

**Estudos de magnetismo e
supercondutividade em pnictideos de Fe
através de técnicas de sonda local**

Julián Andrés Munévar Cagigas

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/MCT

Rio de Janeiro, Brasil

2013

Tese submetida ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
sob orientação da Professora **Elisa Maria Baggio Saitovitch**
para a obtenção do título de Doutor em Física
por **Julián Andrés Munévar Cagigas**

2013

“...don't waste your time or time will waste you...”

Muse

*A mi familia
y a mis amigos.*

Agradecimentos

Desejo expressar meu reconhecimento mais profundo à Professora Elisa Baggio-Saitovitch pela orientação, pelas discussões estimulantes e pelo apoio constante para a realização deste trabalho.

Também desejo expressar meus agradecimentos aos professores Dalber Sanchez Candela e Hans Micklitz, que me acompanharam ao longo do processo de elaboração da tese e com os quais tive a oportunidade de discutir os resultados e aprender. Aos professores Yasutomo Uemura e Graeme Luke, com os quais tive a única oportunidade de participar nas medidas de μ SR, que formam parte importante desta tese.

Também agradeço a todas as pessoas que me facilitaram o desenvolvimento do trabalho aqui no CBPF: ao pessoal da criogenia, do laboratório de Mössbauer e da secretaria.

Agradeço profundamente às pessoas que me acompanharam neste período, fazendo com que esse tempo no Rio de Janeiro fosse uma etapa única na minha vida, que deixará grandes amigos para a vida. Também agradeço às pessoas que conheci ao longo do desenvolvimento deste trabalho, colegas com os quais tive oportunidade de ter discussões valiosas.

Finalmente, e não menos importante, quero expressar meu agradecimento à minha família e velhos amigos da Colômbia, pois, apesar da distância os laços com eles ficam mais fortes a cada dia, e sem o apoio deles o desenvolvimento desta tese não teria sido fácil.

Quero agradecer o apoio para participação em congressos e realização de medidas em TRIUMF, da PG do CBPF, da NSF e do I2CAM.

Este trabalho foi desenvolvido no CBPF, mediante uma bolsa concedida pelo Governo do Brasil, através do CNPq.

Após a descoberta da ordem supercondutora em compostos de $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ no ano 2008, surgiu um grande interesse da comunidade científica em conhecer e estudar os mecanismos responsáveis pela ordem supercondutora nesta família de compostos e outros pnictídeos de Fe que foram descobertos em um curto prazo de tempo. A supercondutividade nestas famílias de compostos surge após a a rede cristalina ser distorcida e mudar os níveis de energia dos elétrons $3d$ do Fe, seja através de pressão externa ou dopagem. Os compostos pai são antiferromagnéticos tipo SDW e após a dopagem os compostos entram num estado supercondutor com emparelhamento tipo onda s^{+-} , o que faz deles supercondutores não convencionais. Esta descrição geral é válida para as famílias de compostos $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, CaFe_2As_2 , $(\text{Ba,K})(\text{Fe,Ni})_2\text{As}_2$, $(\text{Sr,Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ e $\text{Sr}_4\text{A}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{A} = \text{Sc, V}$).

A espectroscopia Mössbauer e a espectroscopia de rotação de spin muônico μSR são técnicas de sonda local muito poderosas porque, através delas, é possível obter informações únicas que são complementares às outras técnicas utilizadas para caracterizar estes compostos. Nesta tese são estudadas principalmente as propriedades estruturais e magnéticas de compostos policristalinos e monocristalinos das famílias de pnictídeos de ferro, abrangendo o diagrama de fase completo quando possível. São utilizadas técnicas bulk como difração de raios X, magnetização e resistividade, junto com técnicas de sonda local como espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de rotação de múons μSR . A combinação destas técnicas de caracterização serve para distinguir claramente ordenamento magnético ou a ordem supercondutora. Para as amostras que se encontram no regime subdopado no diagrama de fase, ou que apresentam magnetismo e supercondutividade, a combinação das duas técnicas permite mostrar em que casos se observa coexistência, separação de fases ou competição das duas ordens presentes. Destaque importante deve ser dado ao comportamento do campo hiperfino ao entrar no domo de SC a baixas temperaturas, mostrando que a diminuição dos

picos de Bragg nas medidas de nêutrons para as mesmas amostras reflete uma redução do momento do Fe.

Abstract

After the discovery of the superconducting order in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ compounds in 2008, an interest from the scientific community of knowing and studying the mechanism responsible for the superconducting order in these compound families raised. Superconductivity in these compound families appears in general after distorting the crystal lattice and change the Fe $3d$ electron energy levels, either through external pressure or doping. The parent compounds are SDW-type antiferromagnetic and after doping the compounds enter into a superconducting state with s^{+-} wave pairing, that makes them unconventional superconductors. This description is valid for $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, CaFe_2As_2 , $(\text{Ba,K})(\text{Fe,Ni})_2\text{As}_2$, $(\text{Sr,Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ and $\text{Sr}_4\text{A}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{A} = \text{Sc, V}$) compounds.

Mössbauer spectroscopy and muon spin rotation spectroscopy are very powerful local probe techniques because, through them, it is possible to obtain unique information that other techniques can not retrieve. In this thesis are studied the structural and magnetic properties of polycrystalline and single crystal compounds of iron pnictide family samples, covering the full phase diagram when possible. Bulk techniques such as X-ray diffraction, magnetization and resistivity are used together with Mössbauer spectroscopy and μSR . The combination of these characterization techniques is useful to distinguish either magnetic order or superconductivity. For the samples found in the underdoped regime in the phase diagram, or that show magnetism and superconductivity, the combination of two local probe techniques reveals in which cases is observed coexistence, phase separation or competition between these two orders. Has to be remarked the behavior of the hyperfine field when enters into the SC dome at low temperatures, showing that the reduction of the Bragg peaks observed in neutron measurements for the same samples reflects a reduction of the Fe moment.

Después del descubrimiento de superconductividad en compuestos de $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ en el año 2008, surgió un interés de la comunidad científica por conocer y estudiar los mecanismos responsables por el orden superconductor en estas familias de compuestos. La superconductividad en estas familias de compuestos surge generalmente después de distorsionar la red cristalina e cambiar los niveles de energía de los electrones $3d$ del Fe, sea a través de presión externa o dopaje. Los compuestos padre son antiferromagnéticos tipo SDW e después del dopaje los compuestos entran en estado superconductor con emparejamiento de tipo onda s^{+-} , que implica superconductividad no convencional. Esta descripción general aplica para los compuestos $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, CaFe_2As_2 , $(\text{Ba,K})(\text{Fe,Ni})_2\text{As}_2$, $(\text{Sr,Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ y $\text{Sr}_4\text{A}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{A} = \text{Sc, V}$).

La espectroscopía Mössbauer y la espectroscopía de rotación de muones son técnicas de sonda local muy poderosas porque, a través de ellas, es posible obtener información única que otras técnicas no pueden ofrecer. En esta tesis son estudiadas las propiedades estructurales y magnéticas de compuestos policristalinos y monocristales de las familias de pnictidos de Fe, cubriendo el diagrama de fase completo cuando es posible. Son utilizadas técnicas bulk como difracción de rayos X, magnetización y resistividad con técnicas de sonda local como espectroscopía Mössbauer y espectroscopía de rotación de muones. La combinación de estas técnicas de caracterización sirve para distinguir claramente el ordenamiento magnético u orden superconductor. Para las muestras que se encuentran en el régimen subdopado en el diagrama de fase, o que presentan magnetismo y superconductividad, la combinación de estas dos técnicas sirve para mostrar en qué casos se observa coexistencia, separación de fases o competición entre estos dos fenómenos. Debe ser resaltado el comportamiento del campo hiperfino cuando entra en el domo SC a bajas temperaturas, mostrando que la reducción de los picos de Bragg en las medidas de neutrones para las mismas muestras reflejan una

reducción del momento del Fe.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vii
Resumen	viii
1 Introdução	1
1.1 Supercondutividade	5
1.1.1 Teorias BCS e Ginzburg-Landau	6
1.1.2 Supercondutores de alta temperatura crítica - Cupratos	8
1.1.3 Supercondutores não Convencionais	9
1.2 Coexistência e competição entre magnetismo e supercondutividade	11
1.2.1 Ordenamento magnético tipo SDW e supercondutividade	15
1.3 Pnictideos de Ferro	16
1.3.1 Compostos “1111”	18
1.3.2 Compostos “122”	22
1.3.3 Compostos “11”, “111” e outros	28
1.3.4 Mecanismos de ordenamento em pnictideos de ferro	32
1.4 Técnicas experimentais	33
1.4.1 Resistividade	33
1.4.2 Magnetização	34
1.4.3 Espectroscopia Mössbauer	37

1.4.4	Espectroscopia de rotação de spin muonico μ SR	41
2	Estudos Mössbauer em compostos da família 1111	47
2.1	$\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	47
2.1.1	Difração de Raios X e espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente	48
2.1.2	Magnetização	50
2.1.3	Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas para $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO	51
2.2	$\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	57
2.2.1	Espectros Mössbauer do CeFeAsO	57
2.2.2	Espectros Mössbauer da série de compostos $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$	62
3	Estudos Mössbauer em compostos da família 122	66
3.1	CaFe_2As_2 e BaFe_2As_2	66
3.1.1	Estudos Mössbauer em monocristais de CaFe_2As_2	67
3.1.2	Espectros Mössbauer para o monocristal BaFe_2As_2	74
3.2	$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$	76
4	Magnetismo e SC com técnicas de sonda local	84
4.1	Magnetismo no mosaico de monocristais supercondutores $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$	85
4.1.1	Resistividade, Magnetização e μ SR	85
4.1.2	Espectroscopia Mössbauer no ^{151}Eu e no ^{57}Fe	89
4.2	Magnetismo e supercondutividade nos mosaicos de monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$	93
4.2.1	Escolha do Modelo de Ajuste	95
4.2.2	Espectros Mössbauer	96
4.2.3	Medidas μ SR nos monocristais de $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$	102
4.2.4	Discussão	104
4.3	$\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$	106
5	Conclusões	112
A	Apêndice	117
A.1	Preparação das Amostras	117
A.2	Interações Hiperfinas	119

A.2.1	Deslocamento Isomérico	120
A.2.2	Desdobramento Quadropolar	122
A.2.3	Interação Hiperfina Magnética	124
A.3	Espectroscopia Mössbauer em monocristais	126
A.4	Lista de publicações	129

Lista de Figuras

1.1	Estrutura padrão da perovskita LaCu_2O_4	8
1.2	(a) Estrutura típica dos rutenocupratos [37]. (b) Estrutura cristalina do composto binário MgB_2 [39]. (c) Diagramas de fase dos compostos de férmions pesados CePd_2Si_2 e YbRh_2Si_2 [40]. (d) Estrutura cristalina dos borocarbeto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e o LuNiBC [41].	10
1.3	Descrição da simetria de gap de energia de onda s e onda d [43].	12
1.4	Estrutura cristalina padrão para os compostos da família (a) “1111” (LaFeAsO) e (b) “122” (BaFe_2As_2). Os átomos de cor laranja são de Fe.	17
1.5	(a) Curva de magnetização obtida para o composto LaFeAsO através de μSR e espectroscopia Mössbauer [46]. (b) Representação da superfície de Fermi obtida de cálculos teóricos [48]. (c) Resistividade e susceptibilidade magnética do LaFeAsO [46]. Fica claro o aumento de espalhamento de elétrons abaixo da T_S . (d) Diagrama de fase para o sistema $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ obtido de medidas de μSR [2].	18
1.6	Estruturas cristalinas e magnéticas para o (a) NdFeAsO [3] e para o (b) PrFeAsO [56]. Observa-se que os momentos das terras raras apresentam diferentes orientações.	20
1.7	Diagramas de fase para o (a) $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [5] realizado através de μSR , e para o $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ propostos baseados em (b) medidas de difração de nêutrons [4] e (c) medidas de μSR [63].	21
1.8	Relação entre o ângulo As-Fe-As do tetraedro FeAs_4 , e a temperatura de transição supercondutora T_C . Obtido de [65].	22

- 1.9 (a) Estrutura cristalina do LaFeAsO comparada com a estrutura cristalina do BaFe₂As₂.
 (b) Padrões de difração de raios X do monocristal BaFe₂As₂ e parâmetro de rede mostrando a transição de fase estrutural. Reproduzido de [66]. 23
- 1.10 (a) Esquema da coexistência de ordens magnética e supercondutora em dimensões mesoscópicas [22]. (b) Resposta magnética, diagrama de fase e volume de fração magnética das amostras de Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, e (c) parâmetro de ortorrombicidade e frequência de precessão dos múons, onde é observado uma competição entre fases magnética e supercondutora [76]. 25
- 1.11 (a) Diagrama de fase do BaFe_{2-x}Co_xAs₂ obtido através de medidas de resistividade, magnetização e calor específico [77]. (b) Comportamento de duas linhas de Bragg que refletem a transição estrutural, a transição magnética e a redução na intensidade quando o material BaFe_{2-x}Co_xAs₂ entra no estado supercondutor [25]. (c) Diagrama de fase do BaFe_{2-x}Ni_xAs₂ e (d) intensidade das linhas de Bragg que refletem a ordem magnética e a redução do momento magnético quando o composto entra no estado supercondutor [78]. 26
- 1.12 (a) Diagrama de fase do EuFe₂As_{2-x}P_x obtido através de medidas de resistividade e magnetização [90]. (b) Curvas de resistividade e magnetização da amostra supercondutora e ferromagnética EuFe₂As_{1.4}P_{0.6} [23]. 27
- 1.13 (a) Estrutura cristalina do composto LiFeAs [92]. (b) “Uemura plot” da temperatura de transição supercondutora versus a densidade de superfluido, onde se mostra que o LiFeAs segue uma tendência diferente dos cupratos e a maioria dos pnictídeos [93]. (c) Diagrama de fase do NaFe_{1-x}Co_xAs, onde é mostrado que para o composto pai ainda existe coexistência de supercondutividade e magnetismo [93]. (d) Esquema da temperatura de transição supercondutora em função da dopagem do grupo “111” de supercondutores de Fe [94]. (e) Diagrama de fase do FeTe_{1-x}Se_x [97]. 29
- 1.14 (a) Superestrutura cristalina do K_{0.744}Fe_{1.613}Se₂, e diagramas de fase para o (b) (Tl,K)Fe_xSe₂ e (c) K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z [98]. 30
- 1.15 (a) Estrutura cristalina e padrão de difração de raios X, e (b) resposta magnética e de transporte do Sr₄V₂O₆Fe₂As₂ [17]. 31
- 1.16 (a) Tetraedros de FeAs mostrando o ordenamento dos momentos magnéticos dos átomos de Fe [20]. (b) Diagrama de fase e momento magnético teórico calculado para o cenário do emparelhamento de pares de Cooper com onda tipo s^{+-} . (c) Representação do tipo de emparelhamento dos pares de Cooper nos pnictídeos de Fe [21]. 33

1.17 (a) Esquema do método das quatro pontas para medir resistividade e (b) Foto de uma amostra e a preparação dos contatos.	35
1.18 Esquema do magnetometro SQUID.	36
1.19 Cascata de decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe	39
1.20 Esquema do espectrômetro utilizado na obtenção de espectros Mössbauer.	40
1.21 (a) Esquema de produção do pión e decaimento em um múon e um neutrino. (b) Representação da violação da paridade no decaimento do pión. (c) Distribuição angular dos pósitrons gerados do decaimento do múon [116].	43
1.22 (a) Esquema da detecção e configuração experimental para a espectroscopia de múons no modo de campo transversal [116]. (b) Distribuição do decaimento de múons e espectro de polarização do múon em função do tempo [117]. (c) Configuração experimental para medidas de rotação de spin muonico em campo zero [116].	44
2.1 Padrões de difração de Raios X para os compostos NdFeAsO e $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. O refinamento Rietveld da estrutura permite estabelecer que os compostos cristalizam em estrutura tetragonal, grupo de simetria $P4/nmm$, e a análise dos padrões permite identificar as impurezas FeAs e FeAs_2 no NdFeAsO	49
2.2 Espectros Mössbauer para os compostos $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO , obtidos à temperatura ambiente.	50
2.3 Magnetização medida em modo ZFC para as amostras de NdFeAsO e $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. O comportamento da curva para a amostra de NdFeAsO é similar aos reportados em trabalhos similares [52], enquanto a curva do $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ apresenta claramente o aparecimento do estado supercondutor a 45 K.	51
2.4 Espectros Mössbauer para o composto $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, varrendo temperatura desde 295 K até 1.5 K. Não foi encontrada nenhuma transição estrutural nem magnética no átomo sonda de ^{57}Fe	52
2.5 Espectros Mössbauer para o composto NdFeAsO , no intervalo de 150 K até 1.5 K. É observado um desdobramento das linhas de absorção, que evolui para um sexteto devido ao ordenamento magnético dos momentos do Fe. Os espectros a baixas temperaturas foram ajustados com 2 componentes magnéticas, enquanto para os espectros próximos da T_N foi necessário usar duas componentes magnéticas mais um dubleto paramagnético.	53
2.6 Curvas de campo hiperfino, fração paramagnética e desdobramento quadrupolar obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra NdFeAsO	55

2.7	Espectros Mössbauer para o composto CeFeAsO, medidos desde 160 K até 1.5 K. As linhas vermelhas correspondem ao ajuste final, as linhas azuis à fração paramagnética e as linhas verde e violeta correspondem a sítios magnéticos.	59
2.8	Dependência com a temperatura do deslocamento isomérico δ_{IS} , o desdobramento quadrupolar ΔE_Q e a largura de linha Γ obtidas dos espectros Mössbauer na amostra CeFeAsO.	60
2.9	Campo magnético hiperfino para ambos os sítios magnéticos e a fração paramagnética da amostra de CeFeAsO (proporção em área) obtida de medidas de espectroscopia Mössbauer. No eixo à direita para o B_{HF} é mostrado o equivalente em momento magnético [137].	61
2.10	Espectros Mössbauer da série de compostos CeFeAsO _{1-x} F _x medidos em (a) temperatura ambiente e (b) 4.2 K. Em (c) é mostrado o espectro Mössbauer a 4.2 K do composto CeFeAsO _{0.9} F _{0.1} , onde a linha vermelha indica o ajuste total e a linha azul mostra a componente não magnética do composto.	63
2.11	(a) Deslocamento isomérico δ_{IS} e largura de linha Γ da série de compostos CeFeAsO _{1-x} F _x a temperatura ambiente. (b) Campo magnético hiperfino B_{hf} da série de compostos CeFeAsO _{1-x} F _x , onde se observam valores do B_{hf} diferentes de zero na fase onde o composto apresenta supercondutividade. Os valores do T_C são mostrados para guiar o leitor.	64
3.1	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de (a) uma folha de monocristal de CaFe ₂ As ₂ com a face do cristal perpendicular ao raio γ , (b) um mosaico construído com várias folhas de monocristal e todas com o eixo c paralelo ao raio γ , e (c) um mosaico com o eixo c fazendo um ângulo de 55 graus com o raio γ	69
3.2	Espectros Mössbauer do mosaico de monocristais de CaFe ₂ As ₂ medidos na faixa de temperaturas de 182 K até 4.3 K. Observa-se uma componente magnética abaixo de 170 K.	71
3.3	Campo magnético hiperfino obtido dos ajustes dos espectros Mössbauer medidos do mosaico de monocristais de CaFe ₂ As ₂ , onde é observado claramente que a temperatura de ordenamento magnético está em torno de 173 K. É mostrado também o campo magnético hiperfino normalizado, e o ajuste dos dados seguindo o modelo de Bean-Rodbell.	72
3.4	Desdobramento quadrupolar ΔE_Q , ângulo entre o V_{ZZ} e o B_{hf} e a fração da componente paramagnética obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer para o mosaico de CaFe ₂ As ₂	73

3.5	(a) Espectros Mössbauer da amostra BaFe_2As_2 para diferentes temperaturas. (b) Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer da amostra BaFe_2As_2 .	75
3.6	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de mosaicos de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Os mosaicos foram construídos com várias camadas dos monocristais cada um com o eixo c paralelo à direção do raio γ .	77
3.7	Espectros Mössbauer do mosaico de monocristais de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ na faixa de temperatura de 4.2 a 65 K.	79
3.8	Espectros Mössbauer do mosaico de monocristais de $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ na faixa de temperatura de 4.2 a 155 K.	80
3.9	(a) O campo magnético hiperfino B_{hf} no ^{57}Fe para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ em função da temperatura. O espectro Mössbauer em 4.2 K para o $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ foi ajustado com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e um sítio paramagnético cristalino. O valor de campo mostrado na figura corresponde ao campo magnético hiperfino médio da distribuição. (b) Fração dos átomos de Fe no estado paramagnético estimado da área de absorção ressoante. As linhas são guias para o leitor.	82
4.1	Foto do mosaico construído do monocristal de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$.	86
4.2	Medidas de resistividade para um pequeno monocristal de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$, para campos magnéticos externos de até 7 T. O começo da redução da resistividade e o ponto médio da transição em 0 T são estimados em 15 e 10 K respectivamente. As duas figuras inseridas mostram a resistividade entre 2 e 300 K sem campo, e o campo externo em função do T_C^{mid} .	86
4.3	Susceptibilidade magnética obtida dos monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$, com o eixo c (a) paralelo e (b) perpendicular ao campo externo. Uma transição magnética é claramente observada em 18 K, seguida da transição supercondutora em 10 K. A figura no inset em (a) mostra a susceptibilidade para um campo externo de 2 Oe com o campo perpendicular ao eixo c , entre 6 e 20 K.	87
4.4	Espectros de μSR em campo zero com uma faixa de tempo de (a) 0-80 ns e (b) 0-3 μs que foram medidos com o spin inicial do múon perpendicular ao eixo c . O espectro em (a) foi deslocado verticalmente para maior clareza. (c) Frequência de precessão do múon e fração do volume magnético da amostra em função da temperatura. (d) Coeficiente de relaxação da polarização do spin extraído dos espectros apresentados em (b).	88

4.5	(a) Espectros Mössbauer no núcleo ^{151}Eu para o mosaico em temperatura ambiente e em 4.2 K. (b) Espectros Mössbauer no núcleo ^{57}Fe para o mosaico em estudo, entre 1.5 e 50 K.	91
4.6	Parâmetros hiperfinos extraídos dos espectros Mössbauer para o ^{57}Fe . O campo magnético hiperfino é comparado com o campo hiperfino equivalente no sítio do múon obtido das medidas de μSR com campo zero; abaixo de T^* os dos valores dos campos hiperfinos se afastam um do outro. A largura de linha mostra um máximo perto de 15 K, contrário ao coeficiente de relaxação do múon. O ângulo entre o campo hiperfino e o V_{ZZ} também mostra uma mudança abrupta em T^*	92
4.7	Medidas de susceptibilidade magnética realizadas em monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ com 50 Oe de campo aplicado, paralelo ao eixo c	94
4.8	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para o mosaico de $\text{BaFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{As}_2$ medidos em 4.35 K. Um campo externo de 5 T foi aplicado paralelo ao eixo c do mosaico.	96
4.9	Espectros Mössbauer para os mosaicos de $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x = 0.065, 0.075, 0.085$). Os raios γ são paralelos ao eixo c dos cristais. Ajustes tomando o modelo de dois sítios são mostrados, com o sítio magnético (linhas azuis) e não magnético (linhas verdes) abaixo de T_N	97
4.10	Campo magnético hiperfino B_{hf} , campo magnético pelo volume da fração magnética da amostra e fração do volume magnético extraídos dos ajustes nos espectros Mössbauer do mosaico de $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$	99
4.11	(a) Frações de volume magnético obtidas dos espectros Mössbauer para os mosaicos de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. As linhas desenhadas a partir do eixo de temperatura indicam as temperaturas de transição supercondutora T_C para cada amostra. (b) Fração do volume não magnético em função da dopagem x . O diagrama de fase é mostrado para comparação. A linha reta vermelha através dos dados serve como guia para os olhos. A região entre as linhas pontilhadas no diagrama de fase mostram onde tem coexistência de supercondutividade e magnetismo, enquanto o resto do diagrama mostra ou magnetismo ou supercondutividade.	101
4.12	Campo magnético hiperfino B_{hf} para os mosaicos de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ em função da temperatura. A região dentro das caixas pretas no lado esquerdo é mostrada de forma expandida no lado direito da figura. T_C é indicada por linhas verticais.	102
4.13	Montagem dos monocristais de $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$ para realizar os experimentos de ZF- μSR na linha M15 no TRIUMF, Canadá.	103

- 4.14 (a) Espectros de assimetria de μ SR em campo zero para monocristais de $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$. Os espectros foram ajustados com duas componentes, uma de relaxação rápida e uma com relaxação menor. (c) Fator de assimetria para as duas componentes e (d) coeficiente de relaxação para o sinal correspondente à componente exponencial, que mostra a variação da relaxação abaixo de T_C 104
- 4.15 Espectros Mössbauer nas amostras (a) $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e (b) $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$. (amostra 3). O espectro em (a) foi ajustado tomando um dubleto e um sexteto não resolvido dando conta da ordem do Fe neste composto. A largura de linha para a amostra (b) é praticamente independente da temperatura. 107
- 4.16 (a) Campo magnético hiperfino estático e momento magnético correspondente da amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (amostra 3), estimada da largura de linha. (b) A fração de volume magnético da amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ obtida da fração em área do sítio magnético utilizado para ajustar os espectros abaixo de 40 K. (c) Histérese magnética observada no $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (amostra 3). 108
- 4.17 Espectros temporais de medidas μ SR em campo zero nas amostras (a) $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e (b) $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (amostra 3). Medidas em campo longitudinal confirmaram que a oscilação observada e a relaxação são devidas a campos estáticos. (c) Medidas de magnetização de $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ que confirma a supercondutividade em 25 K. 109
- 4.18 (a) Frequência de precessão do múon em campo zero observada na amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$. (b) Comparação desta frequência com outras observadas em sistemas de pnictídeos de Fe [145]. (c) Frações dos volumes das regiões com ordenamento magnético, extraído da amplitude de oscilação dos espectros de μ SR na amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$. (d) Coeficiente de relaxação da componente “rápida” do múon em campo zero devido ao ordenamento magnético, (e) coeficiente de relaxação “lenta” do volume paramagnético observado num campo transversal de 200 G, e (f) fração do volume magnético na amostra supercondutora $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Os resultados em (d) e (f) foram obtidos da amostra 3, enquanto o resultado em (e) da amostra 1: ambos tendo composições nominais iguais. A susceptibilidade da amostra 1 em (e) revela o aparecimento da supercondutividade. 111
- A.1 Esquema do desdobramento de níveis de energia do íon do ^{57}Fe incluindo o efeito do deslocamento isomérico e a interação de quadrupolo elétrico. 124
- A.2 Esquema do desdobramento de níveis de energia do íon do ^{57}Fe levando em conta somente o efeito do campo magnético hiperfino. 125

A.3 Simulação realizada para mostrar o efeito sobre o espectro de absorção da orientação do cristal com respeito ao raio γ , para o caso que a amostra é não magnética e quando a amostra é magnética. 128

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades do elétron, do múon e do próton. [117]	42
2.1	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes realizados nos espectros Mössbauer dos compostos $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO , incluindo impurezas.	49
3.1	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes realizados nos espectros Mössbauer dos compostos $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$	78
3.2	Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste realizado no espectros Mössbauer do composto $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ em 4.2 K, utilizando múltiplos sítios para o Fe.	80

CAPÍTULO 1

Introdução

Nesta tese serão apresentados e discutidos resultados relacionados com o estudo de supercondutores baseados em ferro ou “*iron pnictides*”, usando principalmente as técnicas de espectroscopia Mössbauer (ME) e espectroscopia de rotação de spin muonico (μ SR), técnicas de sonda local. Serão focalizados os fenômenos de magnetismo e supercondutividade através destas técnicas, além de mudanças estruturais por ME.

O estudo da supercondutividade ganhou uma nova família de compostos no ano 2008, quando Hideo Hosono descobriu que os compostos LaFeOP e $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ apresentavam supercondutividade em 4 K e 26 K respectivamente [1]. Estes compostos são formados por camadas de $(\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})$ separadas por camadas de $(\text{La}^{3+}(\text{O,P})^{2-})$. O fato de serem compostos contendo Fe gerou grandes expectativas na comunidade científica, pois eram raros os casos onde supercondutividade é observada em compostos com elementos normalmente magnéticos, e abria muitas possibilidades para estudar e entender o fenômeno da supercondutividade e sua competição com magnetismo.

O estudo do diagrama de fase para $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ realizado através de μ SR e espectroscopia Mössbauer deu conta de uma transição da ordem magnética ao estado supercondutor em torno de $x = 0.04$, observando que o valor máximo da T_C ocorria para $x = 0.10$ [2]. O composto pai LaFeAsO apresenta uma transição estrutural do grupo de simetria tetragonal $P4/nmm$ para o ortorrômbico $Cmma$, seguida por uma transição de fase magnética numa temperatura menor que a transição estrutural. O tipo de ordem magnética dos momentos de Fe é de onda de densidade de spin (SDW) se propagando no plano ab . A supercondutivi-

dade nesta família 1111 de compostos normalmente aparece depois que estas duas transições (magnética e estrutural) são suprimidas com a dopagem com F.

Maior expectativa foi gerada pelos compostos similares com outros elementos de terras raras, com valores de T_C que podem ser considerados de alta temperatura crítica. $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ por exemplo, apresenta uma transição supercondutora em 46 K para $x = 0.20$ [3], e a série $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ também tem uma transição supercondutora em torno de 40 K para uma ampla faixa de dopagem x [4]. A família $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ mostra T_C máxima de 55 K com $x = 0.15$ e evidência de coexistência de magnetismo e supercondutividade na região limite entre estas duas ordens [5]. A família $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ apresentou a maior T_C até agora (56 K [6]), com a segunda com maior temperatura crítica, depois dos cupratos.

Depois destas descobertas, foram sintetizados materiais com diversas variações, mas conservando a camada de FeAs, mostrando supercondutividade em temperaturas razoavelmente altas. A família 122 de pnictídeos de ferro, relacionada com compostos cuja composição é $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{As}_2$ (sendo $A = \text{Ba, Sr, Ca, Eu}$), tem o mesmo comportamento da família 1111, exceto que a transição magnética e estrutural ocorrem na mesma temperatura. A série $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, que consiste de camadas de FeAs separadas por átomos de (Ba,K), apresenta supercondutividade em 38 K para $x \simeq 0.4$ [7]. Dopagem no sítio do Fe, como no caso da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, apresenta supercondutividade acima de $x \sim 0.05$ coexistindo com magnetismo até $x \simeq 0.10$ [8]. $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ se comporta de forma similar ao caso de dopagem com Co, atingindo uma T_C máxima de 25 K [9]. $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [10] e $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [11] apresentam comportamentos similares aos descritos anteriormente. EuFe_2As_2 também apresenta supercondutividade pela aplicação de pressão ou substituição de cada um dos elementos: dopando com K no sítio do Eu [12], Co no sítio do Fe [13] e P no sítio do As [14].

Outros pnictídeos de ferro também apresentam supercondutividade, embora tenham estruturas diferentes aos compostos descritos anteriormente. O LiFeAs da família 111 com $T_C = 18$ K [15], e o FeSe da família 11 [16] com $T_C = 27$ K sob pressão de 1.48 GPa, são exemplos de supercondutores baseados em Fe cujo composto pai não é magnético. Por outro lado, os compostos da família 42622 são formados por camadas de FeAs separadas por camadas de perovskita, que também podem apresentar supercondutividade e até coexistência de magnetismo e supercondutividade, com o magnetismo ocorrendo na camada de perovskita e a supercondutividade na camada de FeAs [17, 18, 19]

A maioria dos compostos pai dos pnictídeos de Fe apresentam ordenamento antiferromagnético tipo onda de densidade de spin (SDW), que consiste em momentos magnéticos ferro ou antiferromagneticamente modulados ao longo de uma superestrutura. Este tipo de

acoplamento é gerado por “pacotes” de elétrons ou buracos com a mesma densidade, separadas e centradas em $(0, 0)$ (buracos) e (π, π) (elétrons) na zona de Brillouin, que depois da transição magnética ficam congruentes na superfície de Fermi. A supercondutividade é induzida através de flutuações magnéticas, que distorcem a superfície de Fermi e reduzem o aninhamento ou ligação entre os “pacotes” de elétrons e buracos, dando possibilidade aos elétrons de formar os pares de Cooper. Estas flutuações magnéticas podem ser induzidas através de dopagem ou pressão externa, e possuem uma conexão com a estrutura cristalina dos compostos [20]. O tipo de simetria de emparelhamento dos pares de Cooper tinha sido proposta como sendo de onda- s , diferente dos cupratos onde o emparelhamento é do tipo onda- d , mas estudos mais rigorosos demonstraram que o tipo de emparelhamento dos pares de Cooper nos pnictídeos de Fe é do tipo s^{+-} , classificando-os como supercondutores não convencionais [21].

Uma das grandes questões revisitada depois dos estudos nos pnictídeos de Fe foi sobre a coexistência de magnetismo e supercondutividade. Para a maioria dos diagramas de fase estudados é encontrada uma região onde magnetismo e supercondutividade coexistem: na região da subdopagem*. Em particular a família $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, medidas de μSR , MFM e difração de nêutrons e raios X indicam que pode ocorrer coexistência de magnetismo e supercondutividade, explicada como uma separação de fases na amostra em escala nanoscópica [22]. A ocorrência de supercondutividade e ferromagnetismo foi encontrado também em monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$, onde a ordem ferromagnética deve-se aos momentos de Eu^{2+} [23]. Correlações magnéticas e supercondutividade são encontradas em amostras policristalinas da série $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [5], enquanto que estudos de μSR em monocristais de $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ mostram uma separação de fases magnética e supercondutora [24].

Mas provavelmente os trabalhos mais significativos nesta direção foram publicados na *Physical Review Letters* no mesmo dia, 21 de agosto de 2009 [25, 26], dando conta de uma transição estrutural separada de uma transição magnética do $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x = 0.094$ e $x = 0.08$), e abaixo da transição supercondutora T_C é observada uma redução no parâmetro magnético (intensidade dos picos de Bragg) através de medidas de espalhamento e difração de nêutrons. O mais interessante destes trabalhos é que eles revelam uma competição entre o magnetismo e a supercondutividade, explicada como uma redistribuição do peso espectral dos picos de Bragg para uma ressonância de spin.

Existem técnicas que oferecem informação do volume total da amostra, como medidas de susceptibilidade, resistividade, difração de raios X e nêutrons, entre outras. As técnicas de

*em inglês: underdoped region

sonda local como a espectroscopia de rotação de spin muonico μ SR, ressonância magnética nuclear NMR, ressonância paramagnética eletrônica ESR e espectroscopia Mössbauer, tem mostrado ser muito úteis para revelar as propriedades destes materiais supercondutores no nível microscópico. Estas técnicas podem contribuir com informações obtidas localmente em sítios específicos da rede cristalina, pois algumas são elementos selectivos. Em particular, a espectroscopia Mössbauer tem potencial para contribuir com informação adicional e nova para o fenômeno da supercondutividade e a coexistência com o magnetismo, pois o Fe, um dos átomos de sonda local utilizados para a espectroscopia Mössbauer, já faz parte da estrutura e não é necessário dopar o sistema com o átomo sonda (^{57}Fe), correndo o risco de alterar as propriedades dos compostos ou destruir a supercondutividade. Além disso, a espectroscopia Mössbauer fornece tanto informação sobre a estrutura das amostras quanto sobre sua ordem magnética.

O objetivo principal desta tese é apresentar resultados e análise de medidas de espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de rotação de spin muonico realizadas nos mesmos compostos policristalinos e mosaicos de monocristal de pnictídeos de Fe. São estudadas as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos pai de diversas famílias, a evolução da estrutura magnética em função da dopagem dos compostos e as propriedades dos compostos em estado supercondutor no regime subdopado. São exploradas as vantagens das técnicas de sonda local utilizadas nesta tese, visando obter uma melhor compreensão da competição do magnetismo e supercondutividade nestes compostos, a coexistência e/ou separação de fases, e a relação com o tipo de ordem magnética e emparelhamento dos pares de Cooper.

A seguir, são apresentados conceitos gerais da supercondutividade e o magnetismo, uma introdução ao estado da arte da supercondutividade em pnictídeos de Fe, a questão da coexistência de magnetismo e supercondutividade, e por último uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas nesta tese. O capítulo 2 contém os resultados relacionados com estudos de espectroscopia Mössbauer em amostras policristalinas da família 1111 em fase magnética e/ou supercondutora. O capítulo 3 é uma extensão do capítulo 2, exceto que neste capítulo são analisados mosaicos de monocristal da família 122. Finalmente, o capítulo 4 apresenta alguns resultados relacionados com estudos de espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de rotação de spin muonico μ SR em compostos das famílias 122 e 42622, sendo a coexistência de magnetismo e supercondutividade a questão central deste capítulo, e onde serão amplamente discutidos os resultados e observações de coexistência e/ou competição de magnetismo e supercondutividade.

1.1 Supercondutividade

Há mais de um século, em 1911, o físico holandês Heike Kammerling Onnes, fazia pesquisa de refrigeração em temperaturas muito baixas através da liquefação do hélio, estudando o comportamento de elementos nesta faixa de temperaturas. Sua expectativa era encontrar que, seguindo a lei de Ohm, em temperaturas muito próximas do zero absoluto os elétrons deixariam de se movimentar, revelando informações sobre a resistividade residual. Foi assim que, enquanto estudava as propriedades do mercúrio e outros elementos, ele encontrou que a resistividade elétrica caía para zero abruptamente em 4.2 K. O seu trabalho foi reconhecido com o prêmio Nobel do ano 1913, pelas suas pesquisas no comportamento da matéria que levou à liquefação do hélio [27].

Uma das características encontradas nos materiais supercondutores era a ocorrência de resistividade zero ou condutividade infinita abaixo de certo valor de temperatura T_C , característico para cada material. É possível que um destes materiais supercondutores consiga manter correntes circulando por um anel por muito tempo (10^5 anos) sem perdas. Esta propriedade constitui uma das grandes aplicações potenciais dos materiais supercondutores.

Outra propriedade dos supercondutores é diamagnetismo perfeito, descoberto por Meissner e Ochsenfeld em 1935 [28]. O efeito Meissner explica que o campo magnético pode ser expulso do interior de um material quando ele entra na transição supercondutora. Isto não pode ser explicado somente pelo fato do material ser condutor perfeito, cuja tendência é aprisionar o fluxo de campo magnético. A supercondutividade pode ser destruída com um campo magnético H_C que está relacionado com a diferença de energia entre os estados normal e supercondutor em campo zero. O comportamento do campo crítico em função da temperatura segue um comportamento do tipo

$$H_c(T) \simeq H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right). \quad (1.1)$$

Estas duas propriedades foram inicialmente explicadas através das equações de London [29], propondo a inclusão de um parâmetro λ que depende da densidade de portadores de carga supercondutores n_s , e que possibilita uma descrição microscópica do fenômeno da supercondutividade. As equações de London são

$$\vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\lambda \vec{J}_s) \quad (1.2)$$

$$\vec{H} = -c \vec{\nabla} \times \lambda \vec{J}_s. \quad (1.3)$$

Este fator λ é conhecido como o comprimento de penetração do campo magnético num material supercondutor, sendo um dos parâmetros fundamentais para descrever um material supercondutor. Quando a segunda equação de London é combinada com a equação de Maxwell $\vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{J}$ é obtido

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{\vec{H}}{\lambda^2}, \quad (1.4)$$

o que significa que o campo magnético tem um comprimento de penetração λ dentro do material supercondutor. Estendendo o argumento dado pelos irmãos London, o comprimento de penetração é definido como

$$\lambda_L(0) = \left(\frac{mc^2}{4\pi ne^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.5)$$

onde n corresponde à densidade de portadores de carga supercondutor.

Para fazer uma correção na interpretação de λ , Pippard no ano 1953 [30] faz uma extensão da teoria de London, argumentando que só os elétrons com energias próximas a kT_C da energia de Fermi realmente contribuiriam ao fenômeno observado em T_C , e através do princípio de incerteza de Heisenberg poderia se definir um comprimento característico. Este parâmetro ξ_0 define o que pode ser considerado como a dimensão do caminho livre médio dos portadores de carga supercondutores.

1.1.1 Teorias BCS e Ginzburg-Landau

Depois destas descrições da supercondutividade, apareceram duas teorias que estabeleceram as bases para entender o fenômeno. Após o estabelecimento da existência de um gap de energia Δ entre o estado base e o estado excitado das quase-partículas supercondutoras, cujo suporte veio de vários experimentos que confirmavam a existência do gap [32], Bardeen, Cooper e Schrieffer [31] apresentaram a teoria na qual explicam que uma pequena atração entre elétrons pode levar a uma instabilidade na superfície de Fermi, gerando um par de elétrons com spin e momentum opostos com separação ξ_0 , chamados de pares de Cooper. Embora a interação que normalmente ocorre entre elétrons seja de repulsão, o mecanismo para explicar a formação de pares de Cooper é uma interação atrativa mediada por fônons. Os elétrons dos pares de Cooper formam um estado quântico, com momentum angular e spin opostos entre eles.

Além disso, encontraram que a energia necessária para quebrar um par de Cooper ou levar o par de Cooper do estado base ao estado excitado de quase-partícula, está relacionada

com a temperatura de transição supercondutora T_C . Medidas de calor específico mostraram que o comportamento é da forma

$$C \simeq a\gamma T_C \exp -\frac{bT_C}{T}, \quad (1.6)$$

onde a e b são constantes. Baseada nesta descoberta, a teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer foi capaz de prever que o gap de energia é dado pela fórmula

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528k_B T_C, \quad (1.7)$$

para $T \ll T_C$. A teoria BCS foi capaz de reproduzir o efeito Meissner, o efeito isotópico que consiste em uma dependência do T_C em função da massa do isótopo do elemento estudado, e foi apresentada como um caso geral da teoria de Ginzburg-Landau, que será explicada a seguir.

Quase ao mesmo tempo, V. Ginzburg e L. D. Landau apresentaram uma extensão à teoria de Landau de transições de segunda ordem, introduzindo um parâmetro de ordem complexo $\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp i\phi(\vec{r})$ que descreve os elétrons supercondutores. Deste parâmetro de ordem pode ser extraída a densidade de elétrons supercondutores usando $n_s = |\Psi(x)|^2$. Apesar de ser uma teoria fenomenológica, contribuiu ao entendimento da supercondutividade introduzindo o comprimento de coerência ξ definida como

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^*\alpha(T)|^{\frac{1}{2}}}, \quad (1.8)$$

relacionada com a dimensão dos pares de Cooper. Define-se também o parâmetro de Ginzburg-Landau $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ que é independente da temperatura, e caracteriza os materiais supercondutores.

Posteriormente, A. A. Abrikosov apresentou um trabalho [33] onde mostrou que para valores de κ muito maiores que $\frac{1}{\sqrt{2}}$, a descrição da supercondutividade mudava drasticamente. Assim, foi estabelecido que os materiais para os quais $\kappa \ll \frac{1}{\sqrt{2}}$, a transição do estado normal ao estado supercondutor é uma transição de primeira ordem, enquanto para $\kappa \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$ a transição é de segunda ordem. Depois foram encontradas outras propriedades dos supercondutores como a quantização do fluxo magnético, tunelamento (efeito Josephson) [34], para citar algumas.

1.1.2 Supercondutores de alta temperatura crítica - Cupratos

Outro capítulo da supercondutividade foi iniciado no ano 1986 quando Bednorz e Müller [35] descobriram que cerâmicas formadas por camadas de CuO eram supercondutoras com temperaturas de transição em torno de 35 K o $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$, levando à descoberta de outros cupratos com a T_C acima de 100 K. Além das vantagens que oferecem estes materiais para aplicações (não é mais preciso usar hélio líquido para atingir o estado supercondutor), continua sendo um desafio para a comunidade científica tentar descrever estes materiais, já que a teoria BCS não funciona para estes compostos. A simetria do emparelhamento dos pares de Cooper é de tipo onda d , e *flux pinning* e *flux creep*, entre outras propriedades são encontradas nestes compostos.

A estrutura destas cerâmicas supercondutoras é do tipo perovskita com deficiências em oxigênio. Camadas de CuO_2 são separadas por átomos de Y, Ba e La. Sem esta combinação de elementos ou sem deficiência em O não seria possível obter supercondutividade, porque através do conteúdo de oxigênio é controlada a valência dos átomos de Cu, como no caso do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A estrutura padrão destas perovskitas é mostrada na figura 1.1

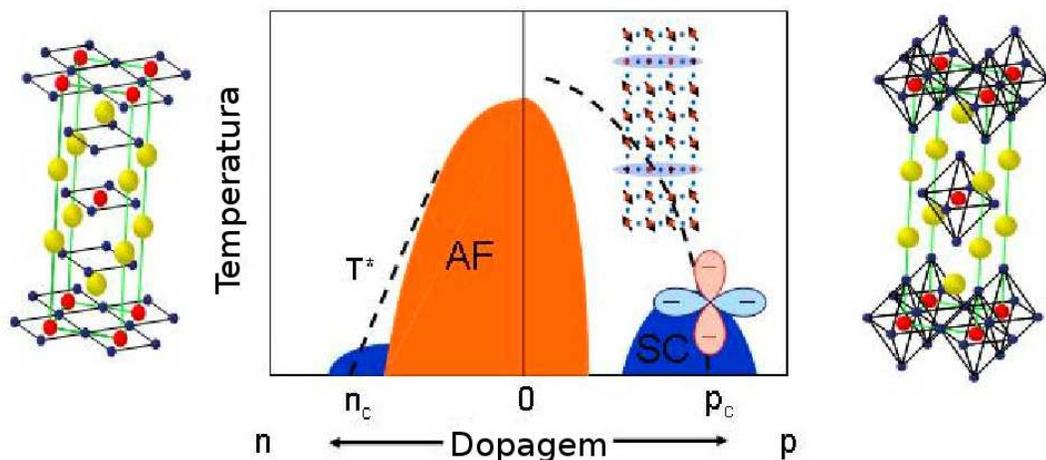


Figura 1.1: Estrutura padrão da perovskita LaCu_2O_4 . Dopagem no sítio do La por Ba ou Y gera a supercondutividade, e diagrama de fase típico para os cupratos supercondutores, quando dopados com elétrons ou buracos. Tomado de <http://www.wmi.badw-muenchen.de/FG538/general.htm>

Entre os compostos com estas características, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi o que mais ganhou popularidade, com um $T_C=92$ K que batia os recordes de temperaturas de transição supercondutora. O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é composto por camadas de CuO separadas por camadas de BaO ou Y de forma alternada. Outra família com uma estrutura mais complicada é o

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+4}$ onde temperaturas supercondutoras ainda maiores são atingidas (120 K). Outros compostos com uma estrutura similar são os M_2CuO_4 , onde M corresponde aos átomos de terras raras; neste caso a supercondutividade é induzida através de dopagem no sítio M com Sr ou Ba.

