmente substituídas com Co no sítio do Fe. As setas indicam as transições de fase identificadas, sendo que T_N denota que a transição é magnética, enquanto que T_c indica a transição é supercondutora. Os sub-índices 1, 2 e 3 indicam a fase composicional à qual pertence a transição (ver texto). O símbolo “ x_1 ” no rotulo de cada painel indica a concentração de Co na fase dominante, cujas transições estão indicadas com o sub-índice 1. Note-se que, em todos os casos, a Fase 1 é aquela com a temperatura de transição magnética mais alta. Os inserts são ampliações de regiões específicas do painel principal.

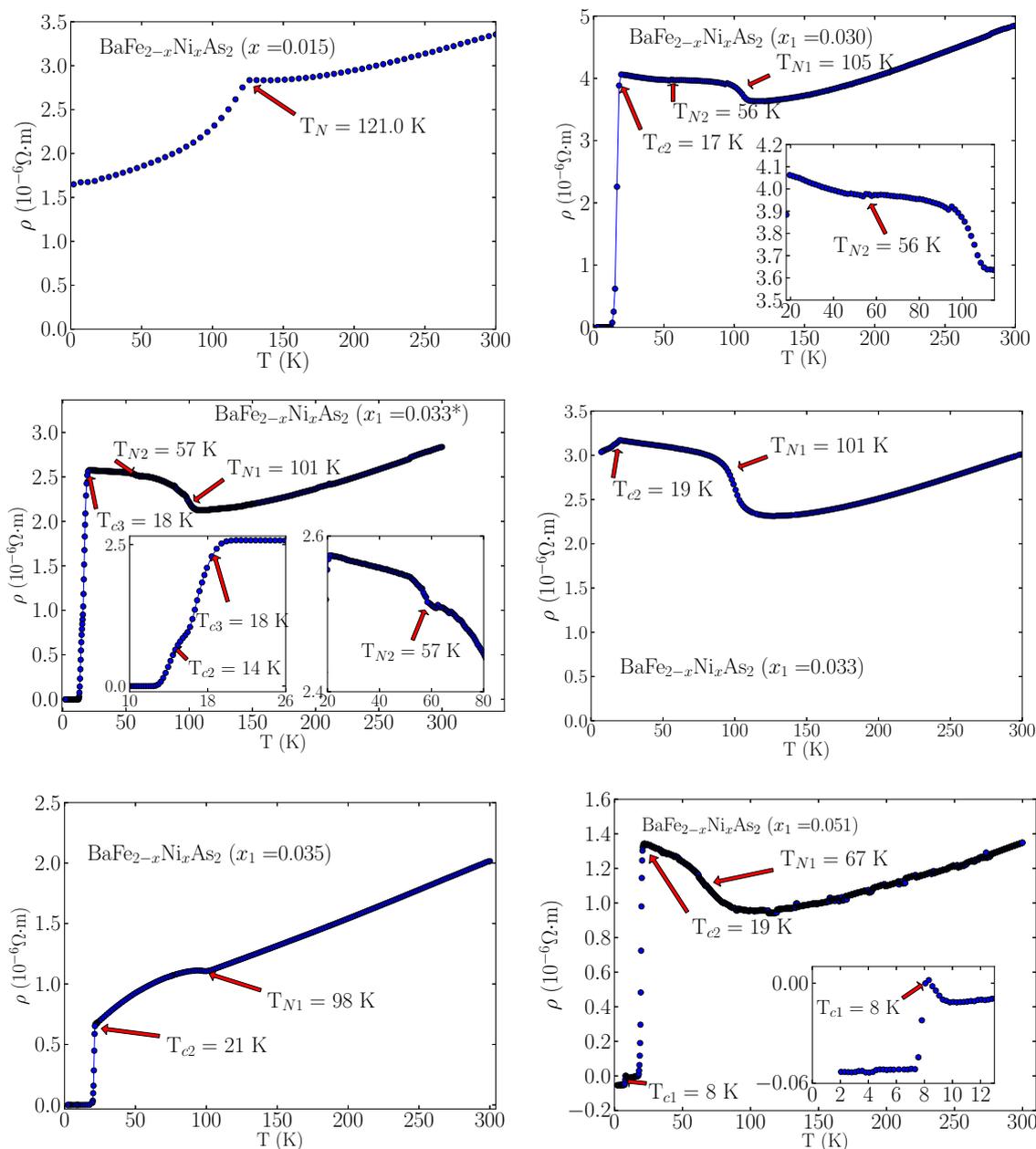


Figura 5.3: Resistividade elétrica em função da temperatura para a série de amostras parcialmente substituídas com Ni no sítio do Fe. A convenção de símbolos é a mesma usada na Fig. 5.2. No primeiro painel não são usados sub-índices porque a amostra apresenta uma única fase. O símbolo “*” no rótulo do segundo painel do lado esquerdo é utilizado para diferenciar as duas amostras com fase dominante Ni ($x_1 = 0.033$). Os inserts são ampliações de regiões específicas do painel principal.

estudadas no Capítulo 4, a concentração real do átomo substituinte pode ser determinada, para cada amostra, pela comparação da temperatura de transição magnética T_N (ou, equivalentemente, da temperatura de transição supercondutora T_c) com os diagramas de fases $T - x$ reportados na literatura. Exemplos de tais diagramas para os casos $TM = Co$ e $TM = Ni$, são apresentados na Fig. 5.4².

O procedimento seguido para estimar a concentração dos átomos substituintes em cada uma das amostras estudadas neste capítulo foi: (i) determinar o valor da temperatura de transição magnética mais alta e mais evidente a olho nu (T_{N1}) tanto na curva ρ vs. T quanto na sua derivada em função de T ; (ii) localizar essa temperatura no eixo vertical do diagrama de fases $T - x$ e (iii) determinar no eixo horizontal o valor de x correspondente para esse valor de T_N . Nas amostras que, ademais da transição magnética, apresentam um estado fundamental supercondutor, esse mesmo procedimento (passos (i) a (iii)) foi repetido utilizando-se a temperatura de transição supercondutora. No caso das amostras com mais de um valor de T_c , este procedimento foi repetido para cada valor de T_c encontrado. No final, para cada amostra, os valores obtidos para x a partir das temperaturas de transição magnética e supercondutora(s) foram comparados entre si. Em todos os casos, encontrou-se que não há compatibilidade entre a concentração estimada a partir do valor de T_{N1} e os valores de x correspondentes à pelo menos uma das transições supercondutoras observadas. Fazendo-se uma observação rápida na Fig. 5.4, fica claro que uma amostra com uma transição magnética em temperatura $T_N \gtrsim 75$ K não deveria, em nenhum caso, apresentar uma fase supercondutora. Assim, na maioria das nossas amostras, a simples presença de uma transição supercondutora indica a existência de uma outra fase com um valor diferente de x . Este cenário caracteriza a existência de fases eletrônicas distintas, ou seja, embora uma única fase cristalina tenha sido identificada, mais de uma fase eletrônica é estabilizada. Uma possibilidade é que esta separação de fases seja promovida por uma segregação parcial do átomo substituinte (Co ou Ni) gerando uma distribuição não-homogênea destes átomos na matriz de $BaFe_{2-x}As_2$.

Seguindo o procedimento descrito acima, uma, duas, ou até três fases foram identificadas nas amostras com substituições parciais do Fe por Co ou Ni. Assim, os sub-índices numéricos nas temperaturas de transição identificadas nas curvas das Figs. 5.2 e 5.3 fazem referência a “Fase 1”, “Fase 2” ou “Fase 3” (a ausência de índice numérico significa que uma única fase foi identificada). Os símbolos com o mesmo sub-índice indicam que as duas transições correspondem à mesma fase, ou seja, ao mesmo valor de x . A totalidade das fases identificadas em cada uma das amostras é descrita nos parágrafos a seguir.

Fases presentes nas amostras $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$

²No geral, os diagramas de fases encontrados na literatura para os compostos $BaFe_{2-x}TM_xAs_2$ são, qualitativa e quantitativamente, muito similares ao mostrado na Fig. 5.4. Mesmo assim, os diagramas encontrados em várias referências [45, 35, 43, 97] foram utilizados para fazer uma média que represente uma melhor estimativa da concentração x .

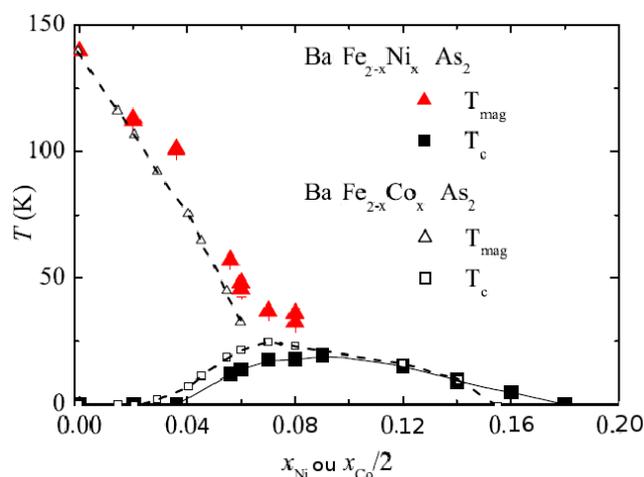


Figura 5.4: Diagrama de fases $T - x$ do $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ para $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}$. Diagramas de fases como este foram utilizados para estimar a concentração x a partir da temperatura de ordenamento magnético T_N (T_{mag} nesta figura) e da temperatura de transição supercondutora T_c . (Figura adaptada da Ref. [10])

Na amostra Co ($x_1 = 0.023$), cuja curva de resistividade é mostrada no painel superior esquerdo da Fig. 5.2, não há correspondência entre a temperatura de Néel da Fase 1, $T_{N1} = 119$ K, com a $T_{c2} = 14$ K. Segundo o diagrama de fases da Fig. 5.4, para uma amostra com este valor de T_c espera-se observar uma transição magnética em $T_{N2} = 76$ K. De fato, uma pequena anomalia é observada na curva ρ vs. T nas vizinhanças dessa temperatura, a qual é assinalada no painel referido. Na amostra Co ($x_1 = 0.032$) a Fase 1 com $T_{N1} = 115$ K, não tem correspondente supercondutor. Nesta amostra, a transição supercondutora se apresenta em duas etapas com $T_{c2} = 11$ K e $T_{c3} = 21$ K (ver inserto no painel superior direito da Fig. 5.2). A temperatura de Néel correspondente à Fase 3, $T_{N3} = 23$ K também é identificada através da anomalia na curva ρ vs. T . Porém, a transição magnética correspondente à Fase 2 não é identificável explicitamente. Na amostra Co ($x_1 = 0.037$), cuja curva de resistividade é apresentada no segundo painel do lado esquerdo da Fig. 5.2, identifica-se a temperatura de Néel da Fase 1, $T_{N1} = 113$ K. A transição supercondutora em duas etapas revela a presença de mais duas fases (ver inserto) com $T_{c2} = 10$ K e $T_{c3} = 16$ K. As transições magnéticas correspondentes a estas fases não foram identificadas na curva ρ vs. T . Na amostra Co ($x_1 = 0.043$), apresentada no segundo painel do lado direito da Fig. 5.2, são observadas uma transição magnética em $T_{N1} = 108$ K e uma transição supercondutora incompleta em $T_{c2} = 20$ K. Nesta amostra, o salto na resistividade em T_{c2} corresponde apenas a 2% de sua magnitude, e não se atinge o estado de resistência zero. Isto indica que a fase com o estado fundamental supercondutor está presente numa proporção muito abaixo do limite de percolação. Na amostra Co ($x_1 = 0.118$), cuja curva de resistividade é mostrada no último painel da Fig. 5.2, se observa a Fase 1 com $T_{N1} = 70$ K e a transição supercondutora em $T_{c2} = 24$ K,

TM = Co				
$x_{nominal}$	x_{real}	T_N (K)	T_c (K)	Fase
0.03	0.023(2)	119(1)	NA	1
	0.104(7)	76(2)	14(2)	2
0.04	0.032(3)	115(2)	NA	1
	0.093(7)	NI	11(2)	2
	0.136(7)	23(3)	21(2)	3
0.03	0.037(4)	113(4)	NA	1
	0.093(7)	NI	10(1)	2
	0.104(7)	NI	16(2)	3
0.05	0.043(4)	108(2)	NA	1
	0.136(3)	NA	20(2)	2
0.10	0.118(2)	70(2)	NI	1
	0.155(5)	NA	24(1)	2

Tabela 5.2: Fases identificadas nas amostras da série $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ e suas temperaturas de transição. Em todos os casos a fase com x (T_N) menor (maior) é a fase dominante ou fase principal. A sigla NA (não se aplica) indica que a fase com esse determinado valor de x não têm transição magnética ou supercondutora, segundo o caso. A sigla NI (não identificada) indica que, de acordo com o diagrama de fases $T - x$, essa transição devia estar presente mas não foi identificada na curva ρ vs. T .

correspondente a uma segunda fase na amostra. Na Tabela 5.2 estão condensados todos os dados extraídos das medidas de ρ vs. T para as amostras $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$. Na Tabela 5.2 também se reporta o valor nominal de x , tal como fornecido pelos provedores dos cristais. Observa-se que, o valor nominal é próximo ao valor real de x na Fase 1.

Fases presentes nas amostras $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$

No painel superior esquerdo da Fig. 5.3 é mostrada a curva ρ vs. T para a amostra Ni ($x = 0.015$) com $T_N = 121$ K. Neste caso a concentração nominal coincide com a concentração real estimada e apenas uma fase é observada. Na amostra Ni ($x_1 = 0.030$) observa-se a temperatura de Néel da Fase 1 em $T_{N1} = 105$ K, a qual não transita ao estado supercondutor. Porém, observa-se uma transição supercondutora referente à Fase 2 com $T_{c2} = 17$ K. É possível identificar neste caso uma anomalia em $T_{N2} = 56$ K na curva ρ vs. T , a qual corresponde à temperatura de Néel desta segunda fase (ver painel superior direito da Fig. 5.3). Na amostra Ni ($x_1 = 0.033^*$) três fases diferentes foram identificadas (ver painel intermediário do lado esquerdo da Fig. 5.3 e respectivos insertos): a Fase 1 com temperatura de transição magnética $T_{N1} = 101$ K, a Fase 2 com temperatura de transição supercondutora $T_{c2} = 14$ K, e a Fase 3 com $T_{c3} = 18$ K. Neste caso a Fase 2 apresenta uma transição magnética em $T_{N2} = 57$ K, a qual é nitidamente identificada na curva de resistividade como mostra o inserto do lado direito. No painel correspondente à amostra Ni ($x_1 = 0.033$) observa-se a transição magnética da Fase 1 em $T_{N1} = 101$ K e uma transição supercondutora incompleta em $T_{c2} = 18$ K que revela a presença de uma pequena fração de uma fase secundária. No painel inferior

esquerdo da Fig. 5.3 encontra-se o resultado para a amostra Ni ($x_1 = 0.035$). Além da Fase 1, não supercondutora, caracterizada pela transição $T_{N1} = 98$ K, observa-se uma fase supercondutora, cuja concentração é igual ou superior ao limite de percolação (30 %), pois o estado de resistência nula é adquirido com um transição bastante estreita em $T_{c2} = 21$ K. Finalmente na medida correspondente à amostra Ni ($x_1 = 0.051$) duas fases são detectadas. A Fase 1 com $T_{N1} = 67$ K e uma transição ao estado supercondutor, a qual é efetivamente observada em $T_{c1} = 8$ K (ver painel inferior direito da Fig. 5.3 e seu respectivo inserto). Além desta fase, outra fase supercondutora com $T_{c2} = 19$ K é observada nesta amostra. A Tabela 5.3 condensa os resultados obtidos para as amostras da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. É interessante notar que, com exceção da amostra Ni ($x_1 = 0.015$), nesta série de amostras o valor nominal de x difere fortemente da concentração da Fase 1 obtida segundo a presente análise. Este resultado contrasta com o comportamento da série no caso em que $\text{TM} = \text{Co}$.

TM = Ni				
x_{nominal}	x_{real}	T_N (K)	T_c (K)	Fase
0.015	0.015(2)	121(1)	NA	Única
0.100	0.030(2)	105(2)	NA	1
	0.057(5)	56(2)	17(1)	2
0.150	0.033*(3)	101(3)	NA	1
	0.055(5)	57(3)	14(2)	2
	0.080(5)	NA	18(2)	3
0.150	0.033(3)	101(3)	NA	1
	0.080(5)	NA	18(2)	2
0.180	0.035(2)	98(3)	NA	1
	0.090(5)	NA	21(1)	2
0.065	0.051(4)	67(3)	8(2)	1
	0.088(5)	NA	19(1)	2

Tabela 5.3: Fases identificadas nas amostras da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e suas temperaturas de transição. O símbolo “*” é utilizado para diferenciar esta amostra de outra com fase principal Ni ($x_1 = 0.033$). A sigla NA têm o mesmo significado que na Tabela 5.2.

5.1.4 Considerações finais sobre a caracterização das amostras

A identificação de várias fases nas curvas de resistividade em função da temperatura contrasta com a observação de uma única fase cristalina observada nas análises dos espectros de XRD apresentados na seção 5.1.1. Portanto, parece claro que a separação de fases nas amostras estudadas é de natureza predominantemente eletrônica. Tal separação é produto de variações na concentração do átomo substituinte, as quais fornecem uma base física para a variabilidade das propriedades eletrônicas. As possíveis variações na estrutura cristalina são porém, muito difíceis de serem identificadas nos espectros de XRD. Primeiramente, é de

se esperar que, independentemente do valor da concentração x , todos os cristais sejam altamente orientados na direção do eixo vertical c , o que é mais importante, todos os compostos da família Ba122 possuem a mesma simetria cristalina. Em amostras com diferentes valores de x , espera-se que ocorram variações no comprimento do parâmetro de rede c . Porém, todos os compostos $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ possuem valores muito próximos para esse parâmetro na temperatura ambiente. De fato, a substituição de 100 % do Fe por Co diminui o comprimento do parâmetro de rede c em apenas 12 %, sendo que no caso da substituição completa por Ni, a redução é de somente 5 % [97]. Assim, a presença de fases com concentrações diferentes dos átomos substituintes numa mesma amostra pode, por tanto, ser a explicação para que o parâmetro de rede c não apresente mudanças sistemáticas com a concentração dominante (Fase 1).

Observa-se nas Figs. 5.2 e 5.3 e nas tabelas respectivas, Tabelas 5.2 e 5.3, uma forte tendência à estabilização de uma fase supercondutora com temperatura crítica na faixa 20 - 24 K. Esta temperatura corresponde, aproximadamente, à região de temperaturas no topo do domo supercondutor, ou seja à T_c da dopagem ótima ($x \sim 0.14$ no caso da substituição com Co e $x \sim 0.09$ no caso do Ni). A formação da fase supercondutora com dopagem ótima ocorre mesmo que os valores de concentração da fase dominante, ou da concentração nominal, estejam muito afastados do valor ótimo. Assim, a análise desenvolvida sugere que a fase com dopagem ótima (valor máximo de T_c) têm menor energia livre que as demais fases supercondutoras. Isto possivelmente favorece a segregação do átomo substituinte nos cristais e a conseqüente separação eletrônica de fases claramente observada.

Nos resultados de transporte que serão apresentados a seguir, a fase com maior temperatura de transição magnética (T_{N1} nas Figs. 5.2 e 5.3) e menor concentração x , isto é, a Fase 1, mostrou-se como aquela que domina o comportamento no estado normal das amostras. Esta fase é denominada como fase principal ou fase dominante. Por esse motivo, daqui em diante as amostras são nomeadas e ordenadas de acordo o valor de x_1 . Para simplificar a notação, doravante adota-se $x_1 = x$ e $T_{N1} = T_N$.

5.2 Resistividade elétrica

5.2.1 Efeitos gerais da substituição parcial do Fe com Co ou Ni no espalhamento eletrônico

Comparando os valores de x com a temperatura de transição magnética nas Tabelas 5.2 e 5.3 para as substituições de Co e Ni, respectivamente, observa-se que o Ni é mais eficaz para diminuir o valor de T_N com relação ao composto precursor BaFe_2As_2 ($T_N = 138$ K). No geral, os átomos de Ni suprimem o

ordenamento magnético mais fortemente que os átomos de Co quando presentes nas mesmas quantidades. Porém, a dopagem ótima de Ni produz amostras com T_c similar ao de amostras otimamente dopadas com Co. De fato, nos diagramas de fase $T - x$ em pressão ambiente de compostos supercondutores da família $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$, observa-se que a temperatura crítica máxima é similar para todos os substituintes³ alcançando $T_{c_{max}} \sim 24$ K [43]. Assim, a robustez e estabilidade dos portadores de carga na fase supercondutora parece não depender explicitamente da carga adicional do substituinte com relação ao Fe, isto é, dois elétrons no caso do Ni e um no caso do Co.

Comparando as resistividades residuais (ρ_r) das amostras substituídas com Co e Ni nas Figs. 5.2 e 5.3, respectivamente, observa-se que, em média, as amostras com substituições de Ni possuem um valor de ρ_r que supera o das amostras substituídas com Co em aproximadamente 60 %, mesmo que o Ni encontre-se presente em quantidades menores. Como no capítulo anterior, este resultado indica fortemente que as substituições atuam como centros espalhadores. Nesse sentido, a maior contribuição por parte dos átomos de Ni ao espalhamento elétrico e à desestabilização do ordenamento magnético são produzidas como consequência de sua maior seção eficaz. Este resultado concorda com a linha de pensamento segundo a qual as distorções estruturais induzidas pelas impurezas prevalecem na determinação das propriedades físicas dos Fe-pnictídeos sobre a dopagem eletrônica que estas mesmas impurezas possam produzir [54].

5.2.2 Contribuições ao espalhamento eletrônico na fase paramagnética

Nas Figs. 5.5 e 5.6 a resistividade das duas séries de amostras estudadas neste capítulo é representada novamente em função da temperatura. Nestas figuras, as linhas azuis contínuas representam o ajuste dos pontos experimentais na fase paramagnética a uma função linear, $\rho = R_1 + R_2T$. As setas indicam o valor de temperatura denotado por T_{LF} , o qual representa o limite inferior de temperatura até o qual o ajuste linear descreve bem os pontos experimentais. Observa-se que, nas amostras com as temperaturas críticas supercondutoras mais altas de cada série (a amostra Co ($x = 0.118$) na série do Co e a amostra Ni ($x = 0.035$) na série do Ni), é possível realizar o ajuste linear até temperaturas inferiores do que nas demais amostras, ou seja, T_{LF} é menor para este par de amostras.

A contribuição linear à resistividade é devida ao espalhamento elétron-fônon. Desvios desse comportamento em temperaturas bem inferiores à temperatura ambiente são comumente associados à interação elétron-elétron ou a flutuações magnéticas. De fato, embora as correlações eletrônicas na família de Fe-pnictídeos 122 não sejam particularmente fortes, elas têm sido consideradas para reproduzir a superfície de Fermi observada por medidas de ARPES. A inclusão da interação elétron-elétron também é necessária para

³Exceto para $\text{TM} = \text{Cu}$, que têm $T_{c_{max}} \sim 2$ K

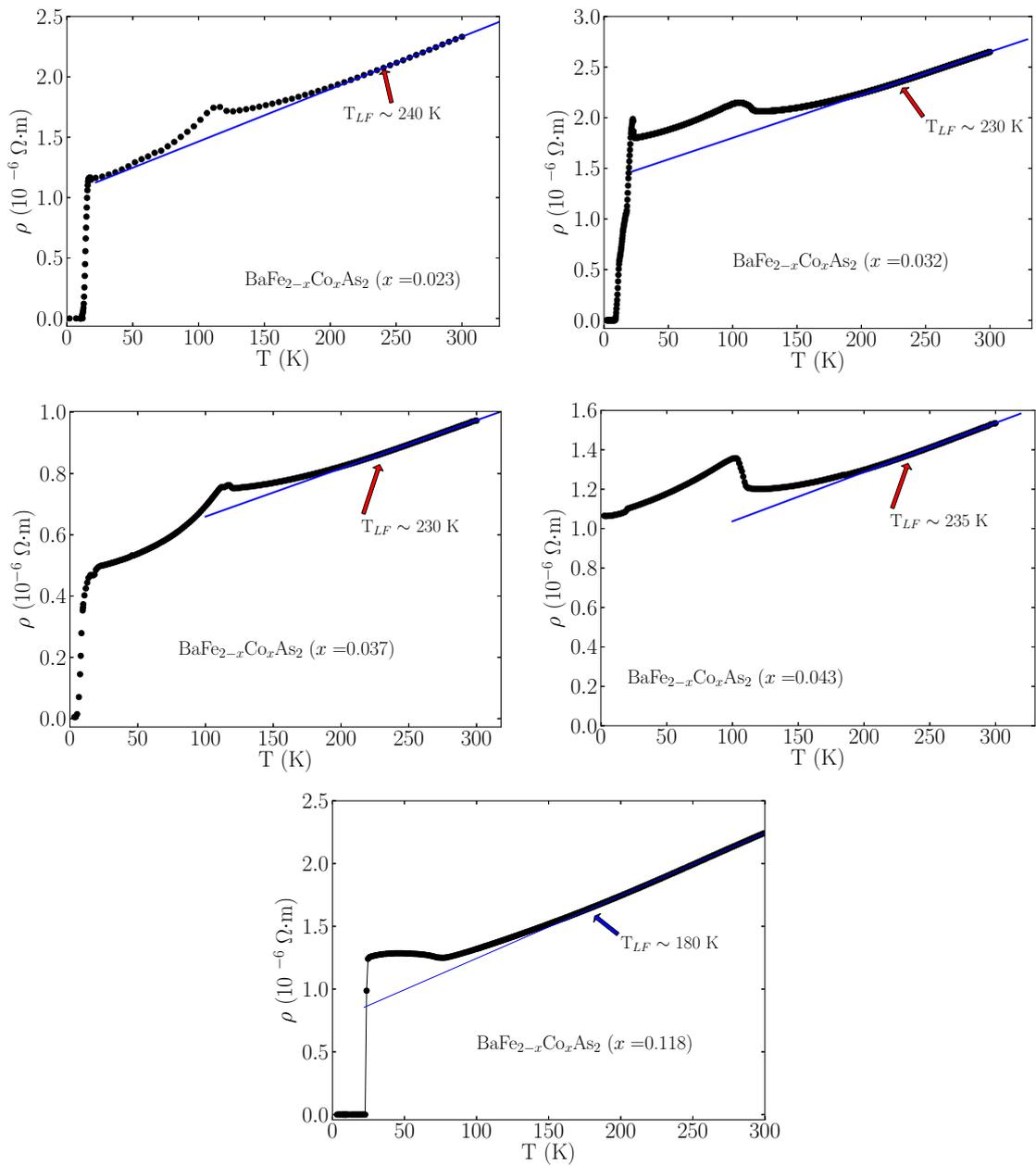


Figura 5.5: Resistividade em função da temperatura para a série de amostras substituídas com Co. As linhas sólidas de cor azul representam um ajuste linear ($\rho = R_1 + R_2T$) dos pontos experimentais na região paramagnética.

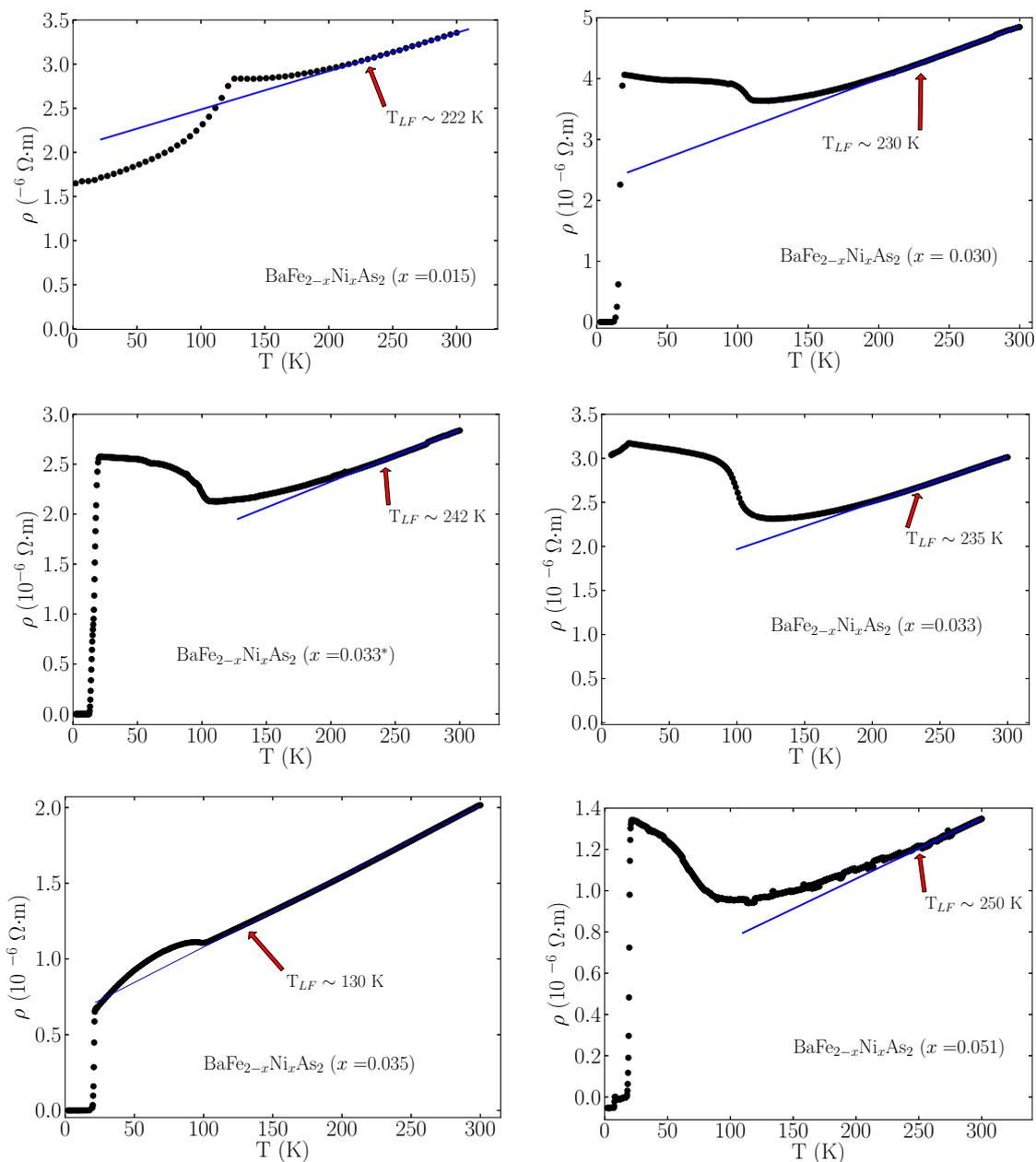


Figura 5.6: Resistividade em função da temperatura para a série de amostras substituídas com Ni. As linhas sólida azuis representam um ajuste linear ($\rho = R_1 + R_2T$) dos pontos experimentais na região paramagnética.

predizer corretamente o valor do momento magnético através de cálculos de DMFT+LDA⁴ [98, 99], o qual é superestimado quando estas correlações são desconsideradas. Nas amostras com uma fase magnética robusta, nas proximidades da transição magnética/estrutural, desvios do comportamento linear da resistividade são esperados devido às flutuações críticas do parâmetro de ordem magnético que dá lugar à fase ordenada.

Nas amostras com concentrações do substituinte mais próximas da concentração ótima, Co ($x = 0.118$) e Ni ($x = 0.035$), a prevalência do comportamento linear até temperaturas um pouco acima de T_c pode indicar a perda do comportamento tipo líquido de Fermi, ou ser uma manifestação do enfraquecimento do estado magneticamente ordenado. Nos Fe-pnictídeos, o comportamento diferenciado da resistividade em amostras na região de dopagem ótima tem sido atribuído à proximidade dessa região com um ponto crítico quântico [29]. Cabe lembrar que as curvas ρ vs. T dos HTCS na região normal também são lineares e a origem desse comportamento é discutida até hoje. O fato do comportamento da curva ρ vs. T na região normal ser diferente em amostras com dopagens próximas à dopagem ótima, sugere que o mecanismo de espalhamento é diferente para este tipo de amostras ou, mais precisamente, que os mecanismos resistivos associados às contribuições magnética e de correlações eletrônicas são suprimidos.

5.3 Magnetorresistência

5.3.1 Variação da MR com a concentração de impurezas

Medidas de magnetorresistência transversal (MR) foram feitas para todas as amostras das séries TM = Co, Ni, e os dados foram tratados como mostrado no Capítulo 4. Os resultados são apresentados nas Figs. 5.7 e 5.8 para as séries de amostras com substituições de Co e Ni, respectivamente. Como observado nas amostras estudadas no Capítulo 4, a MR para estas duas séries de amostras, é positiva e razoavelmente alta em temperaturas abaixo da transição magnética. Em contraste, a MR é muito pequena, ou praticamente nula acima de T_N (ver Figs. 5.9 e 5.10).

Para verificar se existe uma correlação entre a magnitude da MR e a concentração dos átomos substituintes, na Tabela 5.4 apresenta-se $\Delta\rho/\rho_0$ para as amostras substituídas com Co e Ni nas temperaturas de 100 e 80 K, respectivamente⁵. Estas temperaturas foram escolhidas de forma a ter apenas uma das fases da amostra no estado ordenado, no caso, a fase com a maior T_N . Os resultados apresentados são obtidos no

⁴“Dynamical Mean Field Theory” e “Local Density Approximation”

⁵É de se notar que a comparação da magnitude da MR deve ser feita em temperaturas afastadas da temperatura de transição supercondutora, longe da região em que as flutuações do parâmetro de ordem supercondutor são importantes. Os efeitos de tais flutuações na MR são evidenciados nas isotermas de 20 e 21 K nos painéis correspondentes às amostras Ni ($x = 0.033^*$) e Ni ($x = 0.051$), respectivamente, na Fig. 5.8. Observa-se que em temperaturas muito próximas de T_c a MR é fortemente aumentada e a concavidade da curva MR vs. T torna-se negativa. Este comportamento deve-se à supressão do parâmetro de ordem supercondutor que ocorre na medida em que o campo magnético aumenta.

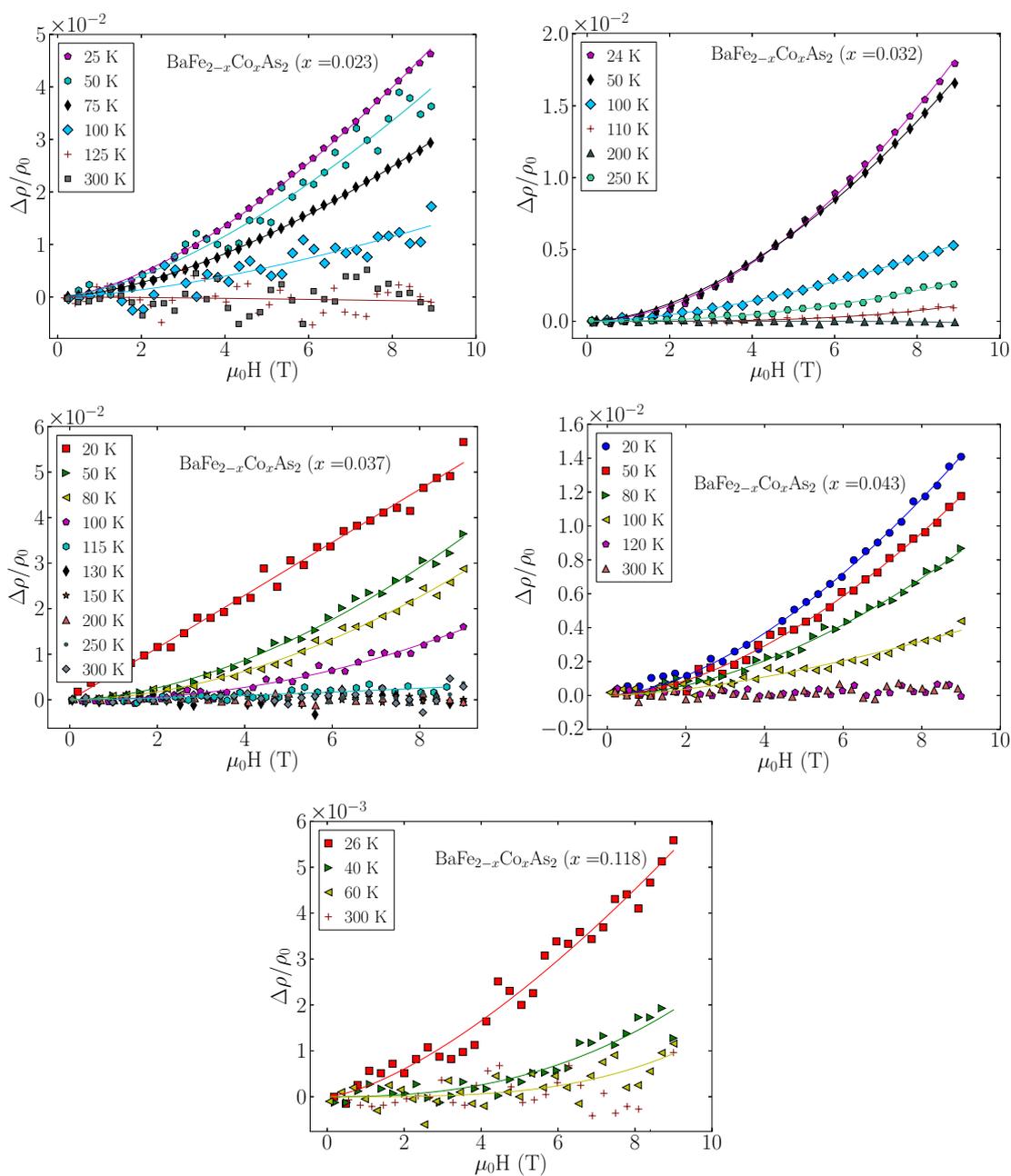


Figura 5.7: Magnetorresistência em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Co. As linhas sólidas são ajustes à equação $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$

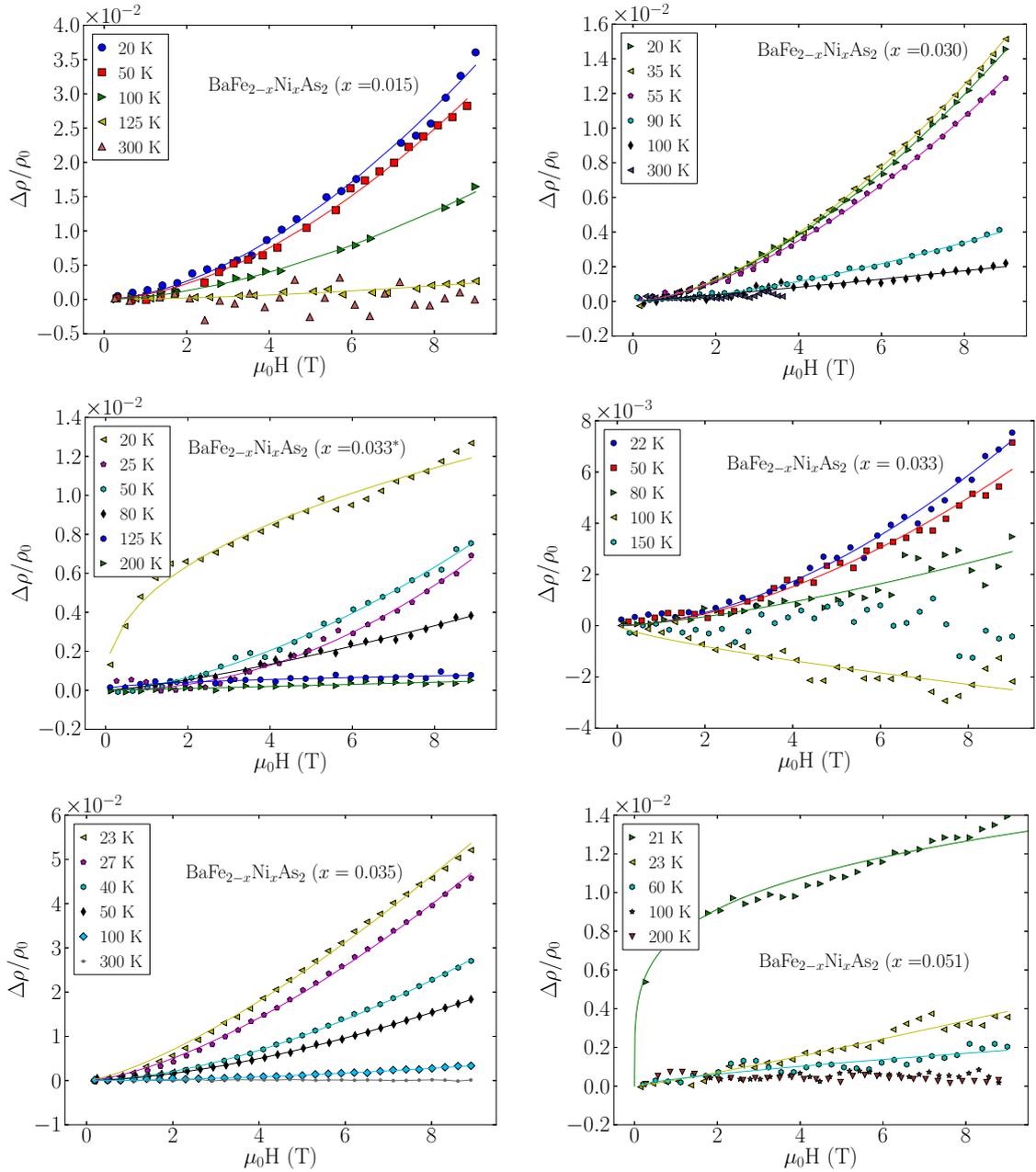


Figura 5.8: Magnetorresistência em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Ni. As linhas sólidas são ajustes à equação $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$. As isotermas $T = 20$ K no painel correspondente à amostra Ni ($x = 0.033^*$), e $T = 21$ K no painel para a amostra Ni ($x = 0.051$), mostram o efeito de flutuações supercondutoras na MR a qual sofre um forte aumento na sua magnitude e uma mudança na concavidade da curva.

campo magnético fixo $\mu_0 H = 9$ T. As amostras estão ordenadas em ordem crescente de concentração da fase dominante. Observa-se que não há uma variação sistemática da MR percentual com a concentração de impurezas. Esta variação errática da MR pode se dever à presença de mais de uma fase em várias das amostras, ou à normalização que é feita pela resistividade total em campo nulo (ρ_0). O termo ρ_0 inclui a contribuição residual que pode depender de fatores extrínsecos.

Para uma melhor comparação, na Tabela 5.4 também é apresentada a MR absoluta $\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0)$ em função da concentração da impureza. Nas duas séries de amostras há uma tendência sistemática à diminuição de $\Delta\rho$ conforme a quantidade do átomo substituinte aumenta. Este fato mostra que em amostras com menores concentrações da impureza, isto é, com uma fase magnética mais robusta, a resistividade na presença de campo magnético é aumentada numa proporção maior do que em amostras com uma fase magnética com menor T_N . Com isso, pode-se inferir que o espalhamento é fortemente influenciado pela interação dos portadores de carga com excitações magnéticas. Assim, a diminuição sistemática de $\Delta\rho$ ao longo das duas séries à medida que a concentração do substituinte é aumentada indica claramente a importância do espalhamento de origem magnética no estado ordenado dos sistemas estudados. Este efeito é enfraquecido à medida que T_N diminui, o que leva à estabilização do estado supercondutor.

TM = Co (T = 100 K)			TM = Ni (T = 80 K)		
x	$\Delta\rho/\rho_0$ %	$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	x	$\Delta\rho/\rho_0$ %	$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
0.023	1.33	2.10	0.015	2.25	4.5
0.032	0.50	1.20	0.030	0.55	2.5
0.037	1.60	1.20	0.033*	0.40	1.2
0.043	0.40	0.55	0.033	0.28	1.0
0.118	0.00	0.00	0.035	1.00	0.7
			0.051	0.00	0.0

Tabela 5.4: Comparação dos valores de $\Delta\rho/\rho_0$ e $\Delta\rho$ para as séries de amostras substituídas com Co e Ni em temperaturas abaixo da primeira transição magnética e acima das temperaturas de transição de outras fases.

5.3.2 Variação da MR com o campo magnético

Nas Figs. 5.7 e 5.8 as linhas sólidas representam ajustes da MR medida a uma expressão da forma $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$, onde o expoente $b = 2$ representa o comportamento clássico de condução por duas bandas. Neste modelo, a raiz do coeficiente a pode ser diretamente relacionada com a mobilidade média das bandas em materiais compensados. Para as amostras aqui estudadas, valores de b sistematicamente inferiores a 2 ($b \sim 1.6$) foram obtidos para todas as amostras, independentemente da temperatura ou da concentração da impureza (com exceção das amostras Co ($x = 0.037$) e Ni ($x = 0.033^*$) na temperatura $T = 20$ K, e Ni

($x = 0.051$) em $T = 21$ K). Este comportamento sugere que, assim como no caso das amostras levemente substituídas discutidas no Capítulo 4, o modelo de duas bandas não é adequado para descrever os resultados das Figs. 5.7 e 5.8. Adicionalmente, no Apêndice B é mostrado que a regra de Kohler é violada para todas as amostras, exceto para temperaturas inferiores a 50 K na amostra menos dopada com Ni, que foi apresentada no capítulo anterior. Finalmente, como a concentração da impureza não muda o comportamento geral da MR, pode-se inferir que o “doping” eventualmente por elas produzido não é um fator dominante para o transporte de carga na presença de campo magnético nos Fe-pnictídeos estudados. Isto faz pensar que a descrição dos fenômenos de magneto-transporte está mais relacionada com os graus de liberdade magnéticos do que aqueles relacionados à concentração ou mobilidade dos portadores de carga.

Para finalizar esta seção, é curioso notar que a única amostra que apresenta um comportamento linear da MR com o campo magnético em uma das isotermas medidas ($T = 20$ K), é a que apresenta o maior valor de MR na série de amostras $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. A linearidade nas curvas de MR têm sido atribuída à existência de portadores de alta mobilidade em bandas do tipo cones de Dirac [34, 49]. Porém, como discutido no Capítulo 1, mesmo que a existência de cones de Dirac nos Fe-pnictídeos tenha sido proposta com base em vários resultados experimentais [47, 48, 100, 54], não há um consenso de que tais estruturas possam realmente ser as bandas dominantes no transporte de carga elétrica nos Fe-pnictídeos. Pelos resultados aqui obtidos, não parece um cenário provável que o fenômeno que dá origem à linearidade da MR com o campo magnético nesta amostra domine, no geral, o transporte de carga pois, pelo demais, o comportamento desta amostra é muito similar ao de todas as outras que não apresentam essa linearidade.

5.3.3 Variação da MR com a temperatura

Nas Figs. 5.9 e 5.10 a MR é apresentada como uma função da temperatura em vários campos fixos. Tanto para as amostras substituídas com Co, quanto para as amostras substituídas com Ni, observa-se que a MR é praticamente nula em temperaturas acima da transição magnética da fase dominante. Como no caso das amostras estudadas no Capítulo 4, o pequeno valor da MR na fase paramagnética, segundo a Eq. (2.8), pode ser interpretado como resultado de um processo de condução por duas bandas com valores similares para a densidade e a mobilidade de portadores. Na fase magnética, abaixo da T_N da fase dominante, a dependência em temperatura da MR lembra um parâmetro de ordem que se anula em $T = T_N$. Este comportamento reproduz as observações reportadas no Capítulo 4. Nota-se também que não há mudanças observáveis no comportamento da MR nas temperaturas de transição das outras fases magnéticas presentes nas amostras, as quais foram identificadas na curva de resistividade em ausência de campo magnético. Assim,

uma vez estabelecida uma certa ordem magnética, esta responde pelo comportamento geral da MR. Isto mostra que as propriedades de magneto-transporte das amostras estudadas refletem o comportamento de amostras homogêneas, o que significa que a fase dominante é fortemente majoritária ou que a MR das fases presentes são muito similares à da fase dominante. Estes resultados também constituem evidência que a MR se deve mais ao ordenamento magnético do que a uma mudança significativa na densidade de portadores de carga em $T < T_N$ induzida por uma severa reconstrução da superfície de Fermi.

Nos painéis correspondentes às amostras Ni ($x = 0.033^*$) e Ni ($x = 0.051$) na Fig. 5.8, observa-se que para as temperaturas de 20 e 21 K, respectivamente, a MR apresenta uma mudança na concavidade da curva com relação às curvas em temperaturas mais altas. Ademais nota-se um aumento significativo na sua magnitude. Este mesmo efeito é observado nas medidas realizadas em temperaturas próximas ou inferiores a T_c em todas as outras amostras que apresentam estado fundamental superconductor. Isto é, Co ($x = 0.023$), Co ($x = 0.032$), Co ($x = 0.037$), Co ($x = 0.118$), Ni ($x = 0.030$) e Ni ($x = 0.035$). Para essas amostras, curvas MR vs. $\mu_0 H$ para $T \sim T_c$ não são mostradas pois o aumento da MR é tão forte que impediria visualizar as curvas de MR para temperaturas acima de T_c . É natural atribuir o forte aumento da MR em baixas temperaturas à supressão de flutuações supercondutoras pelo campo magnético aplicado. Nas curvas MR vs. T nas Figs. 5.9 e 5.10, esse aumento é evidenciado pela anomalia presente na região de baixas temperaturas. Para as amostras mencionadas acima, se observa que a MR nessa região é tão grande que os pontos correspondentes saem da escala do gráfico.

No caso específico da amostra Ni ($x = 0.033$) um comportamento anômalo é observado na curva MR vs T (segundo painel do lado direito nas Figs. 5.8 e 5.10) na temperatura $T = 100$ K. Nessa temperatura a MR é negativa, evidenciando um forte efeito de supressão de desordem de spin. Como pode ser verificado na Tabela 5.3, $T = 100$ K corresponde, aproximadamente, à temperatura de ordenamento magnético da fase dominante nessa amostra. Conforme se observa no segundo painel do lado direito na Fig. 5.3, na região de temperaturas ao redor de 100 K, a resistividade aumenta fortemente com a diminuição da temperatura evidenciando a abertura de um pseudogap associado com o ordenamento magnético. Nesta região específica, não é surpreendente que o campo magnético produza uma diminuição da resistividade, aproximando o seu valor daquele característico da fase paramagnética. Em temperaturas iguais ou inferiores a $T = 80$ K, a MR torna-se novamente positiva, em conformidade com as demais amostras da série.

Para finalizar esta seção, na Fig. 5.11 está representada a MR em função da temperatura para todas as amostras substituídas com Co, na esquerda, e com Ni, na direita. Na Fig. 5.11 a MR está normalizada pelo seu valor na temperatura mais baixa fora do regime de flutuações supercondutoras, isto é $T \sim 20$ K. No eixo horizontal a temperatura está normalizada pela temperatura de transição magnética T_N de cada amostra. Nos

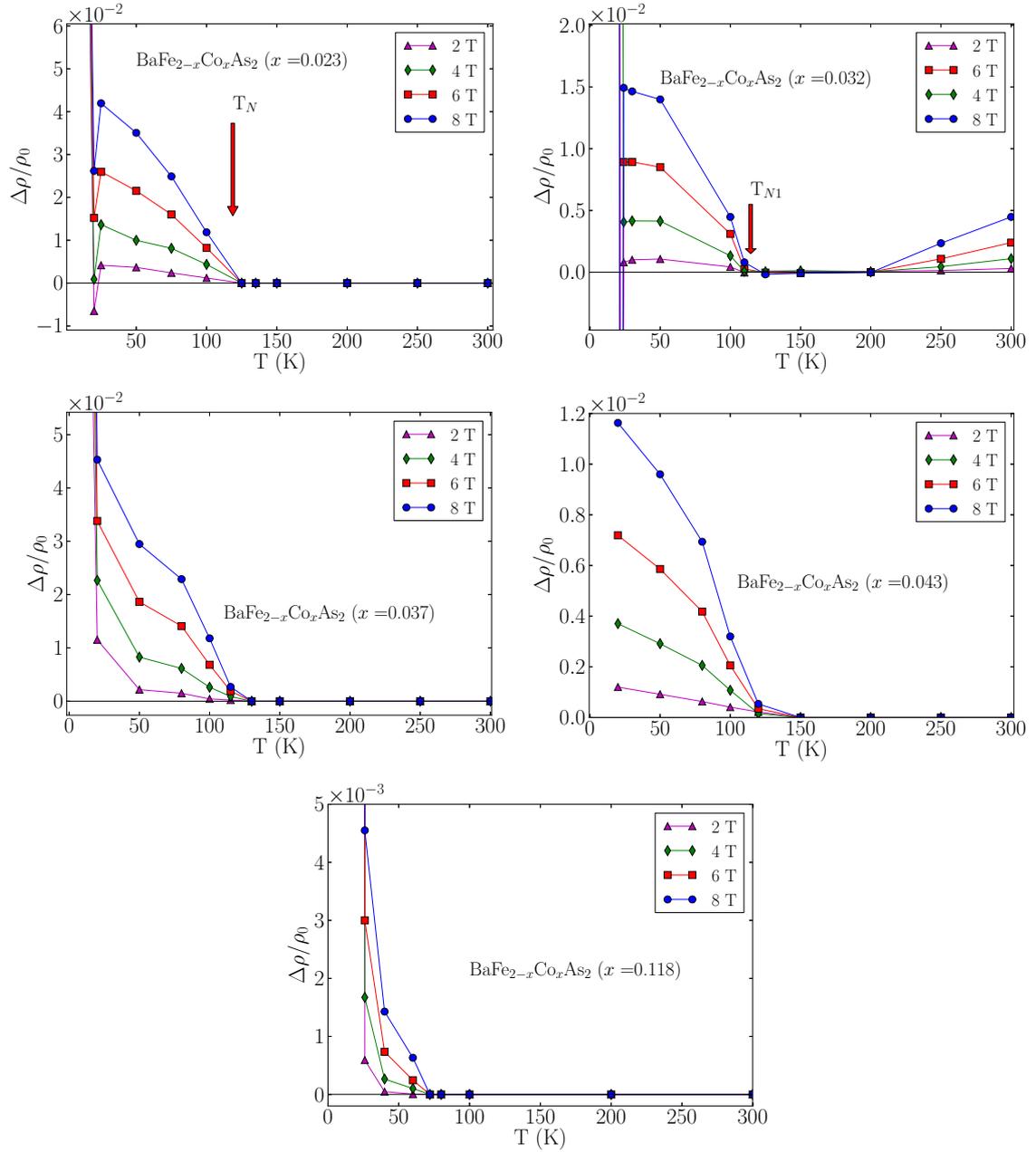


Figura 5.9: Magnetorresistência em função da temperatura para a série de amostras $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. A anomalia na região de baixa temperatura corresponde ao forte aumento da MR devido à proximidade com a fase supercondutora.

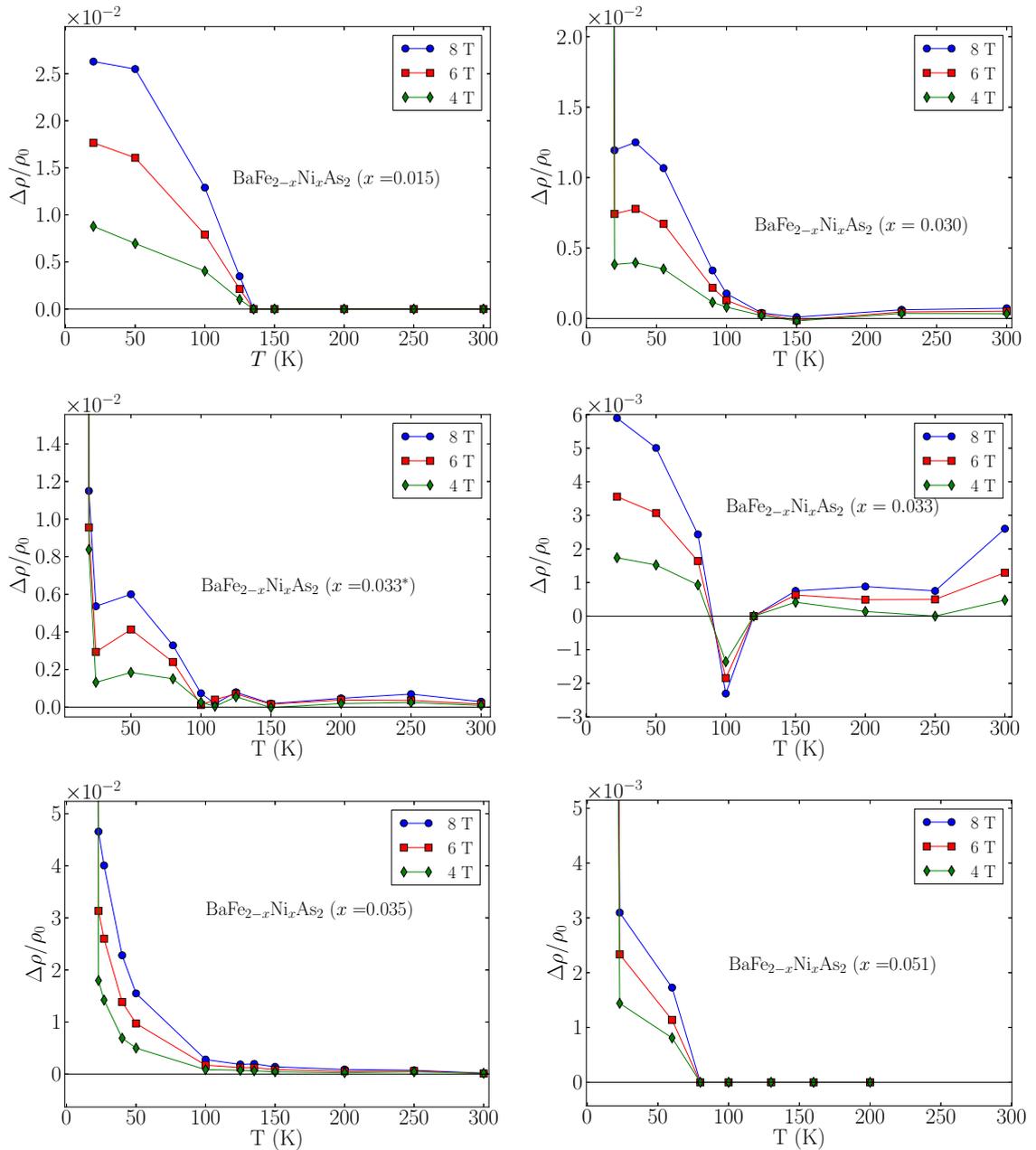


Figura 5.10: Magnetorresistência em função da temperatura para a série de amostras $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. A anomalia na região de baixa temperatura nas amostras supercondutoras é devida ao forte aumento da MR causado pela supressão de flutuações supercondutoras pelo campo magnético.

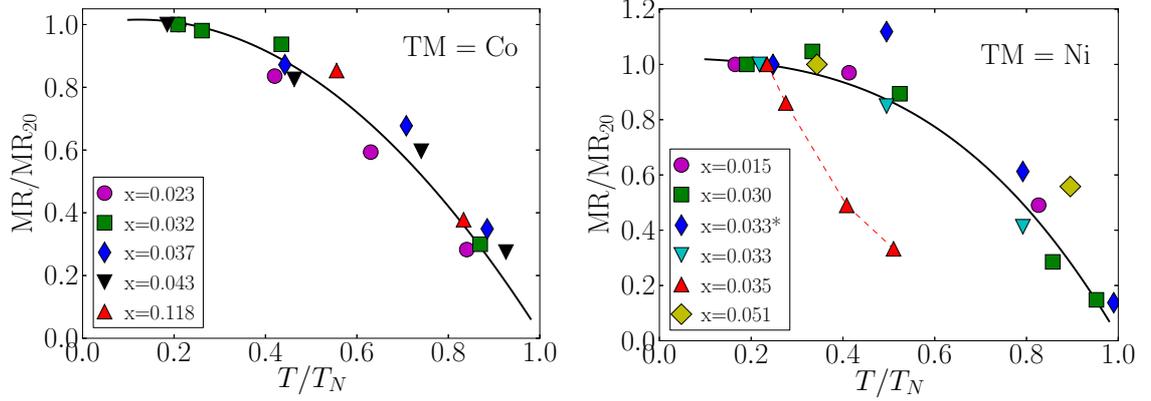


Figura 5.11: Magnetorresistência normalizada pelo seu valor em $T \sim 20$ K em função da temperatura para as séries de amostras substituídas com Co (esquerda) e Ni (direita). As linhas contínuas são guias para os olhos.

dois painéis da Fig. 5.11 nota-se que, exceto pela amostra Ni ($x = 0.035$), os pontos colapsam em curvas únicas, mostrando que há universalidade no comportamento da MR^6 . Esta universalidade é um argumento em favor da relevância do espalhamento por excitações magnéticas nas propriedades de magneto-transporte dos Fe-pnictídeos da família Ba122. Os gráficos na Fig. 5.11, mostram que há uma forte correlação entre a resistividade na presença de campo magnético e a temperatura T_N .

5.4 Efeito Hall

5.4.1 Resistividade Hall

Medidas da resistividade transversal ρ_{xy} em função do campo magnético, em várias temperaturas fixas, são apresentadas nas Figs. 5.12 e 5.13 para as séries de amostras substituídas com Co e Ni, respectivamente. Em geral, ρ_{xy} varia linearmente com o campo aplicado. Exceções a este comportamento são observadas apenas nas medidas realizadas em temperaturas muito próximas da temperatura de transição supercondutora T_c . Os resultados nas Figs. 5.12 e 5.13 evidenciam que a curvatura convexa de ρ_{xy} , presente no composto puro, não se manifesta em nenhuma das amostras substituídas.

⁶Observe-se na Fig. 5.3 que a forma da curva de resistividade da amostra Ni ($x = 0.035$) na região $T_{c2} < T < T_{N1}$ é mais parecida com a de amostras com x elevado, pelo que é possível que neste caso particular o comportamento da Fase 2, que não apresenta ordenamento magnético, domine sobre o da Fase 1.