A característica geral desta família de supercondutores é que, partindo de um antiferromagnético isolante de Mott[†] obtém-se supercondutividade, através da dopagem que altera a distribuição de carga das camadas CuO. Na figura 1.1 é apresentado um diagrama de fase típico para os cupratos, quando dopados com elétrons ou buracos. Os rutenocupratos compartilham a mesma estrutura do La_2CuO_4 , trocando o Cu pelo Ru. Estes supercondutores também apresentam magnetismo, e por muito tempo o estudo destes materiais manteve o interesse da comunidade científica.

1.1.3 Supercondutores não Convencionais

Existem várias outras famílias de supercondutores que tem trazido informações relacionadas ao fenômeno da supercondutividade. Os rutenocupratos, por exemplo, são supercondutores similares aos cupratos mas apresentam magnetismo de metais de transição, neste caso do Ru [37]. Os rutenocupratos compartilham a mesma estrutura cristalina dos cupratos, tem ordem magnética é homogênea e não apresentam mudanças em torno da transição supercondutora, embora exista indicações de ordem ferromagnética. A composição destes rutenocupratos é $\text{RuSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_{10-y}$, onde RE corresponde a átomos de Y, Eu, Gd, Dy, Ho ou Er. Estes compostos foram de muita importância para o entendimento dos cupratos, e deixaram questões abertas em torno da coexistência de magnetismo e supercondutividade.

Existe uma outra família de supercondutores magnéticos de materiais intermetálicos conhecida como borocarbetos $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$. A diferença dos cupratos e outros compostos lamelares, os borocarbetos apresentam comportamento tridimensional, interação elétron-fônon forte, e uma T_C relativamente alta devido a um pico na densidade de estados no nível de Fermi, sendo supercondutores tipo BCS. Por outra parte, o magnetismo nestes compostos tem origem nos átomos de terras raras, dominado por interações de troca e não interações dipolares ou magnetismo itinerante [38], coexistindo com SC no caso de acoplamento AF entre camadas de R.

O MgB_2 é um caso especial nos compostos supercondutores pois apresenta supercondutividade em 40 K, um valor relativamente alto para um composto binário. Este composto

[†]Material isolante devido à interações elétron-elétron não consideradas em teorias convencionais de condutividade elétrica (repulsão Coulombiana). O modelo de Hubbard descreve os isolantes de Mott.

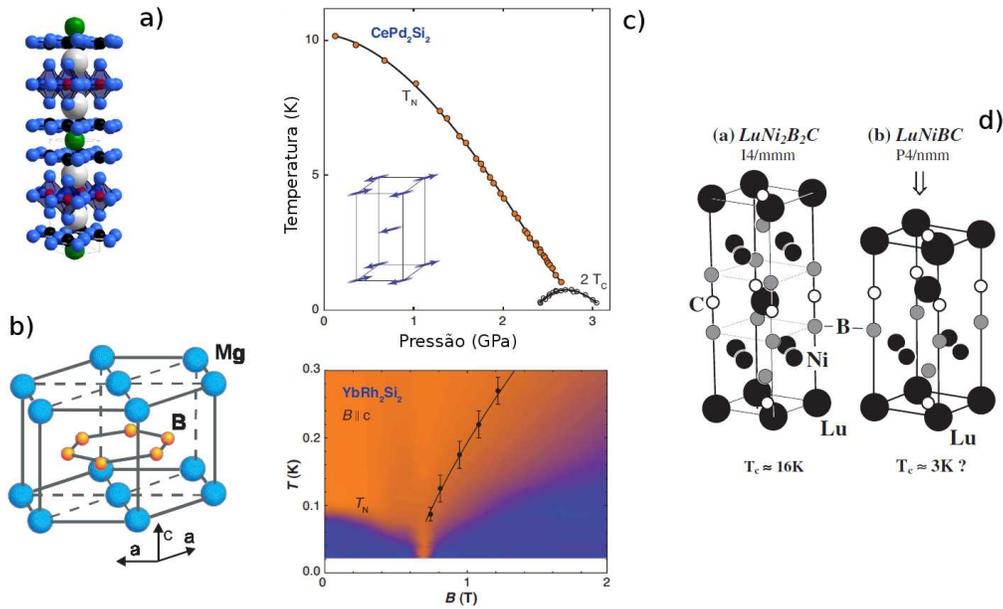


Figura 1.2: (a) Estrutura típica dos rutenocupratos [37]. (b) Estrutura cristalina do composto binário MgB_2 [39]. (c) Diagramas de fase dos compostos de férmions pesados CePd_2Si_2 e YbRh_2Si_2 [40]. (d) Estrutura cristalina dos borocarbeto $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e o LuNiBC [41].

apresenta uma estrutura cristalina simples (figura 1.2), grandes valores de comprimentos de coerência, alta corrente e campo crítico. Uma das grandes questões sobre este composto é a natureza do gap de energia, que parece ser de gap duplo, mas as informações não são conclusivas. Este composto deu origem à busca de compostos supercondutores que não sejam óxidos ou não metálicos [39].

Os compostos de férmions pesados são outra família de supercondutores, e estes além da supercondutividade, trazem muitos outros fenômenos como ferromagnetismo, pontos críticos quânticos e transições de fase quântica. O primeiro heavy fermion foi CeGe_2Si_2 , descoberto por Frank Steglich. A característica dos férmions pesados é o envolvimento de vários férmions (elétrons) nos momentos localizados na rede do material. Estes momentos interagem através da interação RKKY[‡], e esta interação pode ser destruída através de flutuações magnéticas induzidas pelo efeito Kondo[§][40].

[‡]Interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida, que consiste na descrição de átomos com múltiplos elétrons na camada de condução, e a sua interação.

[§]O efeito Kondo descreve o espalhamento de elétrons de condução por impurezas magnéticas.

1.2 Coexistência e competição entre magnetismo e supercondutividade

O conteúdo descrito nesta seção pode ser encontrado de forma detalhada no livro de Supercondutividade de Bennemann e Ketterson [42].

Nos supercondutores não convencionais, as flutuações de spin tem um papel importante, já que este está relacionado com a anisotropia do gap de energia (onda s^{+-} , onda p , onda d). O parâmetro de ordem $\Psi(\vec{r})$ da teoria de Ginzburg-Landau, serve para descrever as propriedades macroscópicas dos pares de elétrons. Posteriormente, Gorkov demonstrou que a teoria de Ginzburg-Landau pode ser extraída da teoria BCS perto de T_C , estabelecendo a relação direta entre o parâmetro de ordem supercondutor com a função de onda do par de Cooper, que por sua vez está relacionado com o gap de energia $\Delta(\vec{r})$.

Teoricamente, a ordem supercondutora envolve redução de simetria contínua por ser uma transição de segunda ordem, e as simetrias acima e abaixo do T_C sendo relacionadas da seguinte forma:

$$G = X \times R \times U(1) \times T' \quad \text{para } T > T_C \quad (1.9)$$

$$H \subset G \quad \text{para } T \leq T_C, \quad (1.10)$$

onde X representa a simetria do cristal, R a simetria do grupo de rotação, $U(1)$ é a simetria global de gauge e T' é a simetria de inversão temporal. O estabelecimento da ordem supercondutora leva a um estado de fase coerente quebrando a simetria $U(1)$, que inclui o efeito Meissner, a quantização do fluxo, e o efeito Josephson. Para os supercondutores não convencionais, outras simetrias além da $U(1)$ são quebradas, e isto será refletido nas propriedades do parâmetro de ordem, e portanto nas propriedades do gap de energia.

A função de onda do par de Cooper é antisimétrica sob troca de partícula por causa do princípio de exclusão de Pauli. Os estados de singleto de spin $S = 0$ terão valores de L pares, e estados de tripleto de spin $S = 1$ terão valores de L ímpares. A supercondutividade pode ser classificada pela paridade do estado da quasipartícula: um estado de singleto de spin terá uma função de onda $\Psi(\vec{r})$ e gap de energia $\Delta(\vec{r})$ com simetria par, enquanto um estado de tripleto de spin terá uma função de onda e gap de energia ímpar.

O parâmetro de ordem pode ser representado por componentes das representações irredutíveis Γ^j das simetrias relacionadas. Da mesma forma acontece com o gap de energia, que no espaço dos momenta fica descrito por

$$\Delta(\vec{k}) = \sum_{\mu=1}^{l_j} \eta_{\mu} \chi_{\mu}^j(\vec{k}), \quad (1.11)$$

onde l_j é a dimensionalidade da representação irredutível Γ^j , η_{μ} é um termo invariante sob as operações de G , que contém informação sobre a simetria de inversão temporal se η_{μ} for real.

Assim, $\Delta(\vec{k})$ pode ser expandido em termos das componentes do momentum \vec{k} (k_x , k_y , k_z) na zona de Brillouin. Na figura 1.3 são mostradas as representações dos gap de energia no espaço dos momenta para as simetrias s (que não possui nodos) e a simetria d (que possui nodos). A simetria s descreve os supercondutores BCS, e a simetria d descreve os cupratos, supercondutores não convencionais.

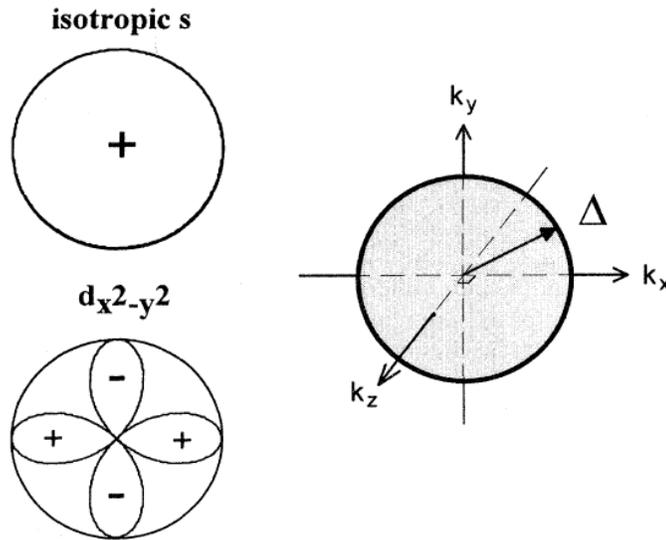


Figura 1.3: Descrição da simetria de gap de energia de onda s e onda d [43].

Voltando a descrição de compostos que apresentam correlação entre flutuações de spin e a supercondutividade, os supercondutores convencionais se caracterizam por apresentar pares de Cooper formados por interação de fônons, sendo a simetria do gap de energia de tipo onda s . O par de Cooper pode ser quebrado facilmente pela presença de um campo ou momento magnético no cristal.

Os supercondutores não convencionais oferecem múltiplos fenômenos envolvendo magnetismo e supercondutividade:

- Destruição da supercondutividade numa temperatura menor da T_C , causado por materiais com impurezas magnéticas ou efeito Kondo (supercondutividade reentrante).
- Antiferromagnetismo e supercondutividade coexistindo no mesmo material.
- Destruição da supercondutividade na transição ferromagnética em $T_{C2} \leq \theta_M < T_C$.
- Ordenamento magnético modulado sinusoidalmente ($\lambda \sim 10^2 \text{Å}$), coexistindo com supercondutividade.
- Supercondutividade induzida por um campo magnético externo \vec{H} , conhecido como efeito Jaccarino-Peter.

A conexão entre supercondutividade e magnetismo é conhecida desde os trabalhos realizados por Ginzburg em 1957 e Matthias, Suhl e Correnzwit em 1958. Estudos posteriores levaram a entender a influência de impurezas paramagnéticas, do efeito de campo elétrico cristalino, espalhamento Kondo, e flutuações de spin localizados.

Em um supercondutor convencional, os pares de Cooper são elétrons com momentum e spin opostos (\vec{k}, \uparrow). Um campo magnético aplicado \vec{H} ou um íon com momento magnético $\vec{\mu}$ na rede supercondutora pode interagir com os pares de Cooper de duas formas diferentes:

- Interação Zeeman do campo \vec{H} ou o campo de troca gerado pelo momento magnético $\vec{\mu}$, com os spins dos elétrons de condução, e/ou
- Interação eletromagnética do vetor potencial \vec{A} associado ao campo \vec{H} ou o momento $\vec{\mu}$, e o momentum do elétron \vec{k} .

Ambas interações aumentam a energia de um elétron do par de Cooper, enquanto a energia do elétron diminui. Ou seja, ambas interações atuam como quebra de pares. Essa interação então faz com que o T_C do material seja reduzida drasticamente.

A interação Zeeman leva ao campo paramagnético limite

$$H_p = \left[\frac{N(E_F)}{\chi_n - \chi_s} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.12)$$

enquanto que a interação eletromagnética leva ao campo limite

$$H_{c2}^* = \frac{\phi_0}{2\xi^2}. \quad (1.13)$$

Da teoria BCS se sabe que $\chi_s(0) = 0$ e $H_p = 1.84T_C$ em Tesla, mas interações de spin-órbita podem aumentar o χ_s e portanto o H_p .

Uma forma de evitar a quebra de pares é buscar uma estrutura magnética modulada com parâmetro de rede menor que $\xi \leq 10^2 \text{ \AA}$. Esta condição é satisfeita para estruturas antiferromagnéticas com modulação ξ , ordenamento ferromagnético sinusoidal ou helicoidal que mascare o ordenamento magnético de longo alcance para $\lambda \ll \xi$, uma interação de troca negativa que compense o campo magnético, ou uma interação magnética que gere estados de tripleto de spin para os pares de Cooper.

A queda na T_C pode ser explicada através da interação dos elétrons de condução e as impurezas de spin como fonte de espalhamento. Esta teoria foi desenvolvida por Abrikosov e Gorkov no ano 1961, predizendo também a supercondutividade sem gap de energia. Esta teoria não pode ser utilizada quando existe hibridização dos elétrons das camadas d ou f com os elétrons da banda de condução, quando existe um íon de demagnetização abaixo de uma temperatura T_0 associada com as flutuações de momentos localizados, ou uma compensação de momentos localizados por elétrons de condução (efeito Kondo).

As interações de troca para impurezas de íons de metais de transição são descritas pelo hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{ex} = -2\mathcal{J}(g_{\mathcal{J}} - 1)\vec{J} \cdot \vec{s} \simeq -2\mathcal{J}\vec{S} \cdot \vec{s}, \quad (1.14)$$

com $\mathcal{J} \sim \mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_1$, onde $\mathcal{J}_0 > 0$ é o termo de interação de Heisenberg e $\mathcal{J}_1 < 0$ o termo de mistura covalente entre os elétrons d e f e os elétrons de condução.

Para íons com camadas f parcialmente preenchidas (Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), a hibridização entre os elétrons da camada f e os elétrons de condução é fraca e portanto $\mathcal{J} \sim \mathcal{J}_0$ (troca ferromagnética). Para íons com camadas f completamente preenchidas (Ce, Pr, Sm, Eu, Tm, Yb, actínidos), existe uma hibridização forte e $\mathcal{J} \sim \mathcal{J}_1$ (troca antiferromagnética). A interação de troca pode produzir também ordenamento magnético tipo vidro de spin ou ordenamento magnético de longo alcance com momentos localizados via interação RKKY.

Se a interação de troca é ferromagnética, existe uma dependência entre T_C e a concentração de impurezas n_{Cr} descrita através da relação:

$$\ln\left(\frac{T_C}{T_{C_0}}\right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - 0.14\frac{nT_{C_0}}{n_{Cr}T_C}\right), \quad (1.15)$$

onde n é proporcional a $\alpha = \tau_s^{-1}$, e $\psi(x)$ é a função digama. O valor τ_s^{-1} é o tempo de vida do par de Cooper, que não é infinito por causa das impurezas que quebram o par.

Para o caso da interação de troca antiferromagnética, o efeito Kondo é importante porque separa o regime não magnético em alta temperatura de um regime onde a susceptibilidade

é quase constante, não magnética. A impureza antiferromagnética é blindada pelos spins antiferromagnéticos dos elétrons de condução, e o comportamento reentrante é gerado por causa do efeito Kondo. A perda da supercondutividade é associada com uma competição entre o emparelhamento de elétrons formando um estado de singleto no estado supercondutor, e a formação do sistema de muitos corpos tipo Kondo.

Para os supercondutores magneticamente ordenados, o ordenamento magnético é de longo alcance. Os compostos conhecidos como fases de Chevrel são um exemplo deste tipo de supercondutores. Estes sistemas conservam a supercondutividade devido a uma interação de troca fraca entre os elétrons de condução e os momentos magnéticos.

A supercondutividade pode ser alterada por um ordenamento antiferromagnético devido a

- Redução na quebra do par devido a uma diminuição no campo magnético médio e na polarização de spin dos elétrons de condução abaixo da transição magnética.
- Aumento da quebra do par devido a flutuações do momento magnético perto de T_N .
- Redução da interação atrativa entre elétrons mediada por fônons devido a mágnons antiferromagnéticos.
- Emparelhamento de elétrons com momentum finito.

As interações eletromagnéticas são as dominantes no caso de ordenamento sinusoidalmente modulado coexistindo com supercondutividade. Este tipo de ordenamento ferromagnético e supercondutor também é explicado por uma rede de vórtices espontânea, estrutura lamelar estabilizada por um íon magnético R e a combinação entre a estrutura modulada e os vórtices espontâneos.

1.2.1 Ordenamento magnético tipo SDW e supercondutividade

Esta subseção foi baseada no review publicado por A. M. Gabovich et. al. [44]

Uma transição estrutural induzida na superfície de Fermi causada por interações elétron-fônon (chamada de transição de Peierls) ou elétron elétron, leva a ordenamento de tipo densidade de carga (CDW) ou de spin (SDW) respectivamente. O ordenamento SDW é caracterizado por uma modulação periódica dos spins ao longo da estrutura. Esta modulação pode ser comensurada ou não comensurada com a rede cristalina do composto em estudo. A formação da ordem SDW é devida ao emparelhamento de elétrons e buracos, mas também

pode ser induzida por singularidades no vetor de onda na susceptibilidade magnética. Esta fase magnética é estabilizada pela congruência ou aninhamento[¶] entre seções da superfície de Fermi, que geralmente correspondem a elétrons ou buracos.

No caso dos supercondutores que apresentem coexistência com magnetismo SDW, a questão principal não é se de fato coexistem os pares de Cooper e os pares elétron-buraco, mas se o gap da superfície de Fermi é favorável ou não para a supercondutividade. Nestes sistemas, a melhor forma de aumentar o T_C é reduzindo as interações de tipo densidade de onda. Esta competição de supercondutividade e magnetismo é encontrada em alguns compostos de férmions pesados (URu_2Si_2 , UPt_3 , UNi_2Al_3 , UPd_2Al_3 , $LaRh_2Si_2$, YRh_2Si_2). Nestes compostos de férmions pesados é possível observar correlações entre magnetismo e supercondutividade através de medidas de nêutrons, ordenamento de SDW com diferentes graus de localização dos spins, gap de energia parcial para a ordem SDW, entre outros. Os borocarbeto são outra família de supercondutores que podem apresentar ordenamento tipo SDW, com estruturas magnéticas não comensuradas originadas pela congruência da superfície de Fermi.

1.3 Pnictídeos de Ferro

No ano 2006 um artigo foi publicado relatando supercondutividade em 7 K no composto $LaFeOP$, e posteriormente no ano 2008 o grupo do prof. Hideo Hosono encontrou supercondutividade em 26 K para $LaFeAsO_{1-x}F_x$ com $x = 0.05, 0.12$ [1]. O grupo de simetria destes compostos é $P4/nmm$ com estrutura tetragonal e a célula unitária é formada por camadas de FeAs separadas por camadas de LaO. A camada FeAs serve como portadora de carga, e a camada LaO pode fornecer elétrons de condução. Assim, através da dopagem pode ser controlada a interação entre elétrons na camada FeAs. As camadas são formadas por tetraedros de átomos de As com o átomo de Fe ficando no centro, como é mostrado na figura 1.4.

Anomalias na resistividade e na magnetização medidas no composto pai $LaFeAsO$ foram observadas em torno de 150 K. Porém, estudos realizados com difração de nêutrons [45], espectroscopia Mössbauer e rotação de spin muônico [46], mostram uma transição de fase estrutural em torno de $T_S \sim 155$ K e ordenamento antiferromagnético de tipo densidade de onda de spin SDW comensurada, em $T_N \sim 138$ K. A transição estrutural é de simetria tetragonal $P4/nmm$ para ortorrômbica $Cmma$ (inicialmente foi reportada uma simetria

[¶]Tradução do inglês da palavra “nesting”

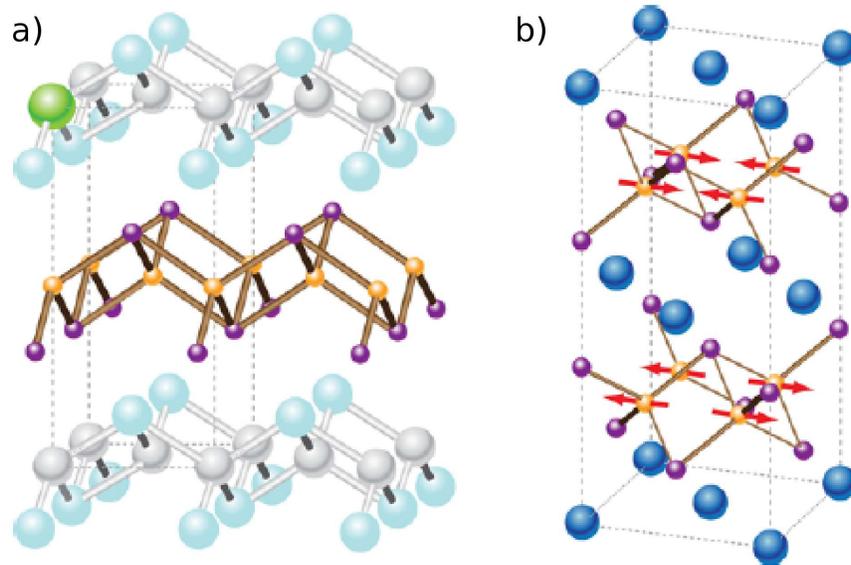


Figura 1.4: Estrutura cristalina padrão para os compostos da família (a) “1111” (LaFeAsO) e (b) “122” (BaFe₂As₂). Os átomos de cor laranja são de Fe.

monoclínica [45]), e precede a transição magnética devida aos momentos de Fe, da ordem de $0.35\mu_B$ aproximadamente. A ligação entre a transição estrutural e magnética sugere que a mudança de estrutura seria determinante na geração da ordem magnética, seja através de uma transição eletrônica nemática ou através de flutuações magnéticas induzidas pela mudança de estrutura [47].

Cálculos computacionais da densidade de estados mostram que a superfície de Fermi do LaFeAsO é formada por dois cilindros concêntricos de elétrons, dois cilindros concêntricos de buracos, e um outro cilindro de buracos menor que se superpõe ao cilindro de buracos maior (figura 1.5(b)). O estabelecimento da interação magnética ou a supercondutividade vai depender da interação entre elétrons e buracos. A densidade de portadores de carga é baixa e a densidade de estados é alta. A hibridização entre níveis de energia do As e o Fe não é muito forte, da mesma forma como ocorre para o La e O, o que permite controlar as propriedades eletrônicas do material fazendo substituições em qualquer sítio cristalino. Existe também uma competição direta entre interações de campo cristalino e interações Fe-Fe, fazendo menos trivial a estrutura de bandas [48]. Outros cálculos mostram que o LaFeAsO é um metal ruim e que a supercondutividade poderia não ser mediada por fônons [49].

Estudos detalhados de espectroscopia de rotação de spin muônico (μ SR) [2, 50] confir-

mam a natureza magnética do LaFeAsO com ordenamento antiferromagnético comensurado com a rede cristalina. Quando o O é substituído com F, a estrutura magnética muda e não é mais comensurada (ajuste dos espectros de precessão com funções de Bessel). O efeito da dopagem na estrutura magnética é observado no diagrama de fase da figura 1.5(d), onde o magnetismo e a transição estrutural são suprimidas em torno de $x = 0.05$ e imediatamente aparece supercondutividade. Acredita-se que a simetria do gap de energia é tipo onda s como nos supercondutores BCS, mas posteriormente será discutida a natureza do gap de energia nestes compostos.

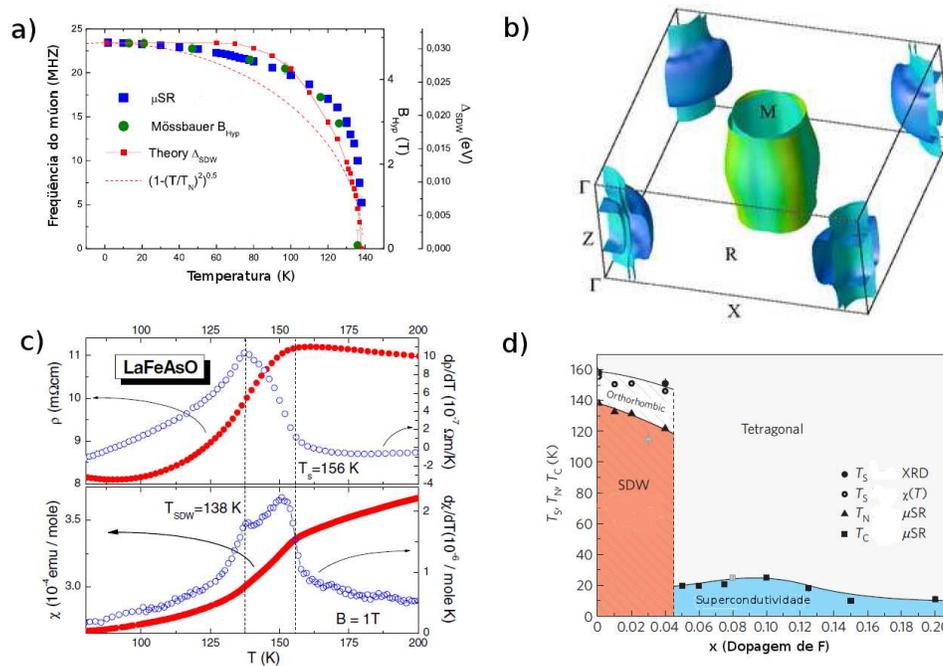


Figura 1.5: (a) Curva de magnetização obtida para o composto LaFeAsO através de μSR e espectroscopia Mössbauer [46]. (b) Representação da superfície de Fermi obtida de cálculos teóricos [48]. (c) Resistividade e susceptibilidade magnética do LaFeAsO [46]. Fica claro o aumento de espalhamento de elétrons abaixo da T_S . (d) Diagrama de fase para o sistema LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$ obtido de medidas de μSR [2].

1.3.1 Compostos “1111”

Substituições realizadas no sítio do La por outras terras raras (Nd, Pr, Gd, Ce, Sm) trouxeram mais informações sobre a natureza do magnetismo, da supercondutividade e o efeito de

substituição do oxigênio pelo fluor. Estudos de μ SR concluem que estes outros compostos pai da família “1111” também apresentam ordenamento magnético de longo alcance para os momentos do Fe, com a diferença que os átomos de terras raras também apresentam magnetismo em baixas temperaturas. Podem ocorrer acoplamentos entre os momentos de Fe e os momentos de R, embora não exista influência da terra rara na magnitude do momento magnético do Fe [51]. Estes compostos também apresentam transições de fase estrutural seguidas de transições magnéticas de tipo densidade de onda de spin, como no caso do LaFeAsO [52]. Além disso, as substituições no sítio R levam a uma temperatura de transição supercondutora máxima dos compostos dopados, relacionando o tamanho do íon com a mudança da estrutura e nas propriedades eletrônicas [53].

O NdFeAsO apresenta transições de fase estrutural e magnética similares ao LaFeAsO, com a diferença de que neste composto o Nd também apresenta ordenamento magnético. As diferenças estruturais são claramente observadas nos ângulos As-Fe-As do tetraedro: para o LaFeAsO obtém-se 113.99 e 107.06 graus, enquanto para o NdFeAsO é obtido 111.2 e 108.82 graus. A amostra supercondutora NdFeAsO_{0.8}F_{0.2} não apresenta nem transição magnética nem estrutural, devido à dopagem com F que altera as propriedades eletrônicas e estruturais, suprimindo a ordem magnética do Fe e levando a supercondutividade [3]. Estudos de μ SR e espectroscopia Mössbauer^{||} também mostram que o ordenamento magnético dos momentos de Fe no NdFeAsO é similar ao LaFeAsO, exceto que em baixas temperaturas é observado um aumento do campo hiperfino e da frequência de precessão na amostra, devido ao ordenamento magnético dos momentos de Nd [54, 55].

Estudos de espalhamento de nêutrons revelam ordem magnética dos momentos de Fe em 127 K para o PrFeAsO, e em aproximadamente 20 K para os momentos de Pr. É observada também uma transição estrutural em 153 K, similar às transições encontradas para os outros compostos. Os momentos de Fe se encontram orientados no plano *ab*, enquanto os momentos de Pr são paralelos ao eixo cristalino *c*. Dopagem com F ou deficiência de O na estrutura leva a supercondutividade em 52 K, suprimindo a ordem magnética e a transição estrutural [56]. Existe evidência de uma reorientação dos spins do Pr em baixas temperaturas [52, 57].

O GdFeAsO apresenta propriedades similares às dos compostos descritos anteriormente. Quando o Gd é substituído com Th ocorre a maior temperatura de transição supercondutora encontrada até agora nos pnictídeos de ferro: 56 K. Além disso, persiste o ordenamento magnético dos momentos de Gd para este composto em baixas temperaturas [58]. Estudos detalhados de ressonância paramagnética eletrônica em compostos da série GdFeAsO_{1-x}F_x

^{||}Análise detalhada será apresentada no capítulo 2.

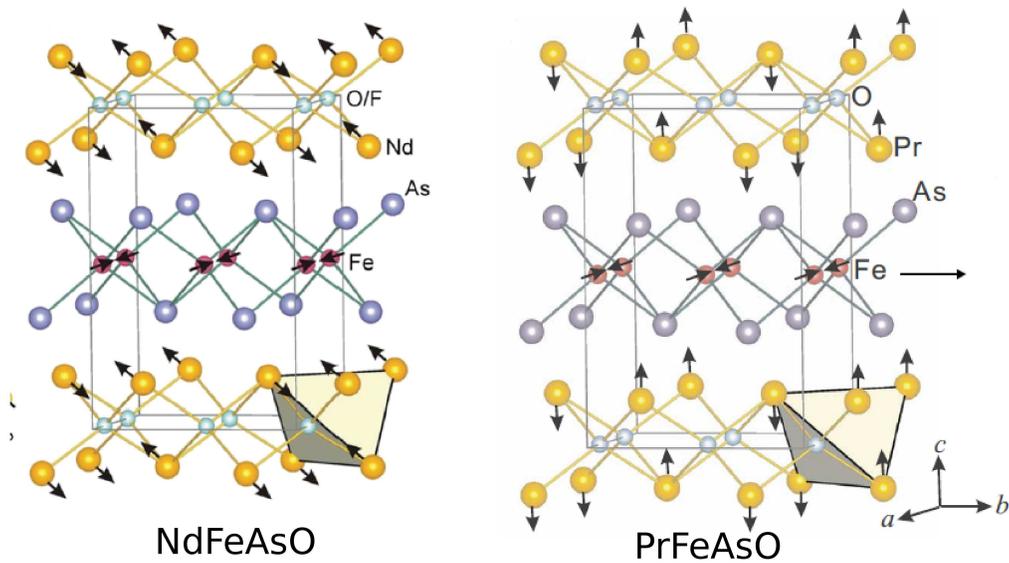


Figura 1.6: Estruturas cristalinas e magnéticas para o (a) NdFeAsO [3] e para o (b) PrFeAsO [56]. Observa-se que os momentos das terras raras apresentam diferentes orientações.

revelam um forte acoplamento entre átomos de Gd e Fe, e existe uma correlação magnética de curto alcance para os momentos de Fe, que poderia estar indicando a coexistência de magnetismo e supercondutividade [59].

Supercondutividade em 43 K é reportada para o $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0.15$) [60]. Um estudo detalhado do diagrama de fase para $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [5] realizado através de μSR mostra que existe uma região onde magnetismo e supercondutividade coexistem, especialmente com as regiões magnéticas reduzidas a escala de nanômetros. Também é encontrada evidência de que a ordem supercondutora seja causada por flutuações magnéticas.

Finalmente, o composto CeFeAsO também apresenta as mesmas transições magnéticas e estruturais do LaFeAsO , mais o ordenamento magnético dos momentos de Ce [51]. Supercondutividade foi encontrada em 41 K quando o sítio do O é dopado com F, sugerindo que flutuações magnéticas seriam as responsáveis pela ordem supercondutora, além de haver uma possível coexistência de magnetismo do Ce e supercondutividade na mesma amostra [61]. O primeiro diagrama de fase para $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (figura 1.7(b)) foi construído baseado em medidas de nêutrons [4], onde foi observado que a ordem magnética era suprimida e o surgimento da supercondutividade em $x = 0.06$, indicando não coexistência de magnetismo e supercondutividade. A transição estrutural, porém, persiste até $x = 0.10$. Embora estes resultados pareçam ser conclusivos, estudos detalhados de μSR encontram que existe magnetismo de

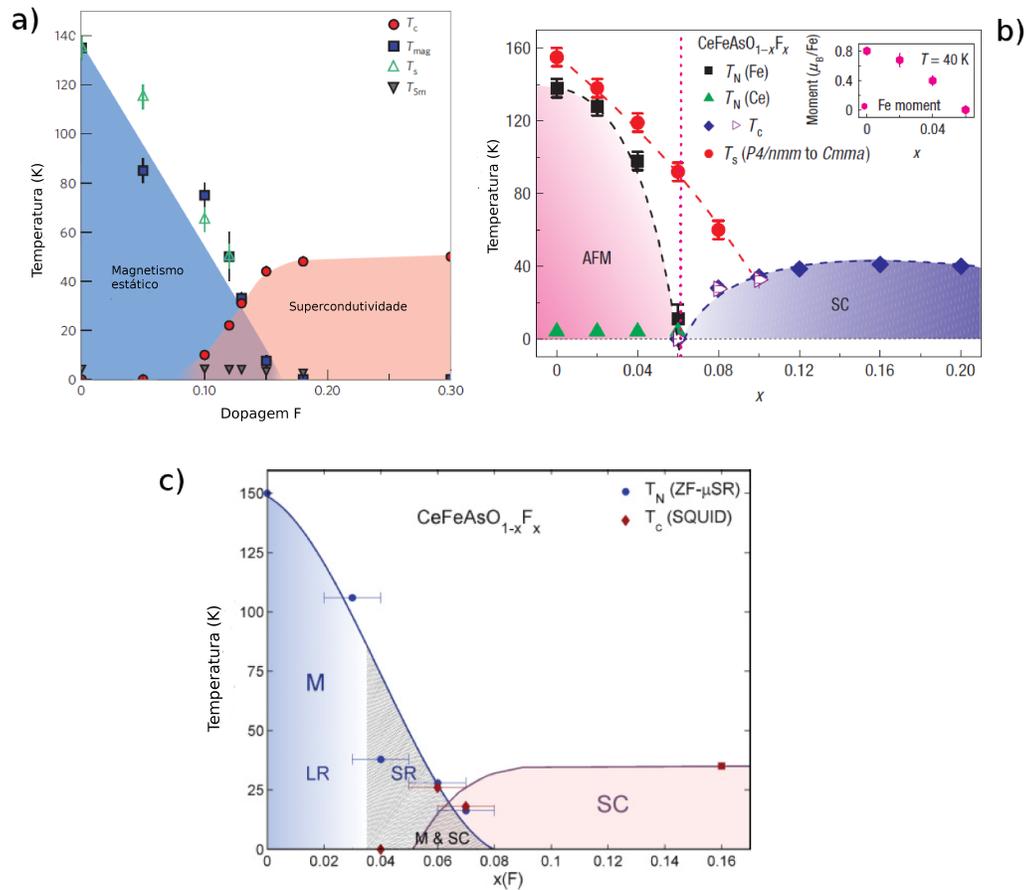


Figura 1.7: Diagramas de fase para o (a) $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [5] realizado através de μSR , e para o $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ propostos baseados em (b) medidas de difração de nêutrons [4] e (c) medidas de μSR [63].

curto alcance coexistindo com supercondutividade, em regiões nanoscópicas [62, 63] (ver figura 1.7(c)).

Do ponto de vista estrutural, estudos realizados com monocristais de CeFeAsO mostram que a separação entre a transição magnética e estrutural depende da qualidade da amostra e da presença de defeitos na amostra [64]. Encontra-se que a transição de fase estrutural é de segunda ordem e a magnética parece ser de primeira ordem. Este resultado é importante porque se estende a todos os compostos supercondutores estudados desta família. A separação em temperatura destas transições está condicionada à presença de defeitos na amostra.

É observado também que o efeito da dopagem na estrutura, em particular no tetraedro FeAs , sugere que a forma do tetraedro fica regular quando a T_C se aproxima ao valor máximo

[65]. Como pode ser visto na figura 1.8, a T_C máxima é obtida quando o ângulo As-Fe-As se aproxima do valor ideal do tetraedro, que é 109.47 graus.

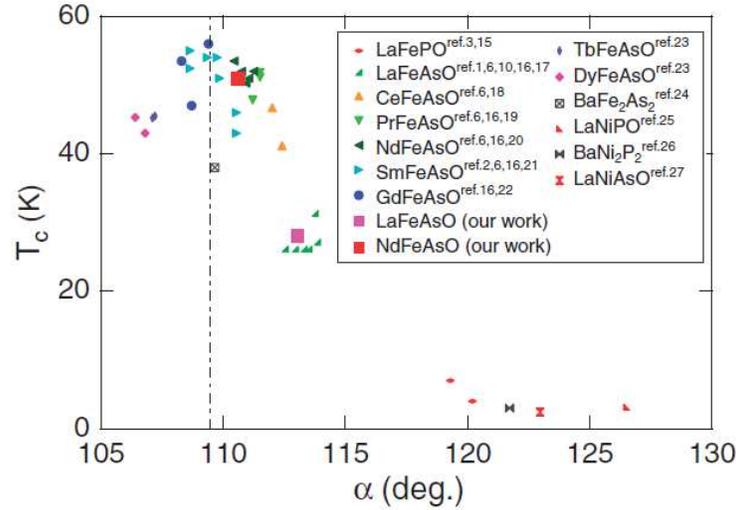


Figura 1.8: Relação entre o ângulo As-Fe-As do tetraedro FeAs, e a temperatura de transição supercondutora T_C . Obtido de [65].

1.3.2 Compostos “122”

Quase ao mesmo tempo que eram estudadas as propriedades dos compostos da família “1111”, outros compostos baseados em camadas de FeAs começavam a despertar muito interesse. Estes novos compostos, chamados de “122”, se diferenciam da família anterior por substituir as camadas RO por átomos alcalinos (Ba, Ca, Sr), como é observado na figura 1.9(a).

O composto BaFe_2As_2 apresenta ordenamento antiferromagnético do tipo onda de densidade de spin SDW abaixo de 140 K. A transição de fase estrutural característica deste tipo de compostos ocorre na mesma temperatura da transição de fase magnética, diferente do que ocorre nos compostos da família “1111”. A transição de fase estrutural ocorre entre as fases tetragonal com simetria $I4/mmm$ e a fase ortorrômbica com simetria $Fmmm$, como pode ser observado na figura 1.9(b) [66]. A transição de fase estrutural é de primeira ordem e a transição magnética de segunda ordem [67]. No CaFe_2As_2 é observada também uma transição magnética e uma estrutural em 172 K, com mais um acoplamento das transições magnética e estrutural [68], que também é observado no SrFe_2As_2 em 220 K [69, 70]. Medidas de μSR indicam que o ordenamento magnético do BaFe_2As_2 é estático e comensurado [54], observado na precessão do múon em dois sítios diferentes, que é comparado com os

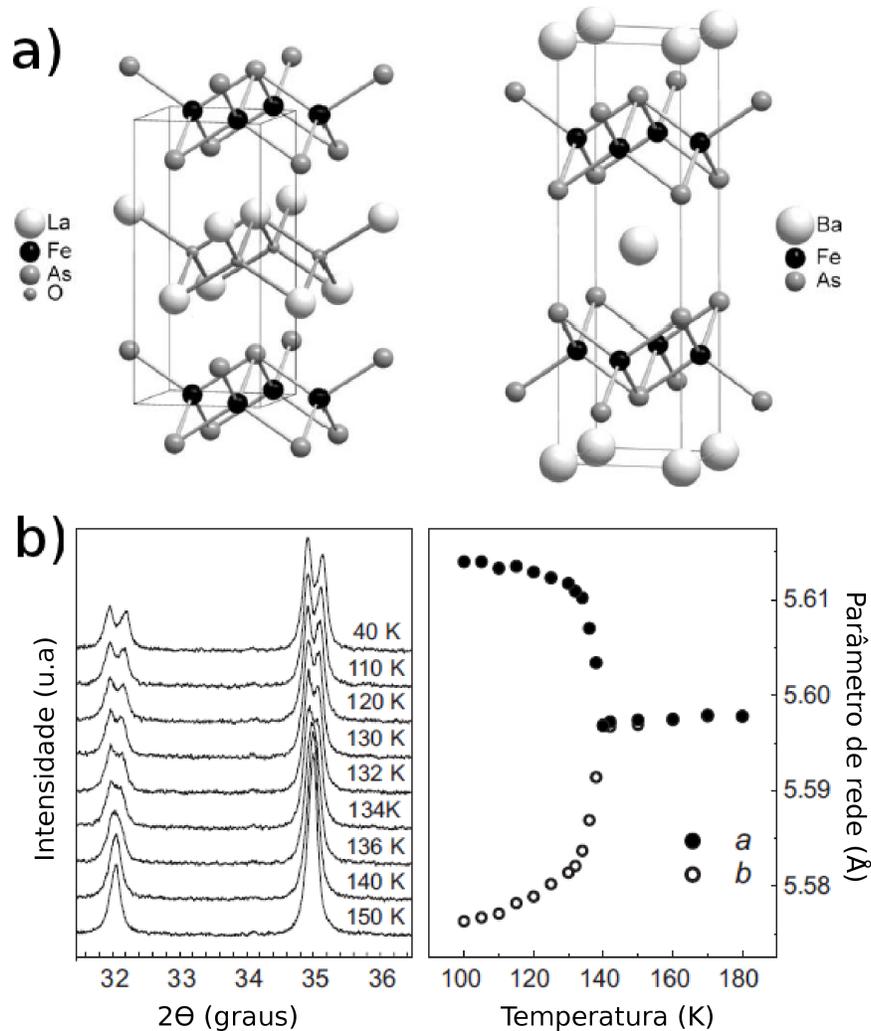


Figura 1.9: (a) Estrutura cristalina do LaFeAsO comparada com a estrutura cristalina do BaFe₂As₂. (b) Padrões de difração de raios X do monocristal BaFe₂As₂ e parâmetro de rede mostrando a transição de fase estrutural. Reproduzido de [66].

resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer [66]. Estudos Mössbauer revelam que o CaFe₂As₂ se ordena antiferromagneticamente em 173 K, com os momentos do Fe no plano cristalino *ab* [72]**, de forma similar ao que ocorre no BaFe₂As₂. Porém, o trabalho de Blachowski *et. al.* [73] apresenta uma aproximação mais complicada, utilizando uma distribuição de campos hiperfinos que reproduz o modelo SDW proposto inicialmente.

Os resultados experimentais sobre a natureza da ordem magnética são bastante contraditórios. Por um lado se considerava um modelo de Heisenberg para explicar o ordenamento

**Uma descrição mais detalhada será apresentada no capítulo 3.

magnético, com spins localizados. Por outra parte, existe evidência de magnetismo itinerante tipo onda de densidade de spin SDW. Na verdade, o mecanismo parece ser mais complexo, já que um estudo realizado com difração de nêutrons revela que as ondas de spin na zona de Brillouin podem ser descritas por um modelo de momentos locais de Heisenberg, mas a anisotropia de longo alcance não pode ser explicada pelo mesmo modelo [71].

Agora será apresentado o efeito da dopagem nas propriedades dos compostos da família “122”. Substituição realizada no sítio do Ba por K ($x = 0.4$) leva à ordem supercondutora em 38 K [7]. A supressão da ordem magnética por causa da dopagem é observada também, e é sugerida uma coexistência de magnetismo e supercondutividade em escala mesoscópica para x entre 0.1 e 0.2 [74]. A transição de fase estrutural também é deslocada para baixas temperaturas com o aumento da dopagem.

A coexistência de magnetismo e supercondutividade na série $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ é confirmada através de medidas de μSR em campo transversal abaixo de T_c , explicada como uma separação de fases magnética e supercondutora de dimensões nanoscópicas [22] (figura 1.10), causada pela dopagem com buracos induzida pela substituição com K. Outras medidas realizadas com μSR e ARPES sugerem que estes supercondutores sejam de gaps de energia múltiplos [75]. O mais recente estudo nestes compostos realizado por μSR revela uma coexistência microscópica de magnetismo e supercondutividade, e uma competição entre estas duas ordens, como é observado na frequência de precessão dos múons da figura 1.10 [76].

Dopagens com elétrons, no sítio do Fe com substituições por Co e Ni também foram realizadas. A série de amostras do $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ revela uma separação das transições supercondutora e magnética, supercondutividade a partir de $x = 0.05$ e a ordem magnética persistindo até $x = 0.06$ (figura 1.11), e atingindo o valor máximo de T_c em torno da concentração de Co onde o magnetismo e a transição estrutural são suprimidas [77]. A série de amostras de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ apresenta comportamentos similares aos descritos anteriormente, exceto que a T_c máxima corresponde a um valor de concentração duas vezes maior, o que é explicado pela diferença de um elétron entre o Co e o Ni [9].