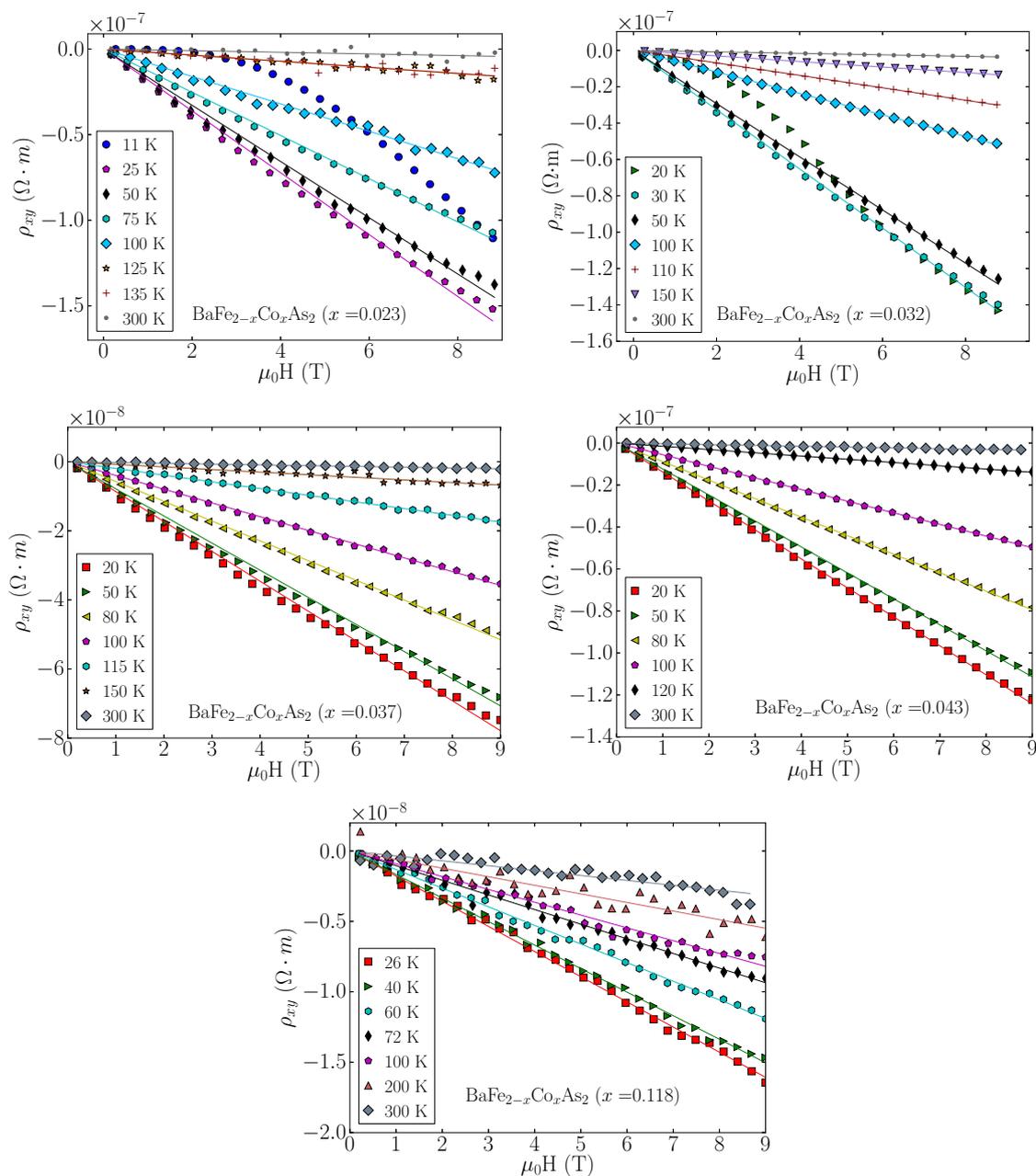


Figura 5.12: Resistividade transversal em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Co. A não linearidade das isotermas $T = 11$ K no painel correspondente à amostra Co ($x = 0.023$), e $T = 20$ K no painel da amostra Co ($x = 0.032$), é devida à proximidade com a fase supercondutora nessas temperaturas.

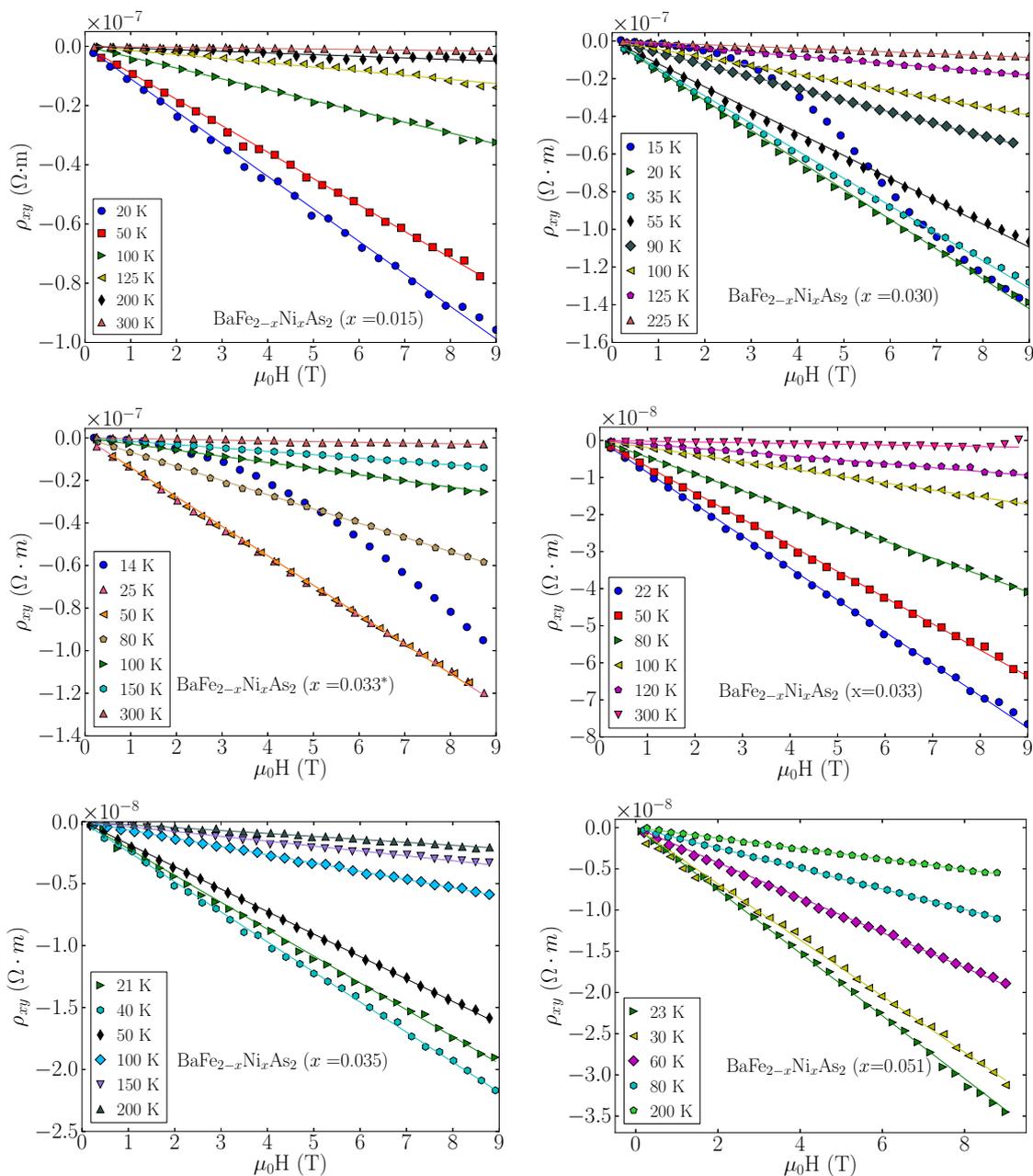


Figura 5.13: Resistividade transversal em função do campo magnético para a série de amostras substituídas com Ni. A não linearidade das isotermas $T = 15$ K no painel correspondente à amostra Ni ($x = 0.030$), e $T = 14$ K no painel da amostra Ni ($x = 0.033^*$), é devida à proximidade com a fase supercondutora nessas temperaturas.

5.4.2 Coeficiente Hall

O coeficiente de Hall, $R_H = \rho_{xy}/\mu_0 H$, é apresentado como uma função da temperatura, em vários campos magnéticos fixos, nas Figs. 5.14 e 5.15 para as séries de amostras com substituição parcial do Fe por Co e Ni, respectivamente. Observa-se que R_H se mantém negativo e sua magnitude é da mesma ordem de grandeza em todas as amostras de ambas as séries estudadas. Como esperado, R_H depende fracamente do campo magnético, o qual evidencia que a região de campos investigada corresponde ao limite de campo fraco.

Como visto nas amostras estudadas no Capítulo 4, as Figs. 5.14 e 5.15 mostram que o coeficiente de Hall nas duas séries aqui estudadas apresenta uma fraca dependência com a temperatura na fase paramagnética. Nessa fase, o comportamento de R_H pode ser descrito com o modelo de duas bandas, sendo esse resultado compatível com os resultados obtidos para a MR nesta mesma região. A fraca intensidade de R_H na fase paramagnética indica, segundo a Eq. (4.3), que as bandas de elétrons e lacunas são aproximadamente compensadas nessa fase, com fraca predominância da condução por elétrons ($R_H < 0$).

Na região ordenada, para uma determinada temperatura, R_H mostra tendência à variação sistemática com a concentração da impureza na série de amostras substituídas com Co. A Fig. 5.16 mostra que o valor absoluto de R_H diminui conforme a concentração de Co aumenta, havendo uma anomalia na amostra Co ($x = 0.037$). O mesmo comportamento geral é reproduzido, aproximadamente, numa temperatura acima da transição magnética. De outro lado, uma variação sistemática de R_H não é observada na série de amostras substituídas com Ni (Fig. 5.17). A origem desse comportamento assistemático não é conhecida, mas pode estar relacionada à separação de fases que é mais marcante nesta última série de amostras.

Voltando às Figs. 5.14 e 5.15, observa-se que nas amostras com a menor concentração do substituinte das duas séries estudadas (Co ($x = 0.023$) e Ni ($x = 0.015$)), o coeficiente de Hall apresenta uma fraca dependência com o campo magnético na fase magneticamente ordenada. No entanto, nas amostras com maior concentração da impureza, os gráficos R_H vs. T obtidos para vários valores de campo magnético praticamente colapsam numa única curva. Nestas amostras, a dependência de R_H com a temperatura é reduzida. Se, como argumentado no Capítulo 4, a dependência do coeficiente de Hall com a temperatura e o campo magnético é devida ao ordenamento magnético, e levando em conta que este ordenamento é enfraquecido pelas modificações estruturais produzidas pela substituição química nos planos de Fe, faz sentido pensar que o coeficiente de Hall apresenta uma componente anômala relacionada à ordem magnética e que tal componente enfraquece à medida em que T_N diminui (o que é causado pelo aumento da concentração do substituinte).

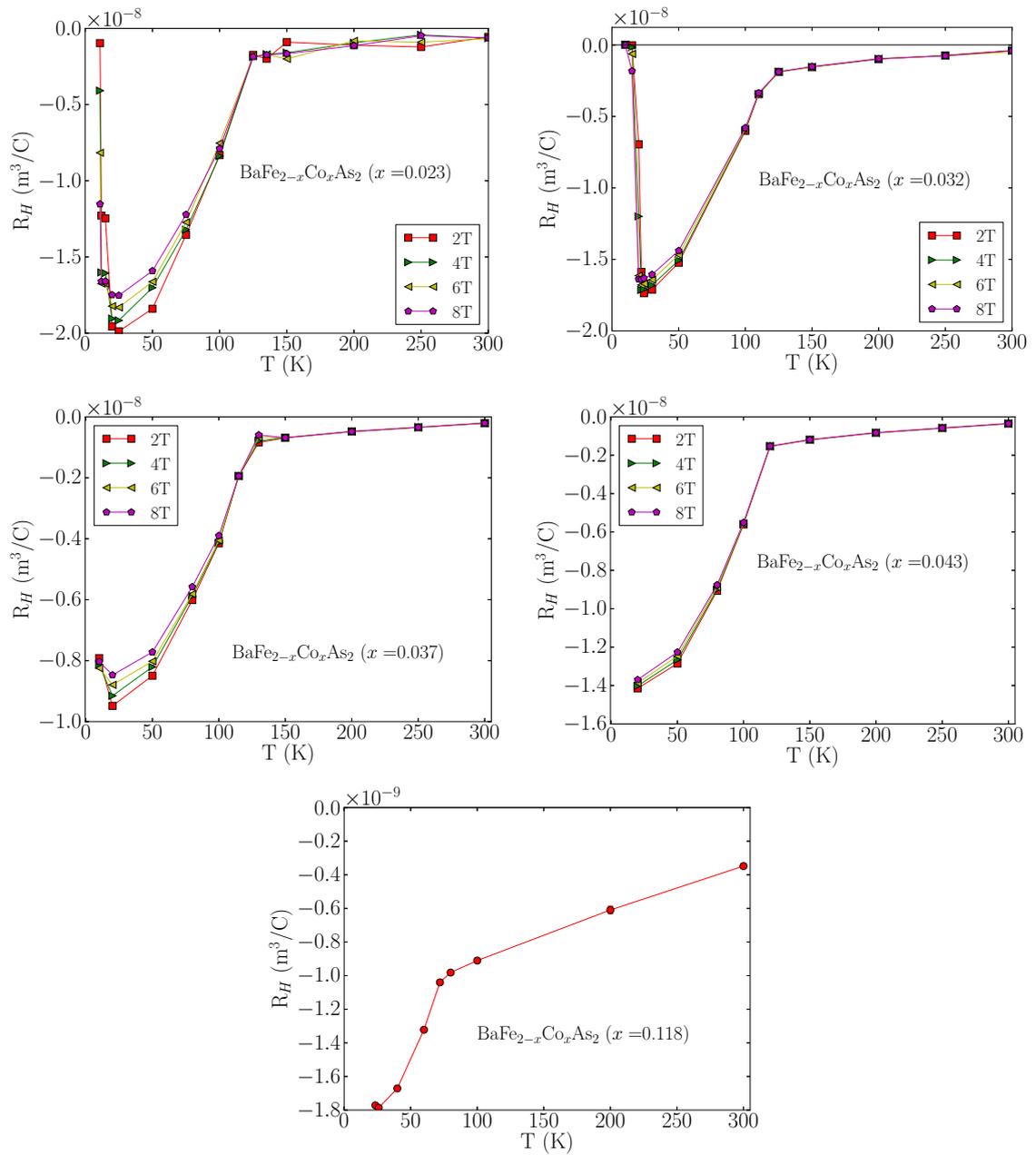


Figura 5.14: Coeficiente de Hall em função da temperatura para vários valores de campo magnético para a série de amostras substituídas com Co.

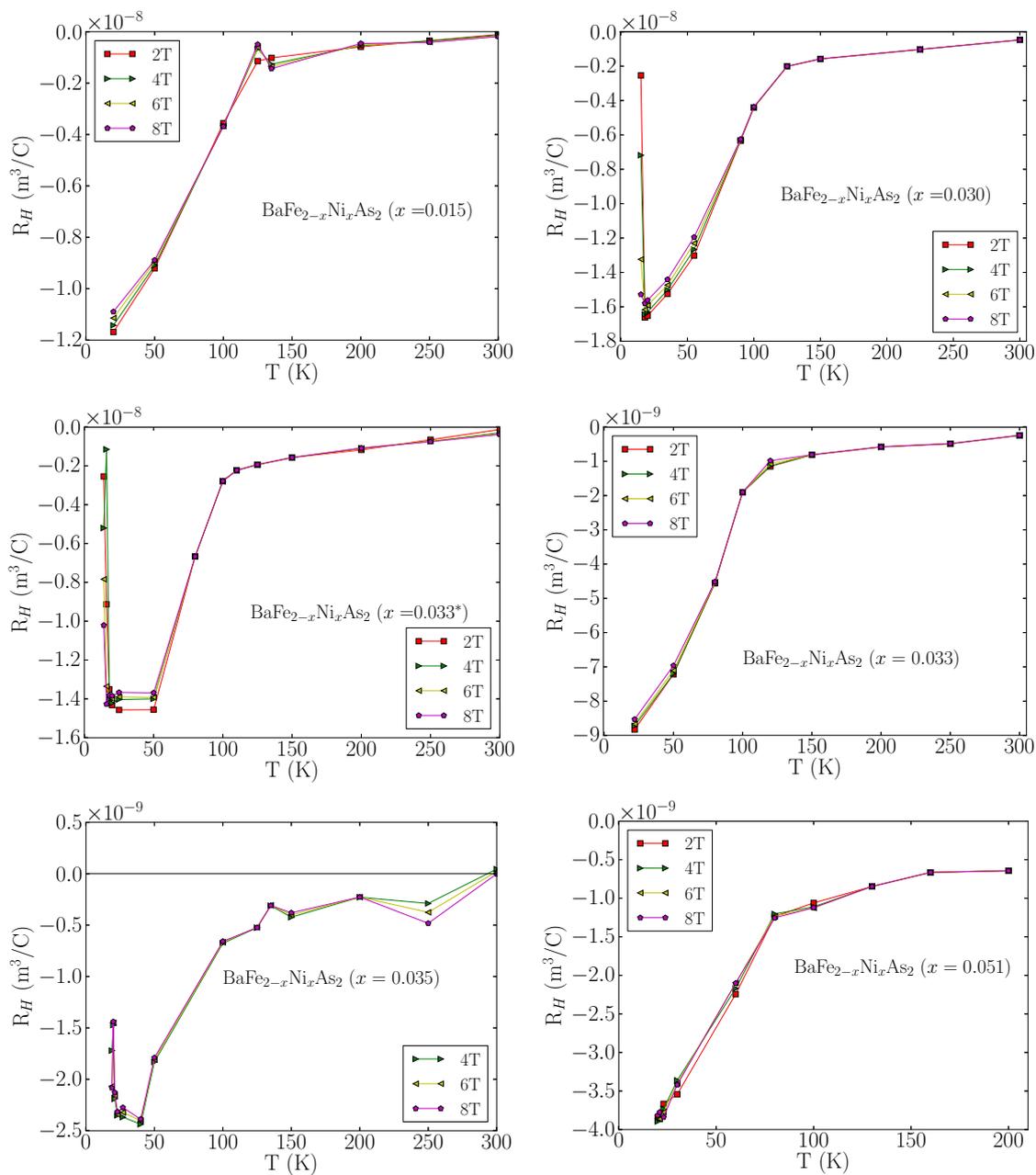


Figura 5.15: Coeficiente de Hall em função da temperatura para vários valores de campo magnético para a série de amostras substituídas com Ni.

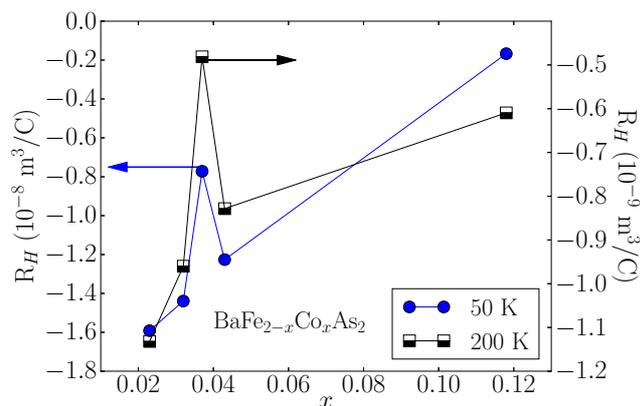


Figura 5.16: Coeficiente Hall em função da concentração de Co na fase dominante para as temperaturas de 50 e 200 K. Os dados referem-se ao campo aplicado $\mu_0 H = 8$ T.

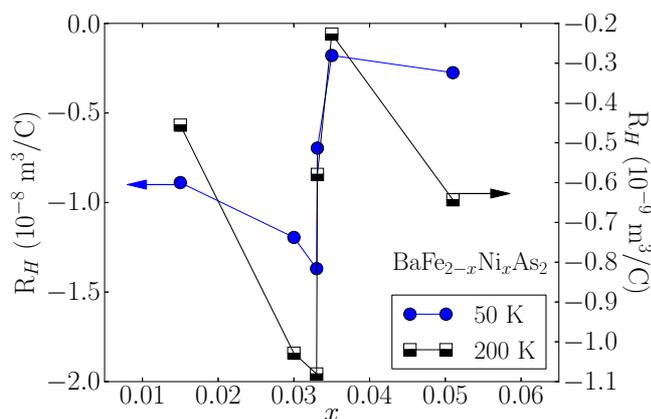


Figura 5.17: Coeficiente Hall em função da concentração de Ni da fase dominante para as temperaturas de 50 e 200 K. Os dados são para o campo aplicado $\mu_0 H = 8$ T.

Contribuição anômala ao efeito Hall

Como discutido nos resultados de MR, a descrição das propriedades de transporte na região magneticamente ordenada nas duas séries de amostras aqui estudadas com o modelo de duas bandas não é adequada. No contexto do modelo de duas bandas, seria necessário supor que a densidade (ou mobilidade) das lacunas se torna muito menor que a densidade (mobilidade) dos elétrons em $T < T_N$, contrastando com o cenário na fase paramagnética. Uma interpretação alternativa, consistente com os resultados de MR, seria associar a dependência do R_H com a temperatura na fase ordenada a uma contribuição anômala ao efeito Hall proveniente de excitações magnéticas.

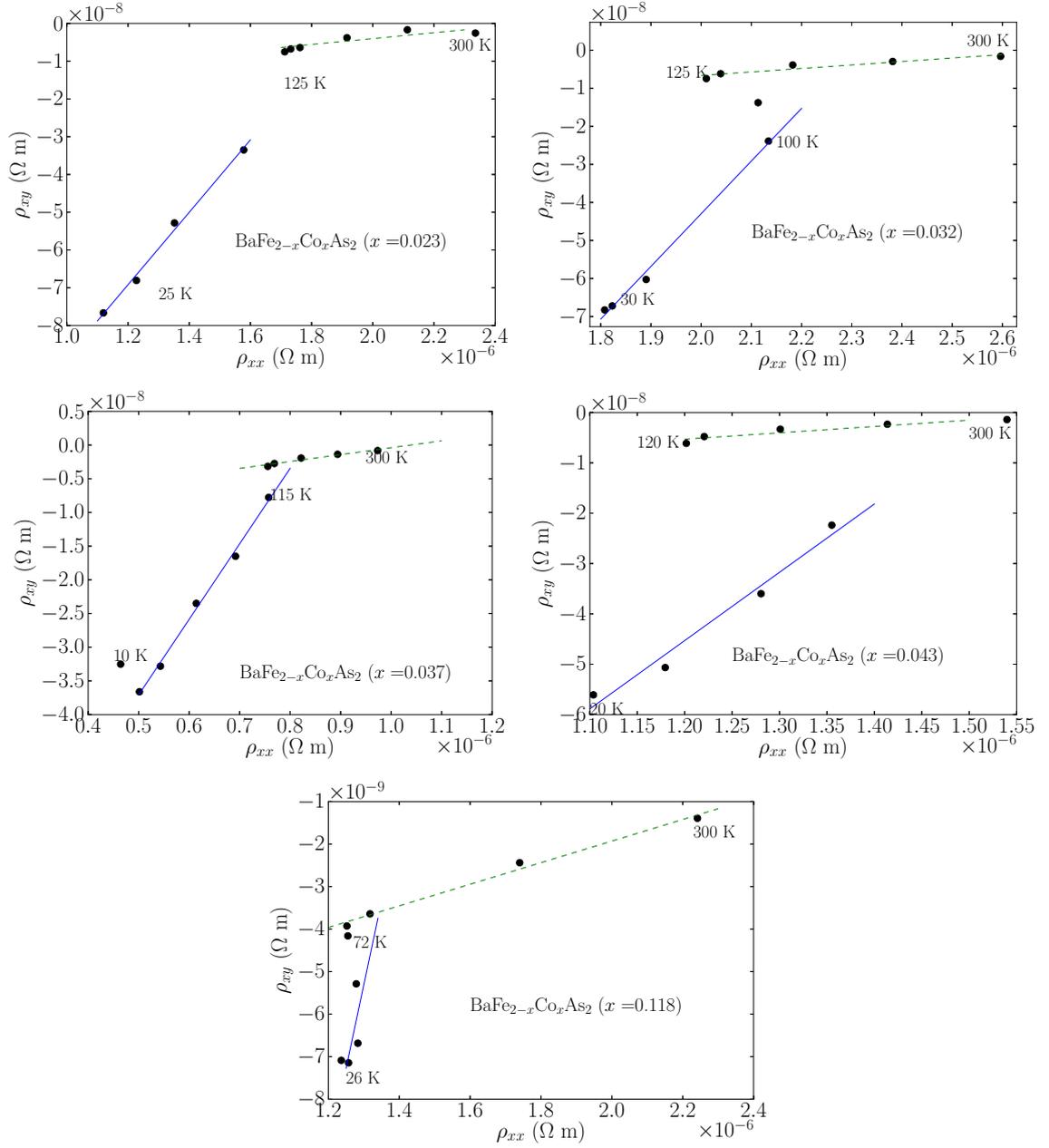


Figura 5.18: Resistividade transversal em função da resistividade longitudinal para a série de amostras substituídas com Co. Os pontos correspondem ao campo magnético fixo $\mu_0 H = 4$ T. As linhas tracejadas verdes e contínuas azuis representam ajustes lineares para os pontos da fase paramagnética e da fase ordenada ($T_c < T < T_N$), respectivamente. Os pontos de mais baixa temperatura, no interior da região supercondutora, não são levados em conta para o ajuste.

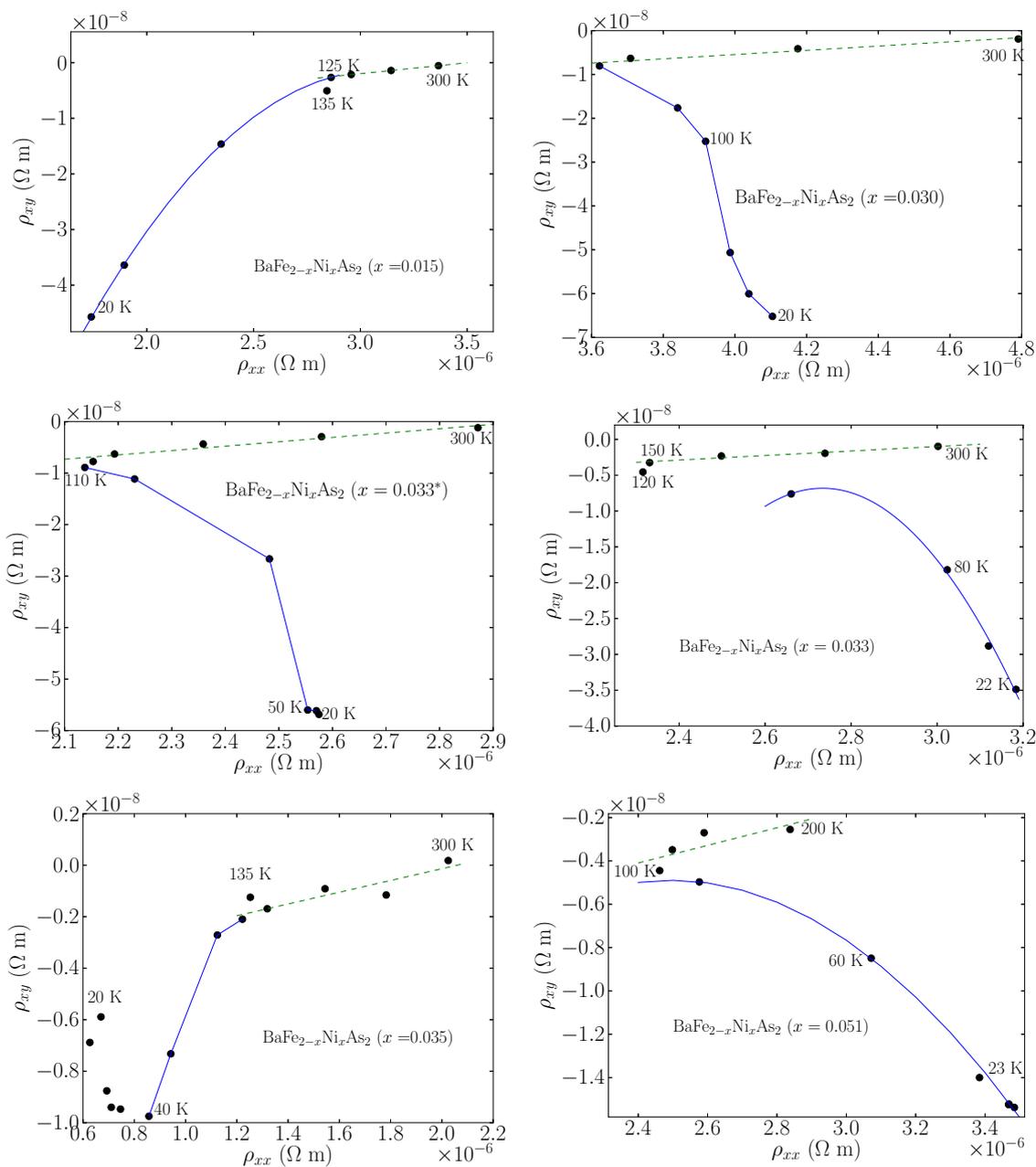


Figura 5.19: Resistividade transversal em função da resistividade longitudinal para a série de amostras substituídas com Ni. Os pontos correspondem ao campo magnético fixo $\mu_0 H = 4$ T. Em todos os casos, as linhas tracejadas verdes representam um ajuste linear para os pontos da fase paramagnética e as linhas contínuas azuis são guias para os olhos.

Uma forma de elucidar a origem dos mecanismos responsáveis pela contribuição anômala é a representação da resistividade transversal como função da resistividade longitudinal. Esta representação é mostrada nas Figs. 5.18 e 5.19 para as séries de amostras substituídas com Co e Ni, respectivamente. Os pontos apresentados são para o campo fixo $\mu_0 H = 4$ T. As linhas tracejadas, desenhadas em cada um dos painéis das Figs. 5.18 e 5.19, indicam que na fase paramagnética das amostras, em ambas as séries, ρ_{xy} varia linearmente com ρ_{xx} . No entanto, dada a pequena magnitude do efeito Hall nessa região, torna-se difícil estabelecer a origem deste comportamento que, com maior probabilidade, reflete pequenas variações na mobilidade de ambos os portadores. Mais interessante é o comportamento de ρ_{xy} na região $T < T_N$.