Posteriormente, dois estudos diferentes realizados em amostras com concentrações de Co similares, através de medidas de espalhamento de nêutrons, estabelecem que existe uma competição entre a ordem magnética e supercondutora [25, 26]. Os dois trabalhos mostram uma transição estrutural seguida de uma transição magnética, e quando a amostra entra no estado supercondutor é observada uma redução na intensidade do pico de Bragg, junto com uma redistribuição de excitações magnéticas. Estes dois fatos sugerem a competição direta entre supercondutividade e magnetismo.

A dopagem do BaFe_2As_2 com Ni no sítio do Fe também indica competição entre mag-

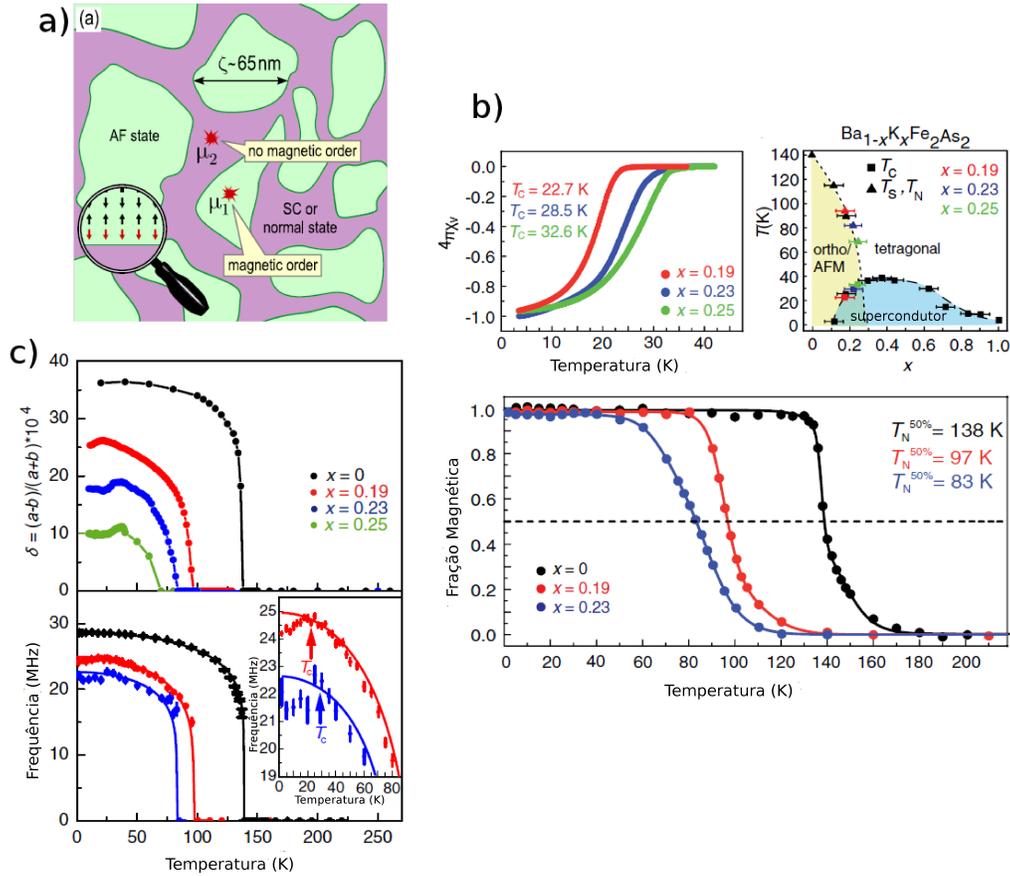


Figura 1.10: (a) Esquema da coexistência de ordens magnética e supercondutora em dimensões mesoscópicas [22]. (b) Resposta magnética, diagrama de fase e volume de fração magnética das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, e (c) parâmetro de ortorrombicidade e frequência de precessão dos múons, onde é observado uma competição entre fases magnética e supercondutora [76].

netismo e supercondutividade [78, 79]. Medidas de espalhamento inelástico e elástico de nêutrons mostram que, quando o material está no regime de baixa dopagem, na transição supercondutora surge uma ressonância de spin e uma redução no momento magnético. Para supercondutores com ótima dopagem ou sobre dopados é observada a ressonância de spin e um gap de spin. A dependência do comportamento supercondutor depende fortemente do campo externo, sugerindo competição direta entre supercondutividade e magnetismo.

Estudos de μSR revelam possíveis gaps de energia múltiplos para os pares de Cooper da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. O comprimento de penetração λ de supercondutores tem uma relação direta com T_C , e já no estado supercondutor é observado um campo interno adicional quando é

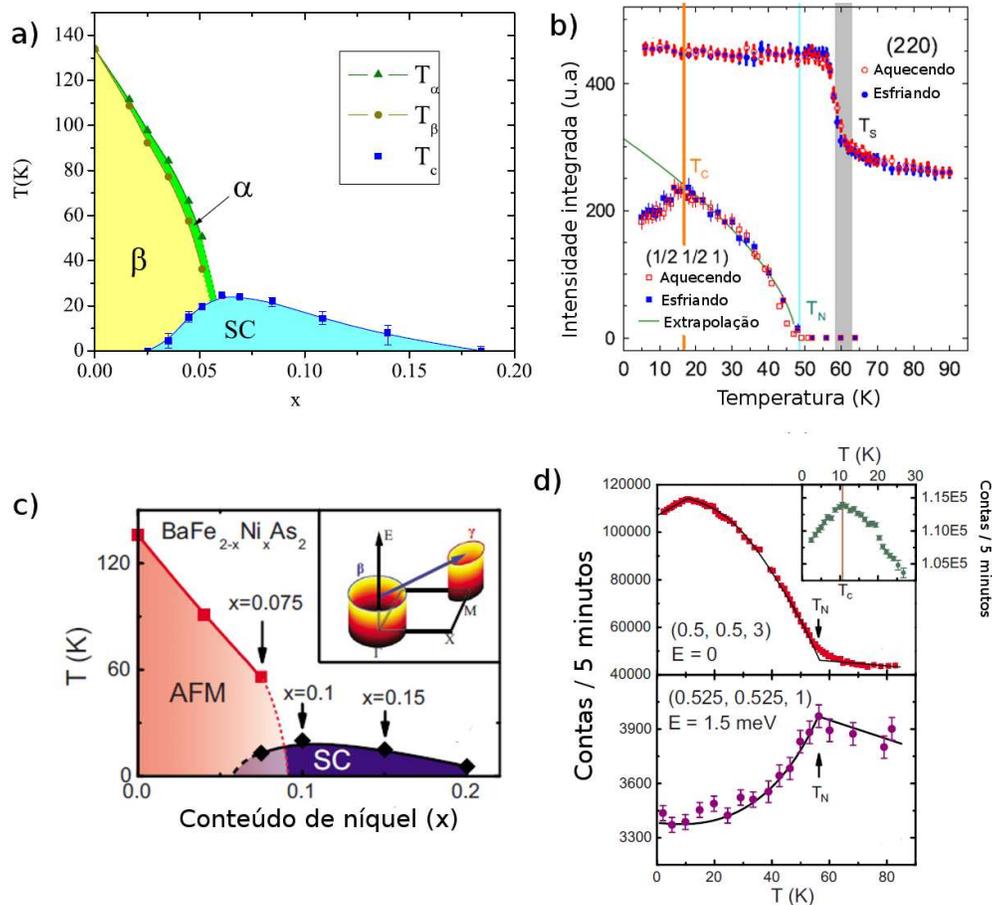


Figura 1.11: (a) Diagrama de fase do $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ obtido através de medidas de resistividade, magnetização e calor específico [77]. (b) Comportamento de duas linhas de Bragg que refletem a transição estrutural, a transição magnética e a redução na intensidade quando o material $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ entra no estado supercondutor [25]. (c) Diagrama de fase do $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e (d) intensidade das linhas de Bragg que refletem a ordem magnética e a redução do momento magnético quando o composto entra no estado supercondutor [78].

aplicado um campo externo [80, 81]. Estudos Mössbauer em amostras de BaFe_2As_2 dopadas com Co [82] e Ni [83] revelam uma mudança na estrutura magnética por efeito da dopagem, onde a modulação da densidade de onda de spin perde sua forma, sendo compensados por um aumento na fração paramagnética.

Um caso especial na família “122” é o EuFe_2As_2 . O átomo de Eu, ao contrário de outras terras raras, pode ter também estado de valência +2, possuindo momento magnético não nulo. O ordenamento magnético de tipo SDW da rede de Fe está em torno de 180 K,

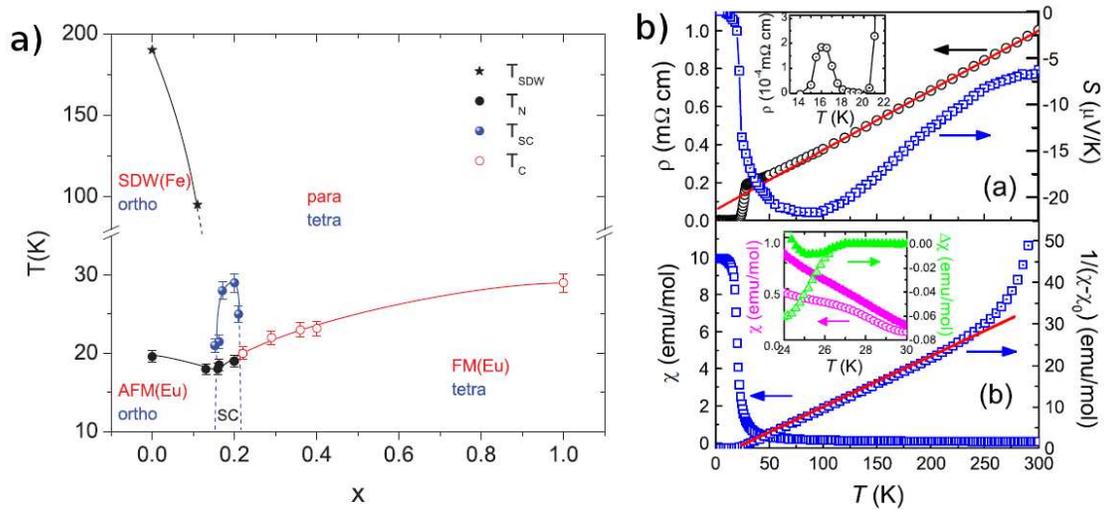


Figura 1.12: (a) Diagrama de fase do $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ obtido através de medidas de resistividade e magnetização [90]. (b) Curvas de resistividade e magnetização da amostra supercondutora e ferromagnética $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ [23].

enquanto o da rede de Eu se ordena em torno de 20 K [84]. Supercondutividade pode ser induzida através de pressão externa com T_{C} de 30 K em 2 GPa, coexistindo com as ordens magnéticas das redes de Eu e Fe na mesma amostra [84]. Supercondutividade coexistindo com o magnetismo dos momentos de Eu é induzida nos compostos de $\text{Eu}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [12] e $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [85]. As medidas Mössbauer reportadas para o $\text{Eu}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [12] podem indicar inhomogeneidade da amostra induzida pela dopagem com K. A dopagem com Co destrói a ordem magnética do Fe, mas a ordem do Eu ainda persiste, só com uma mudança na orientação dos momentos [86]. A orientação dos momentos de Eu pode ser modificada através de dopagem, ou através de campos magnéticos externos [87]. O acoplamento entre momentos de Eu é fraco.

A série $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ apresenta coexistência de ferromagnetismo e supercondutividade, a qual é induzida em torno de 26 K para a amostra $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ coexistindo com ferromagnetismo dos momentos de Eu em torno de 20 K [23] e uma possível competição entre as ordens ferromagnética e supercondutora [88]. Estudos Mössbauer mostram que, embora a dopagem suprima a ordem magnética da rede de Fe, existe um campo transferido dos momentos de Eu aos átomos de Fe [89]. Uma proposta de diagrama de fase para este sistema, obtido através de medidas de resistividade e magnetização em monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$, é mostrada na figura 1.12 que, porém, descarta coexistência de ferromag-

netismo e supercondutividade [90].

1.3.3 Compostos “11”, “111” e outros

Uma outra família de supercondutores pnictídeos de Fe é formada por camadas de FeAs separadas por átomos alcalinos, como Li e Na. O LiFeAs é um supercondutor cuja temperatura de transição supercondutora está em 18 K, e para este composto não é necessário dopar o sistema para atingir o estado supercondutor [15]. Um estudo realizado através de ARPES, estabelece que não ocorre aninhamento na superfície de Fermi, e ausência de ordem magnética flutuante ou estática [91]. O NaFeAs se ordena magneticamente abaixo de 43 K, e apresenta uma resposta diamagnética em torno de 15 K, que não corresponde ao volume total da amostra. Esta resposta pode corresponder as camadas deficientes em Na ou coexistência entre magnetismo e supercondutividade [92]. A curva de Uemura^{††} mostra que a natureza dos portadores de carga supercondutores entre o LiFeAs e o NaFeAs é diferente (figura 1.13). Estudo do diagrama de fase da série $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ mostra uma região ampla onde coexistem supercondutividade e magnetismo, como pode ser observado na figura 1.13 [93].

O FeSe é formado por camadas de tetraedros de FeSe, e com ordem supercondutora em 8 K. A deformação da rede sob pressão pode levar a aumentar de T_c até 27 K [16]. No FeSe não é observado nenhum tipo de ordem magnética [95], e as propriedades da amostra são muito susceptíveis à sua composição [96]. O composto FeTe é magnético, e através de dopagem no sítio do Te por Se é que a supercondutividade é induzida. Como em muitas outras famílias, também é observada uma região no diagrama de fase onde supercondutividade e magnetismo estão presentes na mesma amostra (figura 1.13) [97].

Esta família de compostos sem arsênio traz a grande vantagem de não ter que tratar com materiais tóxicos. O arsênio é altamente tóxico enquanto o selênio, embora possa ser perigoso para a saúde, não traz o mesmo risco no manuseio que o arsênio possui. Outros compostos da família “122” foram preparados, baseados em camadas de FeSe e trocando os átomos de Ba, Sr e Ca por átomos alcalinos como o K, Rb ou Cs, ou também o Tl. Por uma parte, a síntese destes compostos é simplificada porque o arsênio não está presente no processo e portanto não traz riscos para o pesquisador, e por outro lado, traz fenômenos físicos novos e interessantes [98].

A primeira diferença com respeito aos compostos FeAs da família “122”, está na sensibilidade que estes compostos tem à estequiometria dos cristais. A estrutura cristalina pode

^{††}Em inglês chamado “Uemura plot”.

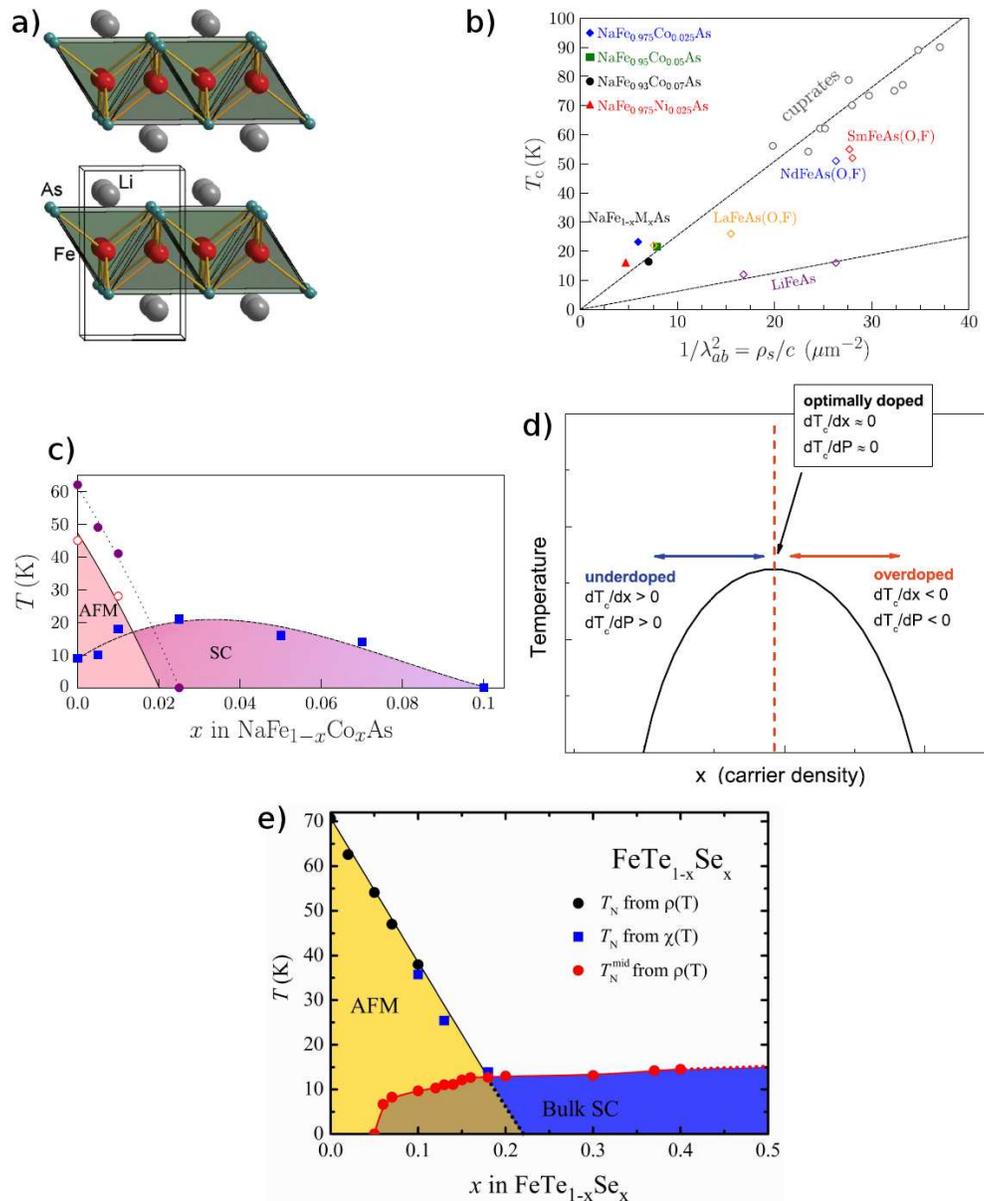


Figura 1.13: (a) Estrutura cristalina do composto LiFeAs [92]. (b) “Uemura plot” da temperatura de transição supercondutora versus a densidade de superfluido, onde se mostra que o LiFeAs segue uma tendência diferente dos cupratos e a maioria dos pnictídeos [93]. (c) Diagrama de fase do NaFe_{1-x}Co_xAs, onde é mostrado que para o composto pai ainda existe coexistência de supercondutividade e magnetismo [93]. (d) Esquema da temperatura de transição supercondutora em função da dopagem do grupo “111” de supercondutores de Fe [94]. (e) Diagrama de fase do FeTe_{1-x}Se_x [97].

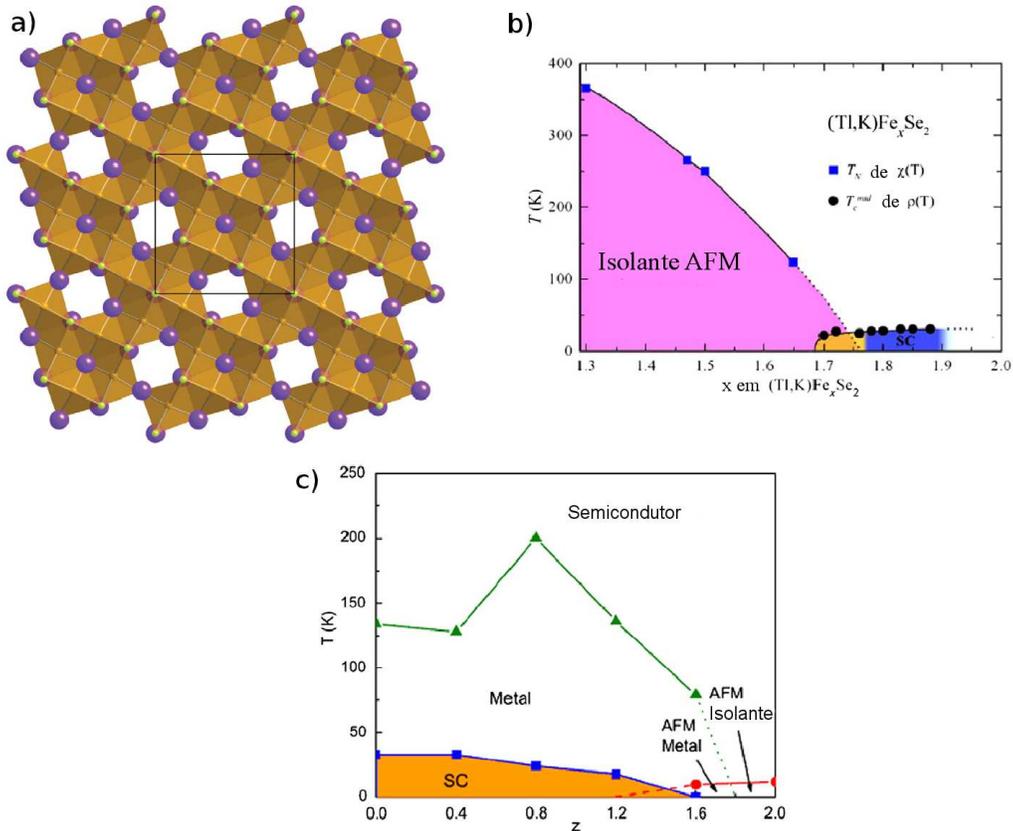


Figura 1.14: (a) Superestrutura cristalina do $\text{K}_{0.744}\text{Fe}_{1.613}\text{Se}_2$, e diagramas de fase para o (b) $(\text{Ti,K})\text{Fe}_x\text{Se}_2$ e (c) $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ [98].

ser drasticamente alterada controlando a composição das amostras, criando superestruturas como é mostrado na figura 1.14(a). Esta dependência da composição permite também controlar as propriedades dos compostos, como observado na figura 1.14(b), onde a mudança da concentração de Fe leva o composto do estado antiferromagnético isolante^{‡‡} ao estado supercondutor, e na figura 1.14(c) onde a substituição de Se por S leva à obtenção de um crossover entre supercondutividade e magnetismo [98]. Observa-se também regiões onde coexistem microscopicamente magnetismo e supercondutividade na mesma amostra, como foi observado em medidas de μSR [99].

Por último, a família “42622” está relacionada a compostos formados por camadas de FeAs separadas por camadas de perovskita A_2MO_3 , onde A pode ser Sr, Ca, Ba e M corresponde ao Ti, Sc, V, entre outros átomos. Neste tipo de compostos, a camada de perovskita

^{‡‡}O fato destes compostos serem antiferromagnéticos isolantes já os diferencia dos FeAs, pois normalmente estes compostos eram antiferromagnéticos metálicos.

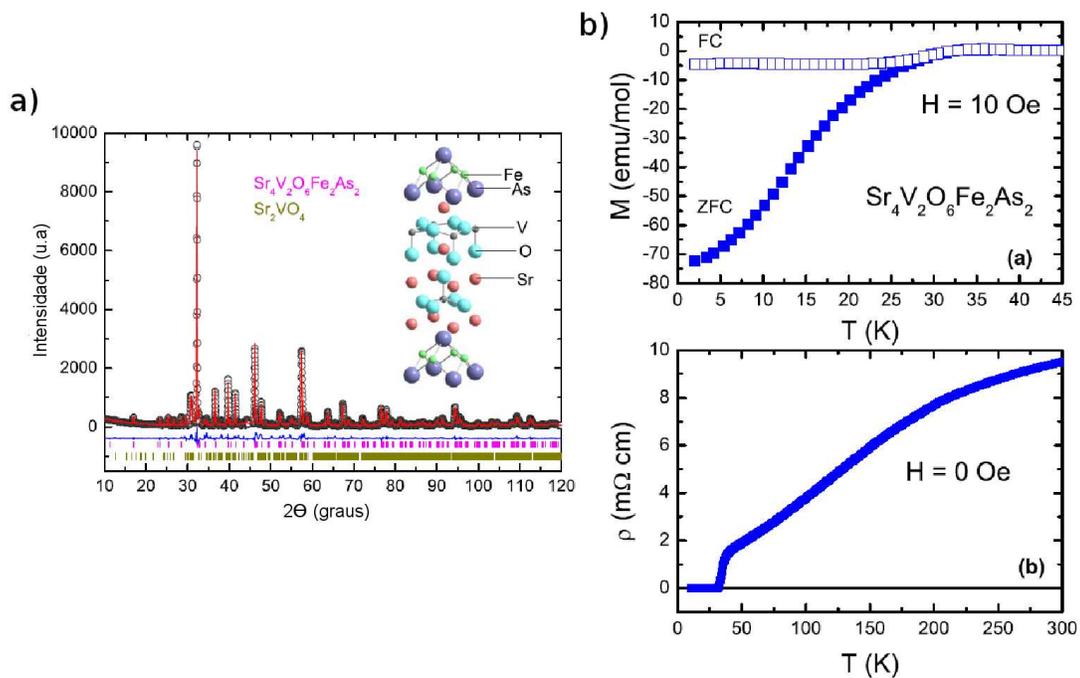


Figura 1.15: (a) Estrutura cristalina e padrão de difração de raios X, e (b) resposta magnética e de transporte do $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ [17].

fica como um reservatório de carga das camadas de FeAs, e dependendo das condições, pode ocorrer ordenamento magnético ou supercondutividade. O composto $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ é supercondutor em 37.2 K [17], não apresenta transição de fase estrutural (conserva a simetria tetragonal $P4/nmm$), e é altamente anisotrópico por causa da separação entre camadas de FeAs (figura 1.15(a)). A temperatura de transição supercondutora pode ser controlada através de deficiência de O, induzindo um processo de espalhamento dos portadores de carga [100]. Mas, devido às propriedades destes cristais, a superfície de Fermi é diferente de todos os casos apresentados anteriormente, onde o aninhamento da superfície de Fermi estava presente [101]. Cálculos das bandas de energia mais detalhados mostram que pode ocorrer ordenamento magnético particularmente no $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ [102], que são confirmados experimentalmente através de medidas de Mössbauer e μSR , apresentando supercondutividade na camada FeAs e magnetismo dos átomos de V [103].

1.3.4 Mecanismos de ordenamento em pnictideos de ferro

Como já foi explicado anteriormente, os mecanismos responsáveis pela ordem magnética e supercondutora diferem dos observados nos cupratos, embora algumas características sejam compartilhadas. Tanto os cupratos como os pnictideos de ferro apresentam antiferromagnetismo, com a diferença de que os cupratos são antiferromagnéticos isolantes, enquanto os pnictideos tem comportamento metálico. Já no estado supercondutor, os pares de Cooper apresentam momentum angular de spin zero, o que restringe as possibilidades do tipo de simetria de emparelhamento a onda tipo s ou d . O comprimento de coerência está em torno de 30 Å, e o comprimento de penetração London 3000 Å, o que faz dele um supercondutor de tipo II.

O antiferromagnetismo nos pnictideos, que pode ser explicado tanto do ponto de vista itinerante (densidade de onda de spin SDW) como de elétrons localizados (rede magnética levemente frustrada), está acoplado com a distorção estrutural observada experimentalmente. A distância entre átomos de Fe aumenta na direção paralela ao momento magnético e diminui na direção perpendicular. Pode existir uma faixa de temperatura na qual o composto seja paramagnético mas já apresente esta distorção estrutural, quebrando a simetria de rotação do cristal relacionada com o grupo de simetria tetragonal. Isto sugere que no caso de presença de magnetismo flutuante, este pode aumentar o acoplamento elétron-rede.

A superfície de Fermi para o composto pai é composta por dois reservatórios cilíndricos de elétrons centrados em (π, π) e dois reservatórios de buracos em $(0, 0)$ na zona de Brillouin. A interação entre estes reservatórios, chamado de aninhamento da superfície de Fermi, é a responsável pela interação magnética de densidade de onda de spin SDW. Estes reservatórios se expandem ou contraem quando são introduzidos elétrons ou buracos no sistema. Estas distorções reduzem o aninhamento entre as superfícies de Fermi e pode favorecer o aparecimento dos pares de Cooper. O fato de que as direções da periodicidade espacial da ordem magnética coincidem com a linha que conecta os centros das superfícies de Fermi, faz supor que as flutuações antiferromagnéticas sejam as responsáveis pela supercondutividade. A simetria de emparelhamento seria s^{+-} , sendo s relacionado com o fato de ter $S = 0$ e o parâmetro de ordem fica invariante sob as propriedades de simetria do cristal, e o $+-$ está relacionado com a mudança de sinal entre as superfícies de Fermi.

Quando o magnetismo estático é suprimido, a supercondutividade com emparelhamento s^{+-} pode ocorrer devido a flutuações magnéticas, ou em outras palavras, antiferromagnetismo dinâmico [20, 104, 105, 106]. Estas abordagens teóricas servem para descrever a maioria dos compostos de pnictideos baseados em ferro, quando dopados com elétrons ou

buracos. Mas existem casos onde parece haver evidência de competição entre magnetismo e supercondutividade, como foi descrito na seção anterior, e usando o modelo adequado [21] é possível reproduzir os resultados obtidos para a série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ com espalhamento de nêutrons. É demonstrado que, usando como ponto de partida as condições necessárias para o emparelhamento s^{+-} , é possível encontrar coexistência e competição entre magnetismo e supercondutividade como é mostrado na figura 1.16, ou encontrar magnetismo e supercondutividade no que poderia ser interpretado como fases separadas. Em outras palavras: os pares de Cooper possuem emparelhamento de tipo onda s^{+-} , mas podem ou não apresentar coexistência de supercondutividade e magnetismo.

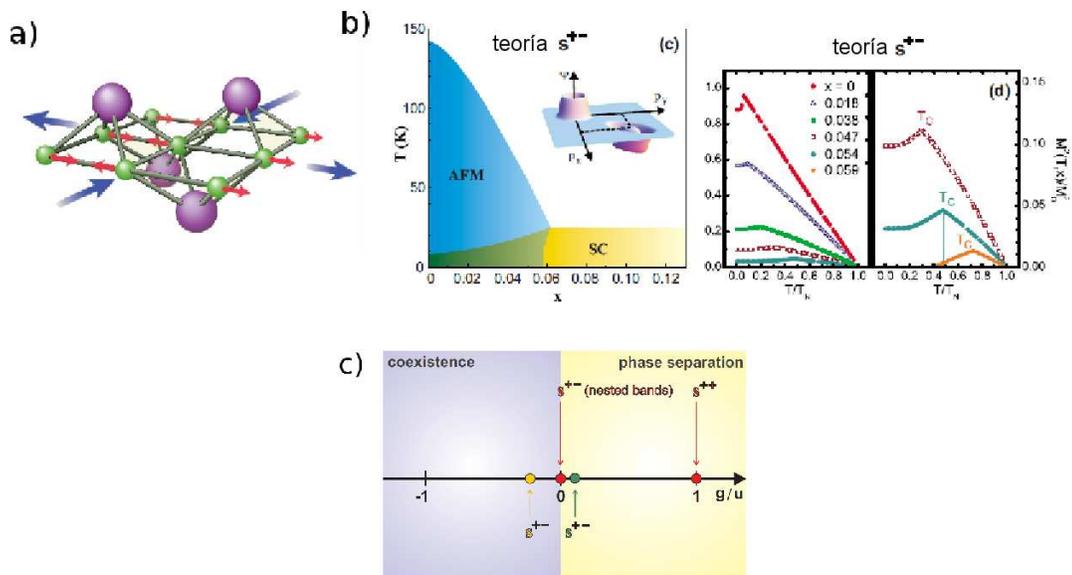


Figura 1.16: (a) Tetraedros de FeAs mostrando o ordenamento dos momentos magnéticos dos átomos de Fe [20]. (b) Diagrama de fase e momento magnético teórico calculado para o cenário do emparelhamento de pares de Cooper com onda tipo s^{+-} . (c) Representação do tipo de emparelhamento dos pares de Cooper nos pnictídeos de Fe [21].

1.4 Técnicas experimentais

1.4.1 Resistividade

Esta seção descreve o método de medida de resistência, e a função do criostato He^4 , que é utilizado para obter as medidas em baixas temperaturas aqui apresentadas.

Geralmente, os metais, semicondutores ou isolantes, obedecem a lei de Ohm, a qual estabelece que a corrente (I) que flui em um material é proporcional à queda de potencial (V) ao longo do material e, conseqüentemente, o potencial é escrito como $V = I \cdot R$. R é a resistência do material e depende do tamanho e da forma do mesmo. Assim, a resistividade, que é definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico E e a densidade de corrente J que induz: $E = \rho \cdot J$. Como E e J são vetores, ρ é um tensor de segunda ordem. No experimento, o método de quatro pontas é o mais usado em medidas de resistência elétrica [110, 111]. Nele, os fios estão ligados a um material em quatro pontos com uma tinta condutora. Através de dois destes pontos uma corrente é aplicada na amostra e uma voltagem aparece em dois pontos de acordo com a lei de Ohm. Usando o método de quatro pontos, que é mostrado na figura 1.17, em vez de apenas dois pontos, a resistência do contato elétrico e dos fios e cabos pode ser ignorada. A resistividade elétrica é calculada usando a seguinte relação:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l}, \quad (1.16)$$

onde ρ é a resistividade, R é a resistência elétrica de uma amostra uniforme de material medida em Ohms, A é a área transversal da amostra que é medida em metros quadrados, e l o comprimento entre dois contatos. Os contatos elétricos na amostra são feitos usando tinta de prata (Alfa Aesar) e fios de platina de $25 \mu m$ de diâmetro (Alfa Aesar). Os fios são conectados ao suporte da amostra com solda de Sn (estanho). Contatos ruins podem causar problemas na medida de transporte, portanto devem ser bem feitos e resistentes à variação de temperatura. O stress térmico devido à variação de temperatura pode enfraquecer ou quebrar um contato. Um contato ruim parece funcionar em temperatura ambiente, mas com a redução da temperatura passa a funcionar mal[112].

As medidas de resistividade nesta tese foram realizadas com o equipamento PPMS (Physical Properties Measuring System) no modo de transporte, varrendo desde 2 até 300 K e com campos magnéticos de até 7 T.

1.4.2 Magnetização

As propriedades magnéticas foram medidas com o magnetômetro SQUID (Magnetic Properties Measurement System) da Quantum Design. Este equipamento é constituído por uma parte criogênica e por outra parte correspondente à eletrônica e controle. Possui um criostato de metal, onde se insere o dispositivo para medidas, um console contendo a eletrônica digital, um compressor, uma fonte de corrente do sistema, um dispositivo *Superconducting Quantum*

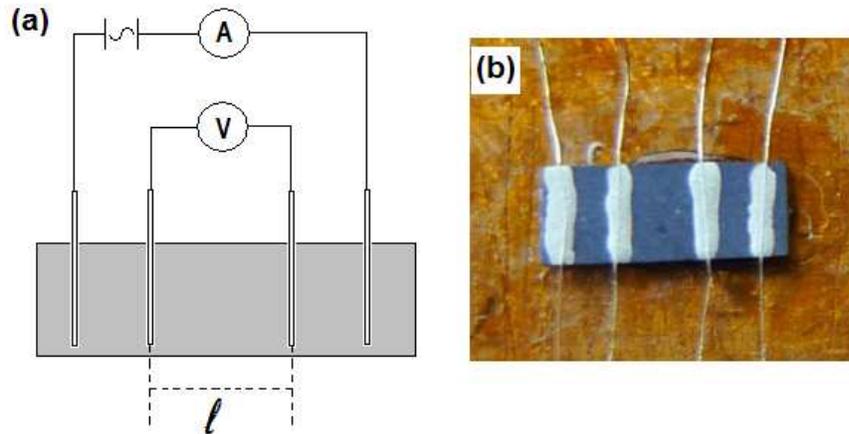


Figura 1.17: (a) Esquema do método das quatro pontas para medir resistividade e (b) Foto de uma amostra e a preparação dos contatos.

Interference Device (SQUID), um magneto supercondutor, o sistema de controle de temperatura e a interface com o usuário (computador PC e software). O esquema do sistema é mostrado na figura 1.18.

Os magnetômetros SQUID são uma combinação de junções supercondutoras que permitem detectar campos magnéticos tão pequenos quanto um quantum de fluxo magnético. Estes magnetômetros constam de um sensor SQUID para a medição de momentos magnéticos sob diferentes condições experimentais (temperatura, frequência, etc.) e com base neles são deduzidas tanto a magnetização M quanto a susceptibilidade magnética χ . O dispositivo SQUID apresenta um anel supercondutor fechado, com uma ou duas junções Josephson e ao longo do caminho percorrido circula uma corrente elétrica. A junção Josephson consiste de duas camadas de materiais supercondutores separadas por uma camada isolante que atua como barreira para fluxo de corrente. Se a camada isolante não for muito grossa é possível sobrepôr as funções de onda dos pares de Cooper entre as duas camadas supercondutoras, permitindo o tunelamento dos pares através da barreira isolante. A corrente máxima que circula através da junção é igual à corrente crítica, que depende do tamanho da junção, do material supercondutor e da temperatura. De maneira simplificada um SQUID consiste de duas junções Josephson em paralelo formando um anel supercondutor.

O sistema SQUID MPMS apresenta um conjunto de anéis detectores SQUID enlaçados

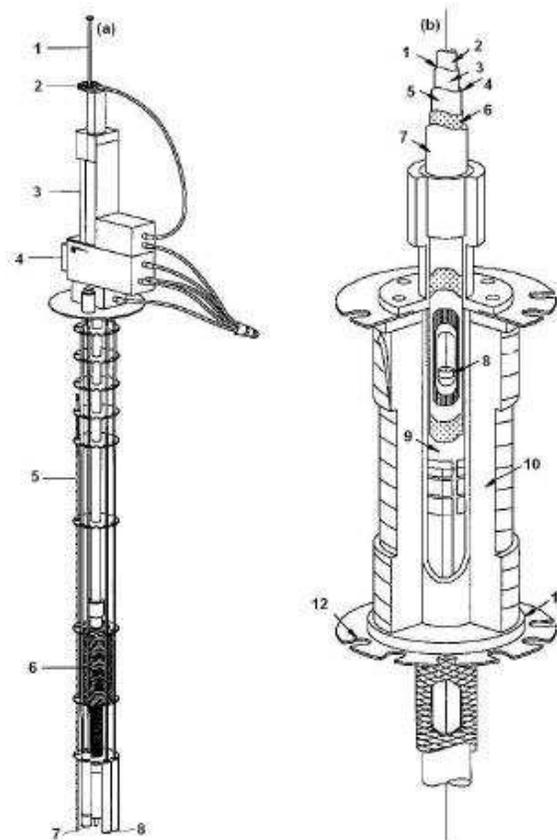


Figura 1.18: Esquema do magnetômetro SQUID. (a) 1. vara, 2. rotor da vara, 3. transporte da amostra, 4. sonda, 5. sensor de nível de hélio, 6. solenoide supercondutor, 7. impedância, 8. cápsula do SQUID, (b) 1. câmara da amostra, 2. espaço da amostra, 3. lâmina isotérmica com heater, 4. região de isolamento térmico, 5. parede de vácuo interno, 6. super-isolamento, 7. parede de vácuo externo, 8. amostra, 9. parede interna da bobina supercondutora, 10. fio supercondutor multifilamento, 11. parede externa da bobina, 12. suporte [113].

com um sensor SQUID por meio de uma série de conexões supercondutoras, entre as quais se tem um transformador para a redução de ruído e uma bobina de entrada do sinal para que a corrente dos anéis detectores se acople indutivamente ao sensor SQUID. Depois, uma bobina registra o sinal de radiofrequência de saída do sensor SQUID e a transmite a um amplificador de frequências VHF para converter este sinal em uma voltagem proporcional à intensidade da corrente circulante na bobina de entrada do SQUID. A amostra durante a medida sofre um movimento repetitivo deslocando a vara e medindo a voltagem, fazendo uma varredura. A medida de magnetização realizada neste caso, determina o momento magnético da amostra em função do campo aplicado e dividindo este valor de momento magnético pelo volume ou a massa. A medida deste momento magnético pode ser realizada partindo de um campo

zero, subindo até o valor máximo de campo e depois diminuindo este campo até invertê-lo e depois voltando para zero, assim sendo obtido o comportamento de histerese do material.

1.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Para uma descrição mais detalhada desta técnica ver o livro do Greenwood e Gibbs [114].

O fenômeno de emissão ou absorção de raios γ sem perdas de energia por recuo do núcleo e sem alargamento térmico é conhecido como efeito Mössbauer, descoberto pelo Rudolf Mössbauer na sua dissertação de tese de doutorado no ano 1957, e que lhe conferiu o premio Nobel no ano 1961. A descoberta do Mössbauer consistiu em observar absorção de raios γ pelo núcleo de Ir. Após esta descoberta, a técnica da espectroscopia Mössbauer foi desenvolvida, tornando-se uma ferramenta muito importante para estudos em química e em física de sólidos. Entre os 42 átomos ou 72 isótopos que apresentam o esquema de decaimento que leva à observação do efeito Mössbauer, destacam-se o ^{57}Fe , ^{61}Ni , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{151}Eu , ^{197}Au , sendo o ^{57}Fe o mais utilizado pela comunidade científica.

O efeito Mössbauer é explicado partindo de um núcleo de massa M e velocidade inicial v no estado excitado E_e antes de emitir um raio γ na direção x quando volta ao estado base. Considerando conservação de momentum e energia, a energia do raio γ é descrita como

$$E_\gamma = (E_e - E_g) - \frac{1}{2}Mv_r^2 + Mv_xv_R = E_0 - E_R + E_D \quad (1.17)$$

onde E_0 é a diferença de energia entre o estado excitado E_e e o estado base E_g , E_R é a energia de recuo do núcleo e E_D depende da velocidade inicial do núcleo, e este termo é devido ao efeito Doppler. No caso em que $v_x = 0$, o núcleo se encontra em repouso, quando no estado excitado. O núcleo no estado base precisa de uma energia de $E_0 + E_R$ para compensar o recuo causado pela emissão do raio γ , vindo do núcleo no estado excitado. Desta forma, a condição para obter absorção é

$$\frac{\Gamma_n}{2E_R} > 1$$

, tomando Γ_n como a largura característica da energia do estado excitado. Esta condição é satisfeita para absorção de raios X por átomos, mas para raios γ esta fração é maior que 1 por causa da energia do raio γ , que supera a correspondente do raio X em 3 ordens de grandeza.

Para o caso em que $v_x \neq 0$, já que por causa das flutuações térmicas dos átomos, a v_x pode apresentar variações não desprezíveis, e as distribuições de energia de emissão e absorção ficam alargadas, podendo sobrepor estas distribuições e levando a uma probabilidade

não nula de ocorrência da absorção do raio γ . Para compensar o recuo do átomo e observar absorção ressoante, seria necessário aumentar a temperatura ou deslocar a fonte de radiação.

Foi no ano 1957 que o Rudolf Mössbauer observou que esta energia de recuo poderia ser compensada se os núcleos se encontrassem numa rede cristalina, desta forma sendo possível observar a absorção ressoante sem muita dificuldade. No caso particular do ^{57}Fe esta energia de recuo está em torno de 10^{-3} eV enquanto as energias de ligação dos átomos na rede ficam na ordem dos eV, portanto a energia de recuo é facilmente compensada pela energia de ligação dos átomos. Para o caso do núcleo livre, só ele terá que tomar conta do efeito do recuo, enquanto se o núcleo se encontra numa rede, vai ser a rede que vai tomar conta do recuo causado pela emissão ou absorção do raio γ . Para atingir a condição de ressonância, nestas condições, é necessário somente fazer uma variação pequena da velocidade do raio γ utilizando o efeito Doppler ao deslocar a fonte de radiação.

Na realidade, o núcleo não está fixo na rede, mas este oscila em torno de uma posição de equilíbrio que depende da formação de fonons na rede. Desta forma, para obter o efeito Mössbauer, é necessário que a energia de recuo do núcleo seja menor ao primeiro modo de vibração dos fonons na rede, ou seja $E_R < \hbar\omega$. A probabilidade de esta condição de ressonância ser atingida é chamado de fator f , o qual deve apresentar um valor considerável para o efeito Mössbauer ser observado.

O isótopo mais utilizado é o ^{57}Fe , embora a descoberta tenha sido com ^{191}Ir . O esquema de decaimento é mostrado na figura 1.19. Existem duas cascatas de decaimento Mössbauer, uma partindo do ^{57}Mn de tempo de vida muito curto, e outra partindo do ^{57}Co com tempo de vida de aproximadamente 270 dias. O ^{57}Co no estado excitado decai para um estado excitado do ^{57}Fe através de captura eletrônica, em dois raios γ , um de 136.32 keV com probabilidade de 11 % e outro de 121.9 keV com probabilidade de 85 %. Desta forma o estado excitado de 14.412 keV é o que ocorre com maior probabilidade entre o estado excitado e o estado base do ^{57}Fe . Esta transição de 14 keV ocorre entre um estado excitado com spin nuclear $\frac{3}{2}$ e um estado fundamental de $\frac{1}{2}$, com tempo de vida médio de aproximadamente 100 ns, equivalente a 0.19 mm/s em unidades de velocidade do driver. A abundância do ^{57}Fe na natureza é de aproximadamente 2 %, mas a seção transversal de choque do núcleo é o suficientemente maior para garantir a absorção. É possível tomar espectros Mössbauer em compostos que não tenham núcleos Mössbauer, através da implantação do átomo sonda em um sítio eletronicamente similar: por exemplo fazer pequenas substituições em compostos que possuam metais de transição, com ^{57}Fe .

Baseados no efeito Mössbauer, a espectroscopia Mössbauer consiste em estudar os níveis de energia do núcleo em um material através das interações hiperfinas que surgem entre o

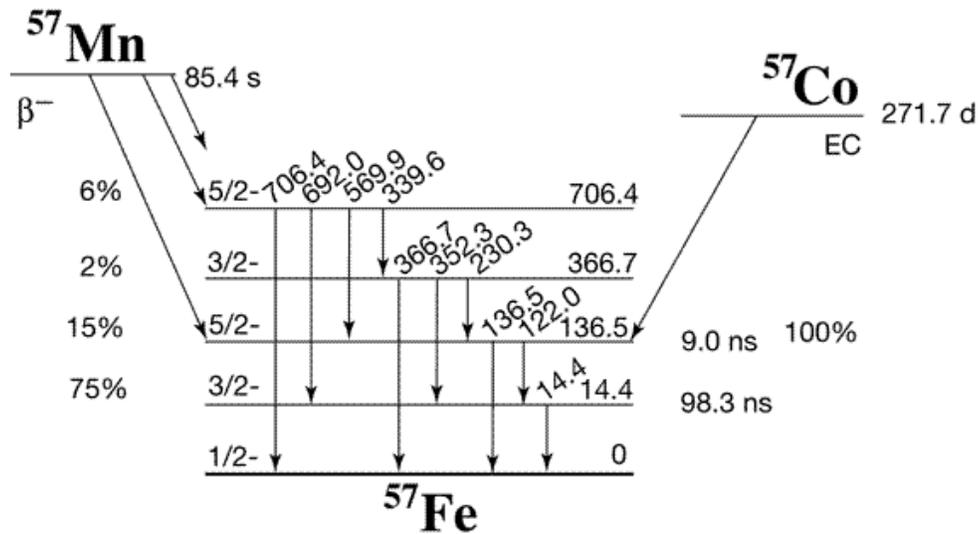


Figura 1.19: Cascata de decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe , mostrando os dois possíveis tipos de obtenção do ^{57}Fe e a radiação de 14.41 keV. Obtido de <http://www.medc.dicp.ac.cn/Resources-isotopes/Resource-Fe.php>.

núcleo e o seu entorno local. Usa-se o efeito Doppler para alterar de forma controlada e pequena a energia dos raios γ da fonte de radiação, e desta forma podendo fazer uma varredura em energia. Na faixa de energia que seja selecionada, será possível observar ressonância de acordo com os níveis de energia do núcleo no material, que permitem extrair informação sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais.

Um esquema de um espectrômetro Mössbauer é mostrado na figura 1.20. A fonte radioativa está acoplada a um transdutor, o qual é controlado com uma unidade de velocidade que fornece a tensão alternada de forma sinusoidal para o funcionamento do transdutor. Através do deslocamento da fonte é induzido o efeito Doppler que faz com que a energia dos raios γ possa ser controlada, e esta radiação incide sobre a amostra a ser analisada. Quando ocorre ressonância, a quantidade de radiação que é transmitida pela amostra decresce, e utilizando um detector de gás proporcional com mistura de Kr/CO_2 é possível medir o número de eventos (decaimentos). Os raios γ ionizam o gás dentro do detector, e através de uma alta tensão são coletados os elétrons produto deste processo. Estas correntes geradas no detector são pré-amplificadas, obtendo pulsos que são proporcionais à energia do raio γ que interagiu com o detector. Após este processo, os pulsos vindo do pré-amplificador são processados num amplificador do sinal medido, e posteriormente é selecionada a faixa de energia que está relacionada com a energia dos raios γ com um analisador monocanal, que dão origem ao efeito Mössbauer. Estes sinais passam depois por um analisador multicanal,

que conta o número de eventos que ocorrem para cada valor de velocidade da fonte ($1 \text{ mm/s} = 4.81 \times 10^{-8} \text{ eV}$). Para este processo é necessário que o transdutor e o analisador multicanal estejam sincronizados, já que no canal zero deverá ficar armazenado o número de eventos relacionados com a velocidade máxima (positiva ou negativa) do driver, e no último canal deverá voltar ao início do ciclo de oscilação da fonte. A frequência do sinal enviado ao transdutor através de um gerador de funções, deve ser igual ou muito próximo à frequência do transdutor, para reduzir o erro entre o início do armazenamento de eventos no multicanal e o início do ciclo de oscilação da fonte. Este multicanal armazena os eventos para cada energia (velocidade) numa memória multicanal, que é acessível através de uma interface com o computador, onde são extraídos os espectros de absorção em função da energia do raio γ .

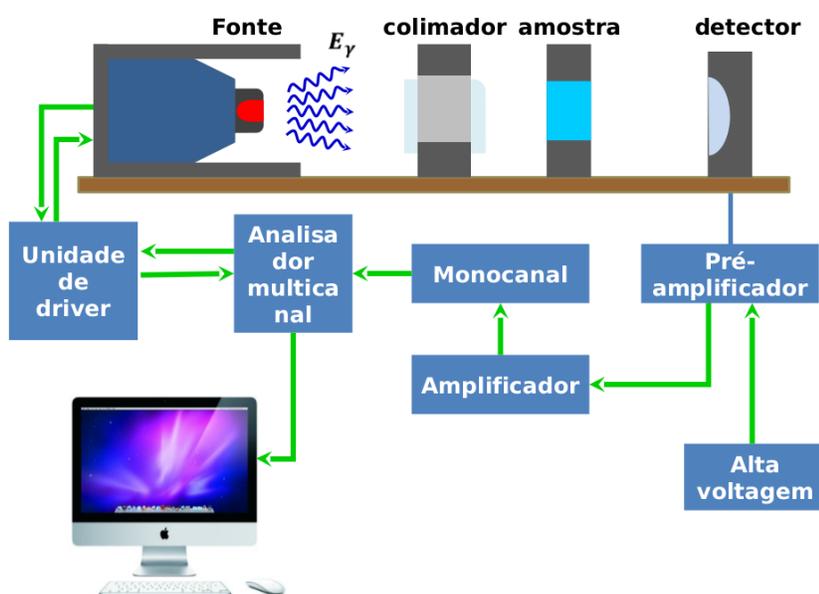


Figura 1.20: Esquema do espectrômetro utilizado na obtenção de espectros Mössbauer.

Após a obtenção dos espectros Mössbauer, a análise dos espectros é realizada utilizando programas que usam um modelo de ajuste de mínimos quadrados, tomando como base o fato que a largura, posição e separação entre linhas de absorção contém informação sobre as interações hiperfinas do núcleo de ^{57}Fe com a rede do composto a ser analisado. O modelo utilizado nesta tese foi o modelo de Hamiltoniano completo, que toma como base o cálculo das linhas de absorção tomando o Hamiltoniano para o Fe, que inclui interação elétrica monopolar (deslocamento isomérico δ_{IS}) e quadrupolar (desdobramento quadrupolar

ΔE_Q), e interação magnética (campo hiperfino B_{hf}). Os detalhes dos parâmetros hiperfinos são apresentados no apêndice desta tese. O software utilizado para a análise dos espectros Mössbauer desta tese é o NORMOS [115].

Por último, para controlar a temperatura das amostras medidas e apresentadas nesta tese, foi utilizado um criostato Spectromag da Oxford. Este criostato possui uma bobina supercondutora para fazer medidas em campos magnéticos, e possui uma janela adequada para medidas magneto-ópticas. A janela externa fica na parte de baixo do criostato, é ali onde é posicionado o detector. O isolamento deste criostato é através de vácuo e nitrogênio líquido.

O insert é a parte do criostato que pode ser extraída e onde é colocada a amostra. Este insert, chamado de VTI (variable temperature insert), foi adequado para acoplar o transdutor, uma vara para acoplar o transdutor e a fonte, e molas para manter centrada a vara. Na parte externa do insert ficam os fios para o sensor de temperatura, o heater da amostra, e o heater do porta amostra. Esta parte externa fica isolada do exterior com um tubo, onde um extremo é acoplado ao resto do insert e o outro extremo possui uma janela para os raios γ atravessar. Esta cavidade onde a amostra fica é purgada com uma bomba mecânica e um pouco de gás de He, para favorecer a troca de calor entre o gás produto do hélio líquido e a amostra. Desta forma, são atingidas temperaturas entre 1.5 e 300 K com uma estabilidade de 0.05 K, ideal para medidas em temperatura fixa. O fluxo de hélio é controlado automaticamente com um capilar (needle valve - NV) acoplado a um servo motor.

A bobina supercondutora a 4.2 K consegue atingir campos magnéticos de até 8 T na direção paralela ao feixe de raios γ . Esta bobina trabalha no modo persistente. Neste modo persistente a bobina não precisa ficar conectada à fonte de corrente o tempo todo, e o circuito das bobinas supercondutoras pode ser aberto e fechado através de uma resistência chamada de switch heater.

1.4.4 Espectroscopia de rotação de spin muonico μ SR

A espectroscopia de rotação de spin muonico é uma técnica de sonda local utilizada principalmente para estudar magnetismo, supercondutividade e reações químicas e cinética. Esta técnica teve um papel muito importante no estudo das propriedades dos cupratos supercondutores, na caracterização dos compostos supercondutores dopados e seus compostos pai, por exemplo. A grande vantagem desta técnica é que permite usar múons com o spin polarizado para estudar a interação do seu momento magnético com campos magnéticos de até algumas dezenas de Oersted, o que faz com que esta técnica seja muito sensível a campos

Propriedades Físicas	e^-	μ^+	p^+
Massa (MeV)	0.511	105.66	938.28
Spin	1/2	1/2	1/2
Fator giromagnético γ ($s^{-1} T^{-1}$)	1.75882×10^{11}	8.516154×10^8	2.675221×10^8
$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{2\pi}$ (MHz T^{-1})	27992.48	135.54	42.58
Tempo de vida τ (μs)	Estável	2.19703	Estável

Tabela 1.1: Propriedades do elétron, do múon e do próton. [117]

magnéticos baixos.

No ano 1937 foi descoberto o múon, como radiação secundária dos raios cósmicos. O múon tem uma massa 200 vezes maior que o elétron, ou 9 vezes menor que o próton, sendo considerado como um elétron pesado. Diferente do elétron, o múon é uma partícula não estável, com um tempo de vida médio de $\tau = 2.2\mu s$. Possui também um momento magnético 3.18 vezes maior que o próton, fazendo dele uma partícula mais sensível a campos magnéticos. Uma comparação entre as propriedades do elétron, do múon e o próton é mostrada na tabela 1.1. O processo de decaimento do múon é o seguinte:

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu \quad (1.18)$$

$$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu, \quad (1.19)$$

onde μ^+ é o múon de carga positiva, e^+ o pósitron, μ^- é o múon de carga negativa, e^- o elétron, e ν corresponde a os neutrinos ou antineutrinos que são gerados no decaimento.

Para a produção de múons com energia adequada para o estudo de materiais, é necessário que sua energia seja baixa, e isto é obtido do decaimento de píons. Os píons são produzidos fazendo colidir prótons de alta energia (500 MeV) com alvos de carbono ou berílio. Após a sua geração, os píons decaem da seguinte forma:

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \quad (1.20)$$

$$\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu. \quad (1.21)$$

O múon μ^+ decai a partir de píons em repouso e é gerado isotropicamente com uma energia de 29.8 MeV. Após a emissão do múon, este sai com o momento magnético polarizado, orientado antiparalelamente ao momentum da partícula. Quando o múon decai, ele emite um pósitron (equação 1.19) na mesma direção que o momento magnético do múon

antes do processo. A distribuição da probabilidade do decaimento do pósitron é dada pela equação

$$dP(x, \theta) = E(x) [1 + a(x) \cos \theta] dx d(\cos \theta), \quad (1.22)$$

a distribuição da probabilidade é mostrada na figura 1.21(c). Utilizando este fato, é medida a distribuição dos decaimentos de vários múons para obter a distribuição dos pósitrons detectados. A dependência temporal da polarização do múon depende da interação magnética com o entorno, ou seja o composto a analisar.

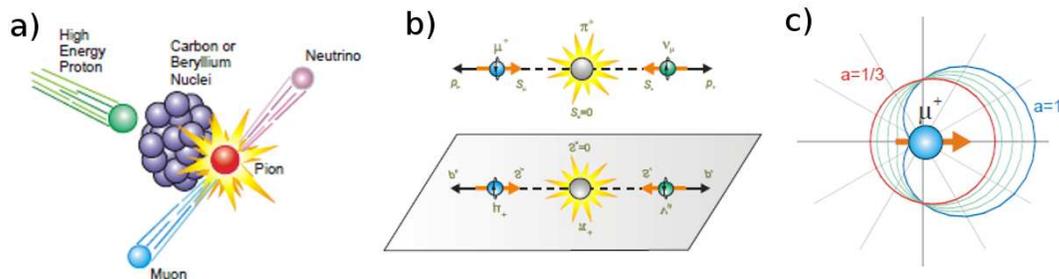


Figura 1.21: (a) Esquema de produção do pión e decaimento em um múon e um neutrino. (b) Representação da violação da paridade no decaimento do pión. (c) Distribuição angular dos pósitrons gerados do decaimento do múon [116].

Após a produção do feixe de múons, o aparato experimental para a detecção dos pósitrons produto do decaimento possui vários detectores posicionados de tal forma que seja possível obter a distribuição espacial do decaimento. Esta configuração é mostrada na figura 1.22(a). Nesta figura o múon polarizado chega na amostra, e a partir da chegada do múon é realizada a contagem do tempo que este irá demorar em decair. Depois o múon chega na amostra e perde o momentum por causa da sua interação com a rede cristalina. Ao mesmo tempo, ele interage com os campos magnéticos que estejam presentes na amostra, sejam internos ou externos. No caso mostrado na figura, existe um campo magnético perpendicular à direção do spin do múon. Estes campos causam uma precessão do spin, cuja frequência de precessão é proporcional ao campo magnético sentido pela partícula. Após o decaimento, o pósitron e os neutrinos são emitidos, e o pósitron é facilmente detectado, fazendo parar a contagem do tempo entre a chegada do múon e a detecção do pósitron. Dependendo do tempo de decaimento e a assimetria no decaimento, produto da despolarização do spin do múon pelo campo magnético, é obtida uma distribuição de decaimento mostrada na figura 1.22(b). A partir desta distribuição é possível obter a assimetria mostrada na figura 1.22(b), que

corresponde à evolução temporal da polarização do múon.

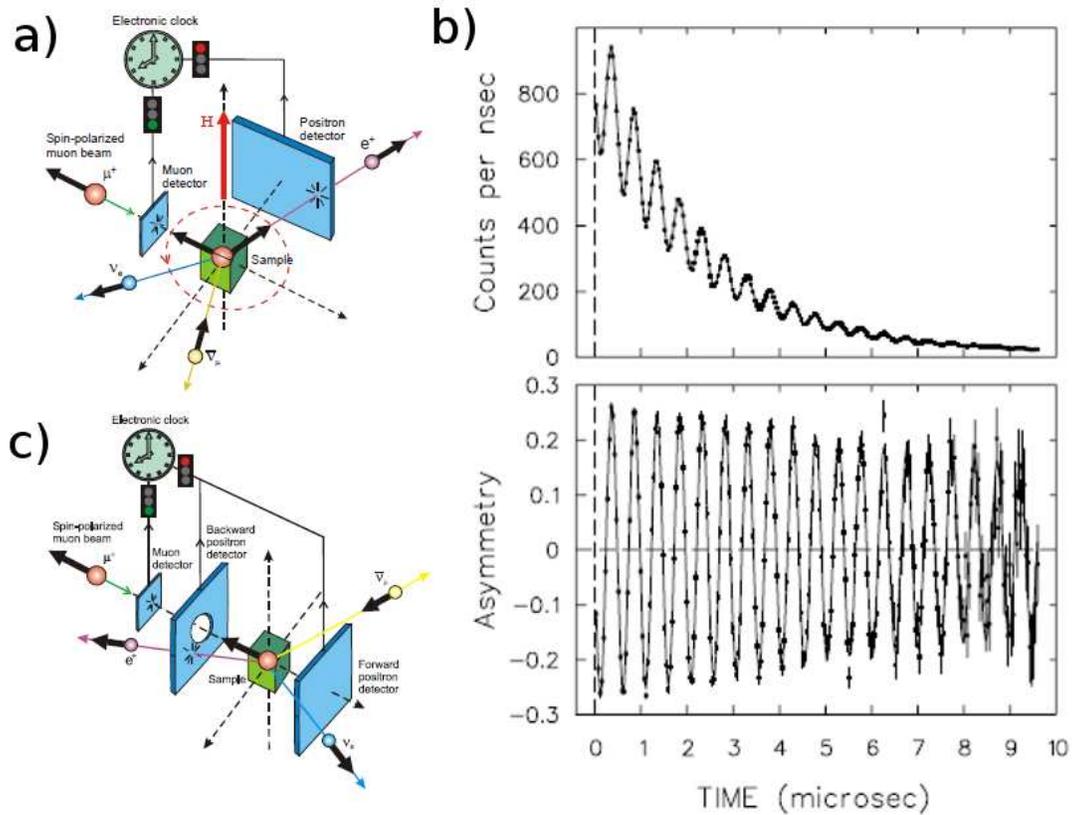


Figura 1.22: (a) Esquema da detecção e configuração experimental para a espectroscopia de múons no modo de campo transversal [116]. (b) Distribuição do decaimento de múons e espectro de polarização do múon em função do tempo [117]. (c) Configuração experimental para medidas de rotação de spin muonico em campo zero [116].

A configuração experimental descrita acima corresponde à espectroscopia de rotação de spin muonico em campo transversal (TF- μ SR). A partir da assimetria obtida é possível obter a frequência de precessão do múon ($\omega_\mu = \gamma_\mu B$), que nem sempre será igual ao campo magnético externo por causa de diamagnetismo, paramagnetismo, interações hiperfinas com elétrons polarizados, entre outros. Outra grandeza que serve para extrair informação é a amplitude, que está diretamente relacionada com o grau de polarização do feixe de múons antes do decaimento. O coeficiente de relaxação relaciona a perda da polarização dos múons por causa de desfasamento ou por processos internos de relaxação.

Também é possível estudar a polarização do múon quando o campo magnético é paralelo à direção inicial do múon. Esta configuração é chamada de espectroscopia de rotação de

spin muonico em campo longitudinal (LF- μ SR). Este tipo de medida é usado para separar efeitos de spin-rede (longitudinal) e spin-spin (transversal). Este campo ainda pode ser zero, o que equivale a estudar a mudança da polarização do feixe de múons devido somente à interação com a amostra. Esta configuração é chamada de espectroscopia de rotação de spin muonico em campo zero (ZF- μ SR). A ZF- μ SR permite estudar magnetismo interno fraco, ou momentos aleatórios que flutuam no tempo ou que podem ser estáticos. Na figura 1.22(c) é mostrado o esquema do ZF- μ SR, desde a detecção do múon entrando na amostra, até que o pósitron produto do decaimento do múon é detectado.

Esta técnica oferece grandes vantagens e a possibilidade de obter informação única. Algumas dessas vantagens são:

- A sensibilidade da técnica a campos magnéticos baixos, chegando até 0.1 G. Isto permite detectar momentos de origem nuclear e eletrônico, adequado para sistemas com sistemas com momentos diluídos, ou muito pequenos, ou ordenados aleatoriamente. O campo magnético da terra é compensado através de campos magnéticos gerados com bobinas que anulam esta contribuição.
- A janela de tempo para medir flutuações magnéticas desta técnica é de 10^4 - 10^{12} Hz. Se comparada com a janela de tempo da ressonância magnética nuclear NMR (10^{-2} - 10^5 Hz), espalhamento de nêutrons (10^8 - 10^{13} Hz) ou a espectroscopia Mössbauer (10^8 - 10^{12} Hz), esta técnica permite estudar flutuações magnéticas em janelas de tempo diferentes das técnicas mais conhecidas.
- Os múons podem ser implantados em qualquer material. Não precisam de átomos sonda como no caso do PAC (perturbações angulares correlacionadas), da espectroscopia Mössbauer ou da ressonância magnética nuclear. O múon já constitui a sonda local sendo implantada na amostra. Isto também favorece o estudo do magnetismo em compostos contendo átomos cuja absorção de nêutrons seja alta, dificultando o estudo por espalhamento de nêutrons.
- Devido às novas vantagens instrumentais, o tamanho das amostras estudadas pode ser tão pequeno quanto 10^{-1} cm². A técnica de μ SR pode ser aplicada para estudar filmes finos, policristais e monocristais.

Existem 4 laboratórios no mundo onde é possível fazer estas medidas de múons. Dois deles são o PSI e o TRIUMF, localizados na Suíça e no Canadá, respectivamente. A similaridade entre estes dois laboratórios é o tipo do feixe de múons, que é contínuo. Os outros dois

laboratórios são o ISIS e o KEK, no Reino Unido e no Japão, produzindo feixes pulsados. A diferença entre o feixe contínuo e o feixe pulsado é, que com o feixe contínuo pode se obter melhor resolução quando uma amostra apresenta um tempo de relaxação muito alto. O feixe pulsado não funciona bem para campos magnéticos altos, e para os feixes contínuos é necessário descartar a contagem de dois múons no mesmo evento, fenômeno que não influi no caso do feixe pulsado. Todas as medidas apresentadas nesta tese foram realizadas na linhas M15 e M20 do TRIUMF, no Canada. O dispositivo experimental utilizado em todas as medidas é chamado LAMPF. Mais detalhes sobre o aparato experimental podem ser encontrados nas referências [116] e [117].

Em geral, a polarização dos múons após a precessão devida ao campo magnético local pode ser descrita como

$$P_{\alpha}(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\omega_{\mu} t), \quad (1.23)$$

onde θ é o ângulo formado pelo campo magnético e o eixo da polarização, e ω_{μ} é a frequência de precessão do múon devido ao campo magnético [118]. Quando o campo externo é zero e o múon interage só com o campo interno da amostra, é realizado uma média sobre θ e fica

$$P_Z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\omega_{\mu} t), \quad (1.24)$$

A equação 1.23 serve para descrever de forma geral a polarização em monocristais, onde a orientação do momento magnético é conhecida e definida. A equação 1.24 serve para descrever de forma geral amostras policristalinas, pois na média todos os grãos estão orientados aleatoriamente. Em geral, o campo magnético atuando no múon, quando implantado na amostra, é composto dos seguintes termos:

$$B_{loc} = B_{con} + B_{trans} + B'_{dip} + B_L + B_{dem} + B_{dia} + B_{ext}. \quad (1.25)$$

B_{con} é o campo hiperfino de contato resultante da densidade de spin no sítio do múon induzida pela polarização dos elétrons, B_{trans} é o campo magnético transferido, os 3 termos seguintes refletem a interação do spin do múon com spins localizados da rede através da interação dipolar, B_{dia} é o campo diamagnético relevante somente para supercondutores, e B_{ext} é o campo magnético externo. Uma descrição mais detalhada sobre a teoria das interações magnéticas do múon com a matéria podem ser encontradas no review de Dalmas de Réotier [118] e no review de J. Sonier, mais focado no estudo de supercondutividade [119].

Estudos Mössbauer em compostos da família 1111

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas em alguns compostos da família de supercondutores 1111, em particular nos compostos policristalinos das famílias $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ e $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Será mostrada a vantagem de usar a espectroscopia Mössbauer, uma técnica de sonda local para o estudo das propriedades estruturais, magnéticas e supercondutoras destas famílias de pnictídeos de Fe.

Na primeira parte deste capítulo serão apresentados do composto NdFeAsO e o composto supercondutor $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. Serão apresentadas medidas de raios X e de espectroscopia Mössbauer para estudar as propriedades estruturais e magnéticas destes compostos, além de permitir identificar impurezas contidas nas amostras analisadas.

Na segunda parte serão apresentados resultados detalhados das medidas Mössbauer na família $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ com $x = 0 - 0,16$, que permitem construir um diagrama de fase, obtendo uma região onde existe supercondutividade e ordenamento magnético. Também são estabelecidas relações entre parâmetros hiperfinos relacionados com as propriedades estruturais dos compostos, e a transição estrutural previamente reportada que precede a ordem magnética.

2.1 $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

As amostras policristalinas NdFeAsO e $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ são dois pontos de partida para ilustrar as informações que podem ser obtidas através da espectroscopia Mössbauer. O Nd-

FeAsO, como foi descrito na introdução desta tese, apresenta uma transição de fase estrutural seguida de um ordenamento magnético dos momentos de Fe. Em baixas temperaturas, foi observado também ordenamento magnético dos momentos de Nd. O NdFeAsO_{0.88}F_{0.12} apresenta supercondutividade a 45 K. A ideia desta primeira análise é descrever corretamente a informação obtida através da espectroscopia Mössbauer e entender a natureza da ordem magnética no NdFeAsO. Esta análise será importante também para observar a ausência de magnetismo no composto supercondutor NdFeAsO_{0.88}F_{0.12}. Estas amostras foram preparadas pelo grupo do prof. N. L. Wang do Laboratório Nacional para Pesquisa em Física da Matéria Condensada em Beijing, China [61, 120, 121], e no apêndice desta tese pode ser encontrada uma breve explicação do método de preparação utilizado. A caracterização estrutural foi realizada através de difração de raios X, susceptibilidade e espectroscopia Mössbauer. Foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer a baixas temperaturas, no intervalo de 1.5 K até 300 K.

2.1.1 Difração de Raios X e espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente

Medidas de difração de raios X em pó foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu, varrendo de 20 a 80 graus. O objetivo destas medidas é determinar se as amostras estão em fase única, e junto com a espectroscopia Mössbauer possibilitam uma identificação das possíveis fases espúrias contendo Fe, permitindo uma melhor interpretação dos espectros a serem estudados a baixas temperaturas, e a futura identificação destas fases em outros compostos. Os padrões de difração para NdFeAsO e NdFeAsO_{0.88}F_{0.12} são mostrados na figura 4.1, junto com a sua respectiva análise através do refinamento da estrutura pelo método Rietveld.

Do refinamento Rietveld apresentado na figura 2.1 obteve-se que, para ambos os compostos a estrutura é indexada na base da estrutura do ZrCuSiAs, cuja simetria é tetragonal e grupo espacial $P4/nmm$. Os parâmetros de rede para o NdFeAsO_{0.88}F_{0.12} são $a = b = 3.961$ Å, e $c = 8.555$ Å, sem a presença de fases espúrias. Para o composto NdFeAsO os parâmetros de rede são $a = b = 3.969$ Å, e $c = 8.580$ Å. Estes valores estão de acordo com os reportados na literatura [121]. Através do refinamento realizado, também é possível determinar que o composto NdFeAsO apresenta impurezas de FeAs, FeAs₂ e Nd₂O₃ abaixo de 5 %, enquanto para o composto NdFeAsO_{0.88}F_{0.12} não são encontradas impurezas. A presença de impurezas foi relacionada com o processo de preparação [122].

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente são apresentados na figura 2.2. O

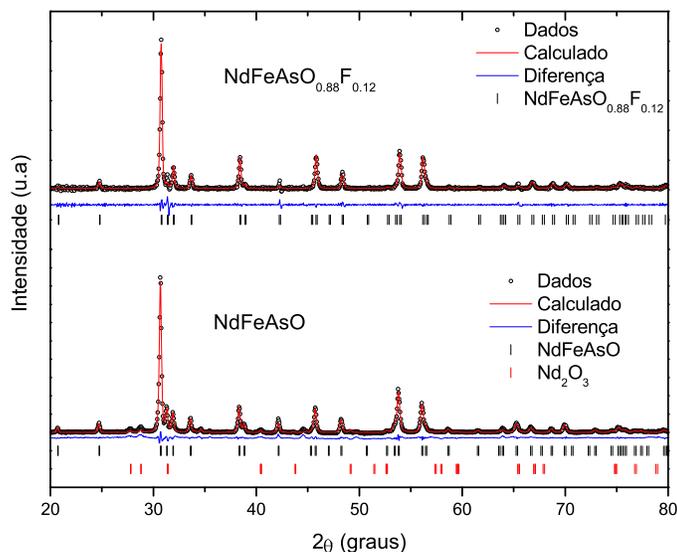


Figura 2.1: Padrões de difração de Raios X para os compostos NdFeAsO e $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. O refinamento Rietveld da estrutura permite estabelecer que os compostos cristalizam em estrutura tetragonal, grupo de simetria $P4/nmm$, e a análise dos padrões permite identificar as impurezas FeAs e FeAs_2 no NdFeAsO .

espectro para o $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ foi ajustado somente com um dubleto, enquanto o NdFeAsO foi ajustado considerando três dubletos. Os parâmetros hiperfinos são apresentados na tabela 2.1. Estes parâmetros indicam uma única fase para o $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, de acordo com os resultados encontrados através de raios X. Para o NdFeAsO encontram-se fases espúrias relacionadas com FeAs e FeAs_2 , que também foram observadas através de difração de raios X. A importância de identificar as fases só aparece para as medidas realizadas a baixas temperaturas, aonde a transição que apresenta o FeAs a 77 K poderá alterar o espectro. O composto FeAs_2 não apresenta transições acima de 1.5 K[126]. Os valores de deslocamento isomérico para ambas as fases são típicas para Fe(II) em configuração de baixo spin.

	$\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$	NdFeAsO	FeAs	FeAs_2
δ_{IS} (mm/s)	0.437(1)	0.439(2)	0.46(2)	0.29(2)
ΔE_Q (mm/s)	0.02(1)	0.00(1)	0.582(1)	1.71(3)
Γ (mm/s)	0.275(3)	0.265(2)	-	-
Área (%)	100	89	8	5

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes realizados nos espectros Mössbauer dos compostos $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO , incluindo impurezas.

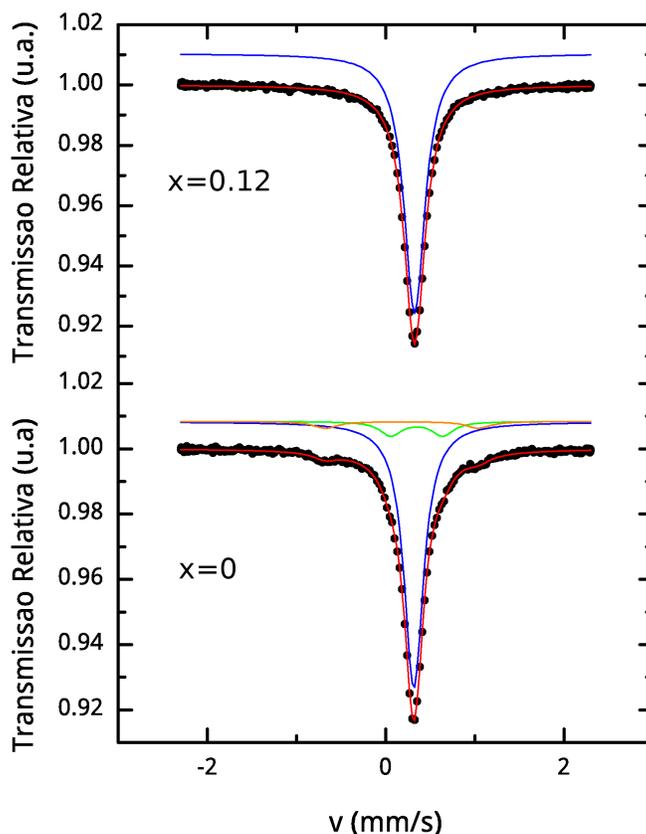


Figura 2.2: Espectros Mössbauer para os compostos $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO , obtidos à temperatura ambiente.

2.1.2 Magnetização

Os dados de magnetização destes compostos são apresentados na figura 2.3. A curva para o NdFeAsO , medida entre 5 e 300 K, mostra que a resposta magnética é dominada pelos momentos de Nd, seguindo a lei de Curie-Weiss. A resposta magnética relacionada com o Fe não pode ser estabelecida através desta medida, mesmo com um método sugerido no trabalho do McGuire *et. al* onde é subtraída a componente devida ao comportamento Curie-Weiss, que permite observar uma redução no momento magnético medido da amostra. No nosso caso não foi possível seguir este método, pois foram tomados poucos pontos em torno da transição e portanto a resolução ficou baixa. Já a amostra de $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ apresenta claramente resposta diamagnética, relacionada com o efeito Meissner causado pela

supercondutividade, em temperatura estabelecida em 45 K.

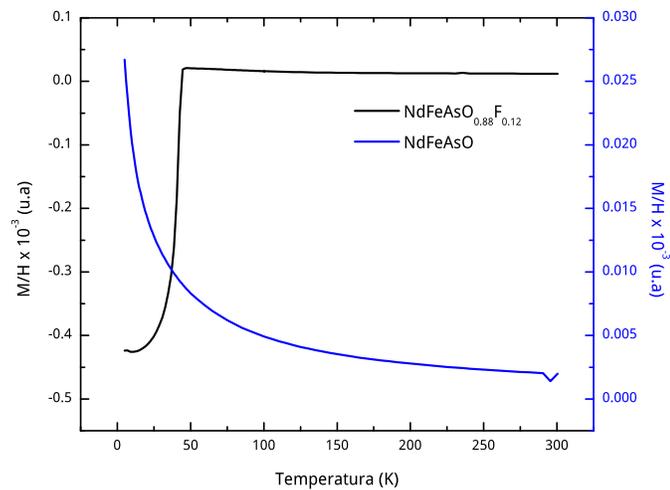


Figura 2.3: Magnetização medida em modo ZFC para as amostras de NdFeAsO e $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. O comportamento da curva para a amostra de NdFeAsO é similar aos reportados em trabalhos similares [52], enquanto a curva do $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ apresenta claramente o aparecimento do estado supercondutor a 45 K.

2.1.3 Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas para $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO

Espectros Mössbauer a baixas temperaturas foram medidos para as amostras $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ e NdFeAsO , com o propósito de estabelecer e estudar as propriedades estruturais e magnéticas que ocorrem nestes compostos, tal como está reportado na literatura.

Os espectros Mössbauer do composto $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, que são apresentados na figura 2.4, mostram que até 1,5 K não é observada nenhuma mudança no dubleto nem desdobramento das linhas de absorção devido a algum ordenamento magnético. Os parâmetros hiperfinos ficam constantes dentro do erro experimental: $\Delta E_Q = 0.03(1)$ mm/s, $\delta_{IS} = 0.447(2)$ mm/s, $\Gamma = 0.279(6)$ mm/s. Não foi encontrado nenhum campo magnético hiperfino nem transição estrutural no átomo sonda ^{57}Fe para o composto supercondutor $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ na faixa de temperatura 295 - 1,5 K.

Os espectros Mössbauer para o NdFeAsO são mostrados na figura 2.5. Este composto apresenta ordenamento antiferromagnético abaixo de 140 K de tipo onda de densidade de

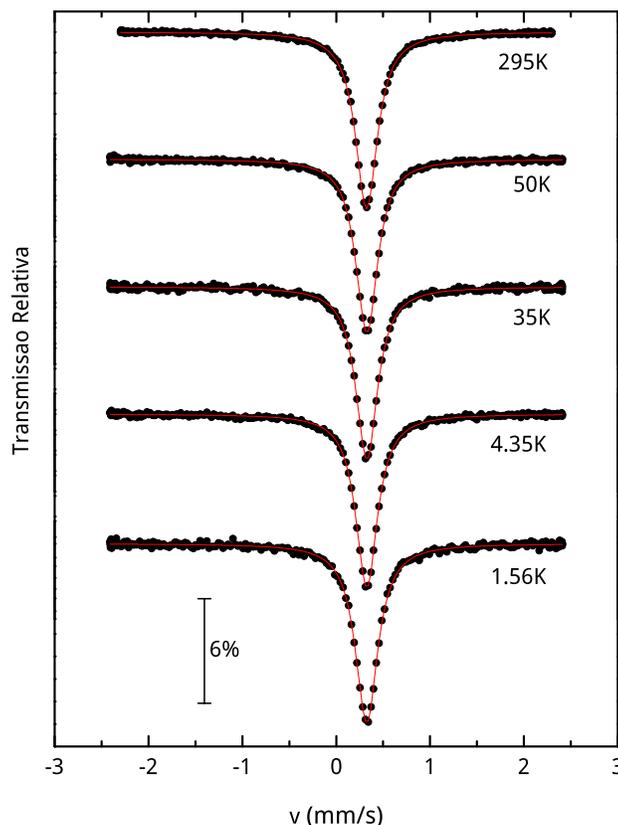


Figura 2.4: Espectros Mössbauer para o composto $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, varrendo temperatura desde 295 K até 1.5 K. Não foi encontrada nenhuma transição estrutural nem magnética no átomo sonda de ^{57}Fe .

spin (SDW) de longo alcance. Para interpretar estes espectros foram testados vários modelos procurando uma interpretação razoável e fisicamente coerente. O primeiro modelo de ajuste a ser testado foi uma distribuição de campo magnético hiperfino que, para o tipo de ordenamento magnético de onda de densidade de spin SDW, deveria apresentar uma distribuição de campo entre zero e um valor máximo. Mas, abaixo de 100 K isto não ocorre, as componentes de campo baixo desaparecem, e portanto este modelo foi descartado para a interpretação dos novos resultados. Outro modelo testado considera uma componente devida ao NdFeAsO e outra relacionada com uma fase deficiente em oxigênio, mas este modelo não permite considerar fases paramagnéticas abaixo de T_N que estaria em concordância com as recentes medidas de μSR [123], onde existe uma região abaixo de T_N que ainda apresenta

uma fração paramagnética. Considerar duas componentes magnéticas também ajusta bem os dados, mas leva a valores de interação quadrupolar altos para este tipo de compostos (~ 0.7 mm/s).

O modelo de ajuste escolhido foi o seguinte: entre 140 e 120 K foram consideradas uma fase magnética e uma paramagnética, e abaixo de 120 K foi adicionada mais uma componente magnética que estaria relacionada com a fase deficiente em oxigênio com a T_N menor.

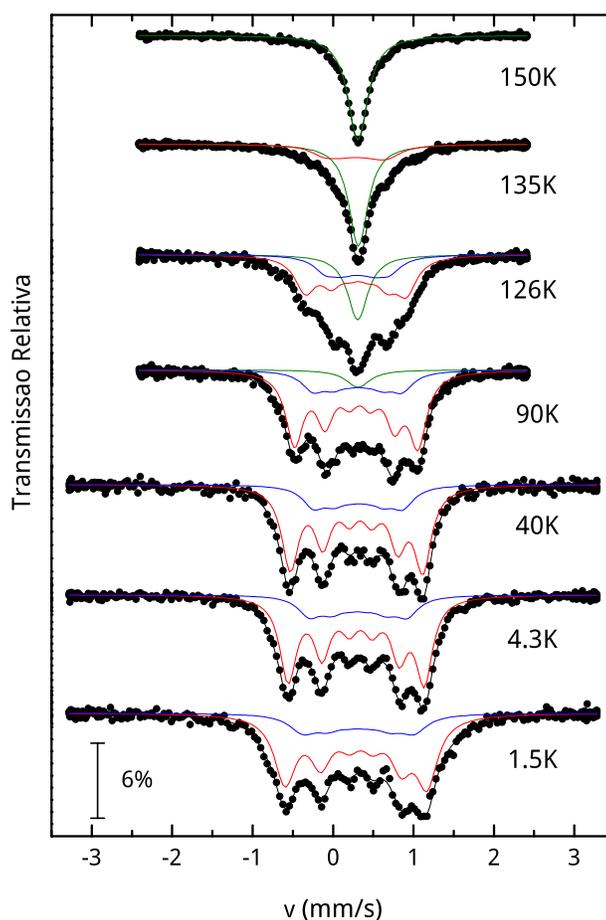


Figura 2.5: Espectros Mössbauer para o composto NdFeAsO, no intervalo de 150 K até 1.5 K. É observado um desdobramento das linhas de absorção, que evolui para um sexteto devido ao ordenamento magnético dos momentos do Fe. Os espectros a baixas temperaturas foram ajustados com 2 componentes magnéticas, enquanto para os espectros próximos da T_N foi necessário usar duas componentes magnéticas mais um dubleto paramagnético.

Abaixo de 120 K, a interação quadrupolar ΔE_Q , o deslocamento isomérico δ_{IS} , o sinal da componente z do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} , o campo hiperfino B_{hf} e o ângulo formado pelas direções do B_{hf} e V_{ZZ} foram os parâmetros ajustados. Os resultados da análise foram os seguintes: $\Gamma = 0.285(2)$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.07(2)$ mm/s, $\delta_{IS} = 0.45(1)$ mm/s, $V_{ZZ} > 0$, $\theta \simeq 90(5)$ graus e B_{hf} dependente da temperatura. A segunda componente magnética, a qual corresponde ao 18 % da área de absorção apresenta os mesmos valores de ΔE_Q e δ_{IS} que a componente magnética principal, tendo dependência do B_{hf} em função da temperatura e $\theta \simeq 55(7)$ graus, onde θ é o ângulo formado entre o B_{hf} e o V_{ZZ} , e o valor de 55 graus é conhecido como o ângulo mágico. Este valor de ângulo mágico é interpretado como se o campo magnético hiperfino nesta componente estivesse orientado aleatoriamente (ver apêndice).

A ordem magnética da fase principal foi determinada em 140 K, junto com a fase com deficiência de oxigênio. A fração paramagnética da amostra cai a 0 % do volume para temperaturas abaixo de 50 K, o que indica que o volume total da amostra se encontra em fase magnética ordenada. A baixas temperaturas (< 4.2 K), o campo hiperfino apresenta um aumento, que pode vir de um momento magnético transferido dos átomos de Nd ordenados magneticamente, que tipicamente ocorre a temperaturas baixas. O comportamento do ΔE_Q em função da temperatura mostra um aumento em torno de 138 K, indicando uma transição de fase estrutural. Os parâmetros hiperfinos obtidos para NdFeAsO são apresentados na figura 2.6.

Estas medidas realizadas mostram que, ao contrário do NdFeAsO, o composto NdFeAsO_{0.88}F_{0.12} não apresenta ordenamento magnético detectado pelo átomo sonda ^{57}Fe dentro da resolução da técnica ($B_{hf} < 0.1$ T) na faixa de temperatura que foram tomados os espectros. Isto pode ser causado pela dopagem com F, que equivale a adicionar portadores de carga na camada condutora de FeAs e comprimindo a rede, e uma forte covalência entre os átomos de Fe e As ocorre. Esta dopagem pode levar a uma delocalização da densidade de spin na camada $3d$ do Fe para átomos de As adjacentes, reduzindo o momento magnético do Fe e eventualmente suprimindo o ordenamento magnético dos átomos de Fe na rede. O ordenamento da rede dos átomos de Nd também está sendo inibida pela dopagem ou o momento resultante observado no sítio do átomo sonda é zero, pois não é observado ordenamento magnético ou alargamento da linha de absorção em espectros a baixas temperaturas. Estudos com nêutrons também não encontram ordenamento magnético neste composto até 1.5 K [3]. Além disso, o valor da interação quadrupolar ΔE_Q não muda com a temperatura, o que indica que a transição de fase estrutural também foi removida com a substituição do O pelo F. O efeito da dopagem é remover as transições magnética e estrutural, favorecendo a

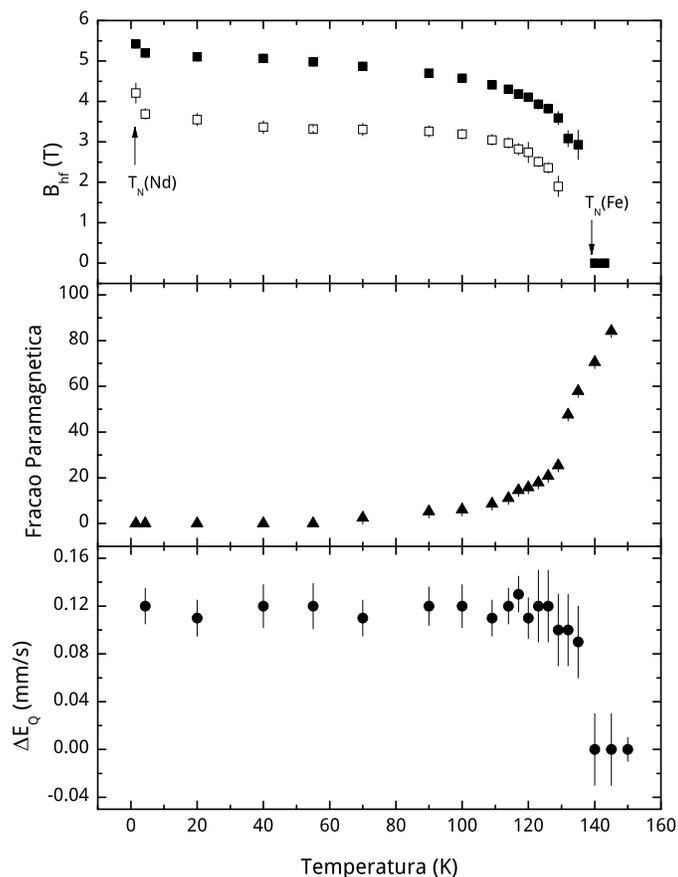


Figura 2.6: Curvas de campo hiperfino, fração paramagnética e desdobramento quadrupolar obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra NdFeAsO.

formação do estado supercondutor a 45 K.

Para o composto NdFeAsO é observado um comportamento diferente, pois um campo magnético hiperfino abaixo de 140 K é relacionado com o ordenamento dos spins de Fe. Estudos de espectroscopia Mössbauer em monocristais de CaFe_2As_2 * [72], tem demonstrado que a direção da componente principal do gradiente de campo elétrico na rede V_{ZZ} é paralela ao eixo cristalino c . Isto serve para estabelecer que, para o NdFeAsO, o campo magnético hiperfino se encontra no plano formado pelos eixos cristalinos a e b . Um campo hiperfino com estas características é esperado para estruturas antiferromagnéticas comensuradas, que

*Resultados que serão discutidos no capítulo 3

está em concordância com estudos de nêutrons realizados previamente neste composto onde foi determinado que a direção dos momentos magnéticos do Fe é paralela ao eixo cristalino a [124]. O valor da interação quadrupolar sofre um aumento abaixo de 138 K. Esta mudança, próxima da transição magnética, indica uma transição de fase estrutural, também observada pelas medidas de nêutrons, revelando uma mudança de simetria de tetragonal para ortorrômbica.