Na Fig. 5.18, observa-se que na fase magneticamente ordenada das amostras parcialmente substituídas com Co é possível ajustar ρ_{xy} a uma função linear de ρ_{xx} , isto é $\rho_{xy} = m_0 + m_1 \rho_{xx}$, onde m_0 e m_1 são constantes. Tais ajustes são representados pela linha contínua azul em cada um dos painéis da Fig. 5.18. Os respectivos parâmetros de ajuste encontram-se reportados na Tabela 5.5. Nas amostras com um estado fundamental supercondutor, o ajuste foi feito para os pontos correspondentes a temperaturas fora da região supercondutora, ou seja, para $T_c < T < T_N$. Qualitativamente, o aumento da concentração de Co não muda significativamente o aspecto das curvas na região magnética até a concentração $x = 0.043$. Porém, a qualidade do ajuste é bastante reduzida na amostra Co ($x = 0.118$), na qual o ordenamento magnético é substancialmente enfraquecido. A dependência linear de ρ_{xy} com a resistividade longitudinal está normalmente associada com um termo anômalo originado pelo mecanismo de *skew scattering* (sk), conforme discutido no Capítulo 2. O mecanismo sk usualmente deve-se à interação assimétrica do spin dos portadores de carga com o momento angular orbital das impurezas magnéticas que atuam como centros espalhadores e introduzem momentos localizados. Na Tabela 5.5 observa-se que o parâmetro m_1 , que é o associado ao mecanismo sk , se mantém aproximadamente constante em toda a série de amostras, salvo para a amostra Co ($x = 0.118$). Isto indica que o mecanismo sk não está diretamente relacionado com as impurezas de Co e têm origem, possivelmente, em flutuações do ordenamento SDW que caracteriza o estado magnético destes Fe-pnictídeos. Este resultado concorda com o encontrado por medidas de ressonância de spin [87, 38], das quais se conclui que os átomos de Co não introduzem momentos localizados no BaFe₂As₂.

Contrastando com o comportamento de ρ_{xy} na série de amostras substituídas com Co, nas quais a resistividade transversal e longitudinal encontram-se em anti-correlação (isto é $|\rho_{xy}|$ diminui enquanto $|\rho_{xx}|$ aumenta), e se pode representar ρ_{xy} como uma função linear de ρ_{xx} , nas amostras substituídas com Ni não há uma correlação óbvia entre ambas as resistividades. Na Fig. 5.19, verifica-se claramente que uma reta não é suficiente para ajustar ρ_{xy} como uma função de ρ_{xx} na fase ordenada. Em quatro das seis amostras substituídas com Ni (isto é Ni ($x = 0.030, 0.033^*, 0.033, 0.051$)), o valor absoluto da resistividade

x	$m_0 \times 10^{-9} (\Omega \text{ m})$	$m_1 \times 10^{-3}$
0.023	-184(7)	96(5)
0.032	-320(13)	138(7)
0.037	-93(3)	112(4)
0.043	-209(19)	136(16)
0.118	-56(72)	39(57)

Tabela 5.5: Parâmetros de ajuste à função $\rho_{xy} = m_0 + m_1\rho_{xx}$ na fase magnética para a série de amostras substituídas com Co.

transversal cresce com o aumento da resistividade longitudinal. Este resultado é produto do forte aumento que ocorre em ρ_{xx} nas temperaturas abaixo de T_N (ver Fig. 5.3), o qual decorre do efeito de superzona e a abertura do pseudogap originados pelo ordenamento antiferromagnético. Esta dependência inusual das resistividades longitudinal e transversal nas amostras substituídas com Ni é difícil de ser entendida com qualquer um dos mecanismos conhecidos que originam termos adicionais no efeito Hall. Especula-se que a dificuldade na análise destes resultados pode estar relacionada ao fato que a concentração dominante nestas amostras encontra-se mais próxima da concentração ótima para a série do Ni ($x \sim 0.09$). A região nas vizinhanças da concentração ótima pode estar dominada pela perda do comportamento tipo líquido de Fermi [31], pelo que um resultado similar seria esperado para amostras substituídas com Co em concentrações mais próximas que as estudadas aqui à dopagem ótima para essa série ($x \sim 0.14$).

5.4.3 Tangente do ângulo de Hall

Para se ter mais informações sobre as possíveis contribuições anômalas ao efeito Hall nas duas séries de amostras aqui estudadas, nas Figs. 5.20 e 5.21 são apresentados gráficos da tangente do ângulo de Hall ($\tan \Theta_H = \rho_{xy}/\rho_{xx}$) em função da temperatura para as séries de amostras substituídas com Co e Ni, respectivamente. Um resultado interessante é obtido do ajuste de $\tan \Theta_H$ com a temperatura na região magnética das amostras. O ajuste utilizado corresponde à função:

$$\tan \Theta_H = \alpha + \beta T^n, \quad (5.1)$$

onde α , β são constantes e n é um expoente. O ajuste dos dados experimentais à expressão 5.1 na região $T_c < T < T_N$ está representado pelas linhas sólidas pretas nas Figs. 5.20 e 5.21. No capítulo anterior foi visto que a $\tan \Theta_H$ varia linearmente com a temperatura em amostras levemente substituídas, ou seja, $n = 1$ na equação 5.1. No caso presente, observa-se que amostras com concentrações maiores da impureza afastam-se do comportamento linear mostrando uma tendência a um comportamento quadrático com a temperatura.

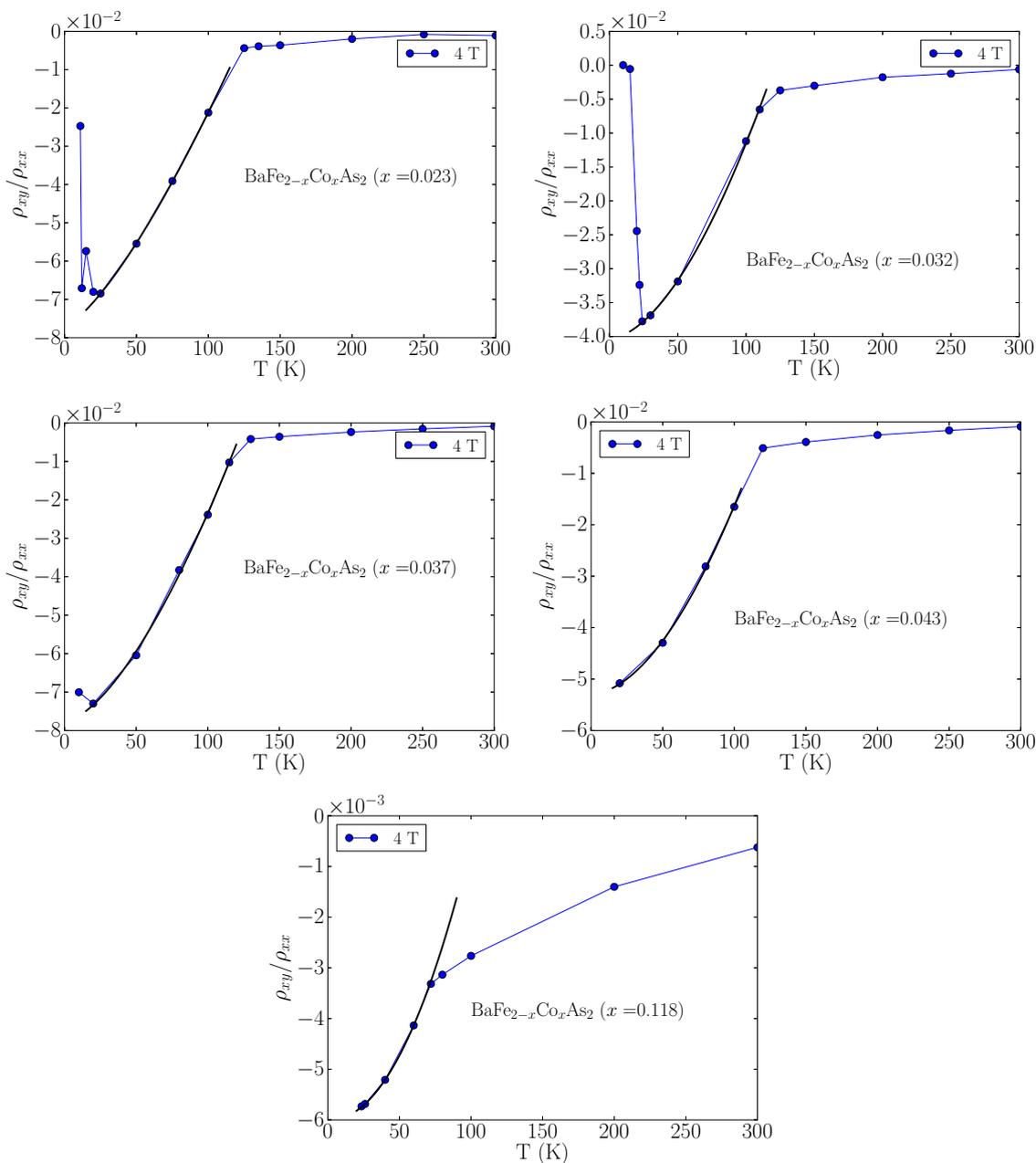


Figura 5.20: Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para as amostras substituídas com Co. As linhas contínuas pretas representam um ajuste dos pontos experimentais à Eq. (5.1). Os pontos de mais baixa temperatura ($T < T_c$) não são levados em conta no ajuste por estarem dentro ou muito próximos da fase supercondutora.

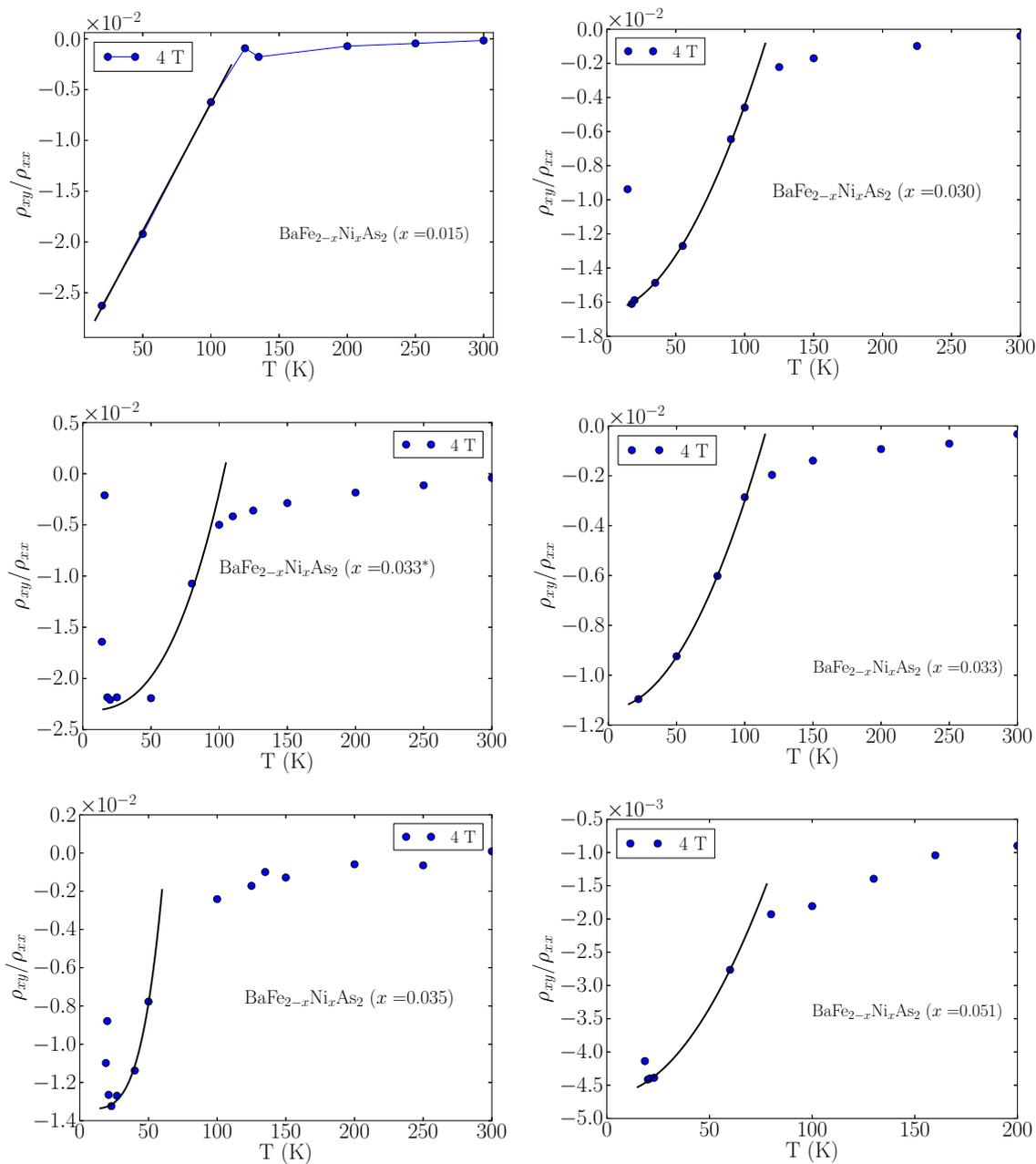


Figura 5.21: Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para as amostras substituídas com Ni. As linhas contínuas pretas representam um ajuste dos pontos experimentais à Eq. (5.1). Os pontos de mais baixa temperatura ($T < T_c$) não são considerados no ajuste por estarem dentro da fase supercondutora.

x	$\alpha \times 10^{-3}$	$\beta \times 10^{-5}$	n
0.023	-77(1)	10.40 ± 2.0	1.4(1)
0.032	-40(1)	0.90 ± 0.4	1.8(1)
0.037	-78(2)	4.00 ± 2.0	1.6(1)
0.043	-53(1)	0.80 ± 0.5	1.8(1)
0.118	-6(1)	0.03 ± 0.01	2.1(1)

Tabela 5.6: Parâmetros de ajuste da tangente do ângulo de Hall à função $\Theta_H = \alpha + \beta T^n$ na fase magnética das amostras substituídas com Co.

x	$\alpha \times 10^{-3}$	$\beta \times 10^{-5}$	n
0.015	-31.4(4)	25.13 ± 0.64	1.0(1)
0.030	-16.3(1)	0.12 ± 0.09	2.0(1)
0.033*	-23.9(9)	0.19 ± 0.05	2.0(1)
0.033	-11.3(1)	0.08 ± 0.01	2.0(1)
0.035	-14.8(7)	0.27 ± 0.04	2.0(1)
0.051	-4.6(1)	0.05 ± 0.01	2.0(1)

Tabela 5.7: Parâmetros de ajuste da tangente do ângulo de Hall à função $\Theta_H = \alpha + \beta T^n$ na fase magnética das amostras substituídas com Ni.

Este resultado é evidenciado na última coluna da Tabela 5.6, na qual se apresenta os valores obtidos para o expoente n no ajuste dos dados experimentais à expressão Eq. (5.1) nas amostras da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. Para as amostras substituídas com Ni, observa-se que, com exceção da amostra Ni ($x = 0.015$), o comportamento da $\tan \Theta_H$ é quadrático com a temperatura. Para a amostra Ni ($x = 0.015$), a $\tan \Theta_H$ comporta-se como uma função linear da temperatura, como ocorre nas outras amostras fracamente substituídas, apresentadas no Capítulo 4. Os parâmetros de ajuste dos dados experimentais nesta série de amostras à Eq. (5.1) são apresentados na Tabela 5.7.

Os resultados discutidos acima parecem indicar que o comportamento quadrático de $\tan \Theta_H$ com a temperatura está relacionado com a diminuição de T_N e concomitantemente, com o enfraquecimento do ordenamento magnético. Se o aparecimento de um termo anômalo no efeito Hall está relacionado com o ordenamento magnético que ocorre nos Fe-pnictídeos estudados, faz sentido que conforme o ordenamento é enfraquecido pela substituição do Fe por Co ou Ni, o termo anômalo diminua a sua relevância conforme a concentração dessas impurezas aumenta. Por outro lado, no caso das amostras estudadas neste capítulo, o termo anômalo é mais facilmente identificado nas amostras substituídas com Co do que nas amostras substituídas com Ni, pois nas amostras substituídas com Co se observa claramente a correlação linear entre ρ_{xy} e ρ_{xx} . Como a substituição do Fe por Ni é mais efetiva para enfraquecer o ordenamento magnético do composto precursor, este resultado concorda com o fato de que as amostras substituídas com Ni apresentam uma contribuição anômala ao efeito Hall de menor intensidade.

Como pode ser observado nas Figs. 5.20 e 5.21, e no valor do parâmetro α nas Tabelas 5.6 e 5.7, a tangente do ângulo de Hall tende a um valor diferente de zero em temperatura nula, e este valor tende a ser maior nas amostras com menor concentração da impureza. Por outro lado, os valores de α obtidos para as amostras substituídas com Co são claramente superiores aos obtidos nas amostras substituídas com Ni. Nos resultados para a $\tan \Theta_H$ discutidos no Capítulo 4 também foi obtido um valor diferente de zero para o parâmetro independente da temperatura na Eq. (4.6). No contexto das amostras levemente substituídas, nas quais $\tan \Theta_H$ varia linearmente com a temperatura, este resultado foi entendido como uma evidência favorável à existência de um termo de origem quiral, o qual mostrou uma maior intensidade na amostra pura.

Os fatos experimentais aqui discutidos sugerem que um mecanismo anômalo está presente no efeito Hall de todas as amostras estudadas. Porém esse mecanismo, assim como o próprio ordenamento magnético, é enfraquecido com o aumento da concentração de impurezas. Aparentemente o termo de origem quiral vai sendo reduzido, conforme o ordenamento magnético é enfraquecido, dando lugar a termos associados com o mecanismo sk . Eventualmente o mecanismo sk também desaparece nas amostras com concentrações das impurezas próximas da concentração ótima. Isto sugere uma evolução nas propriedades do ordenamento magnético ao longo do diagrama de fases dos compostos Ba122.

Capítulo 6

Efeito da desordem e outras substituições

Este capítulo contém os resultados obtidos de experimentos realizados num total de cinco amostras do sistema Ba122. Na primeira parte apresenta-se resultados referentes a três amostras puras, sem nenhuma substituição química, provenientes de lotes e/ou laboratórios diferentes. Estes resultados mostram os efeitos produzidos pela desordem estrutural nas propriedades de magneto-transporte do composto precursor. Os resultados obtidos para uma amostra com 75 % do Fe substituído por átomos de Cu também são apresentados. Observa-se, nesse caso, a completa supressão das transições estrutural e magnética. Finalmente, os resultados obtidos para uma amostra com substituição química, tanto no sítio do Ba quanto no sítio do Fe, evidenciam a possibilidade da obtenção do estado supercondutor pela substituição tanto nas camadas condutoras, quanto nas camadas de reservatório de carga. Aqui analisamos as implicações de cada tipo de substituição nas propriedades de magneto-transporte e no estado supercondutor na família de Fe-pnictídeos Ba122.

6.1 Efeitos da desordem estrutural no composto puro

6.1.1 Parâmetro de rede c

A Fig. 6.1 mostra o padrão de difração de Raios-X para três amostras puras de BaFe₂As₂, as quais são nomeadas como P-1, P-2 e P-3, sendo que a amostra P-1 é a mesma apresentada no Capítulo 4. Os parâmetros de rede c para estes cristais, obtidos da análise dos espectros da Fig. 6.1, estão listados na segunda coluna da Tabela 6.1. Observa-se que o parâmetro c da amostra P-2 é ligeiramente superior ao das

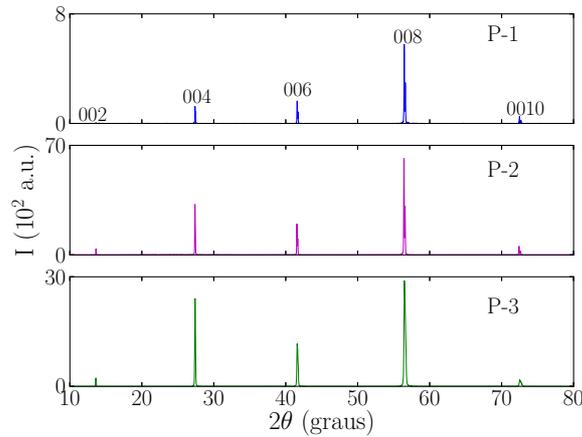


Figura 6.1: Padrão de XRD para três amostras puras do sistema Ba122.

Amostra	c (Å)	T_N (K)
P-1	13.039(2)	136(1)
P-2	13.047(1)	134(3)
P-3	13.034(2)	136(1)

Tabela 6.1: Parâmetros característicos para as três amostras puras estudadas neste capítulo. P-1 é a amostra pura estudada no Capítulo 4.

outras duas amostras. Em termos da intensidade relativa dos picos nos espectros apresentados na Fig. 6.1, os espectros para as amostras P-2 e P-3 são qualitativamente mais próximos entre si do que com aquele para a amostra P-1. Isto mostra que existem pequenas diferenças micro-estruturais entre os cristais, as quais são evidenciadas pela variação do parâmetro c e pela mudança na altura relativa dos picos no difratograma. Estas diferenças se devem a alterações menores no arranjo dos átomos nas diferentes camadas, e podem ter origem em fenômenos como *twinning* e vacâncias atômicas.

6.1.2 Propriedades de transporte

Resistividade elétrica

A Fig. 6.2 apresenta curvas da resistividade em função da temperatura para as três amostras puras estudadas neste capítulo. A temperatura de transição magnética foi estimada, como nos capítulos anteriores, pelo pico principal na derivada $d\rho/dT$, também apresentada na Fig. 6.2. As amostras P-1 e P-3 mostram a transição magnética em $T_N = 136$ K. Na amostra P-2 essa transição ocorre numa temperatura ligeiramente inferior, ao redor de $T_N = 134$ K. Estes valores estão listados na última coluna da Tabela 6.1. Os valores

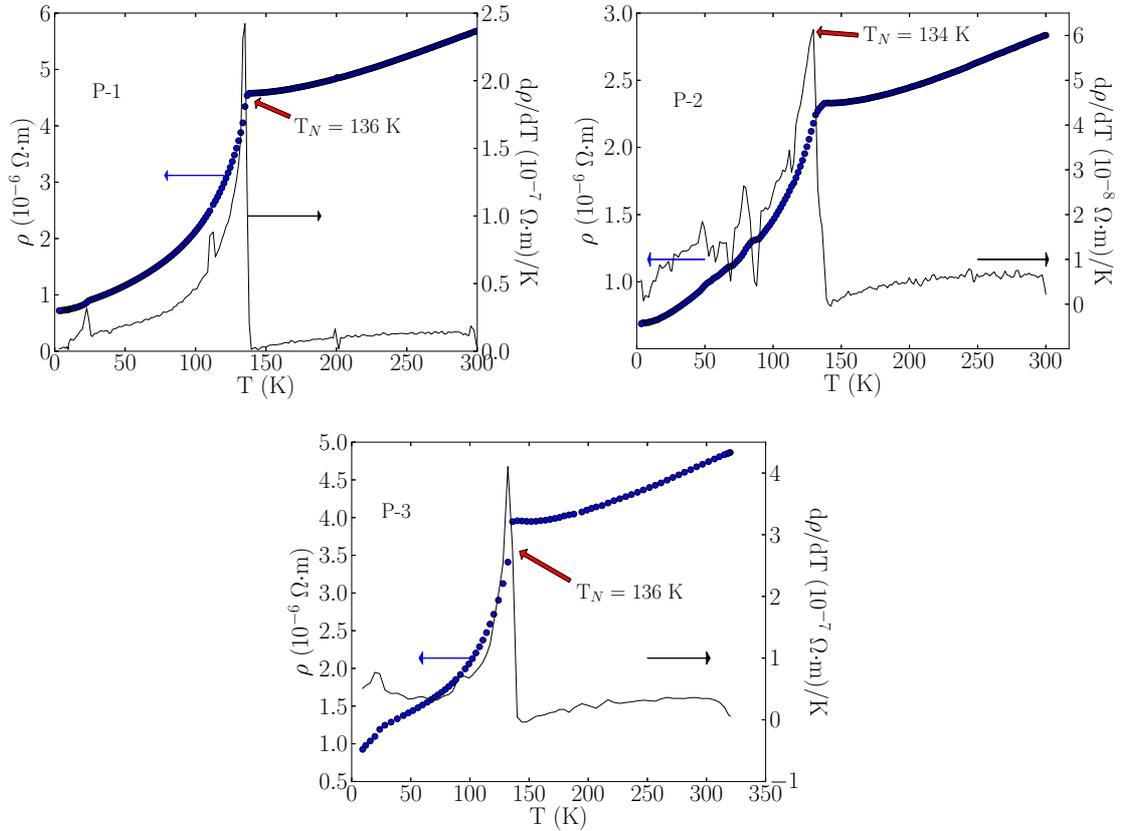


Figura 6.2: Curvas de resistividade em função da temperatura para três amostras de BaFe_2As_2 sem nenhum tipo de substituição química. As curvas sólidas pretas correspondem à derivada $d\rho/dT$

obtidos para T_N estão de acordo com outros reportados na literatura para o comportamento puro, os quais variam entre $T_N = 132 \text{ K}$ [101] e $T_N = 140 \text{ K}$ [30].

Ligeiras diferenças qualitativas são observadas entre as curvas de resistividade nos três painéis da Fig. 6.2. No geral, os resultados de ρ vs. T para as amostras P-1 e P-3 são muito parecidos. Nestas duas amostras, a resistividade apresenta uma transição magnética aguda e uma pequena queda em $T \sim 20 \text{ K}$, revelada pelo pequeno pico nas respectivas curvas $d\rho/dT$. Esta anomalia de baixa temperatura, possivelmente, é causada pela presença de pequenos precipitados supercondutores. De outro lado, a curva ρ vs. T para a amostra P-2 apresenta uma forte alargamento da transição magnética e uma variação irregular da resistividade em torno de $T \sim 80 \text{ K}$, conforme mostra a derivada $d\rho/dT$. Adicionalmente, o valor absoluto da resistividade desta amostra é inferior ao das amostras P-1 e P-3 em qualquer valor de temperatura. Este fato representa uma diferença significativa entre a amostra P-2 e as demais amostras. Dado que o comportamento geral das curvas ρ vs. T é similar nas três amostras, isto é, os processos de espalhamento não diferem de uma amostra para outra, estima-se que a diferença no valor absoluto da resistividade tenha origem na variação da densidade

de portadores, que seria significativamente maior no cristal nomeado como P-2. A variação na densidade de portadores é um fenômeno comum em semi-metais e pode ser devido a múltiplos fatores, incluindo impurezas e outros defeitos na estrutura cristalina. Finalmente, mesmo levando-se em conta a pequena queda que ocorre na resistividade na temperatura $T \sim 20$ K nas amostras P-1 e P-3, a resistividade residual da amostra P-2 é a menor de todas, sendo aproximadamente $\rho_r \approx 0.65 \mu\Omega\text{m}$. A resistividade residual da amostra P-2 é inferior à de qualquer outra das amostras estudadas até aqui, incluindo aquelas com substituição química.

Como nos compostos da família de Fe-pnictídeos 122 o transporte é dominado pelas bandas do Fe, infere-se que as distorções estruturais, mencionadas na seção anterior, ocorrem principalmente nas camadas formadas por este elemento na estrutura cristalina. Estes resultados, quando comparados com os apresentados nos capítulos anteriores, evidenciam que as distorções estruturais têm, de fato, um efeito similar, embora menos eficaz, ao de substituições químicas para reduzir a temperatura de ordenamento magnético.

Magnetorresistência: variação com o campo magnético

Na Fig. 6.3 são apresentadas curvas de magnetorresistência em função do campo magnético em várias temperaturas fixas para as amostras P-1, P-2 e P-3. Observa-se na Fig. 6.3 que a MR têm o mesmo comportamento qualitativo nas três amostras, exceto pelos resultados de baixa temperatura ($T \leq 22$ K) na amostra P-3, as quais apresentam uma curvatura negativa. Este fato reflete a anomalia de baixa temperatura na curva ρ vs. T da amostra P-3, mostrada no último painel da Fig. 6.2. Se compararmos este resultado com os obtidos no Capítulo 5, encontra-se que a inversão na concavidade da curva de MR e um aumento significativo no seu valor absoluto, são sinais de supercondutividade, o que reforça a suposição da presença de agregados supercondutores na amostra P-3. Nesse caso, como explicado no Capítulo 5, a forma das curvas em baixas temperaturas deve-se à supressão de flutuações supercondutoras. Quantitativamente, para um dado valor de campo e temperatura, a MR da amostra P-1 é duas vezes o valor da MR para a amostra P-2. Também, na região de temperaturas $T > 22$ K, a MR da amostra P-1 é ligeiramente superior à da amostra P-3.

Uma comparação da magnetorresistência absoluta ($\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0)$) para as três amostras puras é feita na Tabela 6.2, a qual apresenta a magnitude de $\Delta\rho$ medida em $\mu_0 H = 9$ T para duas temperaturas na fase magneticamente ordenada. Na Tabela 6.2 mostra-se, consistentemente, que a magnitude de $\Delta\rho$ é significativamente menor na amostra P-2 do que nas demais amostras. Este fato pode também ter origem num pequeno enfraquecimento do ordenamento magnético na amostra P-2, o qual é evidenciado pelo menor valor da temperatura de transição, T_N , nesta amostra. No Capítulo 4, mostrou-se que a redução de $\Delta\rho$ é um dos efeitos da substituição química. Neste aspecto, os resultados desta seção mostram que distorções estruturais no Ba122 produzem os mesmos efeitos na MR que as substituições químicas. Este resultado

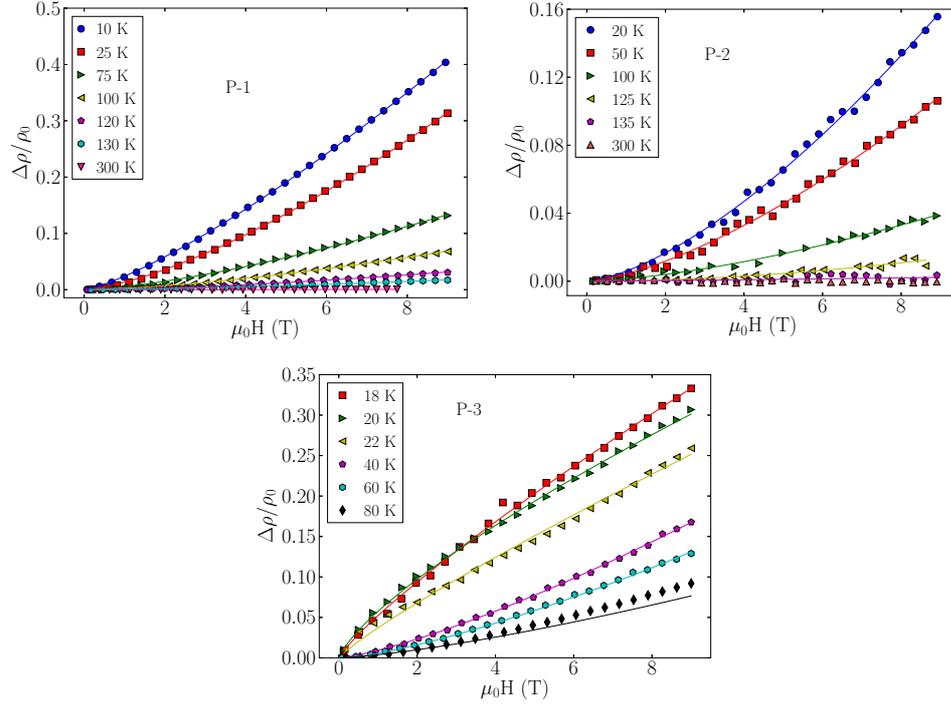


Figura 6.3: MR em função do campo magnético para as três amostras puras estudadas. As linhas sólidas são ajustes à lei de potência $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$

Amostra	$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\text{cm}$) 50 K	$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\text{cm}$) 100 K
P-1	23.4	14.0
P-2	10.2	6.0
P-3	21.8	10.3

Tabela 6.2: Magnetorresistência absoluta para três amostras puras de BaFe_2As_2 nas temperaturas de 50 e 100 K. Os dados são para o campo aplicado $\mu_0 H = 9$ T.

concorda com a premissa de que seriam as distorções estruturais, introduzidas pelas substituições, o efeito dominante nas propriedades de transporte do sistema Ba122 .

Na Fig. 6.3 as linhas sólidas, como nos capítulos anteriores, representam ajustes a uma lei de potência da forma $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$. Para todas as amostras, o expoente de ajuste para as curvas de temperaturas inferiores à temperatura de transição magnética foi $b \approx 1.5$ (exceto para a amostra P-3 nas temperaturas inferiores a 22 K onde se observa a anomalia do tipo supercondutor). Lembra-se que o valor $b \approx 1.5$ é o mesmo encontrado para todas as amostras substituídas apresentadas no Capítulo 4, e para a maioria das apresentadas no Capítulo 5. Deste resultado conclui-se que, pequenas variações nos parâmetros estruturais, assim como as substituições químicas, alteram a magnitude da MR no BaFe_2As_2 , mas não modificam a sua dependência com o campo magnético.

Varição da magnetorresistência com a temperatura

Na Fig. 6.4 são apresentadas curvas de MR em função da temperatura na presença de três campos fixos. Os resultados mostram que, em todos os casos, a MR extrapola a zero em $T = T_N$. Na curva para a amostra P-3, a anomalia devida à supressão de flutuações supercondutoras é observada na região de baixas temperaturas. Nos demais aspectos, os pontos seguem a mesma tendência que na amostra P-1. Nos resultados da Fig. 6.4 observa-se que a concavidade das curvas é oposta à encontrada nas curvas de MR para as amostras fracamente substituídas discutidas no Capítulo 4 (Fig. 4.5). A concavidade das curvas na Fig. 6.4 também contrasta com os resultados obtidos para as séries de amostras substituídas com Co e Ni estudadas no Capítulo 5 (Figs. 5.9 e 5.10). Neste sentido, pode especular-se que a concavidade das curvas MR vs. T muda gradualmente conforme o conteúdo de átomos substituintes no sítio do Fe aumenta, aumentando também as alterações estruturais. Com isso, as diferenças observadas nas curvas MR vs. T para a amostra P-2,

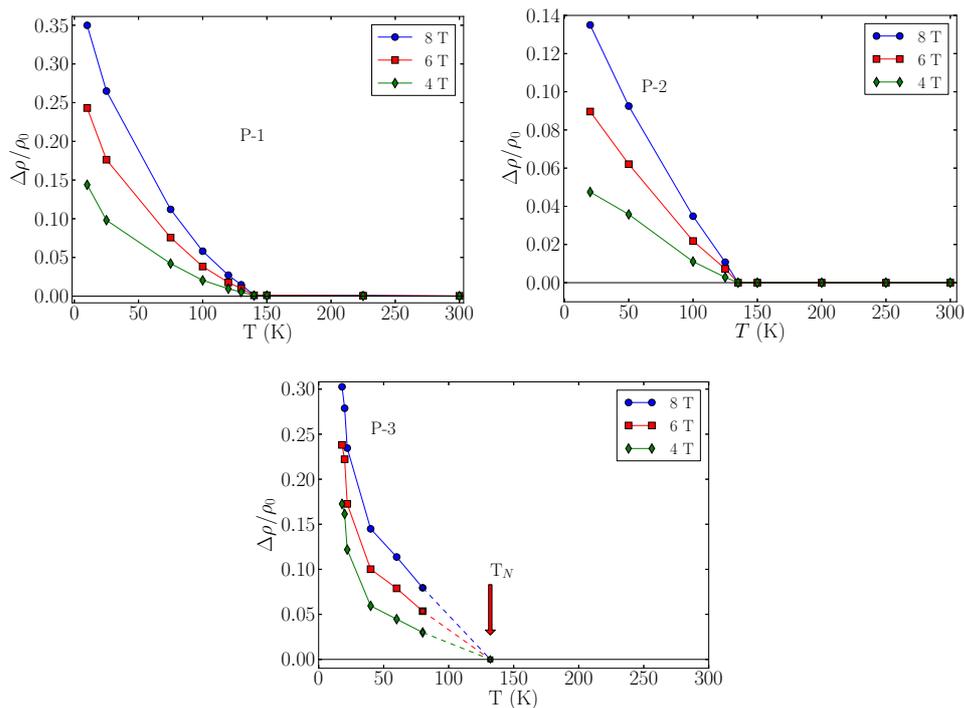


Figura 6.4: MR em função da temperatura para as três amostras puras de Ba122 estudadas em três valores de campo fixo

com relação às das amostras P-1 e P-3, podem ser interpretadas como devidas a alterações estruturais mais significativas presentes nas camadas Fe-As da amostra P-2.

Verificação da validade da regra de Kohler

A Fig. 6.5 apresenta gráficos de Kohler para as três amostras puras de BaFe_2As_2 estudadas neste capítulo. Observa-se que as medidas para as amostras P-2 e P-3 apresentam um comportamento similar ao das amostras fracamente substituídas (cujos resultados foram apresentados no Capítulo 4), no sentido que a regra de Kohler é verificada apenas nas curvas de baixa temperatura. Especificamente, as amostras P-2 e P-3 obedecem a regra de Kohler na região de temperaturas inferiores a $T \sim 60$ K, como é evidenciado pelo colapso das curvas de 50 e 20 K na amostra P-2, e as de 40 e 60 K na amostra P-3. Porém, como a regra de Kohler pode ser verificada para apenas duas das curvas, as quais correspondem a medições em temperaturas relativamente próximas, pode-se inferir que, genericamente, esta regra não é obedecida em nenhuma das amostras puras.

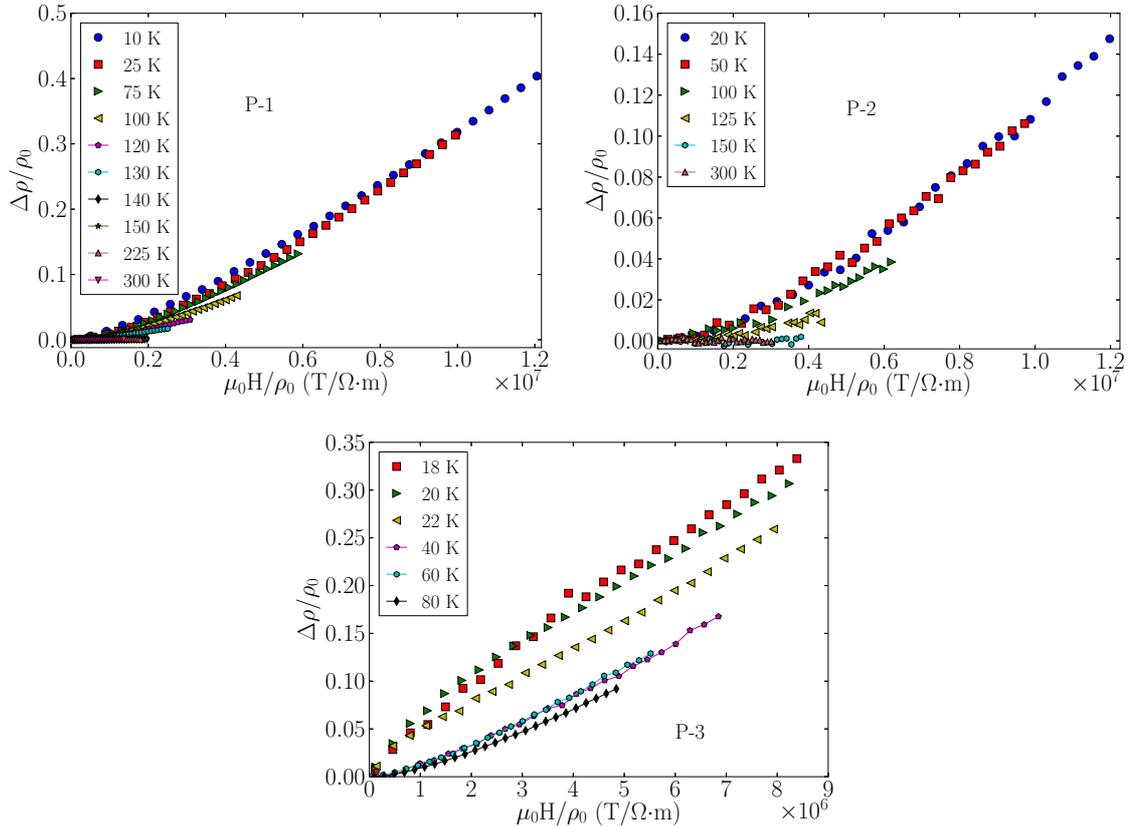


Figura 6.5: Gráficos de Kohler para as três amostras puras estudadas. A regra de Kohler é válida na região em torno de $T \sim 50$ K nas amostras P-2 e P-3 e em nenhuma região na amostra P-1

A não-validade da regra de Kohler evidencia que as propriedades de magneto-transporte nos Fe-pnictídeos da família Ba122 diferem em aspectos básicos daquelas dos sistemas metálicos simples.

Resistividade Hall

As medidas de resistividade Hall para as três amostras puras são apresentados na Fig. 6.6. A resistividade transversal das amostras P-1 e P-3 têm um comportamento muito similar, apresentando uma acentuada curvatura quando representada como uma função do campo magnético. Na amostra P-2 essa curvatura é reduzida, pelo que o comportamento de ρ_{xy} com o campo aplicado é praticamente linear. Nesse aspecto, o comportamento da amostra P-2 difere das outras duas amostras puras e assemelha-se mais ao das amostras substituídas apresentadas nos capítulos anteriores. A não linearidade no comportamento da resistividade transversal como função do campo é esperada em sistemas de múltiplas bandas quando pelo menos uma das bandas encontra-se acima do limite de campos baixos. Como discutido em capítulos anteriores, alguns autores atribuem a curvatura de $\rho_{xy}(H)$ à existência de bandas de alta mobilidade (pequena massa efetiva) [34, 49] que extrapolam o limite de campos baixos com mais facilidade do que as bandas de portadores mais “pesados”. Nesse caso, as bandas de alta mobilidade dominariam as propriedades de transporte no composto

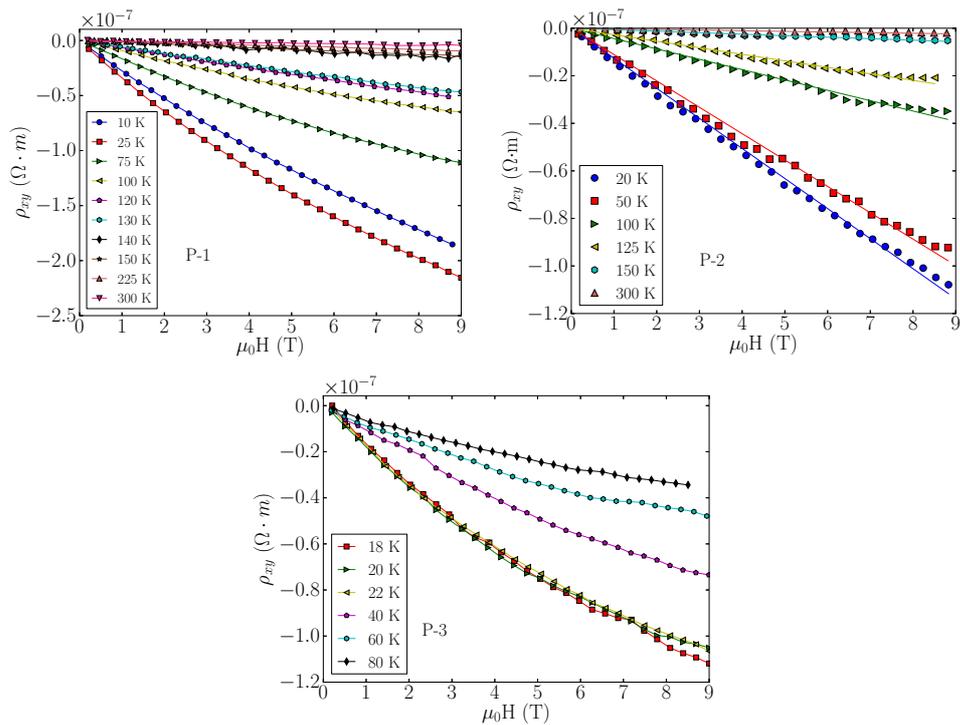


Figura 6.6: Resistividade transversal em função do campo magnético, em várias temperaturas fixas, para as três amostras puras estudadas

Ba122 puro. Isto daria lugar a um comportamento linear da MR com o campo magnético e à curvatura em $\rho_{xy}(H)$. Porém, os resultados aqui apresentados para as amostras P-1 e P-3 contrastam com essa linha de pensamento, pois observa-se que a MR para estas amostras não é uma função linear do campo magnético

e, ainda assim, ρ_{xy} apresenta uma curvatura quando representada como uma função dessa mesma variável. Isto indica que a curvatura de $\rho_{xy}(H)$ não necessariamente está associada à existência de uma banda fora do limite de campo baixo, a qual tem a sua ocupação alterada de acordo com a intensidade do campo magnético aplicado. Ou seja, a explicação dos fenômenos de magneto-transporte pode não estar relacionada apenas com a morfologia da superfície de Fermi. Os resultados desta seção sugerem um cenário alternativo, no qual o efeito do campo magnético está mais relacionado à existência de termos anômalos na MR e no efeito Hall originados pelo ordenamento magnético, e não a variações no preenchimento das bandas causada pelo campo.

Coefficiente Hall

A Fig. 6.7 apresenta o coeficiente Hall, R_H , em função da temperatura para vários valores de campo magnético aplicado. O comportamento geral de R_H na fase magnética é qualitativamente similar

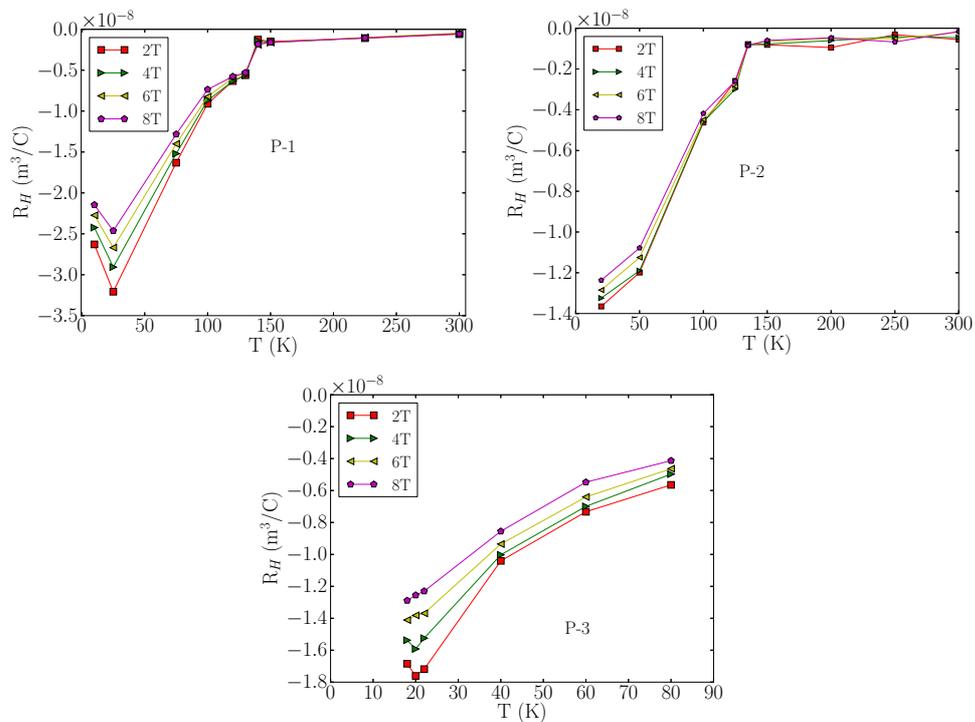


Figura 6.7: Coeficiente Hall em função da temperatura para as três amostras puras estudadas

nas três amostras¹. Nas amostras P-1 e P-2, uma fraca dependência de R_H com a temperatura é observada na região paramagnética e uma mudança drástica desse comportamento ocorre na transição magnética. Na fase magnética, para os mesmos valores de temperatura e campo magnético, a magnitude de R_H é maior na amostra P-1 do que nas outras duas. Por outro lado, na amostra P-2 a magnitude de R_H é a menor

¹Os dados correspondentes à fase paramagnética da amostra P-3 não foram coletados

dentre as três. No caso das amostras substituídas, a magnitude de R_H diminui conforme a quantidade de impurezas aumenta. No caso presente, a diminuição na magnitude de R_H é possivelmente causada pelas pequenas variações nos parâmetros estruturais nas camadas Fe-As. De outro lado, variações fracas de R_H com o campo magnético são observadas na fase magnética das três amostras. Esta dependência do R_H com o campo aplicado e a sua variação com a temperatura, são características consistentes com a presença de uma componente anômala no efeito Hall do sistema BaFe_2As_2 .

Tangente do ângulo de Hall

Na Fig. 6.8 a tangente do ângulo de Hall é apresentada como uma função da temperatura para as três amostras puras estudadas. Na fase ordenada, a $\tan \Theta_H$ é aproximadamente linear com a temperatura

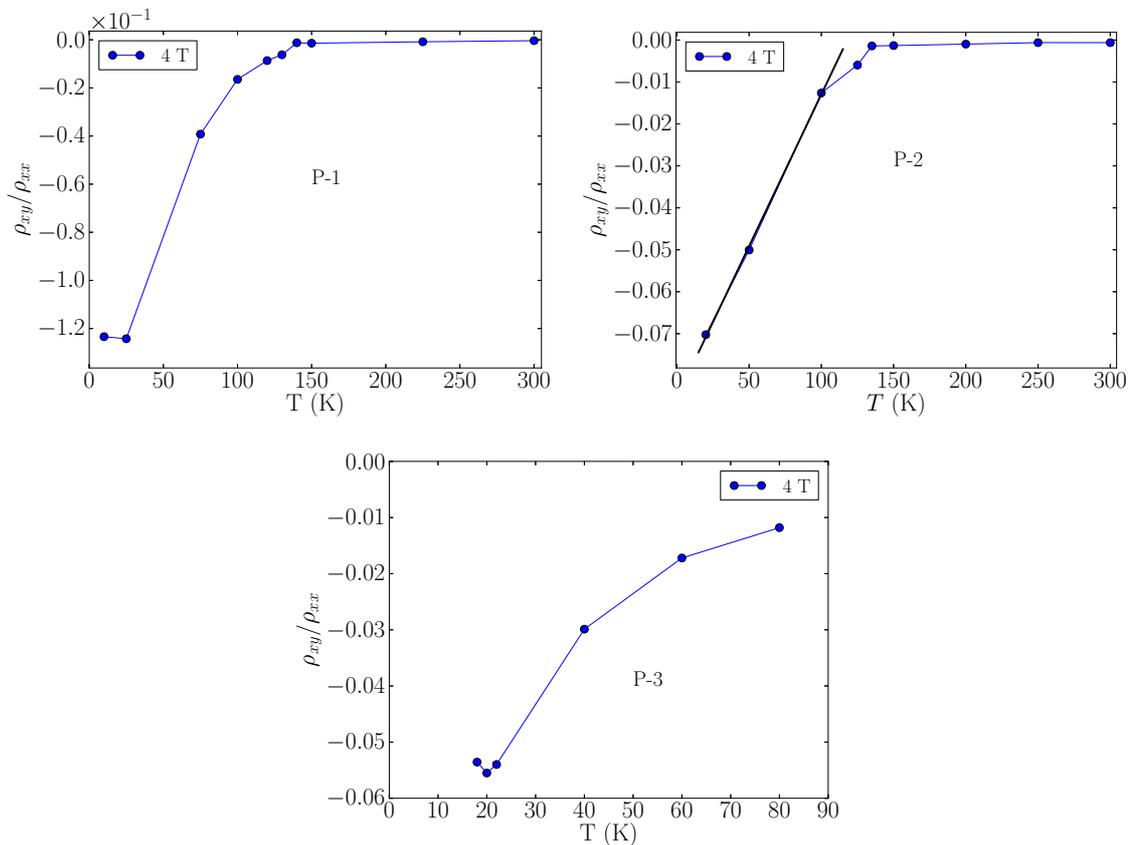


Figura 6.8: Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para as três amostras puras medidas

na amostra P-2. Embora uma reta descreva razoavelmente bem alguns dos pontos experimentais da fase ordenada nas amostras P-1 e P-3 (como foi feito na análise para a amostra P-1 no Capítulo 4), nestas duas amostras a $\tan \Theta_H$ têm uma tendência a se curvar com uma concavidade inversa à das amostras substituídas,

isto é, nas amostras P-1 e P-3 a $\tan \Theta_H$ depende da temperatura com expoente menor que um na região de baixas temperaturas. Os resultados na Fig. 6.8 lembram os da MR em função da temperatura na Fig. 6.4, na qual nota-se que a curva $MR(T)$ para a amostra P-2 parece ter um comportamento intermediário entre o da amostra P-1 (e P-3) e o das amostras com substituições químicas estudadas nos capítulos anteriores. No geral, o comportamento particular da $\tan \Theta_H$ com a temperatura na amostra P-2, juntamente com a menor magnitude de sua resistividade e MR absoluta, constituem aspectos que diferenciam esta amostra das demais.

Estes resultados de efeito Hall sugerem que uma componente anômala mais significativa está presente nas amostras com ordenamento magnético mais robusto (P-1 e P-3). A amplitude deste comportamento diminui conforme este ordenamento é enfraquecido, seja por substituição química, ou por pequenas variações estruturais nas camadas condutoras.

6.2 Efeitos da forte substituição de Cu no sítio do Fe

6.2.1 Medidas estruturais

A Fig. 6.9 apresenta o padrão de difração de Raios-X para uma amostra com fórmula química nominal $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$. O inserto da Fig. 6.9 mostra uma ampliação da região onde se encontram localizados os picos 0010, correspondentes às reflexões K_{α_1} e K_{α_2} da radiação X. Com base na análise dos resultados da Fig. 6.9, o comprimento calculado para o parâmetro- c nesta amostra é $c = 13.018(1) \text{ \AA}$. Fazendo-se uma comparação deste valor com gráficos c vs x reportados na literatura [43], encontra-se que este parâmetro de rede corresponde a uma amostra com estequiometria $\text{BaFe}_{1.93}\text{Cu}_{0.07}\text{As}_2$, a qual difere significativamente da estequiometria nominal. Resultados de medidas de EDS realizadas nesta amostra são consistentes com predominância da concentração de Fe sobre a concentração de Cu. A Fig. 6.10 mostra uma micrografia eletrônica de uma porção da superfície desta amostra, onde se pode observar várias regiões do cristal, situadas em diferentes degraus de crescimento. Na Fig. 6.10, os quadros azuis representam as zonas onde medições de EDS foram tomadas. Estas medidas indicam que a concentração superficial média de Cu é de aproximadamente 4.2% com relação à concentração de Fe.

De outro lado, os resultados de medidas de transporte, que serão apresentados na seguinte seção, são típicos de uma amostra com uma concentração de Cu consistente com a estequiometria nominal (75 % de Cu com relação ao Fe). Este resultado evidencia, novamente, a dificuldade em crescer amostras com substituições químicas distribuídas uniformemente na estrutura cristalina. Dado também que, segundo os

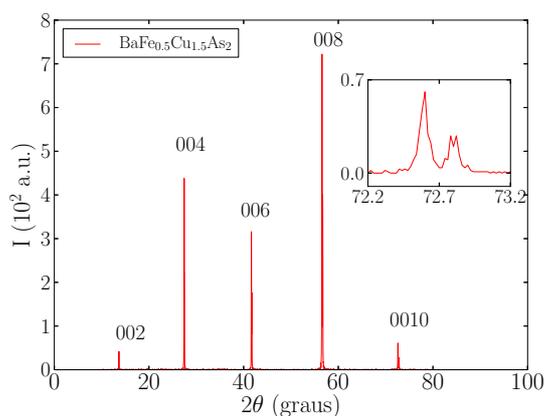


Figura 6.9: Padrão de XRD para uma amostra de $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$

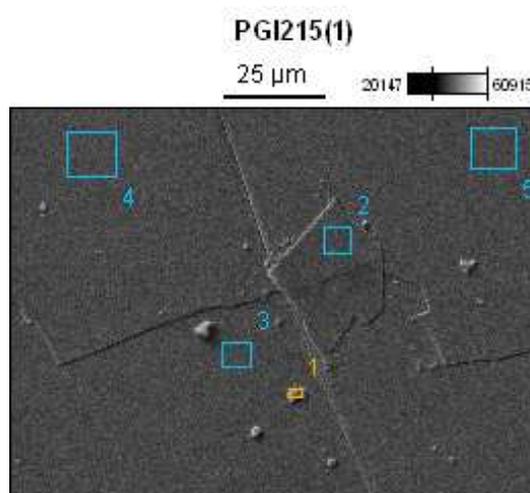


Figura 6.10: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$. Os requadros representam os pontos onde medições de EDS foram tomadas

resultados de DRX, a amostra é estruturalmente homogênea, parece claro que o fenômeno de separação de fases eletrônicas está também presente neste caso.

6.2.2 Propriedades de transporte elétrico no cristal $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$

A curva de resistividade em função da temperatura para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$ é apresentada na Fig. 6.11. O resultado, de acordo com informações na literatura [36], é consistente com o esperado para a concentração nominal reportada. Em efeito, a diferença drástica na forma da curva apresentada na Fig. 6.11 com as curvas nas Figs. 4.2 e 6.2, evidencia que a resistividade nesta amostra não apresenta o comportamento típico de amostras com predominância na concentração de Fe. Especificamente, a resistividade da amostra

$\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$ não apresenta evidências de transição magnética ou estrutural. Porém, uma pequena queda na resistividade em $T \sim 4.3$ K indica um indicio de transição supercondutora que não atinge o estado de resistência zero, pelo menos até $T = 2$ K.

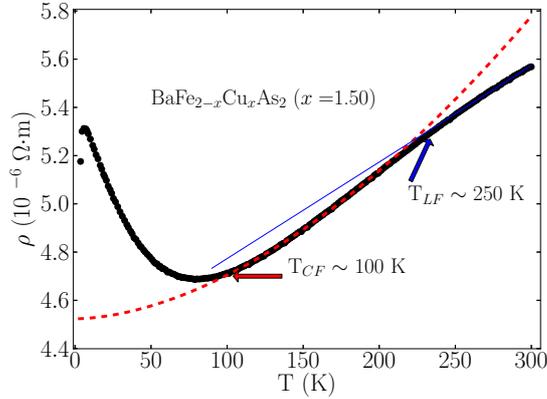


Figura 6.11: Resistividade em função da temperatura para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$. A linha sólida representa um ajuste linear e a linha tracejada representa um ajuste potencial da forma $\rho = R_1 + R_2T^n$ com $n = 1.76$.

A linha sólida azul na Fig. 6.11 representa um ajuste dos pontos experimentais à função linear $\rho = R_1 + R_2T$. Observa-se que o ajuste descreve bem os pontos em temperaturas acima de $T \sim 250$ K. Este resultado é similar ao encontrado em todas as outras amostras estudadas até aqui. Isto indica, aparentemente, que em todas as amostras o mecanismo resistivo dominante em temperaturas próximas à ambiente é o espalhamento elétron-fônon. A linha tracejada vermelha na Fig. 6.11 evidencia uma mudança no comportamento da resistividade para $T < 250$ K. Essa linha tracejada representa um ajuste potencial da forma $\rho = R_1 + R_2T^n$, com $n = 1.76(3)$, o qual descreve bem os dados para temperaturas entre 100 e 200 K. Este fato indica que um mecanismo de espalhamento não associado a excitações magnéticas de uma fase ordenada domina o comportamento da resistividade nesse intervalo de temperatura. Outra variação significativa na curva ρ vs. T é observada na região de temperaturas $T \lesssim 90$ K, na qual o comportamento do tipo metálico se transforma gradualmente num comportamento do tipo isolante. Em nenhuma região foram encontradas evidências de um ordenamento magnético remanescente, nem mesmo de localização fraca. A função $\rho = R_1 + R_2T^n + R_3 \ln(T/T_K)$, a qual inclui o termo de localização de Kondo, não representa um ajuste aceitável dos dados experimentais.

Como consequência da falta de transição magnética na amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$, a magnetorresistência deste espécime permanece praticamente nula em toda a faixa de temperatura estudada, como mostra a Fig. 6.12. Este resultado confirma a interpretação segundo a qual a MR é quantitativamente relevante apenas

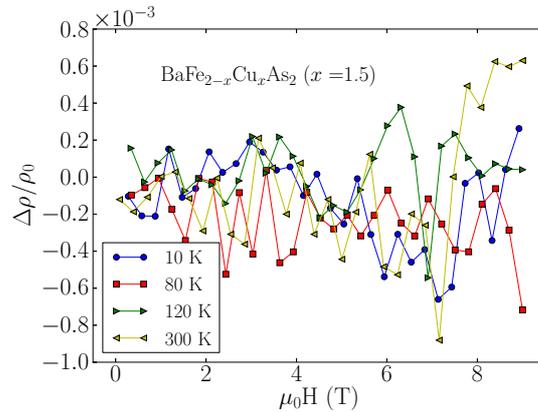


Figura 6.12: MR em função do campo magnético para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$ nas temperaturas indicadas na fase magnética dos Fe-pnictídeos da família Ba122. Nesta fase a origem da MR está intrinsicamente associada ao espalhamento por excitações magnéticas, como proposto ao longo deste trabalho.