A segunda componente magnética aparece abaixo de 140 K com um campo magnético hiperfino $B'_{hf} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}B_{hf}$, onde B_{hf} corresponde ao valor da componente principal. O ângulo θ encontrado para esta componente foi $\theta = 55(7)$ graus. Este valor de ângulo, na espectroscopia Mössbauer, é conhecido como o ângulo mágico, mas também pode levar a considerar que a distribuição de ângulos para o campo magnético hiperfino ocorre com a mesma probabilidade na faixa $0 \leq \theta \leq 90$ [125]. Isto significaria um ângulo aleatório entre a direção do momento magnético e o eixo cristalino c (direção do V_{ZZ}) e seria compatível com uma estrutura espiral ou uma estrutura magnética especial para o Fe nesta fase. Levando em conta que este campo hiperfino reduzido B'_{hf} é aproximadamente a média quadrática da componente principal, pode-se propor um tipo de estrutura de onda densidade de spin SDW para esta fase com menos intensidade (em proporção). Por outra parte, levando em conta o valor relativamente alto da largura de linha para esta fase ($\Gamma = 0.35$ mm/s) e o valor da fração da amostra, isto indicaria um ordenamento magnético ligeiramente inomogêneo, causado pelas variações de oxigênio na sua estrutura. A deficiência de oxigênio nestas amostras implica uma redução no B_{hf} e eventualmente leva ao estado supercondutor, portanto a redução do campo hiperfino nesta fase de menor intensidade é esperada. Deve ser ressaltado que esta componente menor não foi observada no espectro Mössbauer a temperatura ambiente porque os parâmetros hiperfinos para ambas as fases são quase idênticas, e por tanto não podem ser distinguidas. Sendo assim, esta fase magnética menor, junto com a componente principal e as impurezas FeAs e FeAs₂, são as fases presentes nesta amostra.

Por outra parte, para o átomo de Fe na fase NdFeAsO, o B_{hf} aumenta para temperaturas abaixo de T_N , atingindo o valor de 5.2 T a 4.2 K (figura 2.6). Abaixo de 4.2 K é observado um aumento no campo hiperfino de aproximadamente 0.2 T, que é da mesma ordem de um campo magnético transferido, via interação RKKY ou dipolar, de momentos magnéticos ordenados de terras raras. Este aumento também foi encontrado em medidas de nêutrons [3], onde foi atribuído ao ordenamento dos momentos de Nd. Além disso, se tomarmos o valor de campo hiperfino a 4.2 K para o Fe, podemos estimar o momento magnético por átomo de Fe, o qual é aproximadamente $0.35 \mu_B$, que está em concordância com valores já reportados [3].

Para fechar esta seção, podemos concluir que para o composto não supercondutor NdFeAsO foi observado um campo magnético hiperfino B_{hf} abaixo de 140 K indicando ordenamento magnético. Uma mudança no valor da interação quadrupolar abaixo de 140 K também evidencia uma transição de fase estrutural. Estes dois fatos estão relacionados com um ordenamento antiferromagnético comensurado, onde os momentos do Fe ficam no plano (a, b) . Abaixo de 4.2 K é observado um aumento no campo hiperfino do Fe, que vem do ordenamento antiferromagnético colinear dos momentos de Nd. Por outro lado, o composto NdFeAsO_{0.88}F_{0.12} não revela nenhum tipo de ordem magnética e/ou estrutural, indicando que o ordenamento magnético e estrutural observados no NdFeAsO estão sendo removidos pela dopagem com F no sítio do O, favorecendo o estado supercondutor cuja temperatura de transição é 45 K.

2.2 CeFeAsO_{1-x}F_x

Nesta seção, é apresentado o estudo da relação entre o magnetismo e a supercondutividade na série de compostos policristalinos CeFeAsO_{1-x}F_x, através de medidas de espectroscopia Mössbauer no núcleo ⁵⁷Fe. Os detalhes da preparação das amostras policristalinas CeFeAsO_{1-x}F_x ($x = 0, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.16$) é descrito no apêndice desta tese. Inicialmente serão apresentados os resultados da análise dos espectros Mössbauer no composto pai CeFeAsO, relacionados com o ordenamento magnético e estrutural. No CeFeAsO também é esperado ordenamento magnético dos momentos de Ce, e então deverá ser percebido algum campo transferido ao sítio do Fe. Na segunda parte desta seção serão apresentados resultados das medidas em baixas temperaturas da série de compostos, para descrever o efeito da dopagem sobre as propriedades deste sistema.

2.2.1 Espectros Mössbauer do CeFeAsO

Espectros Mössbauer do CeFeAsO para temperaturas entre 1.5 e 160 K são mostradas na figura 2.7. O espectro a 160 K não mostra sinais de fases espúrias, sendo considerado somente um sítio paramagnético relacionado com a amostra. Para baixas temperaturas temos um espectro completamente magnético, mostrando um sexteto bem definido e uma pequena contribuição magnética extra. Perto da transição magnética é observado como esta fase magnética evolui reduzindo a fração paramagnética. O modelo utilizado é similar ao do caso do NdFeAsO, considerando dois sítios magnéticos e um paramagnético, no caso do Hamiltoniano completo [55, 140]. Os parâmetros de ajuste são o deslocamento isomérico

δ_{IS} , o desdobramento quadrupolar ΔE_Q , o campo magnético hiperfino para ambos sítios magnéticos B_{hf} , a largura de linha Γ , e a área de absorção para todos os sítios. O ângulo θ entre a componente principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} e o campo magnético hiperfino B_{hf} foi fixado em 90 graus para a maior componente magnética, enquanto o ângulo θ da segunda componente foi fixado em 55 graus, que equivale ao ângulo mágico significando orientação aleatória para os campos hiperfinos locais, comportamento esperado a partir dos resultados da seção anterior. Em todos os casos, V_{ZZ} é considerado positivo e paralelo ao eixo cristalino c , como foi encontrado para outros monocristais dos pnictídeos de Fe [72]. A temperatura ambiente, o espectro mostra uma linha de absorção similar àquela mostrada na figura 2.7 para 160 K, cujos parâmetros de ajuste são $\delta_{IS} = 0.439(2)$ mm/s, $\Gamma = 0.243(1)$ mm/s, e não é observado desdobramento quadrupolar do espectro. Os espectros mostrados na figura 2.7 não apresentam sinais de impurezas contendo Fe, com FeAs, FeAs₂ ou Fe₂As sendo as mais comuns [126].

Abaixo de 160 K, a largura de linha começa a aumentar, como é esperado devido às flutuações de spin perto da T_N , e abaixo de 140 K aparece uma componente magnética que evolui com a redução da componente paramagnética. É importante ressaltar que em 145 K existe uma pequena componente magnética, que pode ser responsável pelo alargamento observado na linha de base. Esta componente magnética está relacionada com flutuações de spin que ocorrem antes do ordenamento magnético. Através deste modelo é possível revelar o aumento da proporção da fase magnética enquanto a fase paramagnética é reduzida. Para temperaturas baixas fica evidente a necessidade do uso de uma segunda componente magnética, cuja origem vem de uma pequena fração da amostra que não é homogênea em oxigênio ou de flutuações magnéticas de curto alcance no plano ab [55, 72]. Ordenamento magnético completo está claramente presente em 1.5 K.

A dependência do deslocamento isomérico δ_{IS} com a temperatura, o desdobramento quadrupolar ΔE_Q e largura de linha Γ obtidos dos espectros Mössbauer, são mostrados na figura 2.8. A largura de linha mostra um aumento em 140 K, devido ao ordenamento magnético e possíveis flutuações de spin; os maiores valores para a largura de linha correspondem a flutuações de spin observadas abaixo de T_N . O deslocamento isomérico não apresenta nenhuma variação especial na faixa de temperatura das medidas; o valor do δ_{IS} indica estado de valência +2 para o Fe. O desdobramento quadrupolar aumenta de zero até aproximadamente 0.07(2) mm/s em 145 K, refletindo a transição de fase estrutural de simetria tetragonal $P4/nmm$ para simetria ortorrômbica $Cmma$ que precede a transição de fase magnética. Este aumento no desdobramento quadrupolar deve ser causado pela variação da variação da componente relacionada à rede do V_{ZZ} : se considerarmos que a componente

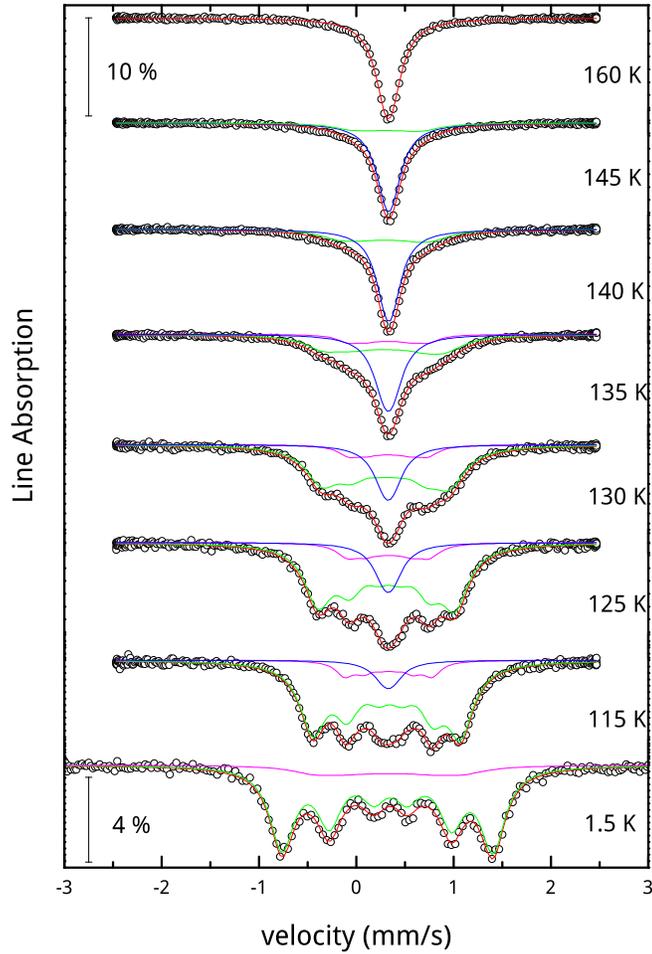


Figura 2.7: Espectros Mössbauer para o composto CeFeAsO, medidos desde 160 K até 1.5 K. As linhas vermelhas correspondem ao ajuste final, as linhas azuis à fração paramagnética e as linhas verde e violeta correspondem a sítios magnéticos.

principal do gradiente de campo elétrico tem duas contribuições

$$V_{ZZ} = - \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2)/r^5 dV + \sum_q Z_q^e(3z_q^2 - r_q^2)/r_q^5, \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo corresponde à contribuição da rede, causada por considerações geométricas e interações iônicas com o núcleo de Fe, e o segundo termo corresponde a contribuições eletrônicas devidas aos elétrons de valência do Fe. Como não é esperada nenhuma mudança no termo de valência, observamos que o termo relacionado com a rede aumenta, tomando conta da transição de fase estrutural já observada neste composto. Portanto, estes dados indicam corretamente as transições magnética e estrutural observadas por várias

técnicas.

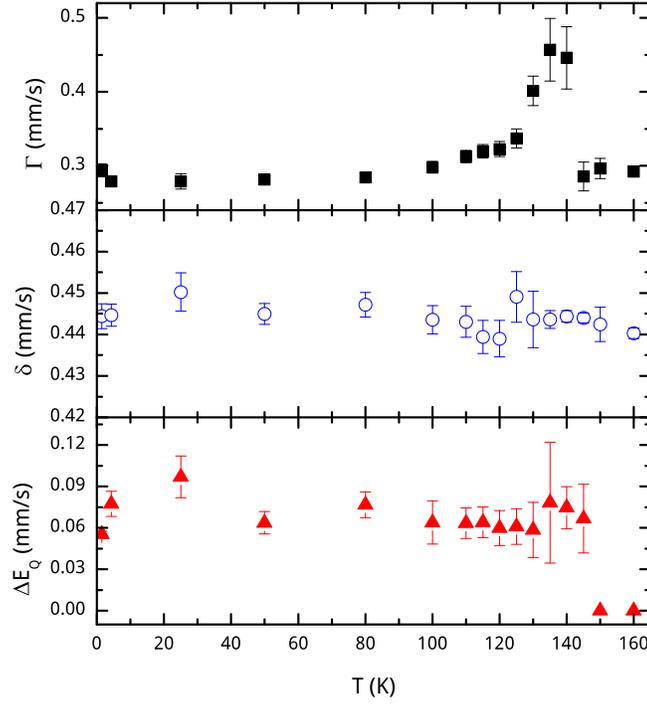


Figura 2.8: Dependência com a temperatura do deslocamento isomérico δ_{IS} , o desdobramento quadrupolar ΔE_Q e a largura de linha Γ obtidas dos espectros Mössbauer na amostra CeFeAsO.

O campo hiperfino B_{hf} para os dois sítios magnéticos considerados abaixo de T_N , assim como a fração paramagnética da amostra obtida da área de absorção do sítio paramagnético, são mostrados na figura 2.9. Também é mostrado o campo magnético hiperfino médio revelando um ordenamento magnético em torno de $T_N = 140$ K, pois como existe um valor não nulo de B_{HF} devido a flutuações de spin perto da transição acima de 140 K. Um campo magnético hiperfino pode ser observado abaixo de 145 K. A curva que descreve o campo magnético hiperfino segue comportamento de Brillouin, exceto que em baixas temperaturas existe um aumento do campo hiperfino no sítio do Fe devido aos momentos dos átomos de Ce que se ordenam magneticamente em torno de 20 K, e portanto um campo transferido atua no núcleo de Fe desdobrando mais ainda o espectro. Se assumirmos que as interações magnéticas acima de 20 K obtidas através de espectroscopia Mössbauer vem do termo de contato de Fermi, então pode se assumir que o campo magnético hiperfino é proporcional ao momento magnético do Fe. Tomando a relação padrão que $1 \mu_B$ equivale a 15 T [137], temos que o momento magnético do Fe neste composto está em torno de $0.37 \mu_B$,

aproximadamente.

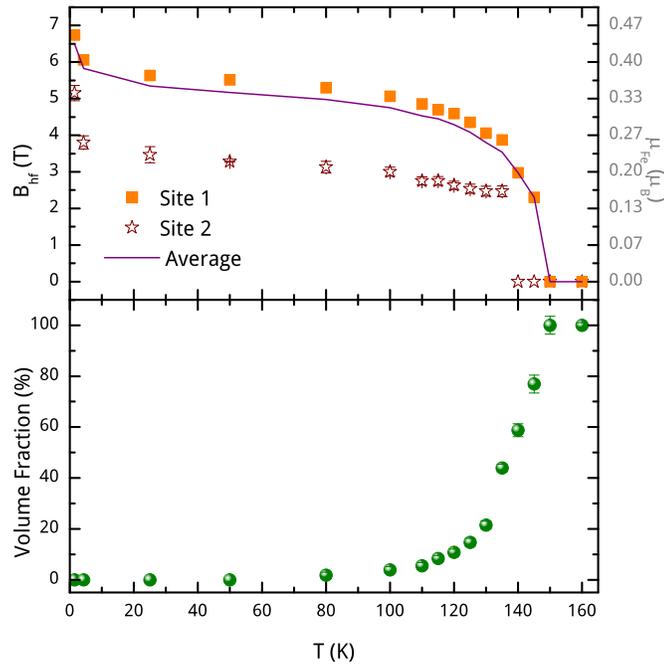


Figura 2.9: Campo magnético hiperfino para ambos os sítios magnéticos e a fração paramagnética da amostra de CeFeAsO (proporção em área) obtida de medidas de espectroscopia Mössbauer. No eixo à direita para o B_{HF} é mostrado o equivalente em momento magnético [137].

A fração paramagnética decresce com a temperatura, atingindo valor zero em torno de 80 K, que pode ser causado por strain nos grãos ou pequenas inhomogeneidades. A origem deste comportamento para a fração paramagnética não está totalmente esclarecida, e mais experimentos devem ser realizados. O campo magnético hiperfino (figura 2.9) para ambos os sítios magnéticos é quase constante abaixo de 80 K, onde a fração paramagnética atinge valor zero.

Pode-se dizer que o CeFeAsO é muito similar ao NdFeAsO e a outros compostos pai da família dos pnictídeos de Fe, mostrando uma transição estrutural e uma transição magnética em 145 K aproximadamente. É observado também que a ordem dos momentos de Ce é detectada pelo núcleo de Fe através de um campo transferido e aumentando o campo magnético hiperfino B_{hf} , abaixo de 20 K. O desdobramento quadrupolar reflete a transição de fase estrutural, devido ao reordenamento da configuração de cargas na vizinhança do Fe, e portanto mudando a contribuição ao V_{ZZ} da rede.

2.2.2 Espectros Mössbauer da série de compostos $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Para estudar a evolução das propriedades magnéticas do CeFeAsO quando dopado com F no sítio do O, espectros Mössbauer no ^{57}Fe foram obtidos a temperatura ambiente e 4.2 K, e são mostrados na figura 2.10. Esta série de medidas é simplificada e permite comparar os espectros em função de concentração de F em duas temperaturas. Os espectros a 4.2 K mostram a existência de ordem magnética sem determinar o T_N . É conhecido de trabalhos anteriores [4, 63] que a supercondutividade para esta família de compostos surge em torno de $x = 0.06$, então é esperada ausência de ordem magnética acima deste valor de dopagem de F.

Na figura 2.10(a) são apresentados os espectros Mössbauer à temperatura ambiente para amostras de $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.16$), onde poucas mudanças são observadas. O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar à temperatura ambiente apresentam comportamentos similares, ambos os parâmetros mostram um aumento quase linear até $x = 0.10$ e decrescendo para $x = 0.16$ (figura 2.11(a)).

Nos espectros a 4.2 K (figura 2.10(b)) é claramente observado o ordenamento magnético, com um sexteto definido para concentrações até $x = 0.04$ esperado. Para essa concentração de F o efeito total da dopagem na estrutura magnética é distorcer a onda de densidade de spin característica da estrutura magnética. Acima desta concentração o sexteto não fica mais definido, e é necessário o uso de um modelo de distribuição de campos hiperfinos para obter as propriedades magnéticas. Isto pode indicar uma estrutura magnética não comensurada com a rede cristalina. Dopagens ainda maiores levam as amostras ao estado supercondutor, onde não deveria ocorrer nenhuma ordem magnética ($x \simeq 0.06$), mas é percebido ainda para a amostra $\text{CeFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ um alargamento na linha de base de absorção, que poderia estar relacionado com ordem magnética de curto alcance ou flutuações magnéticas [63]. Para amostras entre $x = 0.06$ e $x = 0.10$ ocorrem transições supercondutoras, e através dos espectros Mössbauer se observa a ordem magnética, que pode significar ou uma separação de fases magnética e supercondutora, ou coexistência de magnetismo e supercondutividade.

Da figura 2.10(c) é observado que para a amostra $\text{CeFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ existe um sítio paramagnético e um pequeno sítio magnético, que faz com que a linha de base de absorção fique alargada. Em outras palavras, encontramos algum tipo de correlação magnética para dopagens de F consideravelmente altas. A natureza desta componente magnética, porém, não é muito clara. Este resultado é diferente do encontrado através de medidas de nêutrons realizado por Jun Zhao e colaboradores [4], mostrando que o magnetismo persiste até $x = 0.06$, e acima deste valor de dopagem a ordem supercondutora aparece, portanto não existe ocor-

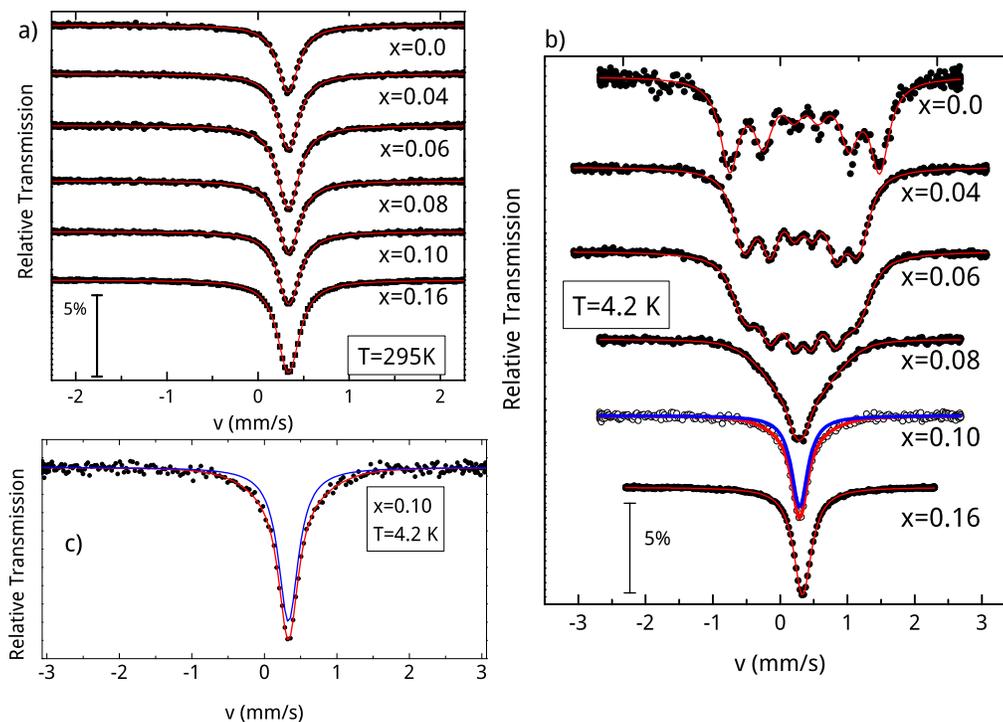


Figura 2.10: Espectros Mössbauer da série de compostos $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ medidos em (a) temperatura ambiente e (b) 4.2 K. Em (c) é mostrado o espectro Mössbauer a 4.2 K do composto $\text{CeFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, onde a linha vermelha indica o ajuste total e a linha azul mostra a componente não magnética do composto.

rência de magnetismo e supercondutividade na mesma amostra. A diferença entre estes resultados e os resultados já reportados pode ser atribuída ao uso de uma técnica de sonda local que permite obter informação diretamente do ponto em que a sonda (^{57}Fe) está localizada, tem maior sensibilidade a campos magnéticos baixos, e dá informação do volume da amostra ordenada magneticamente. Portanto, podemos notar que as interações magnéticas observadas acima de $x = 0.06$ não são observadas por difração de nêutrons (técnica bulk), enquanto que através de espectroscopia Mössbauer é possível observar claramente para $x = 0.06$ a existência de uma ordem magnética não homogênea e não desprezível. Estes resultados implicam que o magnetismo persiste até $x = 0.10$ de dopagem de F no sítio do O.

A figura 2.11 mostra o deslocamento isomérico, a largura de linha e o campo magnético hiperfino obtido de medidas Mössbauer, em função da dopagem de F. O deslocamento isomérico não apresenta uma mudança considerável dentro do erro, mas um aumento con-

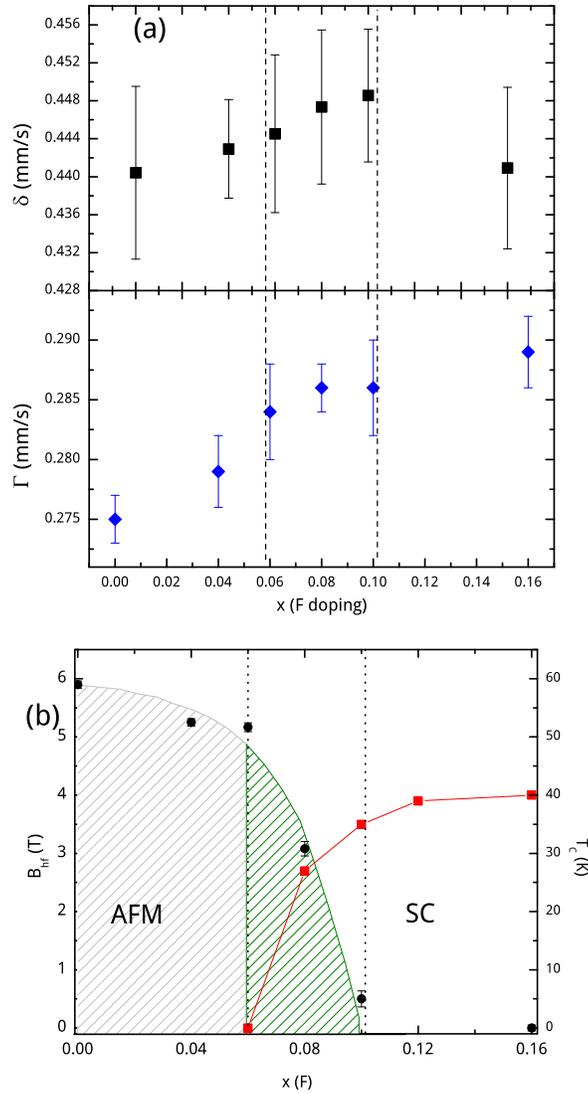


Figura 2.11: (a) Deslocamento isomérico δ_{IS} e largura de linha Γ da série de compostos $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ a temperatura ambiente. (b) Campo magnético hiperfino B_{hf} da série de compostos $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, onde se observam valores do B_{hf} diferentes de zero na fase onde o composto apresenta supercondutividade. Os valores do T_C são mostrados para guiar o leitor.

tínuo do valor é observado até $x = 0.10$, e depois ocorre uma queda para $x = 0.16$, quando o volume total da amostra está no estado supercondutor. A largura de linha aumenta continuamente também, indicando que a dopagem pode estar induzindo a desordem na estrutura cristalina, com respeito aos parâmetros do composto pai. O desdobramento quadrupolar, embora não seja mostrado, apresenta um comportamento similar. Uma relação com a transição

de fase estrutural pode ser estabelecida argumentando que a dopagem distorce a rede de tal forma que muda o entorno cristalino do núcleo de Fe e aumentando assim a largura de linha, e mudando as propriedades eletrônicas do Fe refletida no deslocamento isomérico. Também existe uma relação de proporcionalidade entre as temperaturas de transição estrutural [4], o deslocamento isomérico e a largura de linha.

Os valores de B_{hf} mostrados na figura 2.11(b) são o campo hiperfino dos sítios de Fe ou o campo hiperfino médio da distribuição de campo. Nesta figura estão demarcadas as regiões onde magnetismo e supercondutividade são esperados [4]. É possível observar magnetismo para altas concentrações de F ($x = 0.10$). A região $0.06 \leq x \leq 0.10$ no diagrama de fase corresponde a magnetismo e supercondutividade na mesma amostra. Portanto a dopagem com F no CeFeAsO muda as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas levando a supercondutividade junto com magnetismo. A natureza da ordem magnética no regime subdopado ($0.06 \leq x \leq 0.10$) parece estar relacionado com uma estrutura SDW fortemente distorcida ou não comensurada. A partir destes dados não é possível determinar se há coexistência ou separação de fases magnética e supercondutora, ou em outras palavras, não pode ser estimado a escala espacial das regiões magnética e supercondutora. Mesmo assim, é observado magnetismo e supercondutividade na mesma amostra no regime subdopado.

Estudos Mössbauer em compostos da família 122

Neste capítulo serão discutidos os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer em compostos da família 122 que são formados por camadas de FeAs separados por átomos alcalinos (Ba, Ca, Sr). A característica principal desta família de compostos é que, para o composto pai, as transições estruturais e magnéticas ocorrem na mesma temperatura. No caso da família 1111 onde a transição estrutural ocorre antes da transição magnética.

Este capítulo está dividido em duas seções. Na primeira seção serão discutidos os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer em mosaicos de monocristais dos compostos pai CaFe_2As_2 e BaFe_2As_2 . Será discutido o comportamento dos parâmetros hiperfinos e como as propriedades estruturais e magnéticas são extraídas dos mesmos.

Na segunda seção deste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das medidas em mosaicos de monocristais de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Foram selecionados monocristais para os quais são observados magnetismo e supercondutividade na mesma amostra, para tentar entender este fenômeno e ver se existe alguma relação entre estas duas ordens.

3.1 CaFe_2As_2 e BaFe_2As_2

Os compostos pai desta família 122 de supercondutores baseados em Fe apresentam muitas propriedades similares às encontradas nos compostos da família 1111. O ordenamento magnético observado para esta família de compostos também é antiferromagnético de tipo SDW

com momentos de Fe perpendiculares ao eixo cristalino c . Os estudos de bandas de energia revelam que os estados de energia dos elétrons $3d$ do Fe levam a campos hiperfinos baixos. Este ordenamento magnético é gerado pelo aninhamento de elétrons e buracos na superfície de Fermi. Mas entre cada composto pai da família 122 existem diferenças sutís, que serão discutidas a seguir.

3.1.1 Estudos Mössbauer em monocristais de CaFe_2As_2

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados na Journal of Physics: Condensed Matter 23 145710 (2011) [72].

Como foi introduzido no capítulo 1, os compostos pai AFe_2As_2 não são supercondutores, mas apresentam uma transição magnética de primeira ordem junto com uma transição estrutural de segunda ordem, da simetria tetragonal para a ortorrômbica. Nestes compostos, estas duas transições ocorrem na mesma temperatura. Estudos de estrutura de bandas mostram que este e outros compostos da família “122” são similares aos da família “1111” quanto ao fato da ordem magnética vir dos estados de baixa energia do Fe na camada $3d$. A ordem magnética nesta família é mais estável do que na família “1111” [127].

O composto CaFe_2As_2 em particular, apresenta a simetria $I4/nmm$ cuja estrutura é do tipo da ThCr_2Si_2 , com parâmetros de rede $a = 3.912 \text{ \AA}$, $c = 11.667 \text{ \AA}$. Para este composto existe somente um sítio cristalográfico, tetraedricamente coordenado por 4 átomos de As [128]. A transição estrutural neste composto ocorre em torno de 173 K, passando para uma estrutura ortorrômbica ao mesmo tempo que surge uma ordem magnética.

Quanto à ordem magnética, diferentes estudos apontam para uma estrutura não comensurada de onda de densidade de spins, que seria a causa do alargamento da linha obtida por ressonância magnética nuclear (NMR) no ^{75}As , em monocristais de BaFe_2As_2 em fluxo de Sn [129], enquanto outro estudo similar em monocristais crescidos com o método de autofluxo mostram uma estrutura comensurada [130]. Para o caso particular do CaFe_2As_2 , um estudo de Mössbauer depende de vários sítios magnéticos para descrever o espectro no estado magnético [131].

Os monocristais usados para esta tese foram preparados no laboratório de Ames nos Estados Unidos, crescidos com fluxo de Sn e utilizando uma técnica de alta temperatura para o crescimento dos cristais [132], como é descrito no apêndice desta tese. Estudos de difração de nêutrons mostraram ordenamento magnético abaixo de 173 K. Para as medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe , pequenos monocristais de tamanho aproximado de

$2 \times 2 \times 0.01 \text{ mm}^3$ foram arranjados para formar um mosaico com área de aproximadamente 1 cm^2 . O mosaico foi montado com a face plana perpendicular à direção do raio γ , para fazer experimentos em geometria de transmissão. A amostra foi montada num criostato Oxford, varrendo temperaturas entre 4.2 e 300 K. A amostra e a fonte de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ foram mantidas na mesma temperatura.

Espectros Mössbauer à temperatura ambiente

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente para um cristal de CaFe_2As_2 é mostrado na figura 3.1(a). Esse espectro foi obtido usando uma folha do monocristal de espessura de 0.01 mm aproximadamente, e uma fonte de ^{57}Co pontual. Como pode ser observado, o espectro é assimétrico, devido a uma interação quadrupolar pura, a intensidade relativa $I_{\frac{3}{2}}/I_{\frac{1}{2}}$ das linhas envolvendo os níveis $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ e $|\pm \frac{1}{2}\rangle$ dependem do ângulo φ entre o raio γ e a direção principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} . No caso em que o gradiente de campo elétrico possua simetria axial, a relação entre estas duas intensidades fica

$$\frac{I_{\frac{3}{2}}(\varphi)}{I_{\frac{1}{2}}(\varphi)} = \frac{1 + \cos^2 \varphi}{\frac{5}{3} - \sin^2 \varphi}. \quad (3.1)$$

Para um policristal no estado paramagnético, estas duas linhas que formam o dubleto são simétricas, se a amostra não apresentar efeitos de textura ou efeito Goldanskii-Karyagin. Isto é esperado porque a orientação φ vai ocorrer com a mesma probabilidade para todos os ângulos possíveis, e portanto $I_{\frac{3}{2}}/I_{\frac{1}{2}}$ vai ser igual a 1. No caso do monocristal, o ângulo φ entre o raio γ e o V_{ZZ} é bem definido e a relação $I_{\frac{3}{2}}/I_{\frac{1}{2}}$ é diferente de 1. Por outra parte, o espectro obtido para o mosaico de monocristais é claramente assimétrico (figura 3.1(b)) como resultado de diferentes larguras de linha porque os cristais que formam o mosaico podem ter pequenas diferenças entre eles, e pela presença de pequenos cristais orientados aleatoriamente. Para confirmar esta análise, o mosaico foi orientado de tal forma que o eixo cristalino c forme um ângulo de 55 graus com o raio γ , obtendo um espectro simétrico (figura 3.1(c)). Para este ângulo a relação $I_{\frac{3}{2}}/I_{\frac{1}{2}}$ é igual a 1, ou seja, remove a assimetria original.

Os parâmetros hiperfinos obtidos do espectro Mössbauer para um cristal de CaFe_2As_2 são: desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q = 0.20(2) \text{ mm/s}$, deslocamento isomérico $\delta = 0.437(6) \text{ mm/s}$ relativo ao Fe metálico, largura de linha $\Gamma = 0.285(3) \text{ mm/s}$ e o ângulo entre o raio γ e o V_{ZZ} $\varphi = 1.5 \pm 2$ graus. Normalmente, a partir de estudos Mössbauer em amostras policristalinas no estado paramagnético é difícil obter informação sobre a orientação e o sinal do V_{ZZ} mesmo aplicando um campo magnético forte, porque o desdobramento quadrupolar é pequeno e é difícil observar a assimetria na separação das linhas de absorção. Mas, a partir

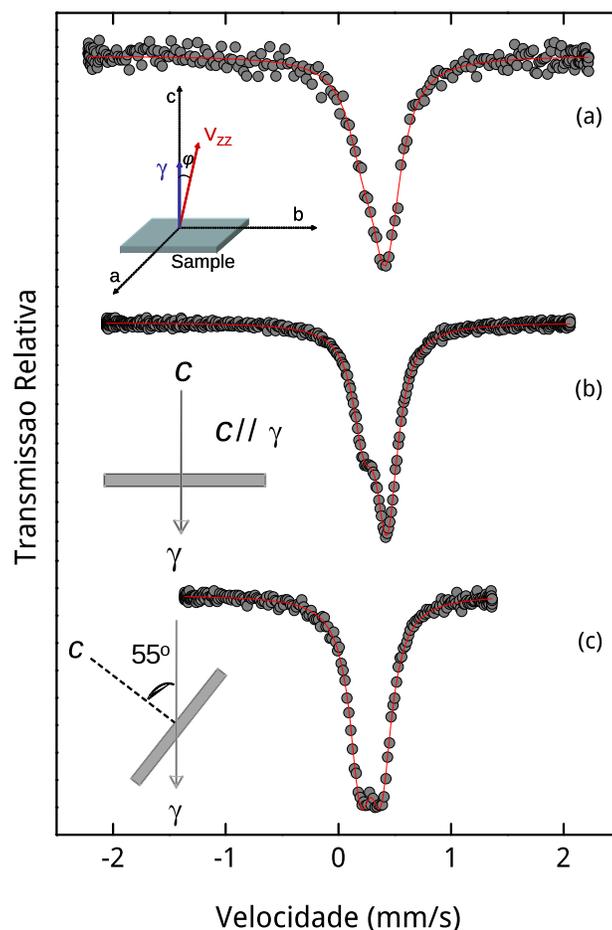


Figura 3.1: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de (a) uma folha de monocristal de CaFe_2As_2 com a face do cristal perpendicular ao raio γ , (b) um mosaico construído com várias folhas de monocristal e todas com o eixo c paralelo ao raio γ , e (c) um mosaico com o eixo c fazendo um ângulo de 55 graus com o raio γ .

da análise realizada com monocristais, pode se observar que o sinal do V_{ZZ} é positivo, e que lembrando que o eixo cristalino c é perpendicular à superfície do monocristal, o V_{ZZ} é paralelo ao eixo c (levando em conta que o valor de φ é muito próximo de zero).

A análise do espectro à temperatura ambiente do mosaico deu quase as mesmas informações obtidas a partir da análise do espectro medido do monocristal, exceto o ângulo que no caso do mosaico é de $\varphi = 5.1 \pm 2$ graus. Um pequeno desalinhamento das folhas perpendicular ao raio γ e a presença de uma pequena quantidade de amostra policristalina podem

ter causado as diferenças na assimetria dos espectros medidos a temperatura ambiente e portanto o ângulo φ . Para as medidas a baixas temperaturas utilizamos o mosaico, que esfriando até 4.2 K leva a um espectro magnético mostrado na figura 3.2.

Espectros Mössbauer a baixas temperaturas

O composto CaFe_2As_2 é conhecido por apresentar ordenamento magnético abaixo de 173 K, onde é observado que o dubleto correspondente à parte paramagnética começa a ficar alargado abaixo dessa temperatura, indicando o aparecimento da ordem magnética. O espectro foi analisado com o modelo de Hamiltoniano completo, incluindo interações elétricas e magnéticas. Foi assumido que o parâmetro de assimetria do quadrupolo é zero ($\eta = 0$) e a ausência de textura de spin nos monocristais que formam o mosaico. Entre 173 e 150 K o espectro foi ajustado considerando dois subespectros: um deles magnético (sexteto) e o outro paramagnético (dubleto). Por outra parte, um comportamento similar foi observado no composto policristalino NdFeAsO (Capítulo 2) entre 100 e 140 K sem strain mecânico afetando a amostra para as medidas Mössbauer, mas nesse caso as duas fases foram relacionadas com inomogeneidades criadas por uma pequena diferença de oxigênio na amostra. Abaixo de 150 K foi observado somente um sítio magnético.

Abaixo de 173 K, o desdobramento quadrupolar ΔE_Q , o deslocamento isomérico δ_{IS} , o campo magnético hiperfino B_{hf} e o ângulo θ entre as direções do B_{hf} e o V_{ZZ} foram os parâmetros de ajuste. Esta análise mostra a dependência do B_{hf} partindo de campo zero em 180 K até chegar em aproximadamente 10.1 T em 4.2 K. Este comportamento é mostrado na figura 3.3. Não são observadas anomalias no comportamento do B_{hf} , que poderiam ser evidência de reordenamento de spin. Deste comportamento é claramente observada a temperatura de transição magnética $T_N = 173.0(5)$ K, que é quase a mesma temperatura observada através de difração de nêutrons [68]. Entre 173 e 178 K um subespectro magnético alargado aparece com uma pequena área de 6 %. Esta fração magnética pode ser causada por flutuações magnéticas de curto alcance no plano ab , e só abaixo de 173 K o núcleo de ^{57}Fe revela o ordenamento de longo alcance dos momentos do Fe.

A mudança no campo magnético hiperfino em 178 K ($\frac{\Delta B_{hf}}{\Delta T} = 6.5 \text{ T K}^{-1}$) é típica de uma transição de primeira ordem. O comportamento do B_{hf} em função da temperatura foi analisado com o modelo de Bean-Rodbell [133], onde a interação de troca é considerada com uma dependência forte do espaçamento e da compressibilidade da rede. Para $J = 1/2$, na ausência de campo magnético externo e pressão, a dependência da temperatura é dada pela equação

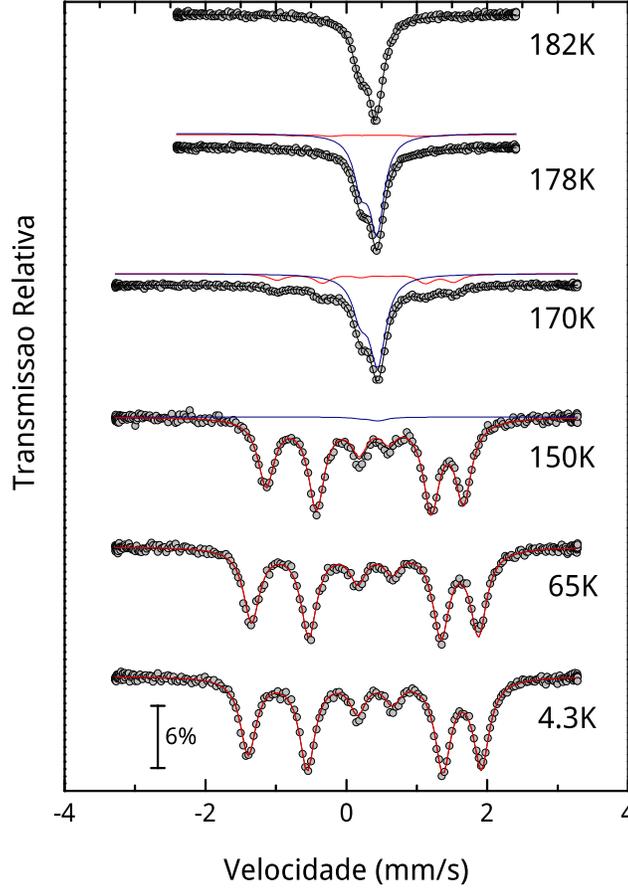


Figura 3.2: Espectros Mössbauer do mosaico de monocristais de CaFe_2As_2 medidos na faixa de temperaturas de 182 K até 4.3 K. Observa-se uma componente magnética abaixo de 170 K.

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{\sigma}{\tanh^{-1} \sigma} \right) \left(1 + \frac{1}{3} \eta \sigma^2 \right), \quad (3.2)$$

onde T_0 seria a temperatura de transição se a rede não fosse compressível e σ é a magnetização relativa. O fator $\eta = \frac{3}{2} N k_B T_0 \beta^2$, onde N é o número de partículas por unidade de volume, k_B a constante de Boltzmann, K é a compressibilidade e β é o termo da dependência da temperatura em função do volume. Para $\eta < 1$ a transição é de segunda ordem e tomando $\eta = 0$ leva à função usual para $J = 1/2$, enquanto para $\eta > 1$ a transição é de primeira ordem. É assumido $J = 1/2$ por causa dos momentos do Fe de baixo spin ($S = 0$ e L muito pequeno), característicos do CaFe_2As_2 .

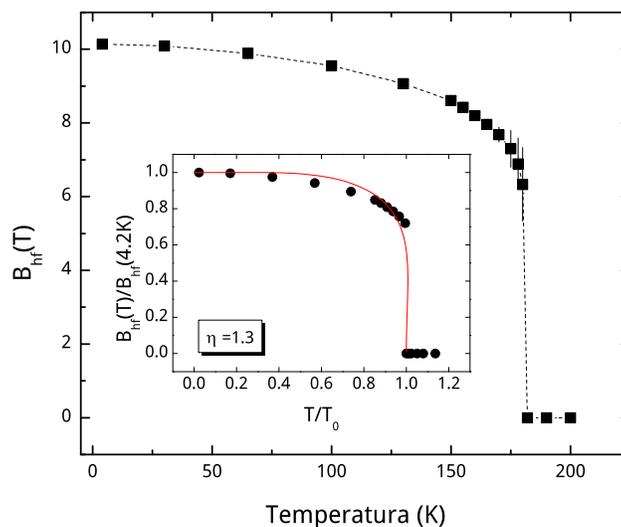


Figura 3.3: Campo magnético hiperfino obtido dos ajustes dos espectros Mössbauer medidos do mosaico de monocristais de CaFe_2As_2 , onde é observado claramente que a temperatura de ordenamento magnético está em torno de 173 K. É mostrado também o campo magnético hiperfino normalizado, e o ajuste dos dados seguindo o modelo de Bean-Rodbell.

No caso do ferro metálico e de ligas e minerais contendo Fe a interação entre o spin dos elétrons S e o spin nuclear I ocorre principalmente via interação de contato de Fermi. Portanto, o campo magnético hiperfino B_{hf} no núcleo é proporcional à magnetização da amostra e as medidas podem ser consideradas complementares às medidas de magnetização. Aplicando o modelo de Bean-Rodbell aos resultados de Mössbauer consideramos a magnetização relativa σ proporcional ao campo magnético hiperfino reduzido $B_{hf}(T)/B_{hf}(T_{min})$. Fazendo o ajuste, são encontrados os valores $\eta = 1.3$ e $T_0 = 178$ K, indicando uma transição de primeira ordem. O momento magnético estimado do B_{hf} em 4.2 K é de $0.68\mu_B$, que está em concordância com o valor encontrado através de medidas de nêutrons ($0.80\mu_B$) [68].

O campo magnético hiperfino observado na figura 3.3 está relacionado com o ordenamento dos momentos de Fe. Na figura 3.4 são apresentados o valor do desdobramento quadrupolar, o ângulo entre o B_{hf} e o V_{ZZ} e a fração paramagnética da amostra de CaFe_2As_2 . Inicialmente, deve ser comentado que através destes estudos foi possível determinar que a direção do V_{ZZ} fica na mesma direção do eixo cristalino c . Isto se aplica para as outras famílias de FeAs, já que todas compartilham a mesma simetria local para o sítio do Fe. O gradiente de campo elétrico V_{ZZ} no sítio do Fe surge da simetria não esférica da distribuição de carga que está próxima do Fe, definida como

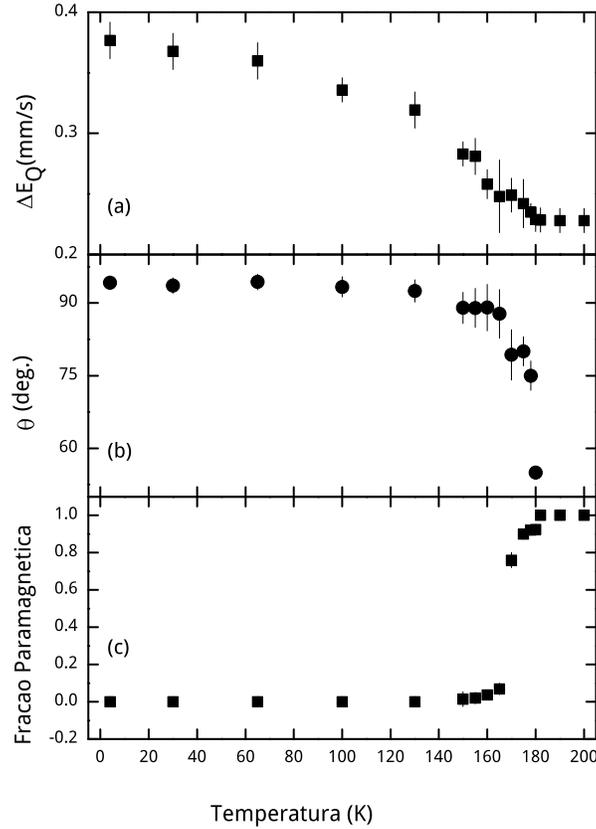


Figura 3.4: Desdobramento quadrupolar ΔE_Q , ângulo entre o V_{ZZ} e o B_{hf} e a fração da componente paramagnética obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer para o mosaico de CaFe_2As_2 .

$$V_{ZZ} = - \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2)/r^5 dV + \sum_q Z_q^e (3z_q^2 - r_q^2)/r_q^5. \quad (3.3)$$

O primeiro termo na equação 3.3 corresponde à contribuição eletrônica V_{ZZ}^{val} , e o segundo termo V_{ZZ}^{nuc} é a contribuição ao núcleo das cargas dos átomos próximos.

Cálculos de primeiros princípios em borocarbeto [134] mostraram que para os elétrons de valência, as contribuições no plano ab devido aos níveis $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , p_x e p_y , que são positivas, dominam aquelas com componentes no eixo c (d_z^2 , d_{zx} , d_{yz} e p_z), que são negativas, levando a um V_{ZZ}^{val} positivo. O V_{ZZ}^{nuc} é negativo e um pouco maior do que o V_{ZZ}^{val} , resultando num V_{ZZ} negativo para os borocarbeto. Por outra parte, estes cálculos mostraram que os fatores geométricos tem um papel importante na determinação do V_{ZZ} . Para estes compostos, o V_{ZZ} foi encontrado positivo, indicando que neste caso a configuração geométrica dá um V_{ZZ}^{nuc}

menor que o V_{ZZ}^{val} resultando num V_{ZZ} positivo, como foi observado experimentalmente. O deslocamento isomérico do núcleo de Fe δ_{IS} não varia com a temperatura.

O desdobramento quadrupolar ΔE_Q aumenta quando a temperatura da amostra diminui, como é observado na figura 3.4. Este resultado é esperado para o Fe(II), embora abaixo de 173 K ocorra um aumento adicional do ΔE_Q . Como sabemos que o ΔE_Q é afetado drasticamente por fatores geométricos, podemos associar esta mudança com a transição de fase estrutural observada em 173 K através de estudos de difração de nêutrons [68]. A fração paramagnética decresce abruptamente abaixo de T_N representando um aumento na fração magnética da amostra.

Por último, acima de 173 K não é possível estimar o ângulo θ que formam o B_{hf} e o V_{ZZ} , e a 173 K a fração magnética é muito pequena para permitir uma estimativa confiável do ângulo θ , o que leva a assumir o valor de 55 graus, que equivale a ter os momentos alinhados aleatoriamente. Abaixo de 173 K o ângulo θ aumenta, atingindo 90 graus em aproximadamente 160 K. Abaixo de 150 K foi encontrado $\theta = 94.1 \pm 3.5$ graus, mantendo este valor para os espectros em temperaturas menores. Estabelecendo que o V_{ZZ} está na direção do eixo cristalino c , pode se concluir que o B_{hf} fica no plano ab do cristal. Este resultado é esperado para uma estrutura antiferromagnética comensurada de tipo SDW, e está de acordo com resultados de nêutrons no mesmo cristal, onde o ordenamento antiferromagnético foi encontrado abaixo de T_N com os momentos de Fe alinhados com o eixo cristalino a [68]. Por outro lado, este resultado é diferente do estudo Mössbauer realizado numa amostra policristalina de CaFe_2As_2 [131], onde três sítios foram necessários para ajustar os espectros, indicando um ordenamento não comensurado. Os monocristais de CaFe_2As_2 são maleáveis e difíceis de quebrar, por isso a obtenção de policristais podem alterar as propriedades intrínsecas, que pode ter influenciado os resultados reportados em [131]. Abaixo de 150 um único sítio magnético para o Fe foi suficiente para ajustar os espectros.

3.1.2 Espectros Mössbauer para o monocristal BaFe_2As_2

Nesta seção é apresentada apenas uma rápida caracterização do mosaico de monocristal de BaFe_2As_2 , monocristal obtido pelo grupo do prof. Pengcheng Dai da Universidade de Tennessee. De forma semelhante ao estudo descrito anteriormente para o CaFe_2As_2 , foi preparado um mosaico com pequenas e finas camadas de monocristal de BaFe_2As_2 , formando um absorvedor de diâmetro aproximado de 1 cm. Experimentos Mössbauer foram realizados entre 140 K e 5 K, para obter o comportamento dos parâmetros hiperfinos no estado paramagnético e no estado magnético. Isto irá servir de base para análises em amostras

de BaFe_2As_2 dopadas no sítio do Ba ou do Fe, a serem apresentados no capítulo 4.

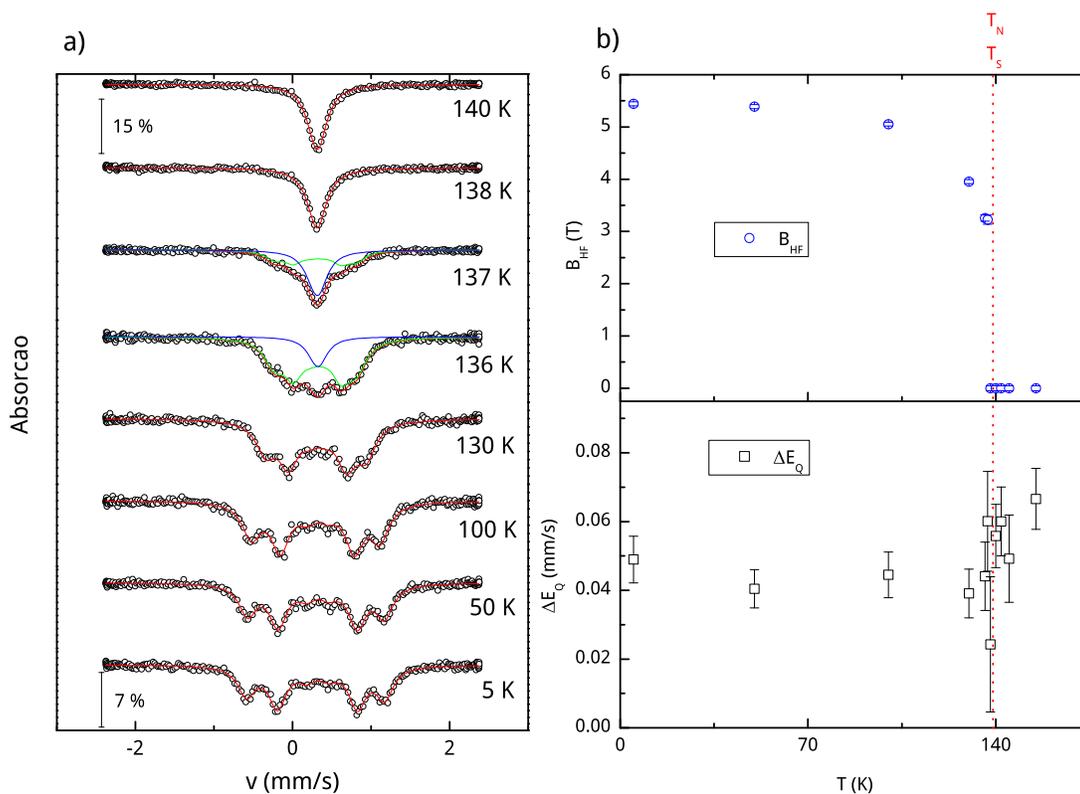


Figura 3.5: (a) Espectros Mössbauer da amostra BaFe_2As_2 para diferentes temperaturas. (b) Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer da amostra BaFe_2As_2 .

O BaFe_2As_2 é um composto que tem sido amplamente estudado, como foi visto no capítulo 1. Apresenta ordenamento magnético de tipo SDW em 140 K, junto com uma transição de fase estrutural de simetria tetragonal para ortorrômbica. Na figura 3.5(a) são mostrados os espectros Mössbauer entre 5 e 140 K, onde é observado claramente que abaixo de 138 K a linha de absorção apresenta um desdobramento causado pelo ordenamento magnético. Para o ajuste destes espectros foi utilizado somente um sítio para o Fe, descartando presença de outras componentes espúrias no mosaico de monocristais utilizado para este estudo.

A 5 K, os parâmetros hiperfinos são: $\delta_{IS} = 0.42(1)$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.05(1)$ mm/s, $\Gamma = 0.27(1)$ mm/s, $B_{hf} = 5.48(1)$ T e $\theta = 84(2)$ graus. O volume total da amostra estudada se ordena magneticamente. O deslocamento isomérico não reflete variação considerável na faixa de temperatura estudada. O valor de θ claramente indica que o campo hiperfino fica quase perpendicular ao eixo cristalino c . O fato de utilizar somente um sítio magnético significa que a estrutura magnética dos momentos de Fe é comensurada, e tomando a equivalência de $1 \mu_B$ a 15 T obtemos que o momento magnético aproximado do Fe é de 0.36

μ_B .

A figura 3.5(b) mostra o campo magnético hiperfino B_{hf} e o desdobramento quadrupolar ΔE_Q obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do monocristal BaFe_2As_2 . O campo magnético hiperfino apresenta o mesmo comportamento mostrado para CaFe_2As_2 , onde a transição magnética é de primeira ordem. A magnitude do campo hiperfino neste caso é menor que para o CaFe_2As_2 : $B_{hf}^{Ca} \simeq 10$ T e $B_{hf}^{Ba} \simeq 5.5$ T. Esta diferença deve ser causada pela influência nas bandas de energia do Fe, devidas à natureza dos átomos de Ca e Ba. Isto pode ser explicado pela diferença entre os raios iônicos do Ba e o Ca $r_{Ba} > r_{Ca}$, cuja consequência na rede é que esta seja maior (para o BaFe_2As_2 temos $a = 3.975$ Å, $c = 12.601$ Å), e o Ba pode estar causando uma delocalização dos momentos devida à distorção das bandas de energia para o Fe. O desdobramento quadrupolar acima de 138 K mostra um valor médio de 0.06 mm/s, e abaixo de 138 K cai para 0.04 mm/s, refletindo a transição de fase estrutural que ocorre neste composto. Esta redução pode ser causada também pela natureza do átomo que separa as camadas FeAs, já que como foi observado no CaFe_2As_2 , o desdobramento quadrupolar para esse monocristal aumenta após a transição de fase estrutural. A importância destes resultados será esclarecida ao longo da descrição dos experimentos realizados em monocristais de $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Ba}(\text{Fe,Ni})_2\text{As}_2$.

3.2 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$

Continuando com o estudo Mössbauer dos compostos da família “122”, nesta seção serão apresentados resultados de medidas realizadas nos mosaicos de monocristais de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e de $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$, onde a substituição foi feita no metal alcalino criando buracos que induzem supercondutividade, como já foi comentado no capítulo 1. Para estes cristais, a dopagem induz a ordem supercondutora coexistindo com antiferromagnetismo, e com este estudo através de espectroscopia Mössbauer poderemos obter informação sobre a coexistência ou separação de estas duas fases.

Os monocristais de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ foram sintetizados no laboratório nacional para física da matéria condensada, em Beijing, China. Foi usado o método de fluxo de FeAs descrito no apêndice desta tese [135]. Para as medidas realizadas, monocristais em forma de placas de $2 \times 2 \times 0.01$ mm³ foram selecionados e arranjados em forma de mosaico, formando uma área de aproximadamente 1 cm². O mosaico foi montado com as faces planas de forma perpendicular ao raio γ , e as medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em modo de transmissão medindo em temperaturas desde 4.2 até 300 K.

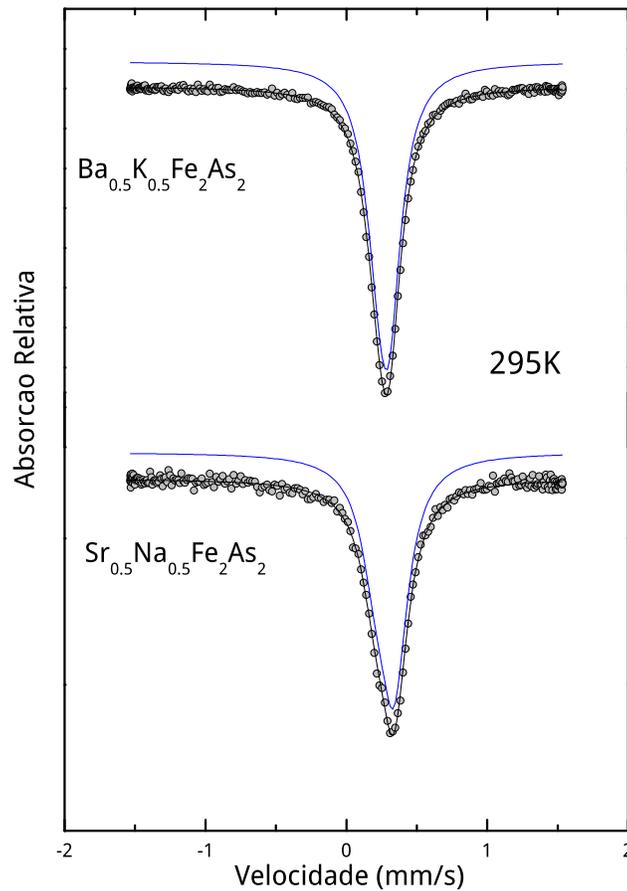


Figura 3.6: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de mosaicos de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Os mosaicos foram construídos com várias camadas dos monocristais cada um com o eixo c paralelo à direção do raio γ .

Os espectros Mössbauer para $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ a temperatura ambiente são mostrados na figura 3.6, sendo obtidos com um mosaico montado com as faces planas dos cristais perpendiculares ao raio γ , com uma assimetria que pode ser observada dos espectros (equação 3.1). Para as duas amostras analisadas, foi necessário somente um sítio para o Fe, e os parâmetros são mostrados na tabela 3.1. Em ambos os cristais é encontrado que o V_{ZZ} fica paralelo ao eixo c cristalino, de forma similar ao encontrado para o CaFe_2As_2 e BaFe_2As_2 . A largura de linha Γ para ambos espectros é pequena e não foram detectadas impurezas intrínsecas ao processo de preparação das amostras.

	Δr (nm)	Γ (mm/s)	δ_{IS} (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	φ (deg)	V_{ZZ}
$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$	0.003	0.224(2)	0.367(2)	0.080(4)	0.002(2)	>0
$\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$	0.010	0.274(9)	0.367(4)	0.082(5)	0.3(2)	>0

Tabela 3.1: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes realizados nos espectros Mössbauer dos compostos $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$.

Os espectros Mössbauer para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ entre 4.2 e 65 K são mostrados na figura 3.7. Abaixo de 63 K foram utilizados dois subespectros para analisar adequadamente cada espectro Mössbauer: um singleto paramagnético e um sexteto magnético alargado. Quando a temperatura foi reduzida, os parâmetros hiperfinos para a fase paramagnética ficaram quase constantes exceto a área de absorção ressoante que decresce sistematicamente até 4.2 K (figura 3.9). A 4.2 K, a fase paramagnética tem os seguintes parâmetros hiperfinos: $\Delta E_Q = 0.094(5)$ mm/s, $\delta_{IS} = 0.342(2)$ mm/s, $\Gamma = 0.250(3)$ mm/s e $\varphi = 0.04(1)$ graus com uma área de 49.7 % da absorção total do espectro. Para a fração magnética, foi encontrado que o δ_{IS} e o φ não mudam com respeito à fase paramagnética dentro do erro experimental, em função da temperatura. Porém, o desdobramento quadrupolar ΔE_Q muda abaixo de 63 K atingindo o valor de $\Delta E_Q = 0.12(2)$ mm/s em 4.2 K. Esta mudança para o ΔE_Q pode estar indicando uma transição estrutural a 63 K. O campo magnético hiperfino B_{hf} aparece nesta fase abaixo de 63 K, a temperatura de transição magnética, e aumenta assim que a amostra é esfriada, seguindo uma curva típica de magnetização. De forma similar, a área de absorção ressoante desta fase magnética aumenta sistematicamente abaixo de 63 K atingindo 50.3 % da área total. O espectro magnético em 4.2 K é bastante alargado com $\Gamma = 0.446(9)$ mm/s, e $B_{hf} = 2.30(5)$ T e $\theta = 83.1 \pm 3.6$ graus.

O espectro Mössbauer para $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ em função da temperatura é mostrado na figura 3.8. Abaixo de 150 K, de forma similar ao caso do $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, um sítio magnético e um paramagnético são utilizados para ajustar cada espectro. Os parâmetros hiperfinos para a fase paramagnética ficam sem variação dentro do erro experimental, para todas as temperaturas. A área de absorção ressoante começa a diminuir em 150 K, atingindo o valor de 11 % em 4.2 K. Entre 50 e 150 K o espectro magnético é muito complexo para ser descrito apenas com um sítio magnético, para esta faixa de temperatura foi utilizada uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos para analisar estes espectros. O B_{hf} que aparece nesta fase magnética abaixo de 150 K aumenta em função da temperatura e o campo médio $\langle B_{hf} \rangle$ segue o comportamento mostrado na figura 3.9. A área de absorção para esta fase é de aproximadamente 89 % em 4.2 K.

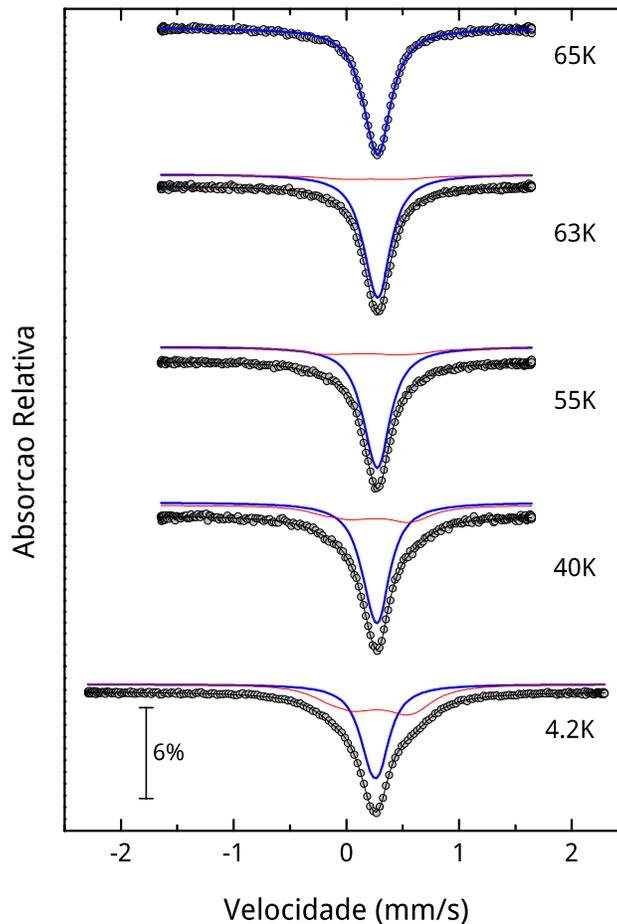


Figura 3.7: Espectros Mössbauer do mosaico de monocristais de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ na faixa de temperatura de 4.2 a 65 K.

Supondo que a 4.2 K todas as fases magnéticas tem o momento magnético saturado com seu valor de B_{hf} perto deste valor de saturação, o espectro foi analisado nesta temperatura com mais de dois subspectros. Foram utilizados 6 sítios: 5 sítios magnéticos e um paramagnético. Os parâmetros hiperfinos para a fase paramagnética são: $\Delta E_Q = 0.130(4)$ mm/s, $\delta_{IS} = 0.356(2)$ mm/s, $\Gamma = 0.25(3)$ mm/s e $\varphi = 0.32(9)$ graus. Para as componentes magnéticas foram fixados δ_{IS} , Γ e φ nos mesmos valores do sítio paramagnético, com o ΔE_Q , o B_{hf} e o θ sendo os parâmetros ajustados nestes sítios magnéticos. Os valores são mostrados na tabela 3.2.

Como o desdobramento quadrupolar ΔE_Q é uma medida indireta da distorção da sime-

Sítio	1	2	3	4	5
B_{hf} (T)	8.35	7.03	3.25	1.55	0.60
ΔE_Q (mm/s)	0.29	0.25	0.21	0.14	0.15
θ (graus)	28.5	24.0	81.4	91.5	22.3

Tabela 3.2: Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste realizado no espectros Mössbauer do composto $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ em 4.2 K, utilizando múltiplos sítios para o Fe.

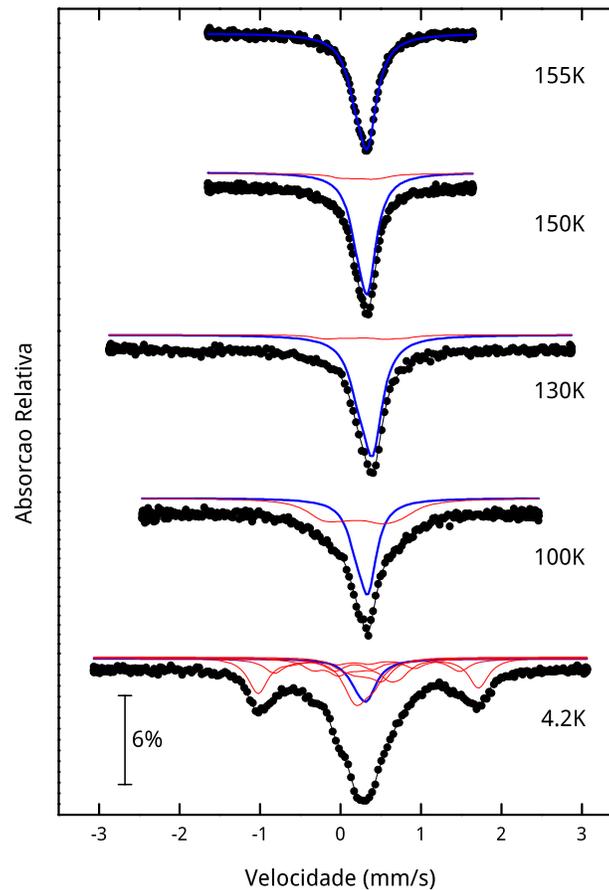


Figura 3.8: Espectros Mössbauer do mosaico de monocristais de $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ na faixa de temperatura de 4.2 a 155 K.

tria local do Fe (onde $\Delta E_Q=0$ mm/s para a simetria tetragonal ideal), os valores pequenos encontrados a temperatura ambiente para ambas amostras supercondutoras mostram a asso-

ciação entre o T_C e a simetria quase tetragonal do FeAs_4 , como foi descrito anteriormente [65]. A largura de linha a temperatura ambiente obtida para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ indica um único sítio cristalográfico e uma homogeneidade aparente de K neste composto. Porém, em 4.2 K o espectro revela dois sítios ou duas fases.

Considerando que o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ é supercondutor a 37 K e que todos os compostos supercondutores das famílias “1111” e “122”, quando dopados de forma ótima não apresentam traços de magnetismo, se poderia atribuir a fração paramagnética a 4.2 K à fase com dopagem de K ótima, e supercondutora. Por outro lado, o espectro magnético alargado pode ser relacionado com uma componente magnética não homogênea que é, no limite da resolução da espectroscopia Mössbauer, cristalograficamente indistinguível da fase paramagnética. O campo hiperfino deste sítio magnético equivale a um momento magnético de aproximadamente $0.15 \mu_B$ por átomo de Fe. Isto corresponde a um campo magnético reduzido se comparado com o valor de $0.36 \mu_B$ do BaFe_2As_2 . Além disso, na fase magnética os spins do Fe ficam alinhados quase paralelamente ao plano ab , indicando um possível ordenamento antiferromagnético estático. Portanto, a baixa dopagem de K no BaFe_2As_2 parece não afetar de forma significativa a estrutura magnética. O volume da fração magnética em 4.2 K é de aproximadamente 50 % e está de acordo com os resultados de medidas de espectroscopia de múons realizados nas mesmas amostras [24]. Portanto, a baixas temperaturas, estas duas fases coexistem em volumes separados na amostra, com a fração paramagnética sendo responsável pela resposta supercondutora observada em [24].

Neste ponto deve ser comentado também que a quantidade de distorções locais da rede pode ser estimada das larguras de linha observadas. Variações na estrutura local em torno do átomo isótopo de ^{57}Fe levam a uma variação no ΔE_Q e assim a um aumento na largura de linha. A largura de linha Γ a temperatura ambiente para $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ é bem maior do que para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, refletindo um grau de distorção maior no primeiro caso. Isto é esperado, pois a diferença no raio atômico entre Sr e Na é $|\Delta r| = 0.010$ nm, que por sua vez é aproximadamente 3 vezes maior que a diferença entre o Ba e o K com $|\Delta r| = 0.003$ nm. Assim, esta distorção junto com uma possível inhomogeneidade da distribuição do Na no sítio do Sr, é refletida no espectro Mössbauer a 4.2 K onde 6 subspectros foram necessários para ajustá-lo apropriadamente. Sendo o $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ supercondutor a 35 K e com analogia ao $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, a fração paramagnética de 11 % encontrada a 4.2 K pode ser associada à fração com dopagem ótima que é responsável pelo sinal supercondutor.

Levando em conta que $B_{hf} = 8.9$ T para o SrFe_2As_2 , os valores baixos de B_{hf} encontrados para os 5 sítios magnéticos na amostra dopada com Na indicam que o magnetismo é suprimido sistematicamente, com o grau de supressão dependente do nível de dopagem de Na em cada

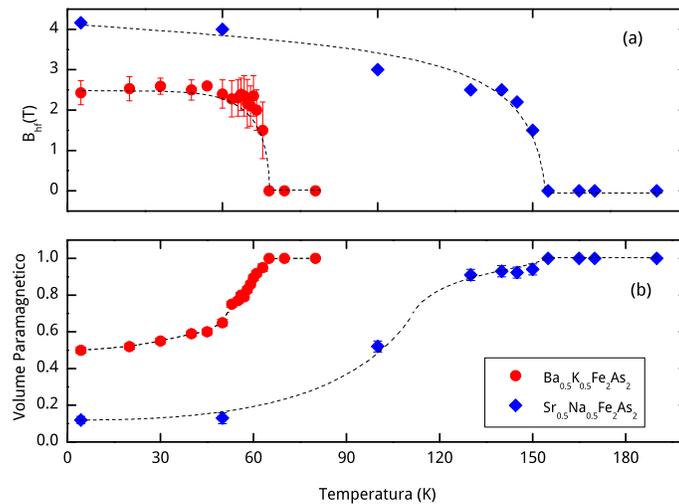


Figura 3.9: (a) O campo magnético hiperfino B_{hf} no ^{57}Fe para o $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ e $Sr_{0.5}Na_{0.5}Fe_2As_2$ em função da temperatura. O espectro Mössbauer em 4.2 K para o $Sr_{0.5}Na_{0.5}Fe_2As_2$ foi ajustado com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e um sítio paramagnético cristalino. O valor de campo mostrado na figura corresponde ao campo magnético hiperfino médio da distribuição. (b) Fração dos átomos de Fe no estado paramagnético estimado da área de absorção ressoante. As linhas são guias para o leitor.

fase. O B_{hf} saturado depende da temperatura de ordenamento de cada fase e pode variar com a dopagem. A fase magnética de $Sr_{0.5}Na_{0.5}Fe_2As_2$ começa a ordenar abaixo de 150 K e o espectro Mössbauer a 50 K tem a mesma forma, exceto pela proporção entre áreas se comparado com o espectro a 4.2 K. Pode ser considerado então que a 4.2 K as fases magnéticas estão quase saturadas com seu valor de B_{hf} perto do valor de saturação.

A análise do espectro magnético alargado a 4.2 K oferece vários valores de ΔE_Q e θ para cada subspectro indicando uma possível distorção da rede e uma estrutura magnética não definida nestas fases magnéticas. Desta forma, a dopagem com Na não só destrói o magnetismo mas causa uma distorção da rede e pode afetar a simetria ortorrômbica e a estrutura antiferromagnética do composto pai $SrFe_2As_2$.

A distorção da rede causada pela dopagem com Na pode afetar não somente a estrutura magnética, mas pode também ter relevância no aparecimento da ordem supercondutora na fase paramagnética. Lee *et. al.* [65] analisaram todos os dados experimentais das famílias “1111” e “122”, e encontraram que a redução do T_C bate com a variação dos ângulos As-Fe-As do tetraedro $FeAs_4$, comum a todos estes compostos. A maior T_C reportada neste trabalho é do $GdFeAsO_{0.85}F_{0.15}$, onde o tetraedro $FeAs_4$ tem quase a simetria ideal.

Assim, enquanto as distorções afastam o ângulo As-Fe-As do seu valor ideal levando a uma redução da T_C , o mesmo efeito pode levar a um stress interno aumentando a T_C . Este estudo mostra também que a largura de linha Γ do espectro Mössbauer no $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ é maior do que o do $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. A dopagem com Na causa uma distorção maior, que deve ter um papel importante não somente no aparecimento da ordem supercondutora, mas nas propriedades magnéticas. A redução do T_C no $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$) é esperada para concentrações maiores de K (Na) maiores ou menores que 50% uma vez que a dopagem deve mudar o ângulo As-Fe-As.

Estudos de coexistência de magnetismo e supercondutividade através de técnicas de sonda local

No último capítulo desta tese serão apresentados os resultados de análises de espectroscopia Mössbauer (EM) e de rotação de spin muônico (μ SR), em amostras supercondutoras das famílias “122” e “42622” dos pnictídeos de Fe. A vantagem de utilizar duas técnicas de sonda local é que podem ser obtidas mais informações sobre as propriedades dos compostos estudados, e com isso entender os fenômenos observados com técnicas bulk. Nos três casos apresentados aqui, fica clara a vantagem de utilizar estas duas técnicas.

Na primeira seção, serão apresentados resultados da análise em um monocristal de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$, que apresenta antiferromagnetismo dos momentos de Eu coexistindo com a supercondutividade na mesma amostra. Para esta amostra é encontrado um mecanismo de ordenamento nos átomos de Fe, que parece induzir a ordem supercondutora. Na segunda seção, são mostrados resultados das medidas em monocristais do composto $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e da série $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ onde é observada competição de magnetismo e supercondutividade. Na terceira e última seção deste capítulo, é apresentada a análise nas amostras $\text{Sr}_4\text{A}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Sr}, \text{V}$), onde a combinação destas duas técnicas (EM+ μ SR) permite esclarecer a origem da ordem magnética e supercondutora nestas amostras.

4.1 Magnetismo no mosaico de monocristais supercondutores $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$

Os resultados apresentados nesta seção foram submetidos ao jornal *Physical Review B*, pode ser encontrado através da referência *arXiv:1105.1201*.

Como já foi descrito na introdução desta tese e no capítulo anterior, os compostos pai da família “122” apresentam uma transição magnética e estrutural na mesma temperatura, e quando dopado apresenta supercondutividade após um valor determinado de dopagem. Um caso particular é o EuFe_2As_2 , que apresenta as mesmas características dos outros compostos desta família, mas tem uma transição antiferromagnética adicional dos momentos de Eu em torno de 20 K, e através de dopagem também é possível induzir a supercondutividade coexistindo com o magnetismo dos momentos de Eu. Nesta seção será descrita a análise realizada na amostra $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ através de medidas de resistividade, magnetização, espectroscopia de rotação de spin muonico e espectroscopia Mössbauer.

Os monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ utilizados nesta tese foram preparados pelo grupo do professor G. F. Chen na Renmin University of China, na China. Os detalhes do crescimento deste monocristal estão no apêndice desta tese. As medidas de resistividade foram realizadas com um sistema PPMS usando o modo de transporte, no CBPF. As medidas de magnetização foram realizadas num magnetômetro SQUID na universidade de McMaster, no Canadá. As medidas de rotação de spin muonico com campo zero foram realizadas na linha M20 no TRIUMF, no Canadá. As medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e ^{151}Eu foram realizadas no CBPF no criostato de temperatura variável. Para as medidas Mössbauer foi construído um mosaico de monocristais similar aos construídos para as medidas anteriores, e uma foto é mostrada na figura 4.1.

4.1.1 Resistividade, Magnetização e μSR

As medidas de resistividade foram realizadas em vários monocristais, sem campo magnético externo, com o sistema PPMS. Todas estas medidas mostram que a queda no valor de resistividade começa em torno de 15 K, atingindo 50 % do valor inicial em torno de $T_{SC} = 10$ K. O comportamento metálico do monocristal acima da queda de resistividade, como é esperado para os compostos de pnictídeos de Fe, pode ser observado no inset da figura 4.2. A presença de um campo magnético externo de até 7 Tesla paralelo ao eixo c do cristal resulta num deslocamento das curvas de resistividade, obtendo $H_{c2} \simeq 10$ T, cuja extrapolação foi realizada tomando o campo magnético externo em função do ponto médio da queda em

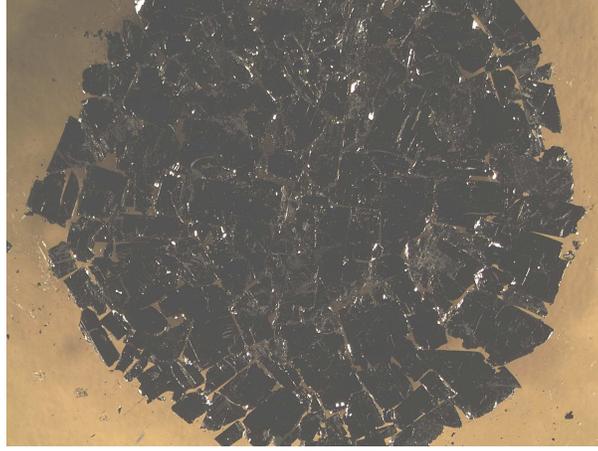


Figura 4.1: Foto do mosaico construído do monocristal de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$.

resistividade, e pode ser observado na figura 4.2. Um pequeno desvio do comportamento linear da resistividade em torno de 20 K é observado, que por sua vez é suprimido assim que o campo magnético externo é aumentado e desaparecendo para 7 T. Este comportamento é causado provavelmente por flutuações do spin do Eu em torno da transição magnética $T_M = 18$ K, que é suprimida pelo campo magnético.

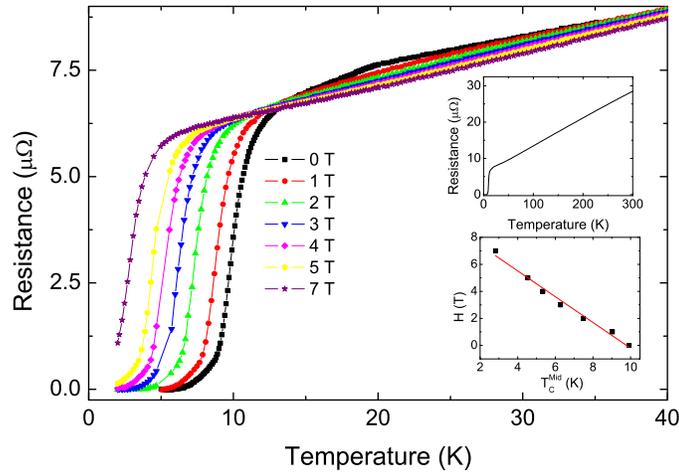


Figura 4.2: Medidas de resistividade para um pequeno monocristal de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$, para campos magnéticos externos de até 7 T. O começo da redução da resistividade e o ponto médio da transição em 0 T são estimados em 15 e 10 K respectivamente. As duas figuras inseridas mostram a resistividade entre 2 e 300 K sem campo, e o campo externo em função do T_C^{mid} .

A susceptibilidade magnética dos monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ foi medida com um magnetômetro SQUID com o eixo c paralelo e perpendicular à direção do campo mag-

nético aplicado. Os dados da figura 4.3 mostram uma anomalia em torno de 18 K que está relacionada com o ordenamento antiferromagnético dos momentos de Eu. Uma pequena mudança é observada em torno de $T^{**} = 15$ K para o campo perpendicular ao eixo c , indicando algum tipo de transição adicional (figura 4.3). A susceptibilidade magnética começa a diminuir rapidamente em torno de 10 K para ambas orientações do cristal com respeito ao campo magnético externo, que é interpretado como o aparecimento da resposta ao efeito Meissner. Esta temperatura de transição supercondutora $T_{SC} = 10$ K está em concordância com os resultados de resistividade, e assim obtemos magnetismo e supercondutividade na mesma amostra. Para cada valor de campo, na figura 4.3, duas medidas são mostradas: medida esfriando com campo zero (ZFC) e esfriando com campo (FC). A ordem magnética dos momentos da subrede de Eu^{+2} parece ser ferromagnética, como é extraído dos dados em alta temperatura no estado paramagnético ajustando com a lei de Curie-Weiss, e obtendo $\theta = 25$ K. Isto pode estar indicando algum tipo de ordenamento ferromagnético cicloidal ou ordenamento antiferromagnético de tipo A, já que o comportamento da magnetização indica interação antiferromagnética (de tipo A), mas o θ da lei Curie-Weiss indica ferromagnetismo. Não são observados outros tipos de ordenamento vindo de impurezas ou da rede de Fe, e desta forma assumimos que a dopagem remove completamente o ordenamento antiferromagnético tipo SDW dos átomos de Fe.

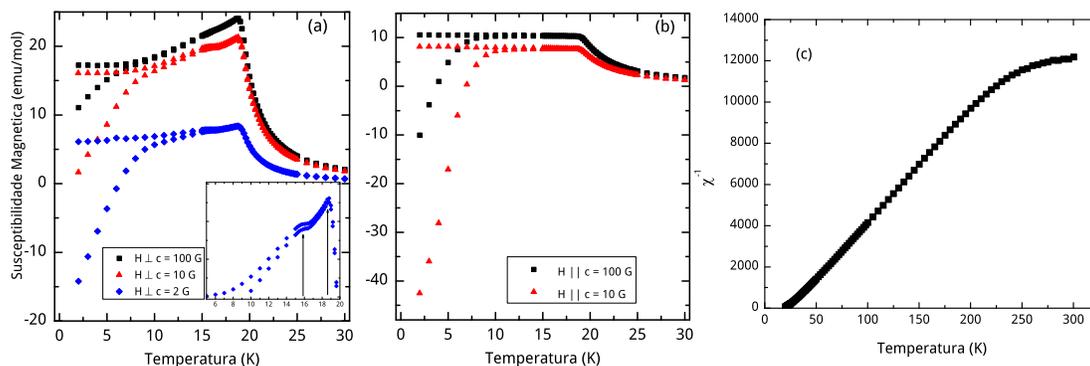


Figura 4.3: Susceptibilidade magnética obtida dos monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$, com o eixo c (a) paralelo e (b) perpendicular ao campo externo. Uma transição magnética é claramente observada em 18 K, seguida da transição supercondutora em 10 K. A figura no inset em (a) mostra a susceptibilidade para um campo externo de 2 Oe com o campo perpendicular ao eixo c , entre 6 e 20 K.

Medidas de espectroscopia de rotação de spin muônico foram realizadas com a polarização inicial do spin do múon perpendicular e paralela ao eixo c do cristal. Isto é possível ao alterar a polarização do feixe de múons usando um conjunto de quadrupolos e campos magnéticos.

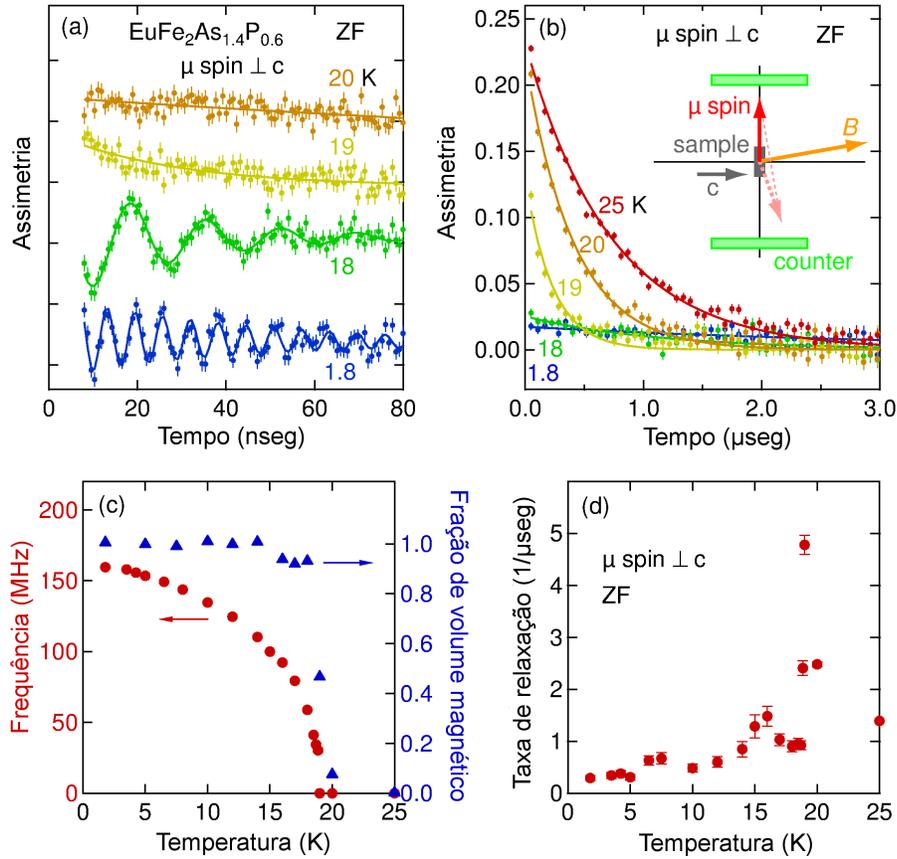


Figura 4.4: Espectros de μ SR em campo zero com uma faixa de tempo de (a) 0-80 ns e (b) 0-3 μ s que foram medidos com o spin inicial do múon perpendicular ao eixo c . O espectro em (a) foi deslocado verticalmente para maior clareza. (c) Frequência de precessão do múon e fração do volume magnético da amostra em função da temperatura. (d) Coeficiente de relaxação da polarização do spin extraído dos espectros apresentados em (b).

Uma precessão do spin dos múons é observada, refletida numa oscilação no espectro de assimetria da polarização dos múons, abaixo da T_M para o spin do μ perpendicular ao eixo c , como é mostrado na figura 4.4(a). Por outra parte, oscilação para o spin do μ paralelo ao eixo c é menor do que o limite de detecção (figura 4.4(b)). Estes resultados indicam que o campo interno no sítio do múon é paralelo ao eixo c . A frequência de precessão do múon (figura 4.4(c)) corresponde a campos internos maiores que 1 T e portanto sugere que os momentos magnéticos do Eu^{+2} são muito grandes, como é geralmente esperado para este átomo. O volume da fração magnética estimada dos espectros de μ SR em campo zero para o spin do μ paralelo e perpendicular ao eixo c mostram que os momentos de Eu estão ordenados quase no volume total da amostra. A figura 4.4(d) mostra a dependência do coeficiente de relaxação da polarização do múon com a temperatura, que foi extraída também dos espectros obtidos

na figura 4.4(b). O comportamento do coeficiente de relaxação mostra um comportamento divergente em T_M , sugerindo a progressiva redução de flutuações dos momentos de Eu. Existe também um pequeno pico em torno de 16 K, que pode ser relacionado com alguma anomalia magnética perto do aparecimento da ordem supercondutora. A técnica de espectroscopia de rotação de spin muônico é bem conhecida pela possibilidade de estudar a densidade de superfluido supercondutor, mas isto não foi possível devido ao magnetismo intrínseco da amostra que mascara qualquer resposta supercondutora.

4.1.2 Espectroscopia Mössbauer no ^{151}Eu e no ^{57}Fe

A figura 4.5(a) mostra os espectros Mössbauer do ^{151}Eu obtidos à temperatura ambiente e em 4.2 K. Com esta técnica é possível não só determinar a direção dos momentos de Eu com respeito ao eixos cristalográficos, mas também podemos ver se existe uma mudança no estado de valência do Eu devido à dopagem com P, como foi proposto por Sun *et. al.* [136], pois o Eu^{+2} e o Eu^{+3} podem ser facilmente distinguíveis pelos valores do deslocamento isomérico. Os espectros foram ajustados tomando o modelo de Hamiltoniano completo. O espectro a temperatura ambiente da figura 4.5(a) não mostra evidência de Eu no estado de valência +3, porque só uma linha de absorção relacionada com Eu^{+2} é observada, de acordo com um trabalho similar realizado com policristais [89]. O deslocamento isomérico é $\delta = -11.8(2)$ mm/s e o desdobramento quadrupolar é $\Delta E_Q = -3.5(6)$ mm/s. A 4.2 K o espectro mostra um desdobramento que reflete o ordenamento magnético dos momentos de Eu. Os parâmetros hiperfinos nesta temperatura são $\delta = -11.8(1)$ mm/s, $\Delta E_Q = -4.1(8)$ mm/s, $B_{hf}^{\text{Eu}} = 28.4(2)$ T e $\theta_{\text{Eu}} = 12(8)$ graus, valores que indicam que os momentos do Eu^{+2} estão alinhados quase paralelamente ao eixo c , assumindo que o V_{ZZ} seja paralelo ao eixo c cristalino. Este resultado está em concordância com resultados onde reportam dopagem no sítio do As com P ou aplicação de um campo magnético externo que quebra o acoplamento fraco entre as camadas ordenadas antiferromagneticamente de Eu, e reorienta os momentos ao longo do eixo c resultando em ordenamento ferromagnético [85, 89, 90]. Todos os parâmetros hiperfinos obtidos estão em concordância também com os encontrados através de um estudo em policristais de $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [89].