Finalmente, a Fig. 6.13 mostra os resultados das experiências de efeito Hall realizadas na amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$. No painel esquerdo da Fig. 6.13 se observa que a resistividade transversal varia linear-

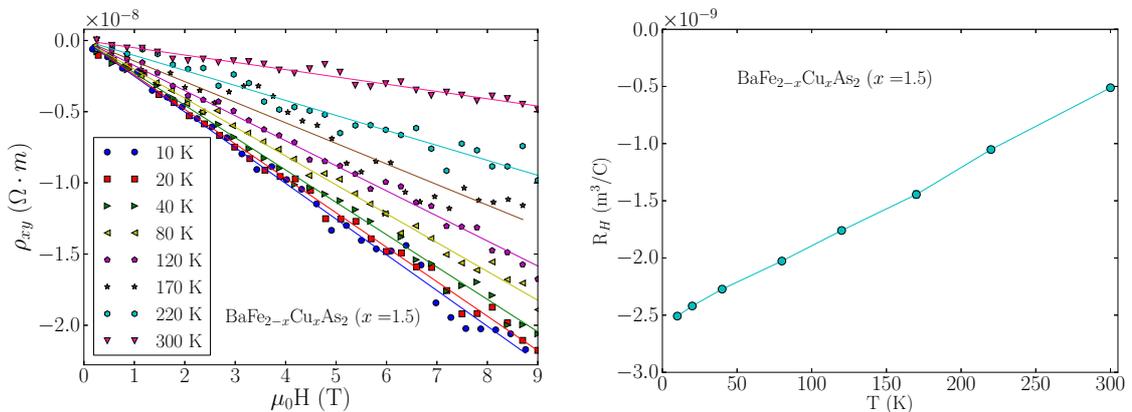


Figura 6.13: Resultados de efeito Hall para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$. O painel esquerdo mostra a resistividade transversal em função do campo magnético para várias temperaturas fixas. As linhas sólidas são ajustes lineares dos pontos experimentais ($\rho_{xy} = R_H(\mu_0H)$). O painel direito mostra o coeficiente de Hall em função da temperatura. Os pontos correspondem à inclinação obtida do ajuste dos pontos experimentais do painel esquerdo para cada valor de temperatura.

mente com o campo aplicado em todas as temperaturas estudadas. O coeficiente de Hall, o qual é apresentado no painel direito da Fig. 6.13, é pequeno ($R_H < 3 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$) e varia linearmente com a temperatura, sem nenhuma mudança de comportamento em todo o intervalo de temperatura investigado. Este resultado contrasta com o comportamento observado para o coeficiente de Hall em todas as amostras anteriormente descritas, nas quais R_H apresenta uma variação abrupta na temperatura de ordenamento magnético. Este

resultado também indica que a ocorrência de uma fase magneticamente ordenada nos sistemas Ba122 é a origem das fortes alterações nas propriedades de magneto-transporte destes sistemas na região de baixas temperaturas.

6.3 Efeitos da substituição química nas camadas condutoras e de reservatório de cargas: caso $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Fe}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{As}_2$

6.3.1 Análise estrutural

Para ilustrar o efeito da substituição química em ambos os tipos de camadas do Ba122, isto é, as camadas condutoras e de reservatório de carga, nas propriedades de magneto-transporte do sistema Ba122, o mesmo conjunto de medidas realizadas em todas as amostras apresentadas anteriormente foi realizado também numa amostra com substituição tanto no sítio do Ba quanto no sítio do Fe. Os elementos utilizados para a substituição foram: o Eu nas camadas de reservatório e o Co nas camadas condutoras. A amostra estudada corresponde à estequiometria $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, onde $y = 0.2$ e $x = 0.1$ ². Tal estequiometria foi estimada experimentalmente usando-se resultados de EDS realizados pelos mesmos provedores do cristal. Também, tanto a curva de resistividade em função da temperatura (que será apresentada na seguinte seção), quanto a temperatura de transição magnética, são bastante parecidas com as de outro cristal de $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, cujos resultados estão reportados na literatura [40], e o qual possui valores para y e x muito próximos aos da amostra aqui estudada. No que segue, a amostra $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Fe}_{1.99}\text{Co}_{0.1}\text{As}_2$ será nomeada como BEFCA.

Em razão dos orbitais $4f$, que introduzem momentos localizados nas camadas de reservatório, a adição de Eu como substituinte no sítio do Ba constitui um caso particular. O composto EuFe_2As_2 apresenta duas transições magnéticas, uma de alta temperatura em $T \sim 193$ K, na qual este composto passa do estado paramagnético a um estado SDW, e uma de baixa temperatura em $T \sim 19$ K, onde passa para um estado antiferromagnético governado pelo ordenamento dos momentos localizados dos átomos de Eu^{2+} . Nesse composto as bandas $3d$ do Fe possuem um carácter mais itinerante, isotrópico e tri-dimensional do que no BaFe_2As_2 . Acredita-se que esse carácter itinerante e tridimensional possa favorecer a estabilidade do estado SDW e explicar a maior temperatura de transição com relação à observada no BaFe_2As_2 . A maior anisotropia nas propriedades elétricas do Ba122 deve-se, provavelmente, à maior ocupação das bandas planares do Fe (xy e $x^2 - y^2$) nesse composto [102, 103].

²No sistema Ba(Eu)122 considera-se que o Eu encontra-se no regime diluído quando $y \leq 0.2$. Assim, se considera que a amostra estudada nesta seção é representativa do regime diluído da substituição do Ba por Eu.

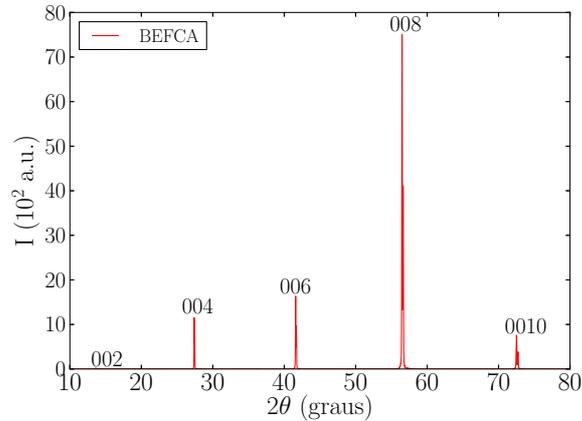


Figura 6.14: Padrão de XRD da amostra BEFCA.

Na estrutura cristalina, a separação entre os planos de Fe e os planos de As é maior no Eu122 do que no Ba122. Na amostra aqui medida, porém, nenhuma mudança estrutural foi encontrada com relação às amostras puras estudadas na primeira seção deste capítulo. De fato, o padrão de difração de Raios-X para a amostra BEFCA, apresentado na Fig. 6.14, é praticamente idêntico ao da amostra P-1, apresentado no primeiro painel da Fig. 6.1. A análise do espectro da Fig. 6.14 permitiu calcular o valor do parâmetro c , obtendo-se $c = 13.031(2)$ Å. Este valor está dentro da variabilidade normal do parâmetro c obtido para as amostras puras.

6.3.2 Propriedades de transporte elétrico

Resistividade elétrica

A resistividade em função da temperatura para a amostra BEFCA é apresentada na Fig. 6.15. O comportamento da resistividade na região paramagnética desta amostra é qualitativamente similar ao encontrado nas amostras puras, e naquelas substituídas com Co. Na região de mais altas temperaturas, a resistividade varia linearmente com a temperatura, como mostra a linha azul contínua na Fig.6.15, a qual representa um ajuste dos pontos experimentais na região de temperaturas $T > 230$ K. Desvios do comportamento linear são observados em temperaturas mais próximas da transição magnética, que ocorre em $T_N = 120$ K³. Por outro lado, o comportamento da resistividade na região magneticamente ordenada da amostra BEFCA é ligeiramente diferente daquele mostrado pelas amostras puras, ou o das amostras com substituições somente

³Esta temperatura denota a transição do estado paramagnético para um estado de onda de densidade de spin, tal como têm sido considerado em todas as demais amostras apresentadas até aqui. Esta transição não deve ser confundida com a transição a um estado antiferromagnético de momentos localizados, que ocorre em temperaturas abaixo de 20 K em amostras com substituição de Eu acima do regime diluído ($y > 0.2$)

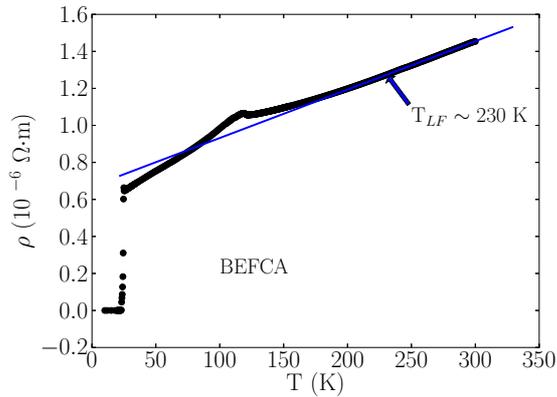


Figura 6.15: Resistividade em função da temperatura para a amostra BEFCA. A linha sólida representa um ajuste linear, $\rho = R_1 + R_2T$, dos pontos experimentais.

no sítio do Fe. No caso da amostra BEFCA, a resistividade diminui de modo menos acentuado em $T < T_N$, provavelmente em razão dos efeitos de desordem produzidos pela diluição dos dois tipos de impureza. Outra possibilidade é que o mecanismo de espalhamento na fase ordenada sofra também influência dos momentos localizados nos átomos de Eu, o que levaria a um espalhamento incoerente de origem magnética. Na região de mais baixas temperaturas ($T < 25$ K), uma transição supercondutora estreita é observada. No caso do composto $\text{BaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{As}_2$ os momentos localizados nos átomos de Cu aniquilam o estado SDW. Em contraste, os momentos do Eu tendem a estabilizar esse ordenamento. A simples substituição do Ba por Eu ou do Fe por Cu não induz supercondutividade no Ba122. Porém, quando o Co é também utilizado como substituinte, tanto o Cu quanto o Eu favorecem a estabilização de estados supercondutores mais robustos do que quando o Co encontra-se como única impureza. Então, a presença de momentos localizados na estrutura do Ba122 não necessariamente deteriora o estado supercondutor e, pelo contrário, pode em certos casos o favorecer. Uma manifestação da robustez do estado supercondutor promovido pela presença dos átomos de Eu é o alto valor da temperatura de transição supercondutora que ocorre em $T_c = 24.4$ K. Nota-se no diagrama de fases da Fig. 5.4, que amostras com substituições somente no sítio do Fe, cujos valores da temperatura de transição magnética são próximos da T_N da amostra BEFCA, não apresentam sequer o estado supercondutor. Para resumir, os momentos magnéticos do Eu modificam a estrutura cristalina e magnética do Ba122, de forma a favorecer a estabilidade do estado SDW mantendo a temperatura de transição magnética relativamente alta, mas também modificam os mecanismos de espalhamento de forma a favorecer a supercondutividade, produzindo um aumento de T_c .

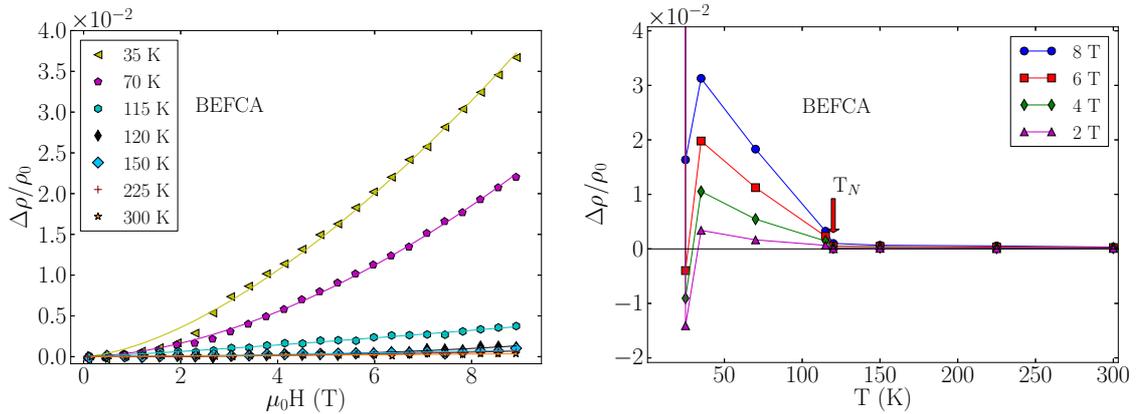


Figura 6.16: MR em função do campo magnético (esquerda) e da temperatura (direita) para a amostra BEFCA

Magnetorresistência

Os resultados de medidas de MR para a amostra BEFCA são apresentados na Fig. 6.16. No painel esquerdo a MR está representada como uma função do campo magnético e no painel direito como uma função da temperatura. Na curva MR vs. H , as linhas sólidas representam ajustes à expressão $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$, sendo que o parâmetro b oscila em torno do valor médio $b = 1.60(0.6)$. Neste aspecto o comportamento da amostra BEFCA é muito similar ao das demais amostras apresentadas nos capítulos e seções anteriores. Da mesma forma, o gráfico da MR em função da temperatura, é qualitativamente similar a outros apresentados neste trabalho, no sentido que a MR decresce monotonicamente conforme a temperatura aumenta e torna-se quase nula na temperatura de transição magnética T_N e em temperaturas superiores a esta. Observa-se que para temperaturas $T > 25$ K a MR da amostra BEFCA apresenta um comportamento semelhante com a da amostra P-2 (segundo painel da Fig. 6.4). Este comportamento difere daquele mostrado pela maioria das amostras com substituições de Co apresentadas na Fig 5.9. É curioso notar, então, que a MR na fase magnética da amostra BEFCA assemelha-se mais à MR de uma amostra de Ba122 pura do que à MR de outros compostos com substituições apenas nas camadas condutoras.

Quantitativamente, para o mesmo valor de campo e temperatura, a magnitude da MR da amostra BEFCA é aproximadamente seis vezes menor que a da amostra P-1 apresentada no primeiro painel da Fig. 6.3. Este fato é um indicador do enfraquecimento da fase de SDW nesta amostra com relação ao composto Ba122 puro. Porém, quando comparada com a amplitude da MR de amostras com substituição somente nos sítios do Fe, a amostra BEFCA possui uma MR quantitativamente similar à de amostras com concentrações inferiores de Co e muito maior que aquela de amostras com quantidades similares deste elemento. Pode-se inferir, então, que a substituição do Fe por Co no Ba122, na presença de Eu, também desestabiliza

o ordenamento de tipo SDW. Porém, essa desestabilização não é tão efetiva comparativamente à situação em que o Co é a única substituição presente na estrutura. A menor redução da magnitude da MR na amostra BEFCA com relação à do composto puro pode ser interpretada como resultado da tendência à preservação do ordenamento magnético por parte dos átomos de Eu. Este resultado está de acordo com a interpretação defendida neste trabalho de que a MR em temperaturas inferiores a T_N se deve mais ao ordenamento magnético do que a dopagem eletrônica nas camadas condutoras.

Um aspecto interessante das curvas MR vs. T , no painel do lado direito da Fig. 6.16, é a inversão de sinal da MR em $T \sim 25$ K. Note-se que esta temperatura é muito próxima à transição supercondutora. O mesmo efeito foi observado nas amostras supercondutoras Co ($x = 0.023$) e Co ($x = 0.032$) estudadas no Capítulo 5 (ver painéis superiores da Fig. 5.9). A mesma tendência à diminuição da MR numa temperatura ligeiramente superior à T_c , embora sem atingir a reversão de sinal, foi também observada nas amostras Ni ($x = 0.030$) e Ni ($x = 0.033^*$) (ver Fig. 5.10). Conclui-se então, que a forte diminuição, ou ainda, a reversão de sinal da MR em temperaturas próximas da temperatura de transição supercondutora é devida, possivelmente, a um efeito não trivial que combina supressão das flutuações supercondutoras e espalhamento de origem magnética.

Efeito Hall

Os resultados de experimentos de efeito Hall para a amostra BEFCA são apresentados na Fig. 6.17. Tal como observado na resistividade transversal da amostra P-1, a curva ρ_{xy} vs. H na amostra BEFCA apresenta um pequeno desvio do comportamento linear nas temperaturas abaixo da transição magnética. Esta curvatura tende a ser suprimida por substituições nas camadas condutoras de Fe-As, como foi evidenciado nas medidas $\rho_{xy}(H)$ nas duas séries de amostras apresentadas no Capítulo 5. No coeficiente de Hall, apresentado como uma função da temperatura no painel direito da Fig. 6.17, a não linearidade de ρ_{xy} com H se traduz numa fraca dependência do R_H com o campo magnético.

O coeficiente Hall apresentado na Fig. 6.17 foi calculado através do quociente $\rho_{xy}/(\mu_0 H)$. Qualitativamente, o gráfico de R_H é similar ao de outras amostras com substituições nos sítios do Fe no sentido em que este apresenta uma forte dependência com a temperatura na fase magnética e uma marcante variação desta dependência em $T = T_N$. Quantitativamente, o valor absoluto de R_H é muito pequeno na fase paramagnética ($R_H < 1 \times 10^{-9}$ m³/C). Na fase magneticamente ordenada, o máximo valor absoluto atingido por R_H na amostra BEFCA é muito inferior ao observado na maioria das amostras substituídas com Co. A redução do coeficiente Hall não está necessariamente associada com um aumento da quantidade de portadores de carga induzida por dopagem eletrônica, mas pode também ser interpretada como consequência da

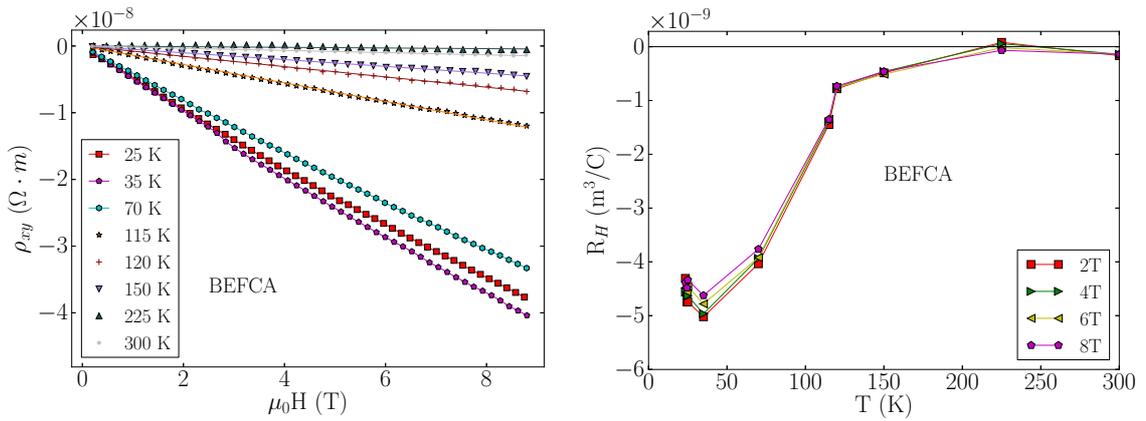


Figura 6.17: Resistividade transversal em função do campo magnético (esquerda) e coeficiente de Hall em função da temperatura (direita) para a amostra BEFCA

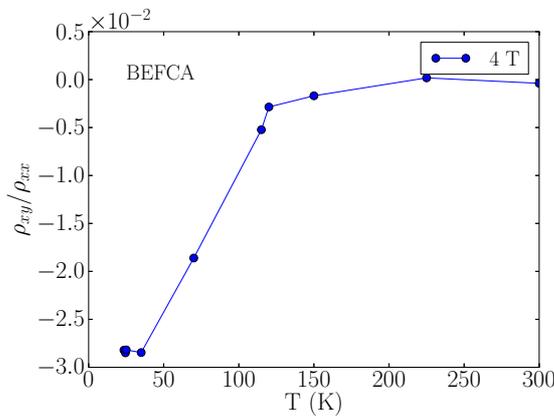


Figura 6.18: Tangente do ângulo de Hall em função da temperatura para a amostra BEFCA

reacomodação dos portadores inicialmente disponíveis nos orbitais $3d$ do Fe [103], sendo que esse re-arranjo é causado pela presença do Eu na camadas de reservatório de carga. Desta forma, o ordenamento magnético mais estável produzido pela presença de Eu seria o responsável pela dependência de R_H com o campo magnético. Nesse caso uma componente anômala é necessária para modelar corretamente o comportamento do efeito Hall nesta amostra.

Finalmente, na Fig. 6.18 a tangente do ângulo de Hall é apresentada como uma função da temperatura. O resultado é similar ao da amostra P-2 e às medidas nas amostras com pequenas substituições no sítio do Fe, isto é, $\tan \Theta_H$ mostra um comportamento linear com a temperatura na fase magneticamente ordenada.

No geral, exceto pelo valor absoluto do coeficiente de Hall, pode-se dizer que as propriedades de magneto-transporte na amostra BEFCA apresentam um comportamento similar ao de amostras com substituições no regime diluído nos planos condutores, ou seja, amostras com ordenamento magnético mais estável.

Este resultado é uma forte evidência que os efeitos observados nas propriedades de magneto-transporte nos Fe-pnictídeos da família Ba122 são fortemente dependentes do ordenamento magnético do tipo SDW que se estabelece em baixas temperaturas e, em certos casos, precede ou coexiste com o estado fundamental supercondutor. Isto não significa que os efeitos originados da modificação da superfície de Fermi causada pela substituição dos átomos de Fe por impurezas como Co ou Ni, devam ser ignorados. Tais efeitos são importantes para a estabilização do estado supercondutor e, possivelmente, afetam em certa medida as propriedades de transporte na fase normal.

Capítulo 7

Conclusões

Nesta Tese foram estudadas a resistividade elétrica e as propriedades de magneto-transporte de 18 monocristais de compostos da família de Fe-pnictídeos supercondutores Ba122, incluindo amostras puras de BaFe_2As_2 e compostos substituídos do tipo $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$, onde TM representa um metal de transição. Especificamente, o conjunto estudado consistiu de: três amostras puras de BaFe_2As_2 ; uma amostra de $\text{BaFe}_{1.980}\text{Mn}_{0.020}\text{As}_2$; duas amostras de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{As}_2$ com $x = 0.012$ e $x = 1.500$; cinco amostras de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ com $x = 0.023, 0.032, 0.037, 0.043$ e $x = 0.118$; seis amostras de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ com $x = 0.015, 0.030, 0.033^*, 0.033, 0.035$ e $x = 0.051$; e uma amostra de $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Fe}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{As}_2$. No caso das amostras com $\text{TM} = \text{Co}$ e Ni , mais de uma fase eletrônica foi encontrada na maioria dos cristais. Tal separação de fases foi atribuída à distribuição não homogênea dos átomos substituintes na matriz de $\text{BaFe}_{2-x}\text{As}_2$. Para ambas impurezas, observou-se uma tendência à estabilização de uma fase supercondutora com temperatura crítica $T_c \sim 20$ K. Os valores reportados para a concentração do substituinte x nessas duas séries de amostras correspondem ao da fase com maior temperatura de transição magnética T_N , que foi identificada como a fase dominante na análise das propriedades de magneto-transporte. O efeito das demais fases se manifesta apenas na forma de fracas anomalias nas curvas de resistividade versus temperatura.

No Capítulo 4 foram apresentados resultados de resistividade elétrica em função da temperatura, magnetorresistência (MR) em função da temperatura e do campo magnético, e medidas de efeito Hall para uma amostra pura de BaFe_2As_2 , e três amostras com substituições, no regime diluído, de Mn, Cu e Ni no sítio do Fe. Nas amostras investigadas neste capítulo, o estado fundamental é magneticamente ordenado, e o ordenamento é do tipo onda de densidade de spin. Neste conjunto de amostras observou-se que, quantidades

inferiores a 1 % do átomo substituinte com relação ao Fe reduzem substancialmente o valor da temperatura de transição magnética com relação ao da amostra pura, na qual esta tem um valor $T_N = 136$ K. Porém, encontrou-se que esta redução é mais eficaz quando os átomos substituintes são Ni ou Cu do que quando são átomos de Mn. Da análise da resistividade residual para este conjunto de amostras, concluiu-se que as substituições entram no sistema como impurezas e não como verdadeiros dopantes que alteram significativamente a densidade de portadores de carga na estrutura eletrônica. Do ajuste da curva de resistividade em função da temperatura na fase paramagnética, concluiu-se que em temperaturas próximas da temperatura ambiente o espalhamento eletrônico é dominado pela interação elétron-fônon. Ademais, o regime de temperatura em que esse tipo de espalhamento é dominante independe do átomo substituinte e de sua concentração. Da análise dos resultados de MR e do coeficiente de Hall na fase paramagnética, concluiu-se que, tanto a densidade quanto a condutividade dos portadores de tipo elétron e do tipo lacuna são muito similares entre si, mostrando que nestes sistemas a condução é feita por duas bandas (elétrons e lacunas) quase compensadas. A MR mostrou uma magnitude significativa apenas na região de temperaturas abaixo da transição magnética. Em todos os casos, embora sempre positiva, a magnitude da MR dos cristais substituídos mostrou-se inferior à do cristal puro. Quando representada como uma função da temperatura, a MR lembra o comportamento de um parâmetro de ordem que se anula para $T > T_N$. Na fase magneticamente ordenada, foi encontrado que as curvas de MR em função do campo magnético comportam-se como uma lei de potências da forma $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$, onde $b \simeq 1.5$ para todas as temperaturas e todas as amostras. Como a regra de Kohler é aproximadamente obedecida na região de baixas temperaturas, a mobilidade e densidade média dos portadores de carga nessa região de temperaturas pôde ser estimada para as quatro amostras estudadas no Capítulo 4. Os resultados mostraram uma redução de mais de 50 % na mobilidade dos portadores nas amostras substituídas com relação ao valor na amostra pura. A variação na densidade de portadores não mostrou nenhuma correlação com a valência do átomo substituinte, o que reforçou a hipótese que os portadores não entram na estrutura como dopantes efetivos. No efeito Hall, a resistividade transversal da amostra pura mostrou um desvio do comportamento linear quando representada como uma função do campo magnético. Tal desvio foi praticamente suprimido nas três amostras substituídas. O coeficiente Hall R_H mostrou um comportamento qualitativamente similar nas quatro amostras, tendo uma fraca dependência com a temperatura na fase paramagnética e uma forte dependência na fase ordenada. Porém, o sinal de R_H permaneceu negativo em todo o intervalo de temperaturas estudado, o que indica que o transporte é dominado por elétrons acima e abaixo de T_N . A pequena variação do valor absoluto do R_H entre as amostras substituídas foi tomado como outro indicativo de que os substituintes não causam dopagem eletrônica significativa. As drásticas mudanças nas propriedades de magneto-transporte destas amostras na fase magneticamente ordenada (levando-se

em conta a existência de acoplamento spin-órbita e a quebra de simetria de reversão temporal) foram interpretadas como sendo provenientes de uma componente anômala associada ao espalhamento dos portadores por excitações magnéticas. Na magnetorresistência, o espalhamento de origem magnética é caracterizado principalmente pela variação da MR em função da temperatura. No efeito Hall conclui-se que a componente anômala possui as características gerais de uma contribuição devida ao mecanismo de *spin-chirality*.

No Capítulo 5, duas séries de amostras, nas quais átomos de Co e Ni foram usados como substituintes em diferentes quantidades, foram investigadas. Na maioria das amostras nestas séries de compostos observou-se supercondutividade. Nestes casos supõe-se que ocorra coexistência dos ordenamentos supercondutor e magnético. Porém, várias fases eletrônicas foram identificadas em muitas dessas amostras. Essa separação de fases foi atribuída à distribuição não homogênea dos átomos substituintes. A presença recorrente da fase com dopagem ótima, levou à sugestão de que essa fase tenha energia livre menor do que a de todas as outras fases e represente, de fato, um estado de equilíbrio termodinâmico. Para a análise dos resultados de medidas de magneto-transporte foi utilizada a concentração da fase com maior T_N (fase dominante). Levando-se em conta apenas a concentração da fase dominante observou-se que quantidades maiores do substituinte reduzem em maior medida a temperatura de transição magnética. Porém, quantidades inferiores de Ni produzem reduções mais drásticas que quantidades substanciais de Co. No geral, a resistividade residual das amostras da série com Co é inferior à das amostras na série do Ni, ainda que o Co encontre-se presente em quantidades maiores que o Ni. Isto indica que, provavelmente, as substituições entram como impurezas e o espalhamento por elas induzido está associado com a seção eficaz, a qual é maior no caso do Ni, que tem maior diferença de valência em relação ao Fe do que o Co. Para as duas séries de amostras, foi encontrado que o espalhamento elétron-fônon domina o comportamento da resistência até uma temperatura ao redor de 60 K abaixo da temperatura ambiente. Nas amostras com concentrações mais próximas da concentração ótima, o comportamento linear da resistividade com a temperatura mantém-se até um pouco acima da temperatura de ordenamento magnético. Esse fato foi interpretado como sendo devido principalmente ao enfraquecimento do espalhamento devido a excitações magnéticas. Nas duas séries de amostras estudadas no Capítulo 5 observou-se a magnitude da MR é substancial apenas nas temperaturas inferiores a T_N . A magnitude da MR absoluta diminui sistematicamente com o aumento da concentração do átomo substituinte. Ademais, encontrou-se que a magnitude da MR escala com a temperatura de transição magnética. Estes fatos foram utilizado como argumentos em favor da hipótese que a MR na fase magnética é devida à interação dos portadores de carga com excitações magnéticas. Também no caso destas amostras a MR em

temperatura fixa é bem descrita pela expressão $\Delta\rho/\rho_0 = a(\mu_0 H)^b$, com expoente $b \sim 1.5$. Estes resultados reforçam a universalidade deste comportamento. O coeficiente Hall para todas as amostras nas duas séries é negativo e apresenta uma forte dependência com a temperatura na fase magneticamente ordenada. Novamente, essa marcante diferença com relação ao comportamento de alta temperatura (o qual foi interpretado usando-se modelo de duas bandas), foi associado à existência de um termo anômalo cuja importância é reduzida conforme o ordenamento magnético é enfraquecido pelas substituições químicas. Na série de amostras parcialmente substituídas com Co encontrou-se que a componente anômala têm a forma típica do mecanismo de *skew scattering*, mas os parâmetros de ajuste indicaram que esse mecanismo não depende diretamente da concentração de átomos de Co. O mesmo tipo de análise não foi possível nas amostras substituídas com Ni. Na tangente do ângulo de Hall com a temperatura, na fase ordenada, observou-se uma evolução de um comportamento linear nas amostras com uma concentração menor de impurezas para um comportamento quadrático nas amostras com maior concentração do substituinte. Esse comportamento é mais evidente na série de amostras substituídas com Co do que na série de amostras substituídas com Ni. Como as amostras substituídas com Ni apresentam concentrações de impureza mais próximas da concentração ótima para esse elemento, concluiu-se que a componente anômala evolui de um estado de quiralidade nos compostos com ordenamento magnético mais robusto para uma contribuição do tipo *skew scattering* a qual vai sendo reduzida em importância conforme o ordenamento magnético é enfraquecido para concentrações próximas da concentração ótima.

No capítulo 6 foram estudadas três amostras puras de BaFe_2As_2 , duas das quais apresentam a transição magnética em $T_N = 136$ K e uma delas em $T_N = 134$ K. Usando resultados de XRD concluiu-se que a diminuição de T_N nesta última amostra é, possivelmente, devida a pequenas distorções estruturais nas camadas condutoras de Fe-As. A magnitude da MR na amostra com menor T_N é também menor do que nas outras duas amostras. Este efeito é o mesmo produzido pelas substituições químicas, pelo que se concluiu que essa redução na MR está relacionada com o enfraquecimento do ordenamento magnético. Observou-se também que o comportamento da MR com a temperatura na amostra pura com menor T_N parece ser intermediário entre o das outras amostras puras e aquelas com substituição química. Das análises das curvas de MR e de resistividade Hall em função do campo magnético, concluiu-se que é pouco provável que o desvio da linearidade da curva ρ_{xy} seja devido a bandas de alta mobilidade fora do regime de campo baixo. Tais desvios da linearidade também foram observados nos resultados para as duas amostras puras com o maior valor de T_N . Estes desvios foram associados, como no Capítulo 4, à presença de uma componente anômala

no efeito Hall. Na análise da tangente do ângulo de Hall, novamente a amostra com $T_N = 134$ K mostrou um comportamento intermediário entre o das outras amostras puras e o das amostras substituídas. Desta seção concluiu-se que, no geral, as distorções estruturais e as substituições químicas tem efeitos similares nas propriedades de magneto-transporte dos Fe-pnictídeos da família Ba122.