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe foram medidos à temperatura ambiente e na faixa de 2-50 K; alguns desses espectros são mostrados na figura 4.5(b). A forma assimétrica do espectro é devida à orientação do eixo principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} com respeito ao raio γ , e não devido a fases secundárias ou impurezas. O ajuste do espectro leva a obter $\varphi = 15(2)$ graus. Como o V_{ZZ} é paralelo ao eixo c (capítulo 3), podemos concluir

então que alguns dos pequenos cristais utilizados para fazer o mosaico estão desalinhados e podem induzir um erro na determinação da direção do V_{ZZ} . Com a direção do V_{ZZ} definida, podemos determinar a orientação do campo magnético hiperfino B_{hf} visto pelo átomo de Fe abaixo da T_M com respeito ao V_{ZZ} (tomado como paralelo ao eixo c). Assim que a temperatura se aproxima a 20 K a largura de linha aumenta continuamente. Os ajustes destes dados foram realizados assumindo constante o valor do desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q = 0.40(1)$ mm/s abaixo de 20 K; isto é esperado para sistemas metálicos em baixas temperaturas na ausência de uma transição de fase estrutural. Por exemplo, o aumento no ΔE_Q observado para o monocristal de CaFe_2As_2 é somente de 0.005(5) mm/s. Abaixo de 18 K a forma do espectro mostra uma mudança drástica, indicando a presença de um campo magnético hiperfino transferido vindo dos momentos de Eu. Os espectros foram ajustados somente com um sítio cristalino, em contraste com o trabalho de Nowik *et. al.* [89] onde mediram espectros Mössbauer para o ^{57}Fe de policristais de $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, onde duas componentes foram necessárias para ajustar os espectros. O comportamento do campo magnético hiperfino, largura de linha e o ângulo entre o campo hiperfino e o eixo c é mostrado na figura 4.6. Acima da T_M o campo hiperfino é zero, e o ângulo entre o eixo c e o campo hiperfino não é considerado pois no estado paramagnético o θ não está definido. O deslocamento isomérico é $\delta_{IS} = 0.36$ mm/s com respeito ao $\alpha\text{-Fe}$, com variação desprezível com a temperatura. A largura de linha aumenta atingindo o máximo em torno de $T^* = 15$ K. Isto acontece provavelmente à redução das flutuações magnéticas dos momentos de Fe e Eu, que justificaria também os valores obtidos.

Pode ser observado na figura 4.6 que acima da T_M o campo hiperfino é zero, e portanto o ângulo entre o eixo c e B_{hf} não está definido. Para $T^* < T < T_M$, ambos o campo magnético hiperfino transferido no sítio do múon e no isótopo de ^{57}Fe são os mesmos, tomando o fator giromagnético do múon $\tilde{\gamma} = 135.54$ MHz/T. Isto indica que os múons estão ficando em sítios nas camadas de FeAs(P) que são equivalentes ao sítio do Fe na rede. Ambos o múon e o Fe estão sentindo somente o ordenamento dos momentos de Eu ocorrendo abaixo da T_M e não é evidente uma contribuição extra dos átomos de Fe. Porém, em T^* é percebida uma mudança na dinâmica dos momentos de Fe ($\sim 0.07 \mu_B$), que bate com a anomalia observada através de μSR e a queda de resistividade. Para $T \leq T^*$ é observado que $B_{hf}(^{57}\text{Fe}) > B_{hf}(\mu)$ (figura 4.6(a)) e ao mesmo tempo uma mudança abrupta para θ (o ângulo entre a direção do B_{hf} e o eixo c) de $\theta \simeq 0$ graus para $\theta \simeq 40$ graus. Também a largura de linha Γ apresenta valor máximo em T^* (figura 4.6(b)) e não na T_M como era de ser esperado. Os volumes de fração magnética obtidos de EM e μSR são aproximadamente de 100 % abaixo da T_M , o que significa que o volume total da amostra sente ambas as ordens magnéticas na T_M e T^* .

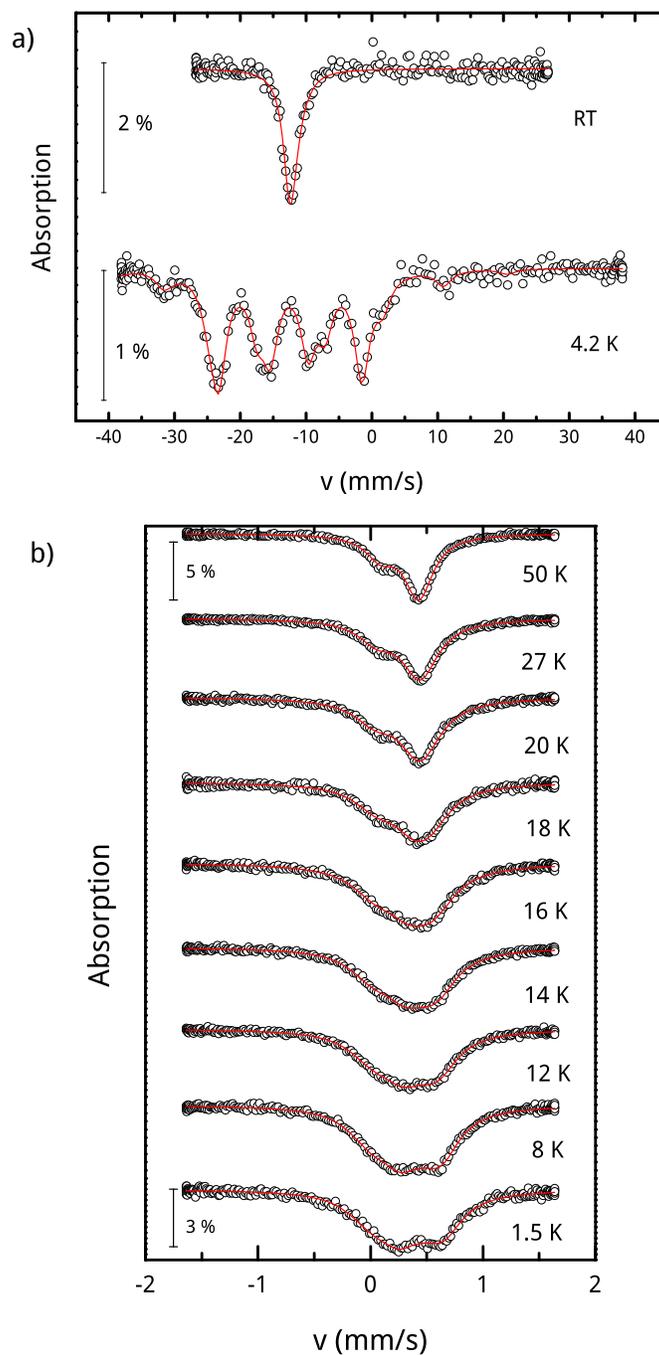


Figura 4.5: (a) Espectros Mössbauer no núcleo ^{151}Eu para o mosaico em temperatura ambiente e em 4.2 K. (b) Espectros Mössbauer no núcleo ^{57}Fe para o mosaico em estudo, entre 1.5 e 50 K.

Finalmente, abaixo da $T_{SC} = 10$ K é observada a transição supercondutora coexistindo com os momentos de Eu^{+2} ordenados magneticamente ao longo do eixo c .

Todos estes fatos podem ser explicados da seguinte forma: a taxa de flutuação dos

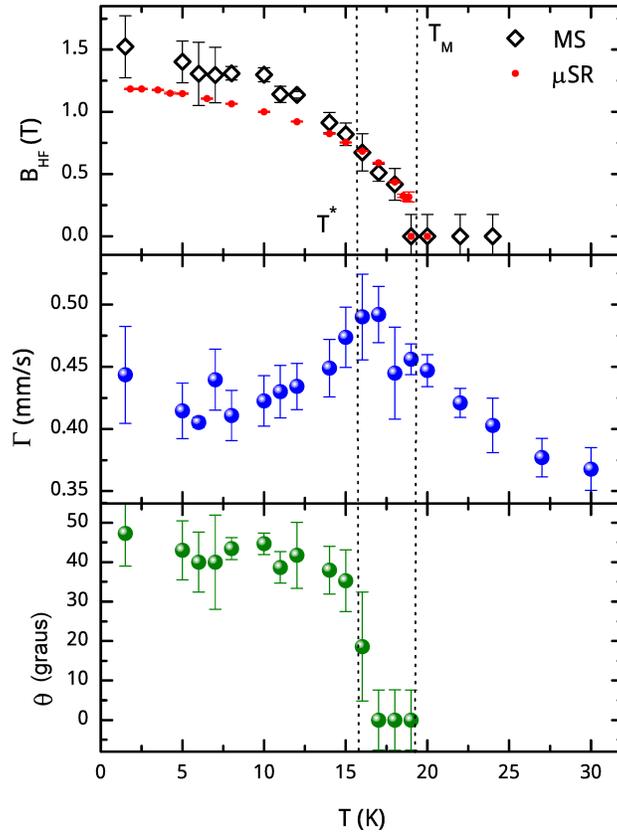


Figura 4.6: Parâmetros hiperfinos extraídos dos espectros Mössbauer para o ^{57}Fe . O campo magnético hiperfino é comparado com o campo hiperfino equivalente no sítio do múon obtido das medidas de μSR com campo zero; abaixo de T^* os dois valores dos campos hiperfinos se afastam um do outro. A largura de linha mostra um máximo perto de 15 K, contrário ao coeficiente de relaxação do múon. O ângulo entre o campo hiperfino e o V_{ZZ} também mostra uma mudança abrupta em T^* .

pequenos momentos magnéticos do Fe ($\mu_{Fe} = 0.07 \mu_B$) [88], está diminuindo na região de temperatura entre 50 K e T^* , resultando num aumento na largura de linha para o ^{57}Fe . Para $T \leq T^*$ os momentos magnéticos ficam “congelados” no plano ab resultando no aumento do campo hiperfino no núcleo de ^{57}Fe (momento magnético de $0.07 \mu_B$ correspondendo a $B_{Fe} = 1 \text{ T}$ [137]) e uma reorientação do $\vec{B}'_{hf} = \vec{B}_{Fe} + \vec{B}_{hf}$, com B_{hf} e o B_{Fe} orientados paralela e perpendicularmente ao eixo c , respectivamente. Este fato está em concordância com as medidas de susceptibilidade e μSR onde anomalias são encontradas no plano ab . Esta mudança da dinâmica dos momentos de Fe antes do aparecimento da ordem supercondutora, talvez não tenha sido observada em pnictídeos de Fe anteriormente. Esta diminuição nas flutuações dos momentos de Fe e posterior “congelamento” no plano ab em T^* pode ser o

mecanismo para engatilhar a ordem supercondutora observada em 10 K, pois esta envolve elétrons do Fe e a supercondutividade deve vir de alguns destes elétrons. Independentemente dessa observação, estes resultados são forte evidência de que a coexistência do magnetismo e a supercondutividade está de fato presente, e não é causada por separação de fases como é argumentado em um trabalho anterior [90]. Isto nasce dos dois seguintes fatos:

- Os parâmetros hiperfinos obtidos de μ SR e EM nos ^{151}Eu e ^{57}Fe , claramente mostra a presença de somente uma fase magnética,
- O aparecimento da supercondutividade parece ser gerada por anomalias magnéticas refletidas nos parâmetros hiperfinos.

Isto claramente leva a pensar que existe uma relação íntima entre estes dois fenômenos, que poderiam ser explicados por um acoplamento entre elétrons $3d$ localizados e itinerantes [138].

4.2 Magnetismo e supercondutividade nos mosaicos de monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

Os resultados apresentados nesta seção foram submetidos ao jornal Physical Review B, pode ser encontrado através da referência arXiv:1111.5853.

Como foi amplamente comentado no capítulo 1, a observação de magnetismo e supercondutividade em monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ trouxe muitas perguntas, pois não ficava claro se existia uma separação de fases supercondutora e magnética, ou estas duas ordens coexistiam no volume total da amostra. Nesta seção, foram realizados estudos com espectroscopia Mössbauer no átomo de ^{57}Fe acima e abaixo da temperatura de transição supercondutora T_C em monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x=0.065, 0.075, 0.085$) e $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ para tentar observar alguma mudança no momento magnético do Fe, esperando assim contribuir para o esclarecimento da questão entre a separação de fases ou existência da supercondutividade e magnetismo.

Monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ crescidos pelo grupo do professor Pengcheng Dai da Universidade de Tennessee, foram usados para as medidas Mössbauer. Como nos casos anteriores, camadas finas dos monocristais foram tomadas para montar mosaicos circulares com diâmetro de aproximadamente 1 cm para medidas Mössbauer. Os detalhes da preparação destes monocristais estão publicados pelo grupo que preparou as

amostras [139], e descrito de forma breve no apêndice desta tese. Os mosaicos foram montados com o eixo c perpendicular ao plano do absorvedor e ao raio γ de 14.4 keV da fonte de ^{57}Co . Os espectros Mössbauer foram medidos no criostato de temperatura variável, permitindo temperaturas entre 2 e 300 K. Ambas a fonte de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ se deslocando em forma sinusoidal e a amostra foram mantidas na mesma temperatura. O deslocamento isomérico reportado é relativo ao $\alpha\text{-Fe}$.

A resposta magnética dos monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ foi medida no magnetômetro SQUID com campo externo de 50 Oe e campo paralelo ao eixo c , com 5 até 50 K como a faixa de temperatura de medida. Para estas medidas (figura 4.7), a resposta diamagnética relacionada com o aparecimento da ordem supercondutora é claramente observada na medida com resfriamento com campo zero ZFC. As temperaturas de transição estão em torno de 7 K para a amostra dopada 0.065 com Ni, 12 K para a amostra dopada 0.075 com Ni, 15 K para a amostra dopada 0.085 com Ni, e 33 K para a amostra dopada 0.22 com K. A medida correspondente ao monocristal $\text{BaFe}_{1.935}\text{Ni}_{0.065}\text{As}_2$ mostra uma diminuição pequena em torno de 15 K e depois uma queda em 7 K.

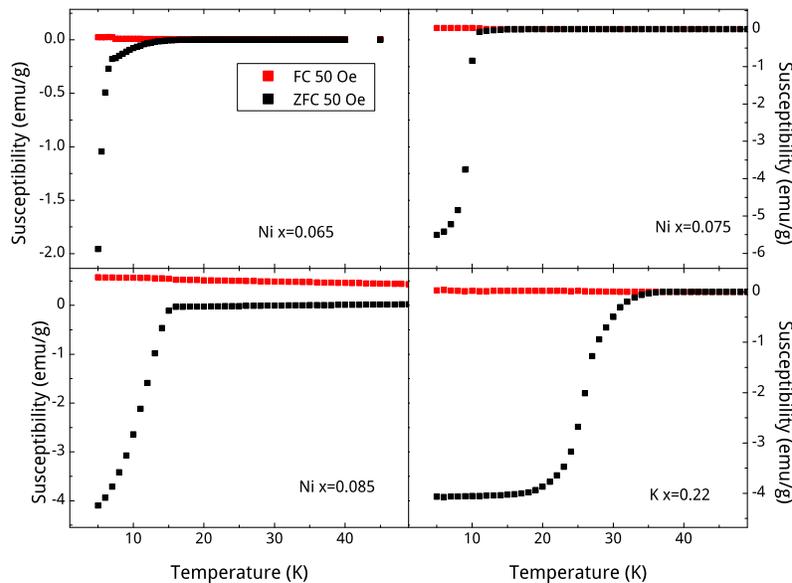


Figura 4.7: Medidas de susceptibilidade magnética realizadas em monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ e $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ com 50 Oe de campo aplicado, paralelo ao eixo c .

4.2.1 Escolha do Modelo de Ajuste

A escolha do modelo utilizado para a análise dos espectros Mössbauer foi extraída dos espectros mostrados na figura 4.8 para o $\text{BaFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{As}_2$ a 4.35 K sob campo magnético externo (5 T), e comparado com o espectro sem campo externo aplicado (0 T). Quando não foi aplicado o campo externo, o espectro pode ser ajustado com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos seguindo uma estrutura de onda de densidade de spin não comensurada [83], ou uma superposição de sítios magnéticos e não magnéticos (66 % - 33 % em proporção de área), ou tomando um único sítio mas assumindo uma largura de linha grande devido a sítios inequivalentes na rede causados pela dopagem com Ni. Estas aproximações todas podem reproduzir de maneira razoável o espectro. Quando o campo magnético externo foi aplicado paralelo ao eixo c , o espectro mostrou claramente dois sítios: um subespectro com $B_{hf} = 5.1(2)$ T, $\theta = 0$ graus e 33 % de área de absorção, e outro subespectro com $B_{hf} = 6.0(2)$ T, $\theta = 34(4)$ graus e 66 % de área de absorção. A primeira componente é exatamente o sítio não magnético da amostra sob o campo magnético externo, enquanto a segunda componente corresponde à superposição entre o momento magnético intrínseco do Fe orientado paralelamente ao eixo ab do cristal e o campo magnético externo paralelo ao eixo c . O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar são os mesmos em ambos os casos, com $\delta_{IS} = 0.41(1)$ mm/s e $\Delta E_Q = 0.05(4)$ mm/s para ambos os sítios. Ajustes com só um sítio também funcionam para os espectros medidos, mas os valores altos da largura de linha são dificilmente justificáveis dentro do modelo de um sítio. Tem sido mostrado também, que provavelmente o melhor modelo para ajustar estes espectros é considerando uma distribuição de campos hiperfinos relacionada com uma densidade de spin não comensurada tomando uma expansão em séries de Fourier para a expressão do campo magnético hiperfino [83]. Porém, como o nosso objetivo é estudar a correlação entre supercondutividade e magnetismo nestas amostras, pensamos que esses detalhes de ajustar os espectros Mössbauer tomando o modelo sugerido por [83] não terão influência nos resultados que serão apresentados aqui. O nosso modelo simples de dois sítios nos permite extrair informação da correlação entre supercondutividade e magnetismo de uma forma clara e simples. Deve ser mencionado, porém, que no uso deste modelo, a fração não magnética obtida irá nos dar o limite superior para esta fração não magnética. No modelo de onda de densidade de spin SDW, parte da fração magnética terá um campo magnético tão baixo que poderá aparecer como não magnético para o núcleo de ^{57}Fe , no nosso modelo. Portanto, a fração não magnética deverá ser um pouco menor no modelo SDW. Neste ponto deve ser esclarecido com respeito ao uso da expressão de “modelo de dois sítios”. Em princípio,

tem duas possibilidades para entender este modelo: (i) existência de duas fases separadas e diferentes, e (ii) existência de somente uma fase contendo dois sítios diferentes para o Fe, um magnético e um não magnético; os sítios magnéticos estarão ordenados ou desordenados. Como será mostrado, os nossos resultados indicam que o modelo (ii) é o modelo correto para interpretar os nossos dados.

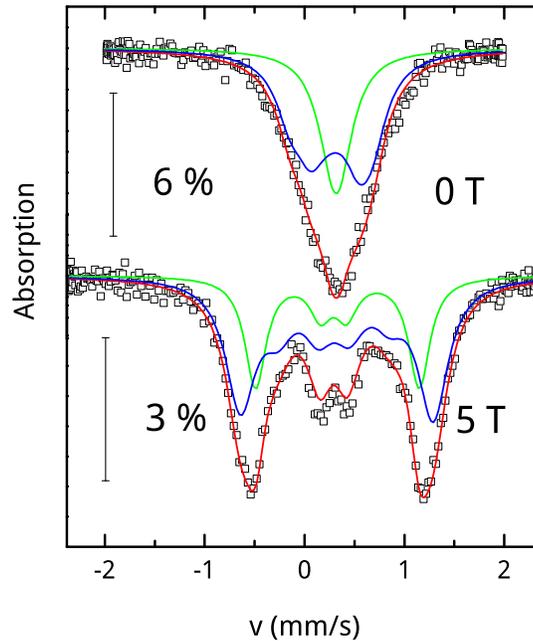


Figura 4.8: Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para o mosaico de $\text{BaFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{As}_2$ medidos em 4.35 K. Um campo externo de 5 T foi aplicado paralelo ao eixo c do mosaico.

4.2.2 Espectros Mössbauer

Acima da T_N , os espectros Mössbauer mostrados na figura 4.9, apresentam uma linha que foi ajustada assumindo um dublete não resolvido, ou seja um sítio com desdobramento quadrupolar tão pequeno que não são evidentes as duas linhas típicas, ou até mesmo uma deformação na linha de absorção. Os espectros Mössbauer registrados abaixo da T_N foram ajustados tomando um sítio não magnético e um sítio magnético, tomando o mesmo deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar para ambos. O sítio não magnético foi tomado similar ao sítio observado no estado paramagnético, enquanto o sítio magnético foi ajustado sob o modelo do Hamiltoniano completo [140], tomando 7 parâmetros de ajuste: campo magnético hiperfino B_{hf} , desdobramento quadrupolar, ângulo entre o campo magnético hiperfino e o raio γ (na direção c do cristal) e o ângulo entre a direção da componente

principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} e o raio γ , a largura de linha e a intensidade da linha. Três destes parâmetros foram fixados: interação quadrupolar abaixo de T_N (as razões serão discutidas depois), ângulo entre o V_{ZZ} e o raio γ e a largura de linha; para o último parâmetro tomamos os valores obtidos do espectro no estado paramagnético. O ângulo entre V_{ZZ} e o raio γ está próximo de zero no estado paramagnético, como é esperado tomando V_{ZZ} paralelo ao eixo cristalino c .

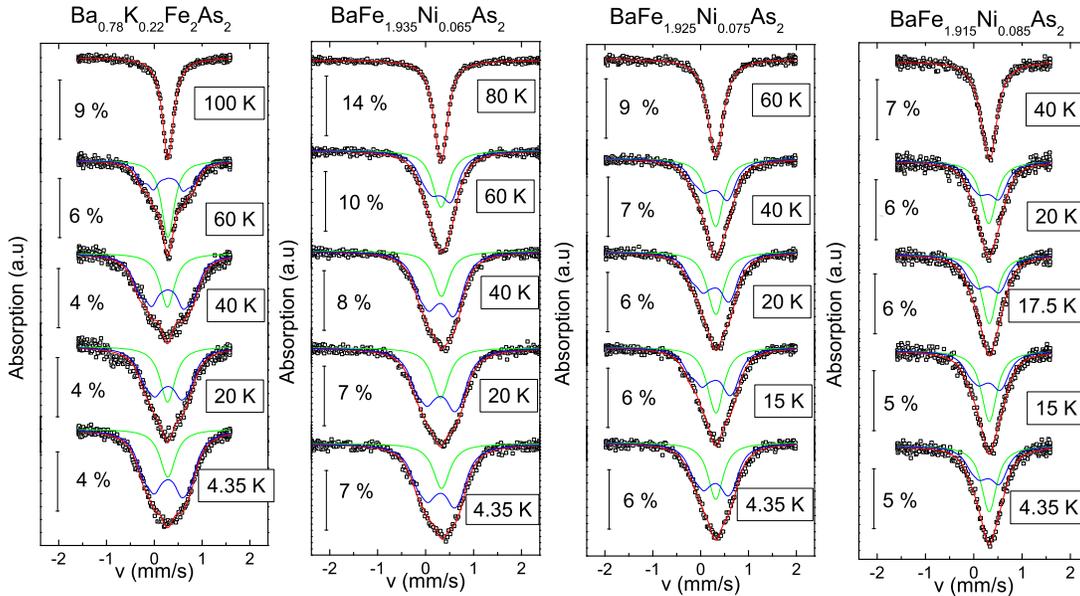


Figura 4.9: Espectros Mössbauer para os mosaicos de $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x = 0.065, 0.075, 0.085$). Os raios γ são paralelos ao eixo c dos cristais. Ajustes tomando o modelo de dois sítios são mostrados, com o sítio magnético (linhas azuis) e não magnético (linhas verdes) abaixo de T_N .

Dos ajustes realizados, pode ser extraído o deslocamento isomérico para ambos os sítios, o campo magnético hiperfino e o volume da fração não magnética. Os deslocamentos isoméricos para todas as amostras estudadas são próximos do valor $\delta_{IS} = 0.39(1)$ mm/s. Uma pequena variação deste parâmetro entre amostras dopadas com Ni pode ser observada, pois para $x = 0.065$ temos $\delta_{IS} = 0.40(1)$ mm/s e para $x = 0.085$ temos $\delta_{IS} = 0.38(1)$ mm/s. Os deslocamentos isoméricos são bem conhecidos pela capacidade de refletir transições de fase estruturais, afetando as interações elétricas na vizinhança do núcleo de Fe. As medidas com campo externo para a $\text{BaFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{As}_2$ e as medidas para diferentes temperaturas são capazes de refletir uma mudança no desdobramento quadrupolar abaixo da T_N , relacionada com a transição de fase estrutural observada para esta família de compostos [72]. Uma redução do valor do desdobramento quadrupolar para 50 % do valor acima da T_N é observado.

Para os outros compostos dopados com Ni foi necessário fixar este parâmetro, pois um ajuste dele leva a resultados fisicamente incorretos. Portanto, o valor do desdobramento quadrupolar foi fixado em 50 % do valor observado no estado paramagnético assumindo que o comportamento desta grandeza deverá ser igual para os compostos desta família, e similar ao observado para o composto pai BaFe_2As_2 mostrado no capítulo anterior.

Para a amostra dopada com K não foi observada nenhuma variação do desdobramento quadrupolar, embora seja conhecido que este composto apresenta esta transição. Isto pode indicar que a dopagem com K induz menos desordem nos tetraedros formados pelos átomos de FeAs que a dopagem com Ni, e isto pode influenciar as propriedades das amostras estudadas. As larguras de linha nunca foram maiores que 0.40 mm/s. Os valores de deslocamento isomérico indicam que o Fe se encontra no estado de valência +2 de baixo spin, onde pequenas variações são esperadas devido à adição de elétrons/buracos à banda de valência. O ângulo entre o campo magnético hiperfino para o Fe e o V_{ZZ} , a componente principal do gradiente de campo elétrico, chamado de θ , foi fixado em 90 graus, pois os momentos magnéticos do Fe na estrutura SDW estão no plano ab do cristal enquanto que o V_{ZZ} está na direção c .

O campo magnético hiperfino B_{hf} , o volume da fração magnética e o campo magnético hiperfino ponderado pelo volume da fração magnética, para o monocristal $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ são mostrados na figura 4.10. O ordenamento magnético é observado em torno de 95 K mostrando um aumento bastante marcado do momento magnético do Fe (fazendo equivalência entre B_{hf} e μ_{Fe}). Porém, a fração magnética da amostra começa a aumentar lentamente abaixo de T_N , atingindo um valor constante somente abaixo de 40 K. Este fenômeno é observado também em medidas de μSR em outras amostras de pnictídeos de Fe no regime subdopado [5, 76]. Abaixo da T_C (30 K) uma diminuição do B_{hf} é observada, de acordo com os resultados obtidos através de μSR em policristais de $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [76]. O momento magnético estimado [137] do campo magnético hiperfino é em torno de $0.2 \mu_B$, indicação do magnetismo itinerante para o Fe devido ao aninhamento na superfície de Fermi [21, 105, 20]. Se compararmos este valor com o reportado para o BaFe_2As_2 ($\mu_{Fe} = 0.36 \mu_B$ [82]) temos que concluir que a diminuição do momento magnético do Fe (B_{hf}) está sendo induzido pela dopagem com K no sítio do Ba, ou seja, pela distorsão da superfície de Fermi resultando numa redução do aninhamento entre os bolsos de elétrons e buracos característicos da estrutura eletrônica destes compostos (deslocalização de spins de Fe). O campo magnético hiperfino ponderado mostra uma dependência em temperatura do momento do Fe que é muito similar à observada por estudos de nêutrons, de uma transição de segunda ordem. Com um método microscópico (Mössbauer) podemos distinguir entre o tamanho

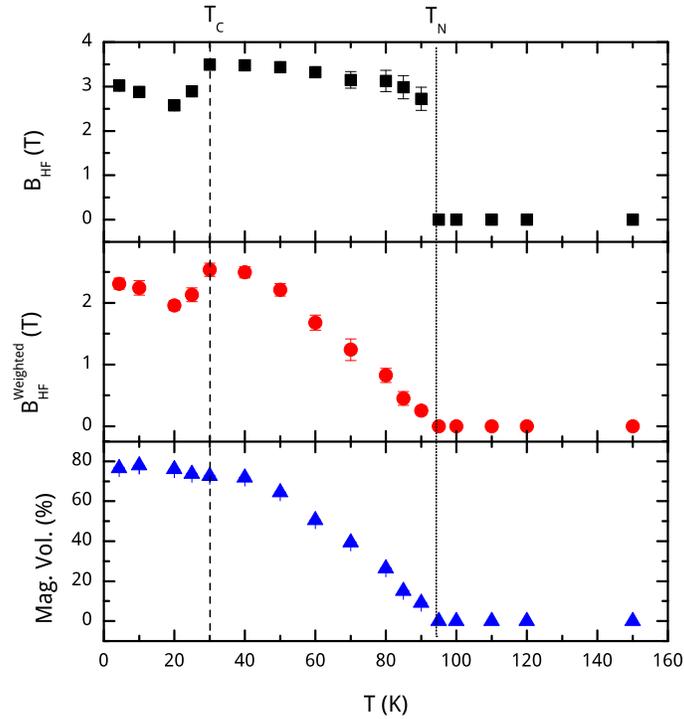


Figura 4.10: Campo magnético hiperfino B_{hf} , campo magnético pelo volume da fração magnética da amostra e fração do volume magnético extraídos dos ajustes nos espectros Mössbauer do mosaico de $Ba_{0.78}K_{0.22}Fe_2As_2$.

do momento magnético e o volume da fração magnética. Com um método macroscópico (nêutrons, magnetização) somente pode ser medido o produto entre estas duas grandezas. Por esta razão a transição de fase magnética parece de segunda ordem se realizada com técnicas macroscópicas. Deve ser mencionado que o volume de fração magnética não atinge 100 % a baixas temperaturas. Isto pode ser causado por inhomogeneidades locais devidas à dopagem com K, levando a diferentes entornos locais para o sítio de Fe e afetando a interação magnética entre eles. Isto em princípio está em contradição com um trabalho anterior com μ SR [76] onde 100 % do volume da amostra aparece ordenado magneticamente abaixo de certa temperatura. Isto pode ser uma indicação de momentos magnéticos no cristal de $Ba_{0.78}K_{0.22}Fe_2As_2$ que podem ser detectados através de μ SR e não através de espectroscopia Mössbauer, aparecendo como sítios não magnéticos no nosso modelo simples de dois sítios.

Agora, serão discutidos os resultados dos espectros obtidos para os monocristais da família de $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$. A figura 4.11 mostra as frações do volume magnético da amostra extraídos dos ajustes dos espectros Mössbauer dos monocristais de $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$. Nesta figura

é claramente observado que logo depois da transição magnética em torno da T_N , um valor quase constante do volume de fração magnética é obtido, contrário ao observado no caso anterior na figura 4.10. Não foi observada variação do volume da fração magnética na ou abaixo da T_C em nenhuma das amostras estudadas. Isto, porém, deveria ser esperado se queremos uma explicação consistente dos resultados de μ SR e espalhamento de nêutrons. Pode ser observado também, na figura 4.11(a) que existe uma relação quase linear entre o volume da fração magnética obtida através de nossos ajustes e a dopagem com Ni (x) na região onde magnetismo e supercondutividade coexistem nestas amostras (figura 4.11(b)), e confirma que o aparecimento do sítio não magnético bate com a região onde magnetismo e supercondutividade coexistem no diagrama de fase dos monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ [78]. Para amostras com a dopagem ótima (a maior T_C) o volume da fração não magnética é máximo, ou seja a fração do volume que é magnética é zero, enquanto para as amostras subdopadas perto do aparecimento da ordem supercondutora a fração de volume não magnético é zero, ou seja o volume magnético é máximo. Isto é o que deveria ser esperado no modelo utilizado de dois sítios, onde existe uma correlação forte entre supercondutividade e magnetismo. Aqui é observado que a escolha do modelo (ii) de dois sítios é o modelo certo para descrever os resultados das medidas.

Os campos magnéticos hiperfinos B_{hf} obtidos através das medidas de espectroscopia Mössbauer para os monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ são mostrados na figura 4.12. Fazendo a aproximação mais simples, que é tomar o $B_{hf}(0)$ proporcional ao momento magnético do Fe [137] pode ser observada uma redução sistemática do momento magnético se comparado com o composto pai, causado pela dopagem. A dependência em temperatura do B_{hf} mostra uma mudança na T_C descrita da seguinte forma: uma redução do B_{hf} claramente observada para as amostras com dopagem de Ni de 0.075 e 0.085, enquanto para $x = 0.065$ não foi observada uma variação do B_{hf} em ou abaixo da T_C , somente a saturação do valor do B_{hf} em baixas temperaturas é observada. Como foi mencionado anteriormente, um comportamento similar foi observado nos mesmos monocristais através de medidas de espalhamento de nêutrons [25, 26, 78, 79]: uma redução da intensidade do pico de Bragg e uma ressonância de spin em T_C foi reportada. Esta redução observada nos nossos valores de B_{hf} parecem estar diretamente relacionadas com a diferença entre T_N e T_C , quanto menor a diferença maior será a redução no B_{hf} . Uma possível razão é que a competição entre supercondutividade e magnetismo aumenta quando as escalas de energia para as ordens magnética e supercondutora são da mesma ordem. Outra explicação possível é a seguinte: se a temperatura de transição magnética T_N é maior que a T_C uma possível separação de fases entre as regiões supercondutoras e magnéticas levará a uma ordem espacial maior para a separação

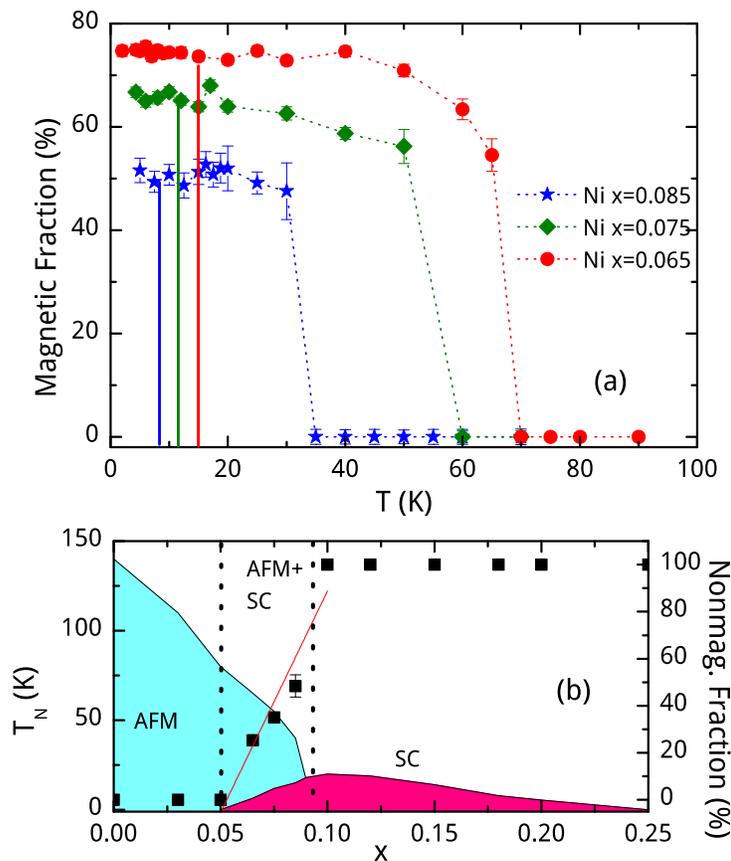


Figura 4.11: (a) Frações de volume magnético obtidas dos espectros Mössbauer para os mosaicos de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. As linhas desenhadas a partir do eixo de temperatura indicam as temperaturas de transição supercondutora T_C para cada amostra. (b) Fração do volume não magnético em função da dopagem x . O diagrama de fase é mostrado para comparação. A linha reta vermelha através dos dados serve como guia para os olhos. A região entre as linhas pontilhadas no diagrama de fase mostram onde tem coexistência de supercondutividade e magnetismo, enquanto o resto do diagrama mostra ou magnetismo ou supercondutividade.

de fases se comparada com o caso em que T_N e T_C são próximas. O tamanho desta possível separação, portanto, irá diminuir quando a dopagem de Ni aumenta. Uma mudança na B_{hf} da fase magnética na T_C somente poderá ser observada se o tamanho desta separação de fases é menor que o comprimento de coerência da fase supercondutora, que neste caso está estimada em 2 nm [141]. Portanto, podemos concluir que se existe uma separação de fases, o tamanho será menor que o comprimento de coerência para as amostras dopadas com Ni com 0.085 e 0.075, enquanto para a amostra com 0.065 este comprimento será maior.

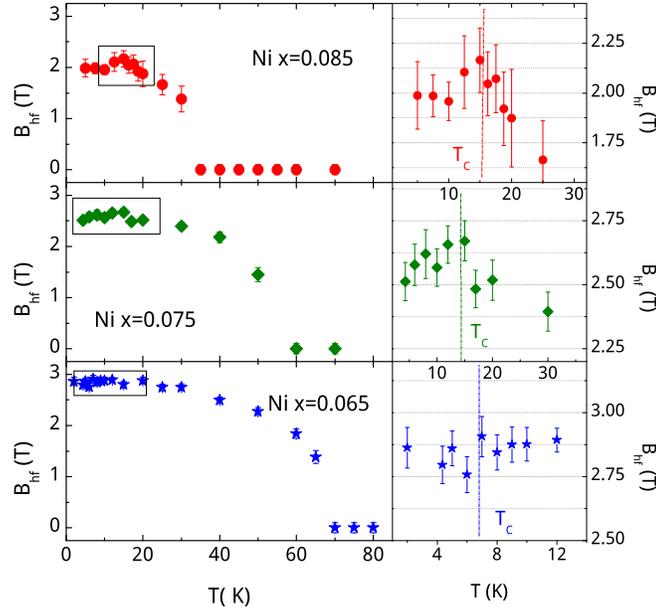


Figura 4.12: Campo magnético hiperfino B_{hf} para os mosaicos de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ em função da temperatura. A região dentro das caixas pretas no lado esquerdo é mostrada de forma expandida no lado direito da figura. T_C é indicada por linhas verticais.

4.2.3 Medidas μSR nos monocristais de $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$

Foram realizadas medidas de μSR em campo zero para a amostra $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$ no TRIUMF utilizando a linha M15. A montagem dos monocristais sobre uma fita de prata é mostrada na figura 4.13. Neste caso, esta técnica permite não somente determinar o ordenamento magnético no sistema, mas também é sensível ao volume da fração magnética. Na figura 4.14(a) são mostrados os espectros de assimetria em campo zero para diferentes temperaturas. A partir destes espectros é evidente que essa assimetria vem dada por duas componentes: uma aparentemente rápida relaxação observada em torno de 50 ns^{-1} e outra mais lenta observada para tempos maiores. Este comportamento é consistente com a existência de dois tipos diferentes de ordenamento magnético de longo alcance onde um campo interno alto corresponde com uma taxa de relaxação alta. Para esta análise foram utilizadas duas componentes para ajustar os espectros, tomando uma combinação de funções gaussiana e exponencial que correspondem às componentes com relaxação rápida e lenta, respectivamente. Na figura 4.14(b) são mostradas as taxas de relaxação para as duas componentes em função da temperatura, e a figura 4.14(c) é mostrada a assimetria correspondente a cada componente utilizada. A assimetria total no estado paramagnético foi determinada com medidas de μSR com campo transversal fraco obtendo 0.264. Da figura 4.14(c) a soma

das assimetrias das duas componentes é aproximadamente 0.21, o que corresponde a uma fração de volume de 80 % aproximadamente, com o 20 % restante correspondendo à fração paramagnética ou sinal do fundo.



Figura 4.13: Montagem dos monocristais de $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$ para realizar os experimentos de ZF- μ SR na linha M15 no TRIUMF, Canadá.

A componente gaussiana com relaxação rápida mostrada na figura 4.14(b) possui um comportamento regular abaixo de 20 K, enquanto para temperaturas acima de 20 K a relaxação diminui drasticamente. A assimetria desta componente é aproximada constante e corresponde a uma fração de volume de aproximadamente 33 %. Esta relaxação corresponde a um momento magnético de $0.2 \mu_B$ por átomo de Fe e portanto um campo hiperfino de 2.2 T. Estes resultados são consistentes com os encontrados através de espectroscopia Mössbauer, onde o campo hiperfino é próximo de 2 T em torno de 20 K, e a fração de volume magnético é aproximadamente 50%. De qualquer forma, as medidas através de espectroscopia Mössbauer podem não ser sensíveis à segunda componente magnética e por isso que é observada somente uma componente magnética, que pode levar a uma super-estimação da fração do volume magnético.

O pico no campo magnético hiperfino observado por espectroscopia Mössbauer é refletido pelo comportamento da componente com relaxação menor, mostrado na figura 4.14(d). Este possui um pico em torno da T_C , mostrando uma taxa de relaxação menor para temperaturas menores enquanto a assimetria permanece constante. Já que a relaxação desta componente lenta é aproximadamente $\frac{1}{10}$ da componente rápida, ainda este campo pequeno tem uma magnitude considerável, em torno de 0.22 T. Campos hiperfinos desta ordem ficam no limite de detecção da espectroscopia Mössbauer, e embora poderia ser possível observar campos de magnitudes similares, a superposição de outra componente com campo maior dificulta a estimação. Por isso, é ressaltado que a segunda componente observada através de Mössbauer é uma componente não magnética, dentro do limite de detecção da técnica.

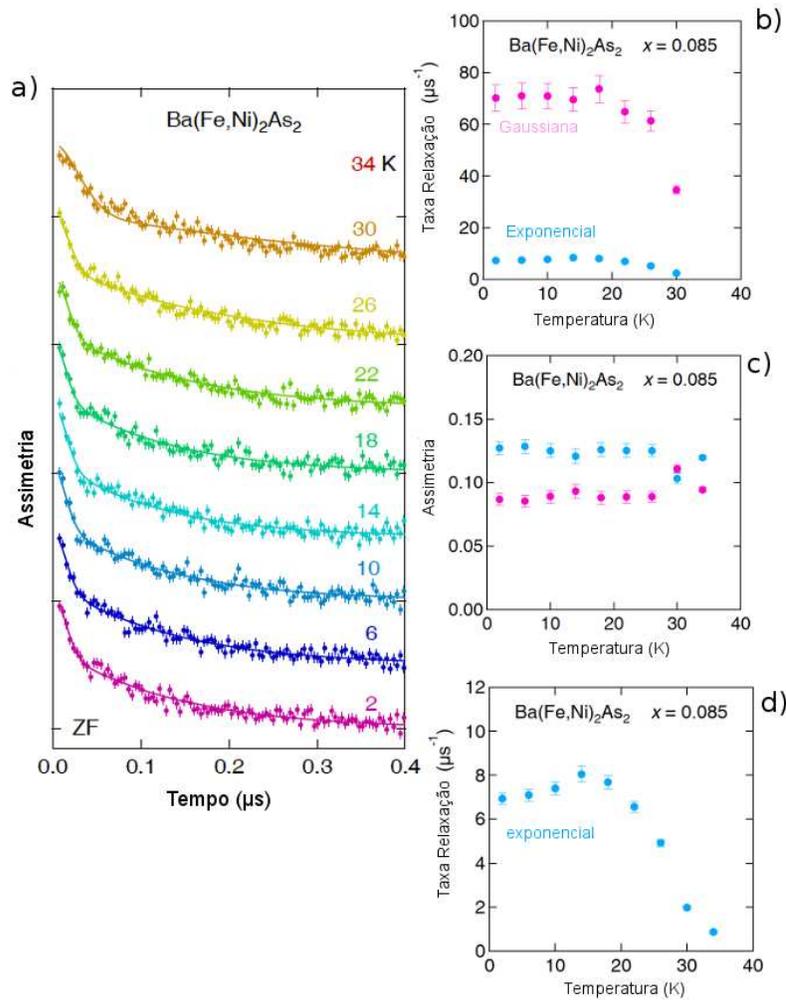


Figura 4.14: (a) Espectros de assimetria de μ SR em campo zero para monocristais de $\text{BaFe}_{1.915}\text{Ni}_{0.085}\text{As}_2$. Os espectros foram ajustados com duas componentes, uma de relaxação rápida e uma com relaxação menor. (c) Fator de assimetria para as duas componentes e (d) coeficiente de relaxação para o sinal correspondente à componente exponencial, que mostra a variação da relaxação abaixo de T_C .

4.2.4 Discussão

É bem conhecido que, nos pnictídeos de Fe, a superfície de Fermi para o composto pai é composta por dois bolsos de elétrons centrados em (π, π) e dois bolsos de buracos centrados em $(0, 0)$ na zona de Brillouin, e o aninhamento entre estes bolsos ocorre, dando origem ao ordenamento magnético tipo SDW. A supercondutividade aparece quando este aninhamento é fraco, causado pela distorção da superfície de Fermi, isto é, através da dopagem ou pressão externa [105]. Quando o sistema é dopado com elétrons, estes bolsos de elétrons se expan-

dem e os bolsos de buracos se contraem, e o contrário ocorre quando o sistema é dopado com buracos. Esta superfície de Fermi reduz o aninhamento e dá a possibilidade do aparecimento das interações entre elétrons para gerar pares de Cooper [20]. Baseados nesta informação, podemos pensar que no caso que o ordenamento magnético tipo SDW e a supercondutividade ocorram na mesma amostra, podemos ter separação de fases com uma das fases ainda mostrando aninhamento na superfície de Fermi e assim ordenamento magnético, enquanto para a outra fase a superfície de Fermi pode não ter esta interação levando à possibilidade de ter supercondutividade. Por outra parte, podemos esperar também uma superposição entre magnetismo e supercondutividade, querendo dizer que podemos ter condições para ter magnetismo e supercondutividade ao mesmo tempo.

Os dados apresentados nas figuras 4.10 e 4.12 indicam que existe uma conexão entre as ordens magnética e supercondutora: uma redução do campo magnético hiperfino B_{hf} abaixo da T_C pode ser observada. Esta redução só pode ser observada se temos ou coexistência entre magnetismo e supercondutividade, ou uma separação de fases numa escala espacial menor que o comprimento de coerência. Devido a que o comprimento de coerência é de apenas alguns nanômetros, mais ou menos da ordem da célula unitária, isto leva a dizer que não faz sentido falar de uma “separação de fases” real. Assim, a coexistência entre magnetismo e supercondutividade é mostrada através dos nossos experimentos de espectroscopia Mössbauer e μ SR. Medidas de espalhamento de nêutrons nas mesmas amostras [25, 26, 78, 79] mostram uma redução do pico de Bragg acompanhada de uma ressonância de spin em T_C . Isto significa que existe uma redução no momento magnético do Fe ou na fração do volume magnético acompanhada de uma mudança na dinâmica do momento magnético do Fe. A partir dos resultados aqui apresentados não foi possível observar uma mudança na fração de volume magnético abaixo da T_C , mas uma redução no campo magnético hiperfino B_{hf} indicando que existe uma redução no momento magnético do Fe abaixo da T_C . É argumentado que esta redução é causada por uma transferência de peso espectral* quando o estado supercondutor é atingido. Isto pode ser explicado assumindo o emparelhamento dos pares de Cooper do tipo s^{+-} , onde reentrância da fase não magnética ocorre abaixo da T_C e assim reduzindo o momento magnético do Fe [21]. Isto também indica que a natureza da ordem supercondutora é do tipo não convencional, sendo mediada por flutuações de spin, e não através de interação elétron-fônon.