Também no Capítulo 6, os resultados para uma amostra de $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$ mostraram que, na ausência de transição magnética, não são encontradas MR de magnitude significativa nem anomalias no comportamento do coeficiente Hall com a temperatura. Isto foi interpretado como um reforço para a linha de pensamento que supõe que estas duas propriedades sejam dominadas pelo espalhamento eletrônico devido a excitações da rede magnética.

Por fim, o estudo de uma amostra de $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Fe}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{As}_2$ no Capítulo 6 mostrou que, embora tendo um estado supercondutor robusto, também robusto nesta amostra é o ordenamento magnético, o qual tende a ser preservado pelos átomos de Eu. No geral as propriedades de magneto-transporte nesta amostra mais se aproximam daquelas de amostras de BaFe_2As_2 puras do que daquelas de amostras com substituições químicas nas camadas de Fe-As. Essa similaridade é, provavelmente, devida à maior robustez do seu estado magneticamente ordenado.

Para finalizar, algumas conclusões gerais podem ser obtidas do estudo apresentado nesta Tese.

1. Nos Fe-pnictídeos da família Ba122 a contribuição do espalhamento elétron-fônon domina o transporte de carga em temperaturas acima de 250 K, aproximadamente. Abaixo dessa temperatura outras contribuições se manifestam afastando a resistividade do comportamento linear com a temperatura.

2. Os efeitos das substituições químicas nas propriedades de magneto-transporte das amostras estudadas se mostraram similares e pouco dependentes da valência dos átomos substituintes. Os resultados sugerem que a distorção estrutural induzida pelas substituições nas camadas condutoras é mais relevante para o transporte de carga do que a possível dopagem que estas possam introduzir.

3. O comportamento geral da MR e o efeito Hall na fase magnética de amostras que apresentam um estado fundamental supercondutor é muito similar ao daquelas que não o apresentam. Isto indica que o mecanismo que permite o surgimento do estado supercondutor aparentemente não se manifesta nas propriedades de magneto-transporte na fase normal.

4. Mostra-se que há fortes evidências de que o espalhamento por excitações magnéticas sensíveis ao campo magnético aplicado dão lugar a termos anômalos nas propriedades de magneto-transporte na fase antiferromagnética dos compostos da família Ba122.

Capítulo 8

Estudo suplementar

O tema principal desta Tese, o qual têm sido discutido até aqui, foi desenvolvido durante os dois últimos anos de meu doutorado. O assunto das propriedades de magneto-transporte no Ba122 começou a ser estudado, em parte pela disponibilidade de um primeiro lote de amostras do sistema $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, e em parte pela atualidade científica do tema. Na primeira metade do período de realização da Tese, estudos sobre algumas propriedades magnéticas de um cuprato supercondutor de alta temperatura foram realizados. Amostras monocristalinas do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, para vários valores de δ foram investigadas. Pela disparidade dos assuntos estudados durante a primeira e a segunda metade do doutorado, os resultados obtidos desses primeiros trabalhos não foram inseridos no corpo principal da Tese. No entanto, com o intuito de documentar o trabalho realizado durante o período inicial, nos parágrafos seguintes apresenta-se, de forma resumida, os resultados mais relevantes obtidos dos estudos realizados no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Entre os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) é o sistema mais amplamente estudado. Os cupratos supercondutores são os materiais com mais alta temperatura crítica, sendo que vários deles superam a barreira dos 100 K. Assim como os supercondutores baseados em Fe, os cupratos são supercondutores não convencionais. Apesar de terem sido descobertos há 30 anos, muitas perguntas permanecem com relação ao mecanismo de pareamento dos pares de Cooper. Além disso várias das suas propriedades eletrônicas e magnéticas nos estados normal e supercondutor ainda não são bem entendidas. Com essa motivação, o primeiro tópico trabalhado durante meu doutorado foi um estudo baseado em medidas de magnetização em função da temperatura para vários monocristais de YBCO. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de estudar o comportamento da densidade de energia cinética (E_k) dos portadores de carga na região de temperaturas próximas à temperatura de transição supercondutora: especificamente, a região na qual a magnetização se comporta de modo reversível e os efeitos de pinning são desprezíveis. Este

assunto constitui uma extensão do trabalho realizado na minha dissertação de mestrado. A densidade de energia cinética dos portadores de carga no estado supercondutor é um parâmetro fundamentalmente relacionado às correntes de blindagem que circulam em torno dos caroços dos vórtices em supercondutores do tipo II. Trata-se portanto de correntes de equilíbrio que se manifestam na presença de campo magnético.

O segundo tópico estudado foi proposto quando, nas nossas primeiras medições da magnetização em função da temperatura nos monocristais de YBCO, foi observado que a magnetização apresenta um comportamento paramagnético quando a amostra esfriada ou aquecida através da temperatura crítica na presença de um campo magnético relativamente alto. Este comportamento é contrário ao esperado em qualquer sistema supercondutor pois, teoricamente, a fase supercondutora é caracterizada pelo diamagnetismo resultante da expulsão do fluxo magnético. Na literatura, o efeito paramagnético em supercondutores é majoritariamente estudado e melhor entendido na região de campos magnéticos extremamente baixos ($H < 10$ Oe). Porém, na região de campos magnéticos relativamente altos ($H > 10000$ Oe), a origem desse fenômeno é um assunto que continua em aberto, pelo que nós nos propusemos também contribuir para sua caracterização e interpretação. Assim, de um mesmo conjunto de medições, foi possível realizar dois estudos distintos: i) a obtenção da densidade de energia cinética e ii) a caracterização do efeito paramagnético. No total, quatro amostras monocristalinas de YBCO com concentrações de oxigênio $(7 - \delta) = 6.90, 6.85, 6.78$ e 6.72 , foram estudadas com campos magnéticos aplicados entre 0.05 e 5 T e temperaturas variando entre $T = 2$ K e $T = 130$ K.

8.1 Densidade de energia cinética

A densidade de energia cinética num supercondutor de tipo II é dada pela expressão¹ $E_k = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$, onde \mathbf{M} é a magnetização e \mathbf{B} é a indução magnética. Assim a obtenção da densidade de energia cinética é feita a partir de medidas da magnetização.

No presente estudo, foi encontrado que E_k aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura para todas as amostras de YBCO investigadas. Em temperaturas e campos fixos, a magnitude da energia cinética é maior nas amostras mais oxigenadas. Portanto, E_k é dependente da concentração de portadores, sendo maior para amostras mais oxigenadas. Por outro lado, a dependência de E_k com o campo magnético mostrou-se difícil de ser entendida com teorias convencionais de vórtices. Nos monocristais estudados E_k é quase independente do campo, em contraste com o previsto nas teorias de Abrikosov e London. Quando comparados com estudos prévios, foi encontrado que na amostra mais desoxigenada o comportamento de E_k assemelha-se ao encontrado em policristais oxigenados do mesmo sistema ou ainda, ao de monocristais

¹M.M. Doria, S. Salem-Sughi Jr., I.G. de Oliveira, L. Ghivelder, E.H. Brandt, Phys. Rev. B, 65, 144509 (2002)

de sistemas mais anisotrópicos, como os supercondutores baseados em Bi. A densidade de energia cinética é significativamente mais alta em amostras monocristalinas do que em amostras policristalinas do mesmo sistema. Outros fatores que influenciam o comportamento de E_k são granularidade, desordem estrutural e dimensionalidade da rede de vórtices. Este trabalho foi apresentado na conferência “4th International Conference on Superconductivity and Magnetism” realizada entre Abril e Maio de 2014 na cidade de Antalya, Turquia. Maiores detalhes sobre este assunto podem ser encontrados no primeiro dos artigos anexos no final desta Tese.

8.2 Efeito Meissner paramagnético

O comportamento do Efeito Paramagnético de Alto Campo (HFPE) foi estudado como função da oxigenação das amostras, do campo magnético e da temperatura. No nosso estudo, foi mostrado que o HFPE é menor em amostras mais desoxigenadas, nas quais a força de pinning que atua sobre os vórtices é menos eficaz. Contrastando com a dependência do HFPE com a temperatura, a qual é monotônica, a dependência com o campo magnético se mostra como uma curva oscilante, o que torna difícil sua interpretação com base num único mecanismo. O fato do fenômeno aparecer somente na região de temperaturas e campos dominada por efeitos de irreversibilidade mostrou que a compressão de fluxo e a força de pinning são características que influenciam o HFPE. Levando em conta resultados recentes que mostram a existência de um momento magnético nos átomos de Cu (permanente ou induzido pela interação inter-planar), neste trabalho foi proposto, pela primeira vez, que o HFPE pode se dever à polarização desses momentos magnéticos pelo campo intenso que atravessa os centros dos vórtices. Este trabalho foi apresentado na conferência “27th International Conference on Low Temperature Physics” realizada em Agosto de 2014 em Buenos Aires, Argentina. Informações mais detalhadas sobre este trabalho podem ser encontradas no segundo artigo anexo a este documento.

Apêndice A

Obtenção da temperatura de transição magnética

Como mencionado no Capítulo 3, a temperatura de transição magnética é estimada pelo pico principal da derivada da resistividade elétrica (ou, equivalentemente, da resistência) com a temperatura $d\rho/dT$. Nas figuras A1 - A5 se apresenta os gráficos $d\rho/dT$ para as amostras estudadas nesta Tese.

A.1 Amostras do Capítulo 4

Curvas de resistividade em função da temperatura para as amostras com substituintes no regime diluído no sítio do Fe, estudadas no Capítulo 4, são apresentadas na Fig. A.1. As curvas da derivada $d\rho/dT$ em função da temperatura são apresentadas na mesma figura. Em todos os casos, observa-se um pico muito intenso na derivada $d\rho/dT$, o qual identifica a temperatura de transição magnética, T_N . Essa temperatura é assinalada pelas setas. A concentração real do átomo substituinte foi estimada pela comparação da temperatura T_N com diagramas de fases $T - x$ reportados na literatura. A Ref. [104] foi utilizada para o caso em que o átomo substituinte é o Mn, e as Refs. [80, 35, 43, 97, 36] para os casos em que os átomos substituintes são Ni e Cu. Os valores encontrados para x e T_N encontram-se reportados nas colunas 1 e 3 da Tabela 4.1, respectivamente.

A.2 Amostras do Capítulo 5

No Capítulo 5 foram estudadas duas séries de amostras com substituições parciais no sítio do Fe. Numa delas o substituinte utilizado foi o Co e na outra foi o Ni. Embora as medidas de XRD tenham mostrado a presença de apenas uma fase estrutural, as medidas de transporte elétrico, mais sensíveis às características do *bulk*, permitem identificar, na maioria das amostras, várias fases eletrônicas. Estas fases apresentam diferentes temperaturas de ordenamento magnético e de estabelecimento da fase supercondutora. Tais transições são evidenciadas por mudanças claras no comportamento da curva de resistividade como função da temperatura, as quais geram picos pronunciados na respectiva derivada. As transições de fase assim identificadas são indicadas pelas setas vermelhas nas Figs. A.2 e A.3. Como explicado em detalhe no Capítulo

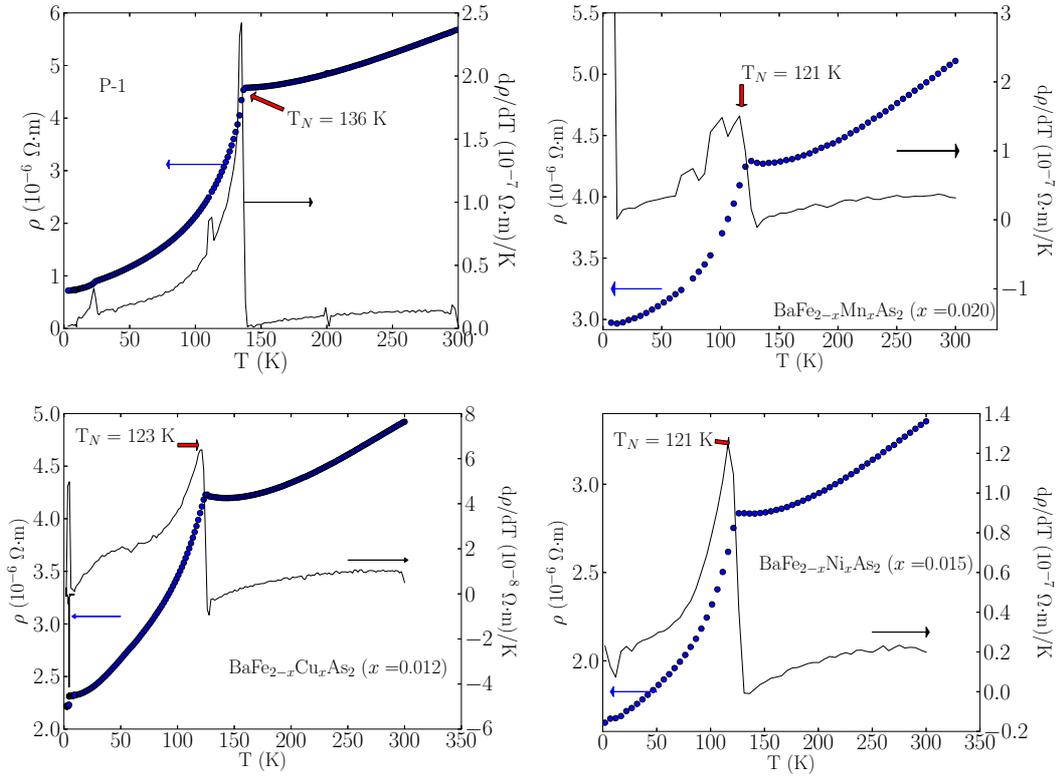


Figura A.1: Derivada da resistividade longitudinal em relação à temperatura mostradas em função de T para as amostras estudadas no Capítulo 4. O primeiro painel apresenta a curva da amostra pura de BaFe_2As_2 que é nomeada como P-1 no Capítulo 6. As setas vermelhas indicam o pico máximo da derivada que corresponde à temperatura de transição magnética.

5, a comparação dessas temperaturas com os diagramas de fases $T - x$ reportados na literatura [45, 35, 43, 97] permitiu a identificação da concentração real do substituinte em cada uma das fases de cada amostra. Resumos das fases identificadas, junto com as respectivas temperaturas de transição são apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3. Note-se que os valores reportados para as temperaturas de transição nas Tabelas 5.2 e 5.3 são os mesmos indicados pelas setas nas Figs. A.2 e A.3, mas as cifras decimais foram arredondadas.

Na maioria das curvas nas Figs. A.2 e A.3, pelo menos duas transições são univocamente identificadas, estas são a transição magnética de mais alta temperatura (que corresponde à fase com menor concentração do substituinte), na qual o comportamento da curva ρ vs. T muda drasticamente gerando um pico intenso na derivada, e a primeira transição supercondutora, que gera uma queda muito abrupta da resistividade, a qual na maioria dos casos cai a zero. A evidência mais clara da existência de várias fases numa mesma amostra é o fato que a temperatura de transição magnética, não corresponde com a mesma concentração à qual é associada a temperatura de transição supercondutora no diagrama de fases $T - x$. Nas Figs. A.2 e A.3 várias das amostras são nomeadas por dois dos valores de x encontrados.

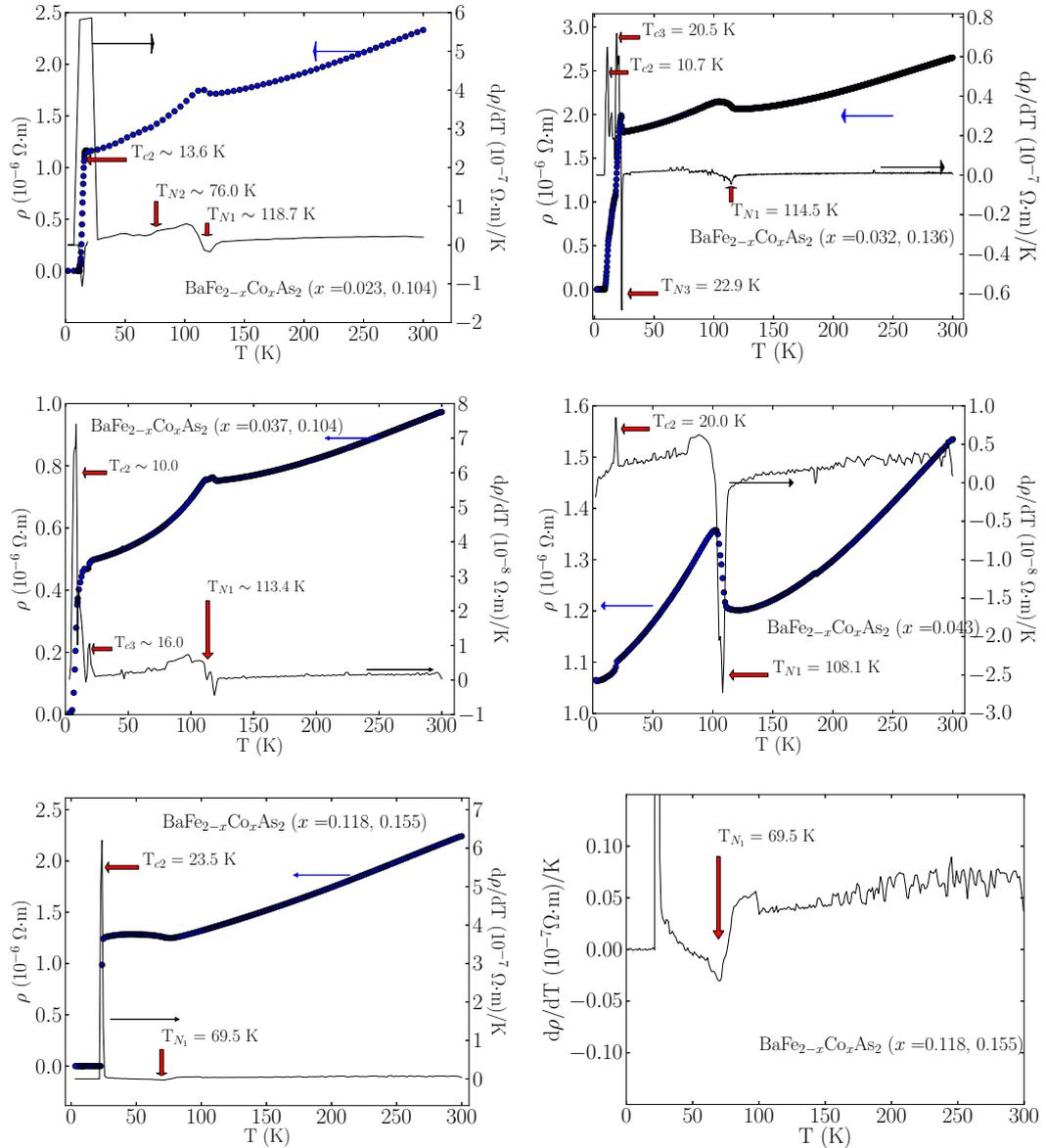


Figura A.2: Derivada da resistividade longitudinal (eixo vertical direito) e resistividade (eixo vertical esquerdo) em função da temperatura, para a série de amostras substituídas com Co, estudada no Capítulo 5. Cada painel está identificado com duas das concentrações das fases encontradas para cada amostra, sendo que a primeira é a concentração dominante. As setas assinalam a localização dos picos da derivada identificados com as transições respectivas. A curva de resistividade está superposta a sua derivada para evidenciar que os picos assinalados correspondem às mudanças notáveis na resistividade. O último painel do lado direito é uma ampliação do respectivo painel do lado esquerdo, que mostra a transição magnética identificada para a amostra Co ($x = 0.118, 0.155$)

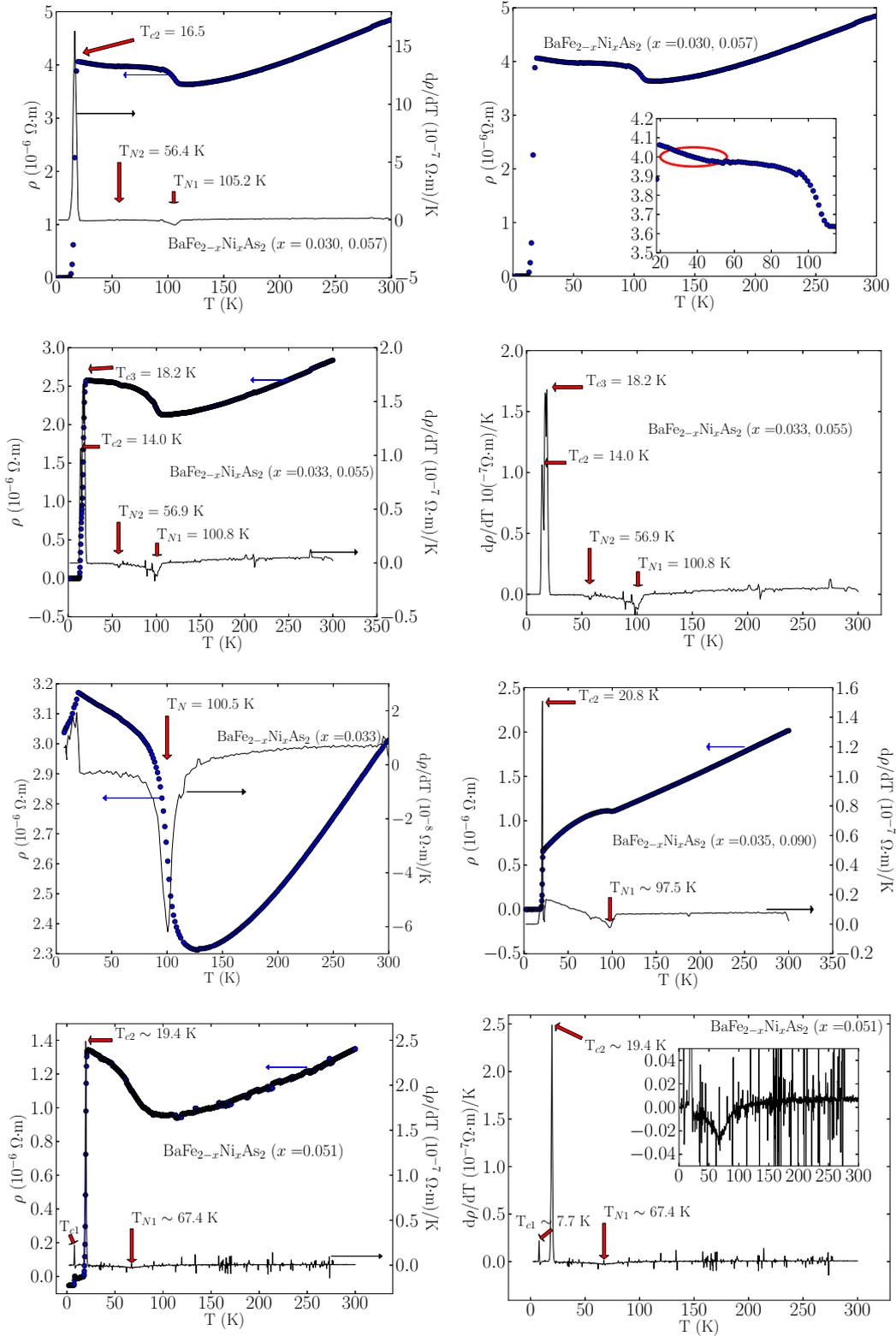


Figura A.3: Derivada da resistividade com a temperatura para a s3rie de amostras substitu3das com Ni estudada no Cap3tulo 5. Cada painel est3 identificado com duas das concentra3es das fases encontradas para cada amostra, sendo que a primeira 3 a concentra3o dominante. Os pain3is do lado direito, com exce3o do terceiro, s3o amplia3es ou detalhes do respectivo painel do lado esquerdo.

A.3 Amostras do Capítulo 6

As figuras da derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura para a três amostras puras estudadas no Capítulo 6 encontram-se no texto do Capítulo.

Para a amostra $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}$, a concentração de Cu foi estimada pela comparação direta da curva medida de resistividade em função da temperatura com os resultados reportados na Ref. [36] para vários valores de x . Neste caso específico não foi possível a comparação com o diagrama de fases $T - x$ pela ausência de transição magnética. O valor obtido de x concorda com a concentração nominal.

Por fim, as concentrações de Co e Eu para a amostra $\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ (BEFCA) foram estimadas pela comparação das transições obtidas com o diagrama de fases reportado na Ref. [102] e pela comparação direta da curva ρ vs. T com o de outra amostra com valores similares para y e x , reportada na mesma referência.

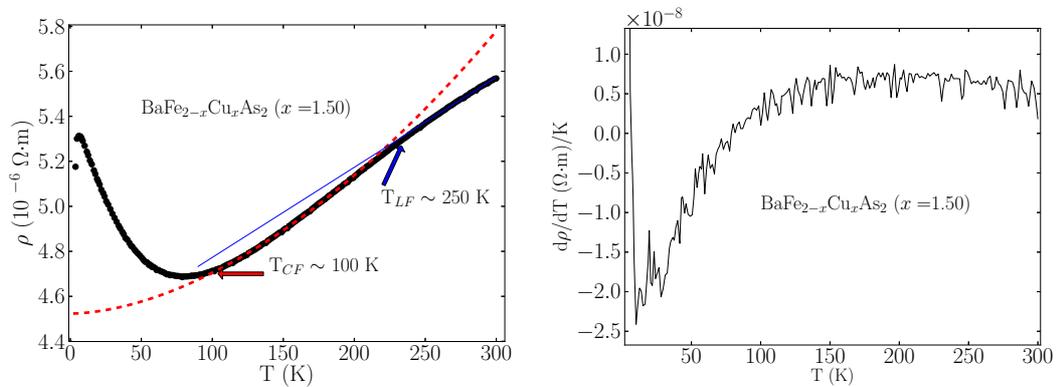


Figura A.4: Derivada da resistividade longitudinal $d\rho/dT$ em função da temperatura para uma amostra de $\text{BaFe}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{As}_2$. A derivada é suave em todo o intervalo de temperatura estudado, mostrando um resquício de transição supercondutora em $T \sim 4$ K.

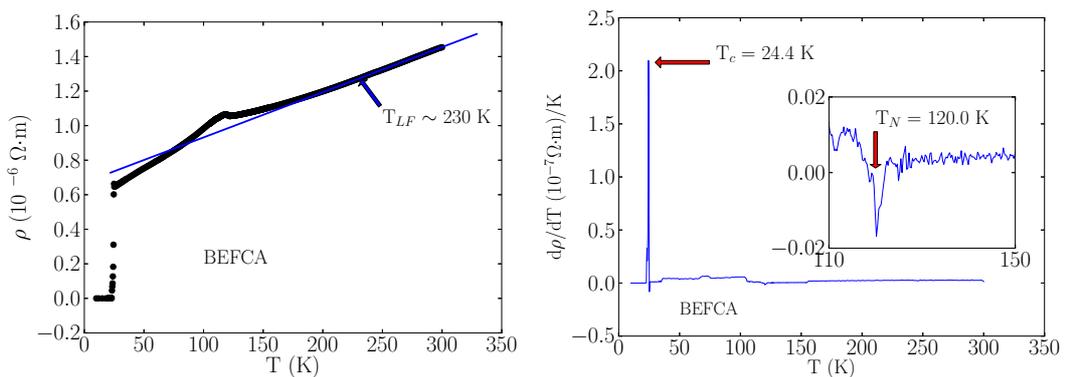


Figura A.5: Derivada da resistividade longitudinal $d\rho/dT$ em função da temperatura para a amostra BEFCA. Duas transições, uma magnética e uma supercondutora são identificadas.

Apêndice B

A regra de Kohler

A regra de Kohler estabelece que, independentemente da temperatura, a magnetorresistência de um metal é proporcional ao campo magnético aplicado e ao tempo de relaxação dos portadores de carga (τ). Em sua forma mais geral, esta regra pode ser escrita como $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f(B\tau)$. Assumindo que, nem a massa efetiva m^* , nem a densidade de portadores mudam com a temperatura, o tempo de relaxação depende apenas do inverso da resistividade ($\rho_0 = m^*/ne^2\tau$). Nesse caso a regra de Kohler pode ser re-escrita aproximadamente como $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f\left(\frac{B}{\rho_0}\right)$ [56, 55]. Escrita nesta forma, a regra de Kohler pode ser verificada experimentalmente através de gráficos da magnetorresistência em função do quociente entre o campo B e a resistividade medida em campo nulo ρ_0 . Estes gráficos são conhecidos como “gráficos de Kohler”. Se a regra é válida, então as curvas obtidas para várias temperaturas colapsam numa única curva.

Teorias clássicas de transporte predizem desvios à regra de Kohler em várias situações, por exemplo: i) quando a estrutura eletrônica varia com a temperatura pela abertura de um gap; ii) quando mais de um tipo de portador contribui com o transporte, e a mobilidade de cada um têm uma dependência diferente com a temperatura; iii) quando a dependência do tempo de relaxação com a temperatura muda de uma parte para outra da superfície de Fermi, iv) quando os tempos de relaxação em campo magnético nulo e não nulo são diferentes e têm diferentes dependências com a temperatura [105]. A regra de Kohler pode, porém, ser verificada em materiais com dois tipos diferentes de portadores no caso em que a densidade dos dois portadores é a mesma, ou seja nos chamados materiais compensados (como o precursor BaFe_2As_2). No caso de condutores compensados, a Eq. 2.8 pode ser escrita como¹ $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = (\bar{\mu}B)^2$ onde $\bar{\mu}$ é a mobilidade média dos dois tipos de portador.

Nas amostras estudadas no Capítulo 4, o colapso das curvas $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ vs. $\frac{B}{\rho_0}$ foi verificado nas três amostras substituídas em temperaturas $T \lesssim 50$ K (ver Fig. B.1). De outro lado, para a amostra pura a regra de Kohler foi verificada nos pontos obtidos nos campos $\mu_0 H < 1$ T nas temperaturas de 10 e 25 K. Ajustes quadráticos das curvas de MR medidas em $T \sim 20$ K e $\mu_0 H < 1$ T, foram empregados para extrair a mobilidade média dos portadores de carga nestes casos. Os valores obtidos para este parâmetro são apresentados na última coluna da Tabela 4.2.

Por outro lado, nas duas séries de amostras estudadas no Capítulo 5 a regra de Kohler não foi verificada para nenhuma das amostras, como se observa nas Figs. B.2 e B.3. A não validade da regra de

¹Lembre-se que a mobilidade se relaciona com o tempo de relaxação τ e a massa efetiva m^* da forma $\mu = \frac{e}{m^*}\tau$

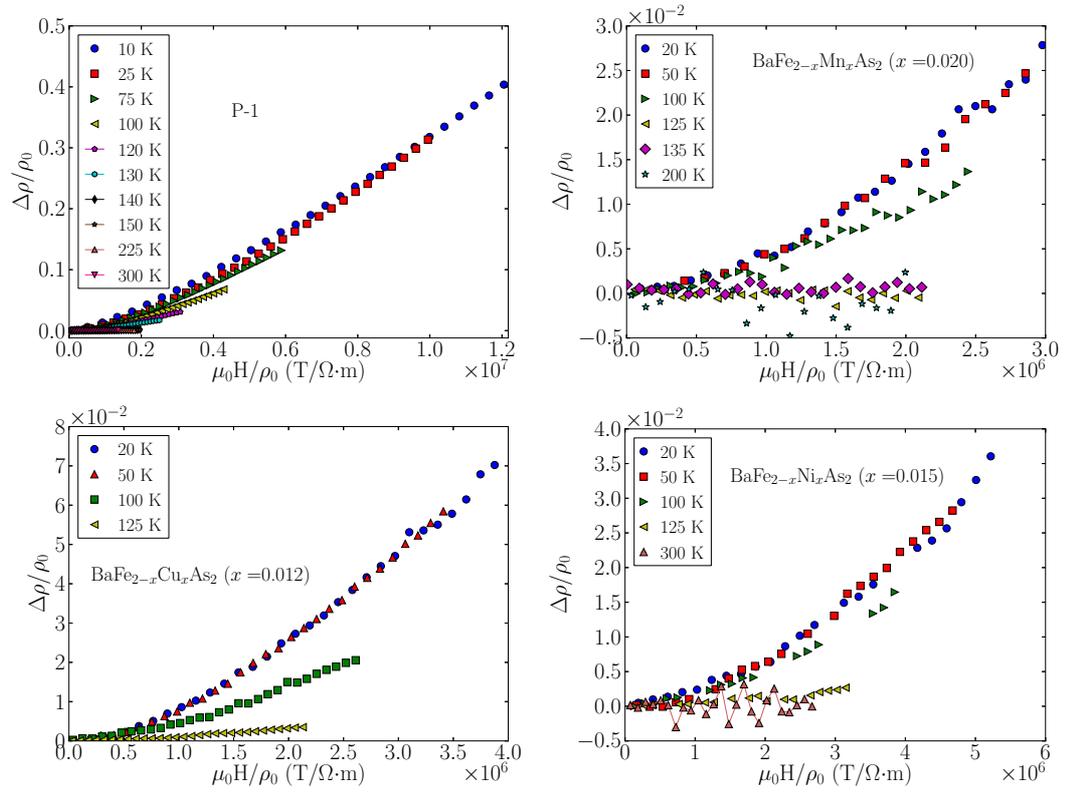


Figura B.1: Gráficos de Kohler para as amostras levemente substituídas e a amostra pura de BaFe_2As_2 estudadas no Capítulo 4.

Kohler nestas amostras não é surpreendente pois, como dito acima, isto pode acontecer em sistemas não compensados e de múltiplas bandas nas quais os tempos de relaxação dos portadores são distintos.

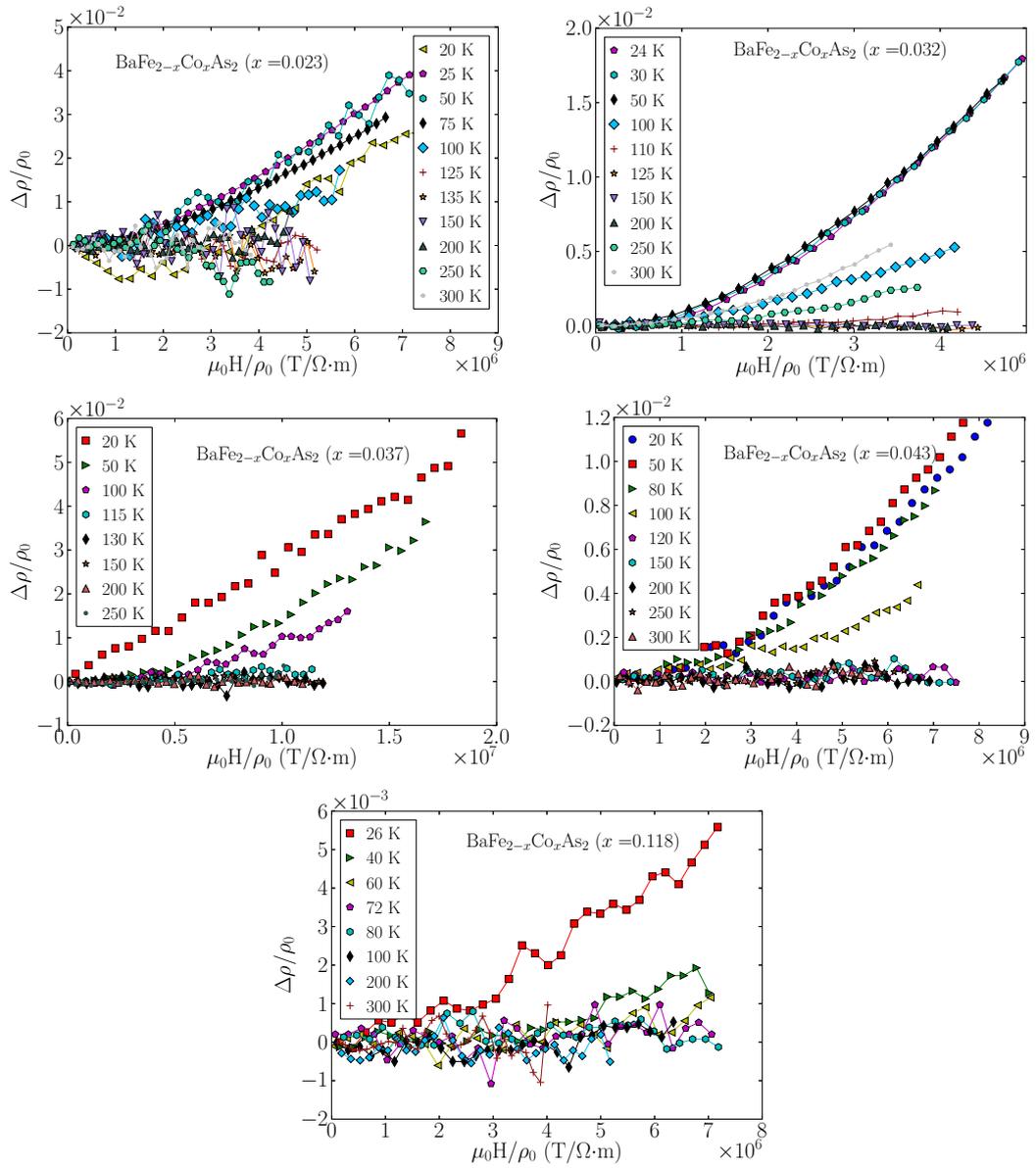


Figura B.2: Gráficos de Kohler para a série de amostras substituídas com Co estudadas no Capítulo 5.

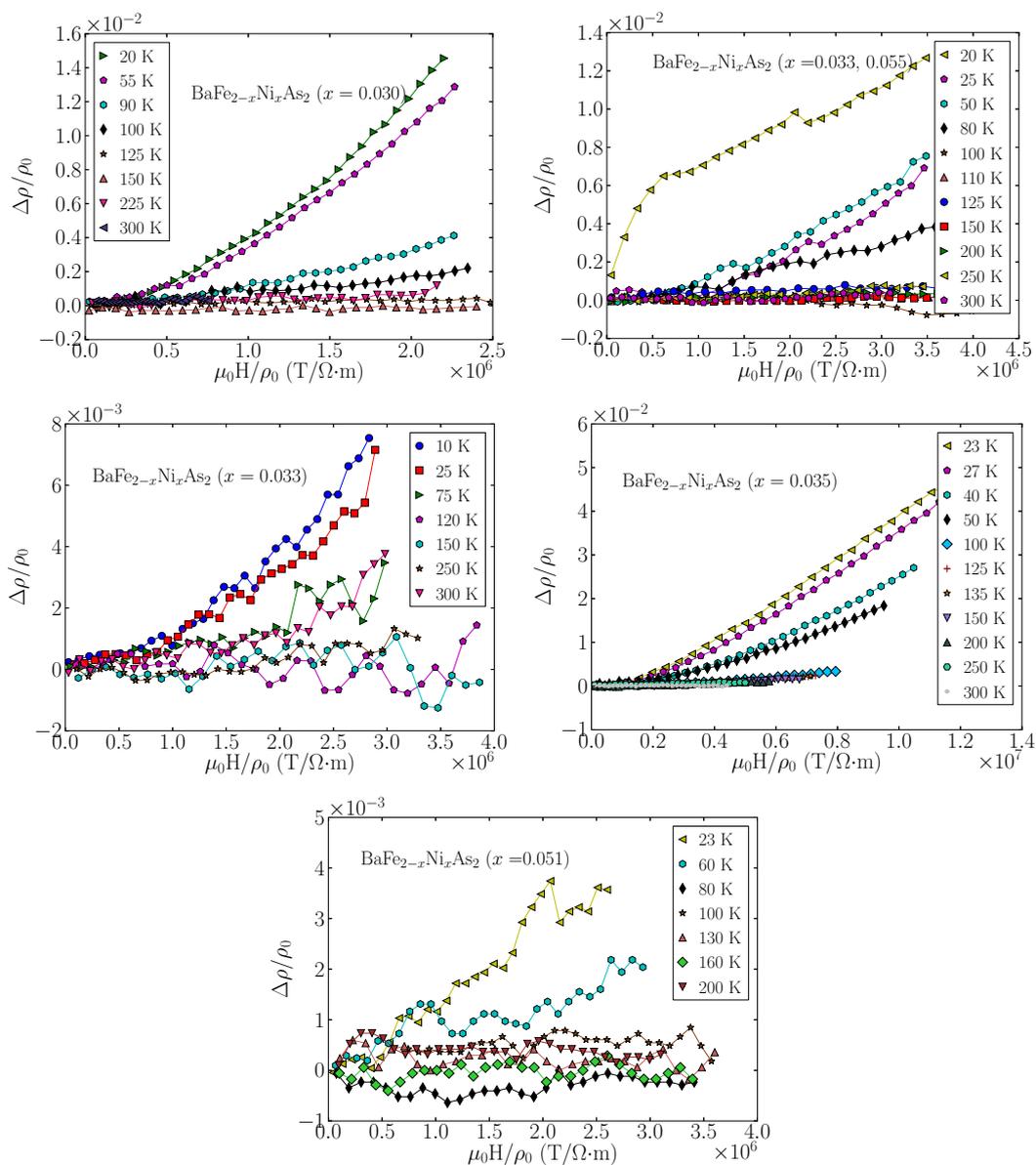


Figura B.3: Gráficos de Kohler para a série de amostras substituídas com Ni estudadas no Capítulo 5. O gráfico correspondente à primeira amostra da série, com a concentração de Ni $x = 0.015$ está reportado no último painel da Fig. B.1.

Referências Bibliográficas

- [1] H. K. Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 12:120, 1911.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44):787–788, 1933.
- [3] F. London and London. H. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 149(866):71–88, 1935.
- [4] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. On the theory of superconductivity. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 20:1064, 1950.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175–1204, Dec 1957.
- [6] J. G. Bednorz. Possible high t_c superconductivity in the balacuo system. *Z. Phys. B*, 64(1):189–193, 1986.
- [7] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. 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.
- [8] Johnpierre Paglione and Richard L. Greene. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nat. Phys.*, 6(9):645–658, Sep 2010.
- [9] F. Rullier-Albenque, D. Colson, and A. Forget. Longitudinal magnetoresistance in Co-doped BaFe_2As_2 and LiFeAs single crystals: Interplay between spin fluctuations and charge transport in iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 88:045105, Jul 2013.
- [10] A. Olariu, F. Rullier-Albenque, D. Colson, and A. Forget. Different effects of Ni and Co substitution on the transport properties of BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 83:054518, Feb 2011.
- [11] Hai-Hu Wen and Shiliang Li. Materials and novel superconductivity in iron pnictide superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter phys.*, 2:121–140, Jan 2011.
- [12] A. Yamamoto, J. Jaroszynski, C. Tarantini, L. Balicas, J. Jiang, and Guerevich A. Small anisotropy, weak thermal fluctuations and high field superconductivity in Co-doped iron pnictide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *App. Phys. Lett.*, 94:062511, Feb 2009.

- [13] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono. To what extent iron-pnictides new superconductors have been clarified: a progress report. *J. Phy. Soc. Jpn.*, 78(6):062001, Jun 2009.
- [14] Qimiao Si and Elihu Abrahams. Strong correlations and magnetic frustration in the high T_c iron pnictides. *Phys. Rev. Lett.*, 101:076401, Aug 2008.
- [15] J. P. Rodriguez and E. H. Rezayi. Low ordered magnetic moment by off-diagonal frustration in undoped parent compounds to iron-based high- T_c superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 103:097204, Aug 2009.
- [16] R.M. Fernández, A.V. Chubukov, and J. Schmalian. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nature Phys*, 10:97–104, Jan 2014.
- [17] Jiansheng Wu and Philip Phillips. Experimental detection of sign-reversal pairing in iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 79:092502, Mar 2009.
- [18] Wei-Qiang Chen, Fengjie Ma, Zhong-Yi Lu, and Fu-Chun Zhang. π junction to probe antiphase s -wave pairing in iron pnictide superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 103:207001, Nov 2009.
- [19] C. Day. Iron based superconductors. *Physics today*, pages 36–40, Aug 2009.
- [20] C. Cantoni *et.al.* Orbital occupancy and charge doping in iron-based superconductors. *Adv. Mater.*, 26:6193 – 6198, Jul 2014.
- [21] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar. Magnetism and charge dynamics in iron pnictides. *Nat Phys*, 7:294, Apr 2011.
- [22] D. J. Singh and M.-H. Du. Density functional study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 100:237003, Jun 2008.
- [23] L. W. Harriger, H. Q. Luo, M. S. Liu, C. Frost, J. P. Hu, M. R. Norman, and Pengcheng Dai. Nematic spin fluid in the tetragonal phase of BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 84:054544, Aug 2011.
- [24] 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*, 5:555, Jul 2009.
- [25] Chang Liu, Takeshi Kondo, Ni Ni, A. D. Palczewski, A. Bostwick, G. D. Samolyuk, R. Khasanov, M. Shi, E. Rotenberg, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski. Three- to two-dimensional transition of the electronic structure in CaFe_2As_2 : A parent compound for an iron arsenic high-temperature superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 102:167004, Apr 2009.
- [26] I.I. Mazin and J. Schmalian. Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview. *Physica C*, 469:614–623, May 2009.
- [27] J.H. et. al. Chu. In-plane resistivity anisotropy in an underdoped iron arsenide superconductor. *Science*, 329:824–826, Aug 2010.
- [28] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. arXiv:0805.4630, Jul 2008.

- [29] J. G. Analytis, H-H. Kuo, R. D. McDonald, M. Wartenbe, P. M. C. Rourke, N. E. Hussey, and I. R. Fisher. Transport near a quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Nature Physics*, 10:194–197, Mar 2014.
- [30] A. S. Sefat, R. Jin, A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus. Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 101:117004, Sep 2008.
- [31] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, and X. H. Chen. The peculiar physical properties and phase diagram of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ single crystals. *New Journal of Physics*, 11:045003, Apr 2009.
- [32] T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainani, and S. Shin. Orbital-dependent modifications of electronic structure across the magnetostructural transition in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 104:057002, Feb 2010.
- [33] 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, Dec 2008.
- [34] Hsueh-Hui Kuo, Jiun-Haw Chu, Scott C. Riggs, Leo Yu, Peter L. McMahon, Kristiaan De Greve, Yoshihisa Yamamoto, James G. Analytis, and I. R. Fisher. Possible origin of the nonmonotonic doping dependence of the in-plane resistivity anisotropy of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ (T= Co, Ni and Cu). *Phys. Rev. B*, 84:054540, Aug 2011.
- [35] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, Ni Ni, J. Q. Yan, and A. Kracher. Decoupling of the superconducting and magnetic/structural phase transitions in electron-doped BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 80:060501, Aug 2009.
- [36] M. M. Piva, M. Besser, K. Mydeen, T. M. Garitezi, P. F. S. Rosa, C. Adriano, Z. Fisk, Urbano R. R. Nicklas M., and P. G. Pagliuso. Combined external pressure and Cu-substitution studies on BaFe_2As_2 single crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27:145701, Mar 2015.
- [37] N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. Phase diagrams of single crystals $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$ (M= Rh and Pd). *Phys. Rev. B*, 80:024511, Jul 2009.
- [38] P. F. S. Rosa, C. Adriano, T. M. Garitezi, M. M. Piva, K. Mydeen, T. Grant, Z. Fisk, M. Nicklas, R. R. Urbano, R. M. Fernandes, and P. G. Pagliuso. Possible unconventional superconductivity in substituted BaFe_2As_2 revealed by magnetic pair-breaking studies. *Scientific Reports*, 4:6252, Sep 2014.
- [39] M. Merz, F. Eilers, Th. Wolf, P. Nagel, H. v. Löhneysen, and S. Schuppler. Electronic structure of single-crystalline $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ probed by x-ray absorption spectroscopy: Evidence for effectively isovalent substitution of Fe^{2+} by Co^{2+} . *Phys. Rev. B*, 86:104503, Sep 2012.
- [40] P. F. S. Rosa, C. Adriano, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, and P. G. Pagliuso. Site specific spin dynamics in BaFe_2As_2 : tuning the ground state by orbital differentiation. *Scientific Reports*, 4:6543, Oct 2014.

- [41] V. Brouet, Ping-Hui Lin, Y. Texier, J. Bobroff, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, M. Casula, P. Werner, S. Biermann, F. Rullier-Albenque, A. Forget, and D. Colson. Large temperature dependence of the number of carriers in co-doped BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 110:167002, Apr 2013.
- [42] R. S. Dhaka, S. E. Hahn, E. Razzoli, Rui Jiang, M. Shi, B. N. Harmon, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and Adam Kaminski. Unusual temperature dependence of band dispersion in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ and its consequences for antiferromagnetic ordering. *Phys. Rev. Lett.*, 110:067002, Feb 2013.
- [43] Paul C. Canfield and Sergey L. Bud'ko. Feas-based superconductivity: a case study of the effects of transition metal doping on BaFe_2As_2 . *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1:27–50, Apr 2010.
- [44] Rafael M. Fernandes, Daniel K. Pratt, Wei Tian, Jerel Zarestky, Andreas Kreyssig, Shibabrata Nandi, Min Gyu Kim, Alex Thaler, Ni Ni, Paul C. Canfield, Robert J. McQueeney, Jörg Schmalian, and Alan I. Goldman. Unconventional pairing in the iron arsenide superconductors. *Phys. Rev. B*, 81:140501, Apr 2010.
- [45] 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, Jan 2009.
- [46] Rafael M. Fernandes, Saurabh Maiti, Peter Wölfle, and Andrey V. Chubukov. How many quantum phase transitions exist inside the superconducting dome of the iron pnictides? *Phys. Rev. Lett.*, 111:057001, Jul 2013.
- [47] Taichi Terashima, Nobuyuki Kurita, Megumi Tomita, Kunihiro Kihou, Chul-Ho Lee, Yasuhide Tomioka, Toshimitsu Ito, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Tian Liang, Masamichi Nakajima, Shigeyuki Ishida, Shin-ichi Uchida, Hisatomo Harima, and Shinya Uji. Complete fermi surface in BaFe_2As_2 observed via Shubnikov de Haas oscillation measurements on detwinned single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 107:176402, Oct 2011.
- [48] P. Richard, K. Nakayama, T. Sato, M. Neupane, Y.-M. Xu, J. H. Bowen, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, X. Dai, Z. Fang, H. Ding, and T. Takahashi. Observation of dirac cone electronic dispersion in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 104:137001, Mar 2010.
- [49] Khuong K. Huynh, Yoichi Tanabe, and Katsumi Tanigaki. Both electron and hole dirac cone states in $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$ confirmed by magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 106:217004, May 2011.
- [50] S. Ishida, T. Liang, M. Nakajima, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Kida, M. Hagiwara, Y. Tomioka, T. Ito, and S. Uchida. Manifestations of multiple-carrier charge transport in the magnetostructurally ordered phase of BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 84:184514, Nov 2011.
- [51] M. Nakajima, T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, and S. Uchida. Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide BaFe_2As_2 revealed by optical spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 108:12238, Jul 2011.

- [52] W. Z. Hu, J. Dong, G. Li, Z. Li, P. Zheng, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang. Origin of the spin density wave instability in $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A=\text{Ba},\text{Sr}$) as revealed by optical spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 101:257005, Dec 2008.
- [53] M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, Y. Yoshida, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, and S. Uchida. Evolution of the optical spectrum with doping in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 81:104528, Mar 2010.
- [54] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides. *Nat. Mater.*, 10:932–935, Dec 2011.
- [55] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [56] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Harcourt Brace College Publishers.
- [57] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley and Sons, Inc, 1986.
- [58] K. K. Huynh, Y. Tanabe, T. Urata, S. Heguri, K. Tanigaki, T. Kid, and M Hagiwara. Mobility spectrum analytical approach for intrinsic band picture of $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$. *New Journal of physics*, 16, Sep 2014.
- [59] Yuri M Galperin. *Introduction to modern solid state physics*. Oslo University, 2011.
- [60] I. A. Campbell and A. Fert. *Ferromagnetic materials, Vol. 3*. North Holland Publishing Company, 1982.
- [61] M. F. Mott. The resistance and thermoelectric properties of the transition metals. *Proc. Roy. Soc.*, 156:368 – 382, Aug 1936.
- [62] T. Kasuya. Electrical resistance of ferromagnetic metals. *Progress of Theoretical Physics*, 16:58 – 63, Jul 1956.
- [63] T. Kasuya. Electrical resistivity of ferromagnetic niquel and iron based alloys. *J. Phys. F*, 6:849, 1976.
- [64] Y. Onose, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, and Y. Tokura. Doping dependence of transport properties in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. *Phys. Rev. B*, 72:224431, Dec 2005.
- [65] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong. Anomalous hall effect. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1539–1592, May 2010.
- [66] Noam Haham, James W. Reiner, and Lior Klein. Scaling of the paramagnetic anomalous hall effect in SrRuO_3 . *Phys. Rev. B*, 86:144414, Oct 2012.
- [67] A. Fert, P. Pureur, A. Hamzic, J. P. Kappler, and P. M. Levy. Hall effect in $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Pd}_3$ mixed-valence alloys. *Phys. Rev. B*, 32:7003–7004, Nov 1985.
- [68] P. M. Levy and A. Fert. Effect of crystal fields on the hall effect in Kondo-type systems. *Phys. Rev. B*, 39:12224–12231, Jun 1989.
- [69] P. M. Levy. Extraordinary hall effect in Kondo-type systems: Contributions from anomalous velocity. *Phys. Rev. B*, 38:6779–6797, Oct 1988.

- [70] V. H. Tran. Effect of randomness on anomalous hall coefficient in antiferromagnet U_2PdGa_3 . *Materials Science-Poland*, 26:1069, 2008.
- [71] J. Stankiewicz, A. D. Bianchi, and Z. Fisk. Magnetotransport measurements on $Nd_{1-x}Ca_xB_6$. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(1):012192, 2010.
- [72] A. Hamzic, A. Fert, M. Miljak, and S. Horn. Hall effect in the heavy-fermion compound $CePtSi$. *Phys. Rev. B*, 38:7141–7143, Oct 1988.
- [73] C. Surgers, G. Fischer, P. Winkel, and H. Lohneysen. Large topological hall effect in the non-collinear phase of an antiferromagnet. *Nature Communications*, 5:3400, Mar 2014.
- [74] Robert Karplus and J. M. Luttinger. Hall effect in ferromagnetics. *Phys. Rev.*, 95:1154–1160, Sep 1954.
- [75] Hua Chen, Qian Niu, and A. H. MacDonald. Anomalous hall effect arising from noncollinear antiferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 112:017205, Jan 2014.
- [76] J. Kubler and C. Felser. Non-collinear antiferromagnets and the anomalous hall effect. *EPL (Europhysics Letters)*, 108(6):67001, 2014.
- [77] Xiao Chen, Shuai Dong, and J.-M. Liu. Flux state and anomalous quantum hall effect in the square double-exchange model. *Phys. Rev. B*, 81:064420, Feb 2010.
- [78] Gen Tatara and Hiroshi Kohno. Permanent current from noncommutative spin algebra. *Phys. Rev. B*, 67:113316, Mar 2003.
- [79] Chen Yanchao, Lu Xingye, Wang Meng, Luo Huiqian, and Li Shiliang. Systematic growth of $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ large crystals. *Supercond. Sci. Technol.*, 24, Mar 2011.
- [80] T. M. Garitezi, C. Adriano, P. G. Pagliuso, and et. al. Synthesis and characterization of $BaFe_2As_2$ single crystals grown by In-flux technique. *Braz. J. Phys.*, 43:223–229, Jul 2013.
- [81] Instituto de ciencia de materiales de Madrid. Magnetómetro tipo SQUID, <http://www.icmm.csic.es/pomt/squid.htm>, 2001.
- [82] Mike McElfresh. *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements*. Purdue University, 1994.
- [83] Athena S. Sefat, Michael A. McGuire, Brian C. Sales, Rongying Jin, Jane Y. Howe, and David Mandrus. Electronic correlations in the superconductor $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ with low carrier density. *Phys. Rev. B*, 77:174503, May 2008.
- [84] Marianne Rotter, Marcus Tegel, Dirk Johrendt, Inga Schellenberg, Wilfried Hermes, and Rainer Pöttgen. Spin-density-wave anomaly at 140 k in the ternary iron arsenide $BaFe_2As_2$. *Phys. Rev. B*, 78:020503, Jul 2008.
- [85] S. Aswartham, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, M. Kumar, A. U. B. Wolter, C. Hess, D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, S. V. Borisenko, G. Behr, B. Büchner, and S. Wurmehl. Hole doping in $BaFe_2As_2$: The case of $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 85:224520, Jun 2012.

- [86] E. P. Rosenthal, E. F. Andrade, C. J. Arguello, R. M. Fernandes, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, A. J. AU Millis, and A. N. Pasupathy. Visualization of electron nematicity and unidirectional antiferroic fluctuations at high temperatures in NaFeAs. *Nat Phys*, 10:225 – 232, Feb 2014.
- [87] T. M. Garitezi, Lesseux G. G., P. F. S. Rosa, C. Adriano, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, P. G. Pagliuso, and R. R. Urbano. High field nuclear magnetic resonance in transition metal substituted BaFe₂As₂. *J. Appl. Phys.*, 115:D711, Feb 2014.
- [88] 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 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. *Phys. Rev. B*, 80:140508, Oct 2009.
- [89] Stankiewicz J. and Z. Bianchi, A. D. Fisk. Magnetotransport measurements on Nd_{1-x}Ca_xB₆. *J. Phys.: Condens. Matter*, 200:012192, 2009.
- [90] Rafael M. Fernandes and Oskar Vafeek. Distinguishing spin-orbit coupling and nematic order in the electronic spectrum of iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 90:214514, Dec 2014.
- [91] S. V. Borisenko, D. V. Evtushinsky, Z. H. Liu, I. Morozov, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Buchner, A. N. Yaresko, T. K. Kim, M. Hoesch, T. Wolf, and N. D. Zhigadlo. Direct observation of spin-orbit coupling in iron-based superconductors. *Nat Phys*, 12:311 – 317, Dec 2015.
- [92] Hikaru Kawamura. Anomalous hall effect as a probe of the chiral order in spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 90:047202, Jan 2003.
- [93] F. Wolff Fabris, P. Pureur, J. Schaf, V. N. Vieira, and I. A. Campbell. Chiral anomalous hall effect in reentrant AuFe alloys. *Phys. Rev. B*, 74:214201, Dec 2006.
- [94] Mengshu Liu, Leland W. Harriger, Huiqian Luo, Meng Wang, R. A. Ewings, T. Guidi, Hyowon Park, Kristjan Haule, Gabriel Kotliar, S. M. Hayden, and Pengcheng Dai. Nature of magnetic excitations in superconducting BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As₂. *Nat Phys*, 8:376, Feb 2012.
- [95] N. P. Ong. *Physical Properties of the High Temperature Superconductors Vol. 2*. World Scientific Singapore, 1990.
- [96] M. Grayson, L. Rigal, D. C. Schmadel, H. D. Drew, and P. J. Kung. Far infrared hall effect in normal state of YBCO. *Int. J. Mod. Phys. B*, 16:3148, Aug 2002.
- [97] Y Chen, Lu X., Wang M., Luo H., and Li S. Systematic growth of BaFe_{2-x}Ni_xAs₂ large crystals. *Superconductor Science and Technology*, 24:065004, Mar 2011.
- [98] Steffen Backes, Daniel Guterding, Harald O Jeschke, and Roser Valentí. Electronic structure and de Haas–van Alphen frequencies in KFe₂As₂ within LDA+DMFT. *New Journal of Physics*, 16(8):083025, Aug.
- [99] Jean Diehl, Steffen Backes, Daniel Guterding, Harald O. Jeschke, and Roser Valentí. Correlation effects in the tetragonal and collapsed-tetragonal phase of CaFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 90:085110, Aug 2014.

- [100] N. Harrison and S. E. Sebastian. Dirac nodal pockets in the antiferromagnetic parent phase of FeAs superconductors. *Phys. Rev. B*, 80:224512, Dec 2009.
- [101] Athena S. Sefat, Michael A. McGuire, Rongying Jin, Brian C. Sales, David Mandrus, Filip Ronning, E. D. Bauer, and Yuriy Mozharivskyj. Structure and anisotropic properties of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 1, \text{ and } 2$) single crystals. *Phys. Rev. B*, 79:094508, Mar 2009.
- [102] P. F. S. Rosa, C. Adriano, W. Iwamoto, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, and P. G. Pagliuso. Evolution of Eu^{2+} spin dynamics in $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 86:165131, Oct 2012.
- [103] P. F. S. Rosa, B. Zeng, C. Adriano, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, L. Balicas, M. D. Johannes, R. R. Urbano, and P. G. Pagliuso. Quantum oscillations in EuFe_2As_2 single crystals. *Phys. Rev. B*, 90:195146, Nov 2014.
- [104] M. G. Kim, A. Kreyssig, A. Thaler, D. K. Pratt, W. Tian, J. L. Zarestky, M. A. Green, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman. Antiferromagnetic ordering in the absence of structural distortion in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 82:220503, Dec 2010.
- [105] Ross H. McKenzie, J. S. Qualls, S. Y. Han, and J. S. Brooks. Violation of Kohler's rule by the magnetoresistance of a quasi-two-dimensional organic metal. *Phys. Rev. B*, 57:11854–11857, May 1998.

Anexos

As referências bibliográficas dos artigos publicados durante o tempo de doutorado são listadas a seguir:

- Field Induced Kinetic Energy Density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystals, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 28(2), 407 (2015)
- High field paramagnetic effect in YBCO single crystals with different oxygen contents, *Journal of Physics: Conference Series* 568(2), 022036 (2014)
- The role of magnetic excitations in magnetoresistance and Hall effect of slightly TM-substituted BaFe_2As_2 compounds (TM = Mn, Cu, Ni), submetido para publicação em *Physica C*