*Spectral weight transfer

4.3 $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$

Os resultados descritos nesta seção foram publicados na revista *Physical Review B*, número 84, artigo 024527 no ano 2011.

A descoberta da família de compostos classificados como “42622”, que consistem em camadas de FeAs separadas por camadas de perovskita, trouxe mais questões sobre os fenômenos de supercondutividade e magnetismo, pois embora a distância entre camadas FeAs era bem maior ($\sim 15 \text{ \AA}$), a supercondutividade ainda era observada. Mas o estudo destes compostos é difícil porque os compostos não supercondutores não apresentam o ordenamento SDW típico de outros compostos de pnictídeos de Fe, possivelmente causadas por acoplamento fraco entre camadas de FeAs devida às dimensões das camadas de perovskita. Outra razão é que pode ser difícil separar as ordens magnéticas vindo de vários metais de transição, sejam o Fe ou o Cr, e também são necessárias medidas que possam revelar a fração de volume magnético do composto.

Não foi obtida evidência de ordenamento estático do Fe nas amostras $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$ através de espectroscopia Mössbauer [142, 143]. Ordem magnética no Cr foi encontrada no composto $\text{Ba}_4\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ através de medidas de nêutrons e espectroscopia Mössbauer [19], e no V na amostra $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ através de medidas Mössbauer e absorção de raios X [144], mas os resultados reportados são limitados, pois não foram analisados espectros Mössbauer abaixo de 20 K e não é obtida informação do volume magnético da amostra. Desta forma, experimentos Mössbauer e de μSR são ideais para poder entender a natureza destes compostos, pois será possível saber que átomo está sendo responsável pelo magnetismo, e porque poderá ser obtida a fração do volume magnético da amostra.

Compostos policristalinos de $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ (chamada de amostra “Sc”) e $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (chamada de amostra “V”, amostras 1-3) foram sintetizadas no grupo de Beijing, na China, seguindo os métodos descritos nas referências [17, 18], e brevemente descritos no apêndice desta tese. A amostra “V” foi analisada também através de medidas de magnetização, onde a supercondutividade é confirmada abaixo de 25 K, e histerese correspondente a uma polarização ferromagnética muito fraca em 5 K. As medidas de Mössbauer foram realizadas no CBPF, e as medidas de μSR no TRIUMF no Canadá, utilizando as mesmas amostras.

A figura 4.15 compara os espectros Mössbauer obtidos das amostras “Sc” e “V”. A temperatura ambiente, a amostra “Sc” mostra um dubleto único com desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q = 0.165(5) \text{ mm/s}$, indicando um sítio somente para esta amostra. Assim que a amostra é esfriada abaixo de 40 K, o espectro se desdobra em duas fases, uma fase paramagnética remanente e um sexteto magnético não resolvido, indicado pelas linhas verde e azul, respec-

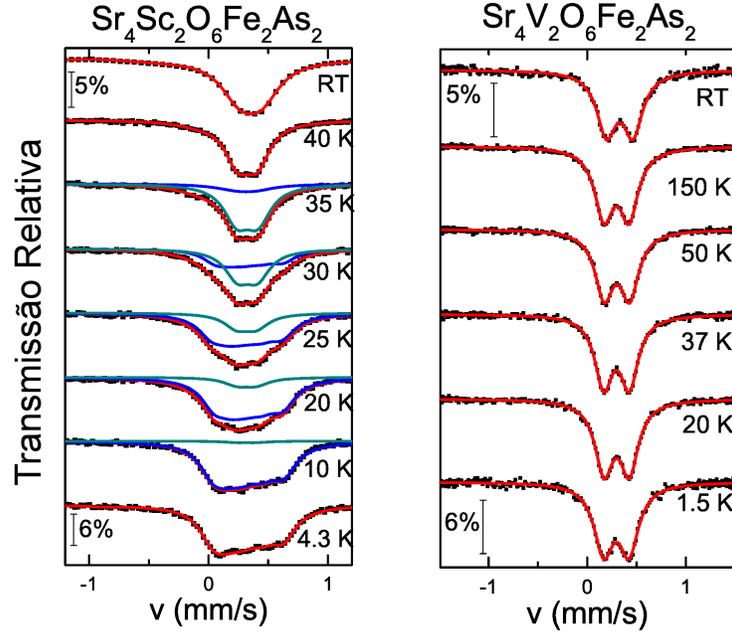


Figura 4.15: Espectros Mössbauer nas amostras (a) $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e (b) $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$. (amostra 3). O espectro em (a) foi ajustado tomando um dubleto e um sexteto não resolvido dando conta da ordem do Fe neste composto. A largura de linha para a amostra (b) é praticamente independente da temperatura.

tivamente. A fração paramagnética diminui quando a temperatura é reduzida enquanto o campo magnético hiperfino B_{hf} aumenta e atinge o valor de 1.65 T em 4.3 K. Considerando que o α -Fe tem $B_{hf} = 33$ T correspondendo a $2.2 \mu_B$, pode ser estimado o momento do Fe nesta amostra obtendo $\mu_{Fe} \simeq 0.11 \mu_B$. O ângulo θ entre o campo hiperfino e o eixo c , foi encontrado como sendo de aproximadamente 80 graus, indicando que os momentos de Fe ficam orientados quase perpendicularmente ao eixo c . O deslocamento isomérico $\delta_{IS} = 0.465(3)$ mm/s a temperatura ambiente, e $\delta_{IS} = 0.426(4)$ em 4.2 K indicam que o estado de valência e configuração eletrônica em torno do núcleo de Fe são mais ou menos independentes da temperatura. A figura 4.16 mostra o campo magnético hiperfino e a fração de volume magnético da amostra.

A figura 4.15 mostra também o espectro Mössbauer da amostra “V”, medida de temperatura ambiente até 1.5 K. O dubleto tem deslocamento isomérico de $\delta_{IS} = 0.411(2)$ mm/s, indicando estado de valência +2 para o Fe. Estes valores são quase independentes da temperatura, sugerindo a ausência de transições de fase estruturais, de acordo com estudos anteriores que excluem esta possibilidade [17, 18]. A largura de linha não mostra nenhum efeito evidente quando a temperatura da amostra é reduzida, demonstrando que o Fe não

participa do ordenamento magnético da amostra $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Para estimar o campo hiperfino neste sistema, foi subtraída a largura de linha a temperatura ambiente da largura observada em baixas temperaturas, de acordo com a figura 4.16(a). Esta figura claramente demonstra que a amostra “Sc” apresenta ordenamento magnético do Fe, enquanto a amostra “V” não. Como é mostrado na figura 4.16(c), a amostra “V” mostra comportamento de histerese magnética. Isto indica um ferromagnetismo fraco associado com ordenamento dos átomos de V. A polarização magnética espontânea 0.01 emu/g em $H = 0$ para 5 K, porém, corresponde a $7 \times 10^{-4} \mu_B$ por átomo de V.

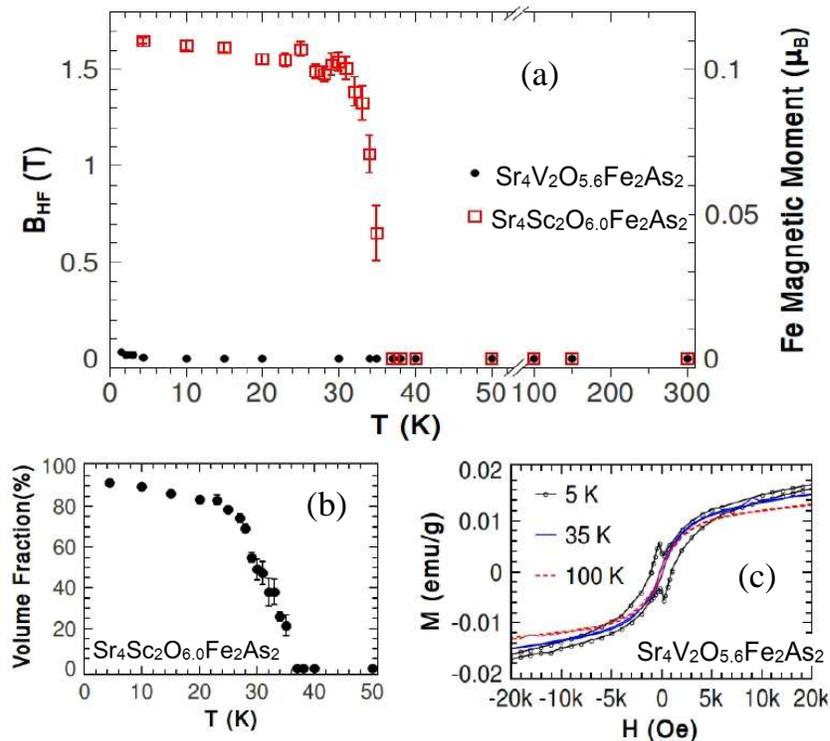


Figura 4.16: (a) Campo magnético hiperfino estático e momento magnético correspondente da amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (amostra 3), estimada da largura de linha. (b) A fração de volume magnético da amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ obtida da fração em área do sítio magnético utilizado para ajustar os espectros abaixo de 40 K. (c) Histérese magnética observada no $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (amostra 3).

A figura 4.17 compara medidas de μSR nas amostras “Sc” e “V”. Em (a), a amostra “Sc” mostra aparecimento da precessão do múon abaixo de 30 K aproximadamente, o que é indicação direta de ordem magnética estática. A dependência da frequência de precessão $\nu(T)$, mostrada na figura 4.18(a). Nos compostos pai das famílias “1111” e “122”, existe uma relação quase linear entre a temperatura de transição magnética T_N e a frequência do múon

em baixas temperaturas [145], que é proporcional ao momento magnético do Fe. Como é mostrado na figura 4.18(b), os resultados para a amostra “Sc” mostram esta tendência, demonstrando coisas em comum do magnetismo do Fe entre os compostos pai de todos estes compostos pnictídeos de Fe. A variação contínua do momento do Fe sugere que o magnetismo nestes compostos tem origem em elétrons itinerantes, embora em alguns casos pode ser encontrado comportamento de spin do Fe localizado devido a baixa dimensionalidade ou frustração [146]. O tamanho do momento do Fe estimado das medidas de μ SR em aproximadamente $0.1 \mu_B$, é consistente com os resultados de espectroscopia Mössbauer. A figura 4.18(c) mostra a fração do volume magnético da amostra analisada, obtida da amplitude do sinal de precessão do múon. Esta figura junto com a figura 4.16(b), indicam uma formação gradual da ordem magnética do Fe abaixo da $T_N = 35$ K para o composto “Sc”.

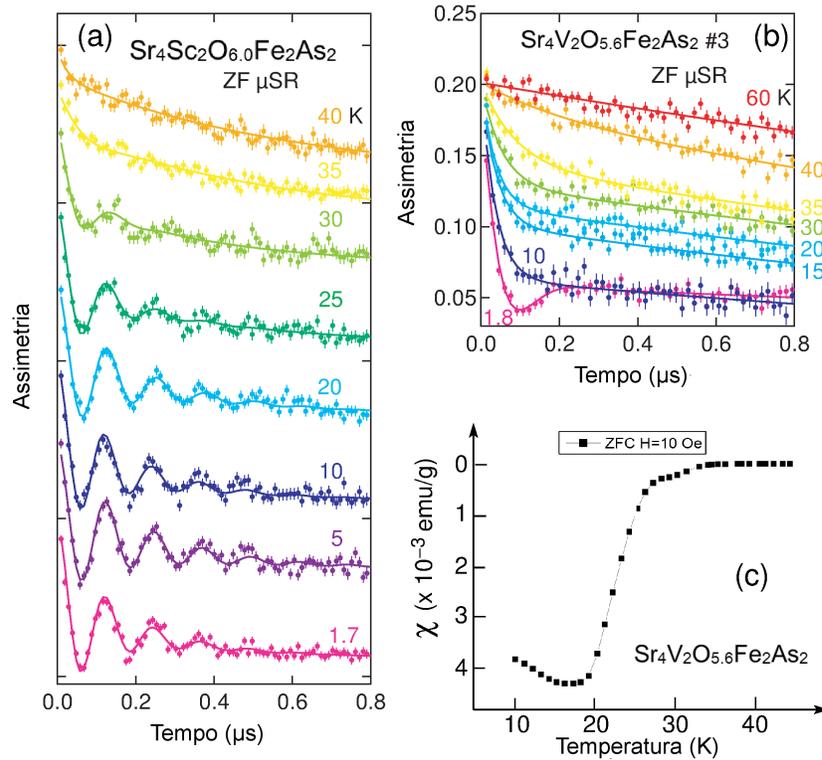


Figura 4.17: Espectros temporais de medidas μ SR em campo zero nas amostras (a) $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ e (b) $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (amostra 3). Medidas em campo longitudinal confirmaram que a oscilação observada e a relaxação são devidas a campos estáticos. (c) Medidas de magnetização de $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$ que confirma a supercondutividade em 25 K.

Medidas de μ SR em campo zero também foram realizadas na amostra $\text{Sr}_4\text{V}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$, são apresentadas na figura 4.17(b). As medidas de susceptibilidade na figura 4.17(c) confirmam

a ordem supercondutora na amostra 3. Os espectros de μ SR em campo zero mostrados na figura 4.17(b) mostram o aparecimento de uma relaxação rápida do sinal, causando atenuação da assimetria do espectro dentro de 200 ns, abaixo de 40 K. Esta relaxação é causada por campos magnéticos estáticos. As figuras 4.18(d) e 4.18(f) mostram a relaxação do sinal, e a fração do volume magnético da amostra obtido da assimetria do sinal, respectivamente. Comparando as figuras 4.17(a) e 4.17(b), correspondentes aos espectros μ SR das amostras “Sc” e “V” respectivamente, é observado que a atenuação inicial do sinal é comparável. Isto indica que os campos magnéticos internos no sítio do múon nestes dois sistemas são comparáveis em magnitude. Embora não seja possível obter uma estimativa mais precisa devido à falta de informação na localização do múon e a configuração de spin exata dos átomos de V, mesmo assim isto leva a obter $0.1 \mu_B$ como o momento magnético do V em baixas temperaturas. Este resultado junto com a histerese encontrada, sugere correlações antiferromagnéticas dos momentos de V, sendo consistente com medidas de difração de nêutrons [144].

No composto “V”, entre 15 e 40 K, uma fração do volume considerável fica sem campo interno dos momentos de V. Em medidas separadas de μ SR com campo transversal de 200 G, foi realizado uma tentativa para medir o comprimento de penetração do campo magnético obtido do sinal representando estas frações magnéticas/paramagnéticas. Como é mostrado na figura 4.18(e), encontramos diferentes coeficientes de relaxação entre os modos esfriando com campo (FC) e sem campo (ZFC), que é uma resposta para os supercondutores relevante ao “pinning” dos vórtices. O espalhamento dos pontos abaixo de 15 K na figura 4.18(e) se deve a uma fração paramagnética sendo reduzida e na dificuldade de separar a relaxação devida à ordem magnética da correspondente à resposta supercondutora. A relaxação no modo FC $\sigma \sim 1 \mu s^{-1}$ é comparável com a relaxação observada em compostos das famílias “1111” e “122” [145]. Estes resultados indicam que a supercondutividade persiste pelo menos no volume sem magnetismo. Embora estes resultados não ofereçam informação direta sobre a coexistência de magnetismo e supercondutividade nesta amostra, eles mostram que pelo menos o magnetismo no átomo de V não parece afetar a ordem supercondutora na camada FeAs.

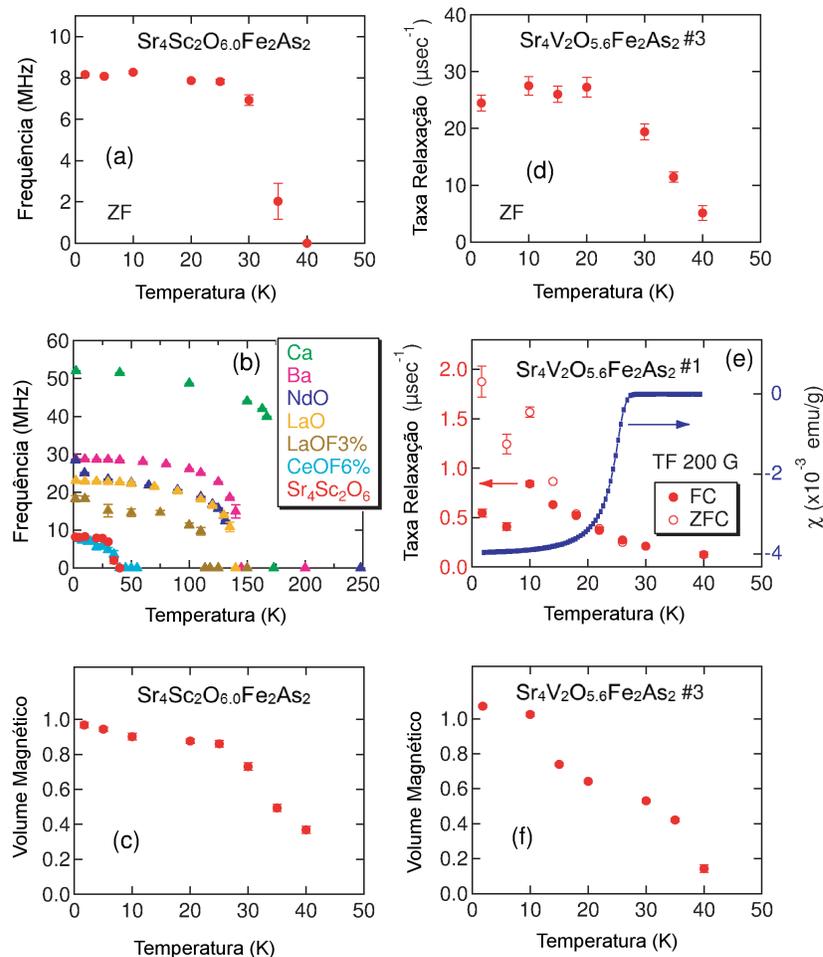


Figura 4.18: (a) Frequência de precessão do múon em campo zero observada na amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$. (b) Comparação desta frequência com outras observadas em sistemas de pnictídeos de Fe [145]. (c) Frações dos volumes das regiões com ordenamento magnético, extraído da amplitude de oscilação dos espectros de μSR na amostra $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$. (d) Coeficiente de relaxação da componente “rápida” do múon em campo zero devido ao ordenamento magnético, (e) coeficiente de relaxação “lenta” do volume paramagnético observado num campo transversal de 200 G, e (f) fração do volume magnético na amostra supercondutora $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_{5.6}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Os resultados em (d) e (f) foram obtidos da amostra 3, enquanto o resultado em (e) da amostra 1: ambos tendo composições nominais iguais. A susceptibilidade da amostra 1 em (e) revela o aparecimento da supercondutividade.

CAPÍTULO 5

Conclusões

O fenômeno da supercondutividade nos pnictídeos de Fe despertou o interesse da comunidade científica, pois é uma nova oportunidade para entender o fenômeno da supercondutividade, sua origem, e possível relação com outros compostos já estudados. Estes compostos são similares aos borocarbeto (capítulo 1) quanto à estrutura cristalina, mas os pnictídeos de Fe apresentam valores de T_C maiores.

Nesta tese foram discutidos 4 aspectos essenciais sobre a física que envolve o magnetismo e a supercondutividade destes compostos: as características da ordem magnética do Fe nos compostos pai, o crossover entre a ordem magnética e a ordem supercondutora, uma discussão sobre os diferentes cenários onde supercondutividade e magnetismo coexistem, e uma aproximação ao tipo de emparelhamento dos pares de Cooper.

Para os compostos pai estudados nesta tese, foi encontrado que o ordenamento magnético observado geralmente está acompanhado de uma transição estrutural refletida no valor do desdobramento quadrupolar. Acredita-se que esta transição estrutural e a ordem magnética estejam ligadas, através da distorção da rede que relaxaria a aparente frustração dos momentos magnéticos do Fe na amostra, ou induzindo mudanças na estrutura eletrônica que levariam à ordem magnética. O campo magnético hiperfino é considerado baixo, nunca ultrapassa os 10 T, e devido a isto pode se considerar o ordenamento magnético do Fe de tipo itinerante. Para todos os casos foi encontrado que o campo magnético hiperfino se encontra perpendicular à componente principal do gradiente de campo elétrico (que é paralelo ao eixo c dos monocristais estudados), que leva a concluir que o momento magnético do

Fe em todos os casos é perpendicular ao eixo c , de acordo com medidas realizadas anteriormente com outras técnicas. Este fato algumas vezes era evidente só observando os espectros Mössbauer, pois era clara a assimetria nas linhas de absorção, induzida pela orientação do V_{ZZ} nos monocristais estudados.

Nas amostras estudadas pertencendo à família “1111” foi encontrado, além da ordem da subrede de Fe, um aumento adicional do campo magnético hiperfino, causado pelo ordenamento dos momentos de terras raras (Nd, Ce). Por outro lado, o modelo utilizado para interpretar os espectros Mössbauer, embora simples, permite uma descrição clara da ordem magnética e estrutural nestes compostos. Os parâmetros de ajuste permitiram interpretar de forma simples e clara as ordens magnética e estrutural, e que o estado de valência do Fe na estrutura é +2 de baixo spin. No caso das medidas realizadas em monocristais foi possível determinar a direção do V_{ZZ} com respeito aos eixos cristalinos, que pode ser aplicado a todas as amostras estudadas nesta tese.

Foi observado também o efeito da dopagem nas propriedades destes compostos: substituições na composição dos cristais inicialmente distorcem a estrutura magnética, alterando a forma dos espectros Mössbauer a baixas temperaturas, alteram também os outros parâmetros hiperfinos, porque está sendo induzida uma desordem na estrutura cristalina e portanto no entorno eletrostático do núcleo de Fe. Como já foi discutido anteriormente, o ordenamento magnético nestes compostos é causado pelo aninhamento entre regiões na superfície de Fermi que concentram elétrons ou buracos, e a dopagem muda a densidade de elétrons(buracos) dependendo do tipo de dopagem realizado (deslocalização de elétrons). Esta mudança na superfície de Fermi faz com que o ordenamento magnético tipo SDW seja suprimida e favorecendo o aparecimento da ordem supercondutora. Existe uma relação entre o ordenamento magnético e estrutural, e os parâmetros hiperfinos obtidos. Por outro lado, por causa da dopagem, existem regiões no diagrama de fase das amostras estudadas onde existe magnetismo e supercondutividade simultaneamente, e isto é claramente observado nas medidas apresentadas nesta tese, onde pode ser observada uma superposição entre fases não magnéticas e fases magnéticas.

São apresentados vários cenários onde foi encontrado supercondutividade e magnetismo, e as características entre elas são diferentes. Primeiro, na série de compostos $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ não é possível determinar se estas duas ordens estão separadas na amostra ou coexistem, mas fica claro que de fato são obtidas as duas ordens na mesma amostra, contrário ao encontrado num estudo de nêutrons [4] onde eles encontram que estas duas ordens não se superpõem no regime subdopado. Neste caso, a espectroscopia Mössbauer, sendo uma técnica de sonda local, permite observar flutuações magnéticas ou ordenamento não observado através de

técnicas bulk, e também permite diferenciar entre regiões magnética e não magneticamente ordenadas.

No caso dos monocristais de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ é mais evidente que uma separação de fases é o melhor argumento para interpretar os espectros Mössbauer obtidos. Como foi explicado, isto pode ser causado por inhomogeneidades causadas pela dopagem com K e Na, que levam a ter frações dos cristais com diferentes composições, e portanto com diferentes propriedades. Estes resultados tem suporte nas medidas realizadas anteriormente, nos mesmos cristais, através de espectroscopia de rotação de spin muonico [54, 24], onde uma separação de fases supercondutora e magnética é interpretada.

O monocristal $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ é um caso especial, porque os momentos de Eu estão antiferromagneticamente alinhados paralelamente ao eixo c cristalino, e coexiste com supercondutividade originada na camada FeAs. O resultado mais importante obtido das medidas de Mössbauer e μSR realizadas neste monocristal é que pode ser observada uma variação no momento do Fe, antes do cristal entrar no estado supercondutor. Esta mudança no momento magnético do Fe poderia ser a responsável pela posterior ordem supercondutora, através de um possível acoplamento entre elétrons localizados e itinerantes na camada $3d$ do Fe. Neste estudo é importante ressaltar que só juntando duas técnicas de sonda local foi possível analisar e interpretar adequadamente o comportamento deste cristal, que é um caso raro na família dos pnictideos.

O estudo realizado nos cristais $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, amostras no regime subdopado do diagrama de fase, nos levou a concluir que existe uma competição entre magnetismo e supercondutividade. O campo magnético hiperfino obtido das análises realizadas nos espectros permite observar que abaixo da T_C existe uma redução do campo magnético hiperfino, que foi relacionado com uma redução do momento magnético do Fe, sendo clara a coexistência e competição entre magnetismo e supercondutividade. A redução da T_C depende da diferença entre a T_N e a T_C , sendo maior para a T_N próximo da T_C . Esta redução parece ser justificada pelas dimensões das regiões magnética e supercondutora, se as dimensões da separação de fase são menores que o comprimento de coerência característico, podemos estar falando de coexistência de magnetismo e supercondutividade. A fração não magnética da amostra é correlacionada também com o nível de dopagem x .

Nesta tese também é mostrado como o uso de duas técnicas de sonda local ajuda a interpretação dos fenômenos em compostos um pouco mais complexos, isto é, camadas de FeAs separadas por camadas de perovskita Sr_2AO_3 ($A = \text{Sc}, \text{V}$). Para o caso $A=\text{Sc}$ foi rapidamente estabelecido que o Fe estava se ordenando magneticamente, embora a natureza da ordem seja diferente dos outros compostos pnictideos de Fe. Isto deve ser causado

pela distância maior entre camadas FeAs separada pelas camadas de perovskita. Porém, o momento magnético do Fe neste composto e o comportamento magnético é o esperado para esta família de pnictídeos de Fe. No caso da amostra supercondutora A=V, foi observada uma ordem magnética através de μ SR e não foi observada ordem magnética através de espectroscopia Mössbauer, indicando que o V é o responsável pela ordem magnética neste composto, e obtendo coexistência de magnetismo (fraco) e supercondutividade na mesma amostra.

Uma das grandes questões sobre estes compostos é o tipo de emparelhamento dos pares de Cooper. Trabalhos teóricos levam a pensar que a supercondutividade nestes compostos não é convencional, sendo s^{+-} o tipo de simetria de emparelhamento dos pares de Cooper. Embora a maioria das caracterizações realizadas aqui sejam magnéticas, é possível pensar que a redução do campo magnético hiperfino observada nos monocristais de $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ seja explicada por este tipo de emparelhamento. Embora existam trabalhos realizados durante esta tese onde é sugerida a existência de gaps de energia múltiplos [80, 81], a suposição de supercondutividade não convencional para os pnictídeos de Fe poderia ser a melhor explicação para alguns dos fenômenos descritos aqui.

Por último, ainda não ficam claros vários aspectos desta tese, que deverão ser explorados em trabalhos futuros. Primeiro, deve ser esclarecido se o uso de dois sítios magnéticos pode ser justificado argumentando a deficiência de oxigênio em uma porção da amostra, ou corresponde a um aspecto intrínseco da estrutura magnética tipo onda de densidade de spin. Nesta direção existe um modelo estabelecido [73] que permite descrever corretamente o magnetismo nestes compostos, mas é um modelo um pouco complicado e que limita a interpretação dos fenômenos observados e descritos nesta tese. Devem ser realizados mais experimentos Mössbauer em outras amostras similares, e tentar testar a composição das amostras estudadas de forma precisa, para poder esclarecer este assunto.

Outro aspecto que deve ser esclarecido é o aparecimento da ordem magnética, que é progressiva. Em alguns casos, como foi mostrado nesta tese, a faixa de temperatura entre 100 % paramagnetismo e 100 % magnetismo pode chegar até 50 K, e não é claro por que isto ocorre. Técnicas de microscopia podem ser muito úteis para obter mais informações nesta direção.

A relação entre a fração não magnética da amostra e a dopagem x nas amostras $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ é difícil de compreender. Porém, deve estar relacionada com a supercondutividade observada, mas não é clara a forma em que a correlação existe.

Outro ponto que deve ser explorado, através de medidas mais detalhadas com técnicas de sonda local, é até que ponto as flutuações de spin tem importância na formação do estado

supercondutor. Também deverão ser realizadas mais medidas para estudar a coexistência e competição de magnetismo e supercondutividade nos compostos estudados nesta tese, principalmente o $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, o $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ e o $\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$.

A.1 Preparação das Amostras

Nenhuma das amostras analisadas nesta tese foi preparada nas dependências do CBPF ou por algum integrante do grupo, devido à toxicidade do arsênio (As) e a falta de equipamentos adequados para o manuseio deste elemento. Por isso, foi necessário obter amostras dos nossos colaboradores

- Nan Lin Wang, Beijing National Laboratory for Condensed Matter, China (NdFeAsO e $\text{NdFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$), policristais.
- Haihu Wen, Beijing National Laboratory for Condensed Matter, China ($\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$), policristais.
- Genfu Chen, Renmin University of China, China ($\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$),
- Paul Canfield e Sergei Bud'ko, Ames National Laboratory, Estados Unidos (CaFe_2As_2 , $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$), monocristais.
- Pengcheng Dai, Tennessee University, Estados Unidos ($\text{Ba}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$), monocristais.
- Pascoal Pagliuso, Unicamp (estas amostras não foram incluídas nesta tese), monocristais.

O procedimento de preparação das amostras policristalinas, obtidas dos grupos do professor Wang e do professor Wen, é o conhecido como reação de estado sólido. O método de reação de estado sólido é um dos métodos mais simples e eficientes para obtenção de compostos, porém a qualidade das amostras é fortemente influenciada pela otimização do processo. De forma geral, este método consiste em misturar de forma homogênea e estequiométrica os compostos precursores adequados para a obtenção da amostra a ser analisada. Após a mistura, é realizado um tratamento térmico que leva à difusão dos átomos na mistura e eventualmente gerando um composto de fase única [17, 61, 100, 121].

No caso particular das amostras de $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (onde RE equivale a terra rara), é necessário misturar de forma estequiométrica os compostos REAs, REF_3 , Fe, FeAs, Fe_2As , Fe_2O_3 e RE_2O_3 . O REAs pode ser obtido misturando RE e As e fazendo o tratamento térmico de 500 °C por 15 horas e depois 850 °C por 5 horas. Após estabelecer a quantidade de reagente para a obtenção de cada amostra a ser analisada, através de um cálculo simples de estequiometria, os reagentes são misturados e prensados em forma de pastilhas, que são colocadas em folhas de tántalo (Ta) para evitar a contaminação da amostra*. A pastilha na folha de Ta é colocada num tubo de quartzo ou sílica, no qual é realizado vácuo para garantir a pureza da amostra a ser tratada termicamente. O tratamento térmico consiste em levar a amostra até 1150 °C por um tempo entre 24 e 50 horas. Para as amostras policristalinas de $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ a diferença são os reagentes (SrAs, V_2O_5 , SrO, Fe, Sr), e o tratamento térmico o qual é realizado a 1050 °C por 30 horas.

O crescimento dos monocristais analisados nesta tese foi realizado através de três diferentes métodos. Um deles, o que parece mais simples, consiste em utilizar o método de reação de estado sólido. Para o crescimento dos monocristais de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ foi necessário partir do composto policristalino de $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ preparado em tubos de quartzo a 900 °C por 50 horas. Este composto foi colocado em recipientes de Al_2O_3 , colocados de novo em tubos de quartzo e aquecidos até 1190 °C por 24 horas, e depois levado até 1100 °C em 100 horas. O resultado foram placas monocristalinas do $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$. Como já foi mencionado, este método é simples mas pode comprometer a qualidade da amostra.

Outro método para crescer monocristais é o conhecido como método de auto-fluxo, ou self flux em inglês. Este método foi o utilizado pelo grupo do professor Pengcheng Dai para crescer os monocristais. Neste método, é obtido parte do precursor do composto fazendo um tratamento térmico garantindo homogeneidade nesta mistura inicial, que será utilizada como o fluxo para a formação dos monocristais. Após a obtenção deste fluxo, é realizada a mistura

*O Ta tem uma temperatura de fusão de 3017 °C.

com os elementos restantes para a formação do composto a ser analisado. Um exemplo deste método de preparação é reportado em [139], para crescer monocristais de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. O Fe, Ni e As metálicos foram misturados na proporção $2 - x : x : 2$, e colocados num tubo de quartzo com vácuo. Esta mistura foi levada até $500\text{ }^\circ\text{C}$ em 10 horas, e mantida nesta temperatura por 20 horas, depois a temperatura foi aumentada até $700\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $40\text{ }^\circ\text{C/h}$, mantendo a temperatura por 15 horas e depois levada a temperatura ambiente fazendo quenching. Para fazer esta mistura homogênea, o procedimento foi repetido 3 vezes e cada vez aumentando a temperatura em $20\text{ }^\circ\text{C}$. O resultado deste processo é misturado com Ba metálico na proporção 1:5, onde o Fe/Ni-As extra serve como o fluxo. Esta mistura é colocada num recipiente de óxido de alumínio no qual é realizado vácuo e posteriormente selado num tubo de quartzo. Este tubo é aquecido até $900\text{ }^\circ\text{C}$ e mantido por 10 horas para fundir o Ba. Para o crescimento do monocristal, a amostra é aquecida até $1180\text{ }^\circ\text{C}$ em 12 horas, mantendo esta temperatura por 10 horas, depois esfriado até $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ e finalmente esfriada até temperatura ambiente fazendo quenching.

Outro método para o crescimento de monocristais é utilizando fluxo de estanho (Sn-flux). Como exemplo [132], para crescer monocristais de $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ foram misturados estequiometricamente Ba, K, Fe e As metálicos com Sn na proporção $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2:\text{Sn} = 1:48$ e colocado num recipiente de MgO. Isto foi colocado dentro de um recipiente de sílica e fechado com ambiente de argônio. O tratamento térmico foi realizado em temperaturas entre 850 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e esfriado até $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 36 horas. Quanto a mistura atinge $500\text{ }^\circ\text{C}$, o Sn é decantado e ficam somente os monocristais de $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$.

A.2 Interações Hiperfinas

O potencial da espectroscopia Mössbauer para o estudo de materiais se baseia na resolução em energia que a técnica oferece. Para explorar esta vantagem, é fundamental a descrição do átomo sonda na rede cristalina, que é explicada através do Hamiltoniano para o átomo sonda. Como foi explicado no capítulo 1, o Hamiltoniano para o átomo pode ser expandido, e separando as interações que não são hiperfinas, são obtidos termos com origem em interações elétricas e magnéticas.

Cabe ressaltar que é importante não considerar o átomo como uma carga pontual, porque ao considerar interações entre núcleo e elétrons deve ser considerado que o núcleo possui uma densidade de carga finita devido aos elétrons s . Numa transição nuclear o volume do núcleo muda, mudando a energia de interação elétron-núcleo.

Tomando como o zero do sistema de coordenadas o centro do núcleo, temos que a energia de interação Coulombiana é

$$E_e = \int_{\Omega} \rho_n(\vec{r}') V(\vec{r}') d\tau', \quad (\text{A.1})$$

tomando Ω como o volume do núcleo. Como o raio do núcleo pode ser considerado pequeno com as distâncias nas que os elétrons se encontram, podemos expandir $V(\vec{r}')$ numa série de Taylor em torno da origem:

$$V(\vec{r}') = V(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x'_i} \right)_0 x'_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 x'_i x'_j + \dots \quad (\text{A.2})$$

Substituindo a equação A.2 na equação A.1 obtemos

$$E_e = V(0) \int_{\Omega} \rho_n(\vec{r}') d\tau' + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x'_i} \right)_0 \int_{\Omega} \rho_n(\vec{r}') x'_i d\tau' + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 \int_{\Omega} \rho_n(\vec{r}') x'_i x'_j d\tau' + \dots \quad (\text{A.3})$$

O primeiro termo corresponde à interação eletrostática pura se considerarmos o núcleo como uma carga pontual. O segundo termo é zero porque o núcleo não tem momento dipolar elétrico. O terceiro termo E_3 não é nulo, e pode ser melhor entendido se reescrevemos ele da seguinte forma:

$$E_3 = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right] \int_{\Omega} \frac{1}{3} r'^2 \rho_n(\vec{r}') d\tau' + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}, \quad (\text{A.4})$$

onde $Q_{ij} = \int_{\Omega} (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau'$ é o quadrupolo elétrico do núcleo, e $V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0$ é o gradiente de campo elétrico no núcleo.

A interação monopolar é dada pelo primeiro termo da equação A.4, e o segundo termo corresponde à interação quadrupolar.

A.2.1 Deslocamento Isomérico

Para simplificar a descrição, vamos tomar os eixos de coordenadas paralelos aos eixos principais do tensor do gradiente de campo elétrico, onde V_{ij} é diagonal e o traço do tensor é a equação de Poisson

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -4\pi\rho_e(0)$$

, onde $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica na origem. Utilizando a equação de Poisson no primeiro termo da equação A.4 obtemos

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle, \quad (\text{A.5})$$

onde $\langle r^2 \rangle$ corresponde ao raio médio da distribuição de carga nuclear

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2 \rho_n(\vec{r}) d\tau}{\int \rho_n(\vec{r}) d\tau}$$

. Da equação A.5 pode ser observado que devido ao volume finito do núcleo, o nível de energia sofre uma mudança de valor δE sem importar se o núcleo se encontra no estado base ou no estado excitado. Porém, estas variações de energia são diferentes se o núcleo se encontra no estado base ou no excitado, e dependem também do entorno do núcleo. Isto significa que para $|\psi_f(0)| \neq |\psi_a(0)|$ temos que $\delta E_f^e \neq \delta E_a^e$ e $\delta E_f^b \neq \delta E_a^b$. A energia da radiação emitida pela fonte é dada por

$$E_f = E_0 + \delta E_f^e - \delta E_f^b$$

e só ocorrerá absorção se a energia da radiação é

$$E_a = E_0 + \delta E_a^e - \delta E_a^b$$

. A diferença entre estas duas energias é conhecida como deslocamento isomérico, e é dado pela expressão

$$\delta = E_a - E_f = \frac{2\pi}{3} z S'(z) e^2 (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2) (\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b) = \frac{2\pi}{3} z S'(z) \Delta\rho(0) \Delta\langle r^2 \rangle. \quad (\text{A.6})$$

$S'(z)$ é uma correção relativística introduzida para elementos pesados. Ainda pode ser calculado $\langle r^2 \rangle$, assumindo que o núcleo é uma esfera carregada uniformemente seja no estado base ou no excitado. Dessa forma o deslocamento isomérico fica definido por

$$\delta = \frac{4\pi}{5} z S'(z) e R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \Delta\rho(0) = \alpha \Delta\rho(0), \quad (\text{A.7})$$

onde $\Delta R = R_e - R_b$ e $R = \frac{R_e + R_b}{2}$. Pode ser observado que o deslocamento isomérico é proporcional à diferença de densidade de carga no núcleo. Isto mostra que o deslocamento isomérico é uma medida da diferença da densidade de carga dos elétrons s no núcleo e no absorvedor.

Geralmente, o uso de diferentes fontes na mesma amostra fornece diferentes valores de deslocamento isomérico, pelo qual é necessário fazer uma calibração com respeito a uma amostra padrão. Isto é realizado com o fim de poder fazer comparações dos valores de δ entre

amostras sem considerar o fato das matrizes das fontes serem diferentes. O deslocamento isomérico de uma amostra determinada com respeito à fonte é dada por

$$\delta_1 = \alpha[\rho(0) - \rho_f(0)]$$

, e o deslocamento isomérico para uma amostra de referência (no Fe é normalmente usado o α -Fe) será

$$\delta_{ref} = \alpha[\rho_{ref}(0) - \rho_f(0)]$$

. Ao subtrair estes dois valores de δ é obtido o valor do deslocamento isomérico com respeito à amostra de referência

$$\delta = \delta_1 - \delta_{ref} = \alpha[\rho(0) - \rho_{ref}(0)]. \quad (\text{A.8})$$

O deslocamento isomérico serve para estudar o estado de oxidação do átomo e a configuração eletrônica, devido a densidade de carga dos elétrons s dentro do núcleo muda dependendo do estado de oxidação. No caso particular do ^{151}Eu , o deslocamento isomérico permite distinguir facilmente se o Eu se encontra em estado de oxidação +2 ou +3. Quanto mais iônico o átomo, maior o valor do deslocamento isomérico; dependendo do estado de spin também são induzidas diferenças na densidade de carga nos elétrons s e portanto no valor de δ .

A.2.2 Desdobramento Quadrupolar

Assumindo que o núcleo é axialmente simétrico, podemos escolher o eixo de simetria como o eixo z do tensor de quadrupolo elétrico. Da mesma forma, $Q_{11} = Q_{22}$ e portanto $eQ = Q_{33}$ ou

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z'^2 - r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau'. \quad (\text{A.9})$$

Se o núcleo tem forma prolata (alargada ao longo do eixo z e achatada ao longo dos eixos x e y) teremos $Q > 0$, se ele tem forma oblata então será $Q < 0$. Também, se o núcleo se encontrar no estado de spin $I = 0$ ou $I = \frac{1}{2}$ o núcleo terá forma esférica e $Q = 0$, e somente quando $Q > \frac{1}{2}$ teremos interação quadrupolar.

Para o gradiente de campo elétrico, são tomados os eixos do gradiente de tal forma que $|V_{yy}| \leq |V_{xx}| \leq |V_{zz}|$. Também, como o gradiente de campo elétrico tem como origem os elétrons s e de cargas de ligação, a densidade de carga no núcleo será zero na origem, e

portanto é satisfeita a equação de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

. Desta forma, somente duas variáveis são utilizadas para descrever o gradiente de campo elétrico, o V_{zz} e o fator $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$, significando que $0 \leq \eta \leq 1$.

O Hamiltoniano para a interação quadrupolar é

$$H_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}, \quad (\text{A.10})$$

que por sua vez pode ser expressado como

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (\text{A.11})$$

onde $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ são os operadores de subida e descida respectivamente. Os valores próprios do hamiltoniano são

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.12})$$

onde $m = I, I-1, \dots, -|I|$.

O nível de energia do ^{57}Fe no estado excitado tem um spin nuclear de $I = \frac{3}{2}$, e esta energia tem dois subníveis devidos à interação quadrupolar: $m = \pm\frac{3}{2}$ e $m = \pm\frac{1}{2}$. Os valores próprios dos níveis de energia são

$$E_0 + E_Q \left(\pm\frac{3}{2} \right) = E_0 + \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.13})$$

$$, E_0 + E_Q \left(\pm\frac{1}{2} \right) = E_0 - \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.14})$$

O estado base para o ^{57}Fe tem $I = \frac{1}{2}$ e $Q = 0$, portanto o nível de energia não se desdobra. A diferença entre estes dois subníveis é

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.15})$$

O esquema dos níveis de energia na figura A.1 mostra claramente o desdobramento que ocorre na presença de uma interação quadrupolar. O espectro Mössbauer neste caso são duas linhas, e a separação entre estas linhas é dada pela magnitude do ΔE_Q .

O gradiente de campo elétrico é composto pelas seguintes interações:

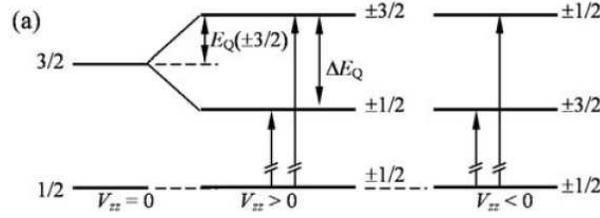


Figura A.1: Esquema do desdobramento de níveis de energia do íon do ^{57}Fe incluindo o efeito do deslocamento isomérico e a interação de quadrupolo elétrico.

- As cargas dos átomos vizinhos, conhecida como V_{ZZ}^{rede} ,
- As cargas nos níveis de valência do átomo Mössbauer parcialmente cheios, conhecida como V_{ZZ}^{val} .

Tomando a primeira interação, relacionada com a contribuição ao desdobramento quadrupolar devido a rede, e assumindo que as cargas em torno do átomo Mössbauer podem ser consideradas como cargas pontuais, temos

$$V_{ZZ}^{lattice} = \sum_q \frac{Z_q^e (3z_q^2 - r_q^2)}{r_q^5}. \quad (\text{A.16})$$

A partir deste termo, por exemplo, pode ser calculada a contribuição devida aos átomos vizinhos no caso dos pnictídeos de Fe, e é encontrada que esta contribuição deve ser sempre menor que zero. Isto junto com o fato que $Q > 0$, nos leva a concluir que a contribuição devida aos elétrons de valência é maior que a contribuição devida aos átomos da rede. Quando ocorrer uma transição estrutural então é esperado que o valor de V_{ZZ}^{rede} seja menor ainda e portanto o valor de ΔE_Q deverá aumentar. Isto sem considerar o efeito de blindagem devida aos próprios átomos vizinhos do núcleo Mössbauer.

A.2.3 Interação Hiperfina Magnética

O Hamiltoniano da interação entre o dipolo nuclear magnético $\vec{\mu}$ e o campo magnético \vec{B} é

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (\text{A.17})$$

e a energia correspondente é

$$E_M = -gmB\mu_N \quad (\text{A.18})$$

onde g é o fator g nuclear, e μ_N é o magneton nuclear. Na presença de um campo magnético, os níveis de energia do núcleo se desdobram de acordo com o estado de spin. Para o caso $I = \frac{3}{2}$ este se desdobra em 4 níveis de energia, e para o estado $I = \frac{1}{2}$ em dois níveis. A regra de seleção $\Delta m = \pm 1$ aplica-se para estas transições, enquanto as transições $\Delta m = \pm 2$ são proibidas. O esquema das transições é mostrado na figura A.2.

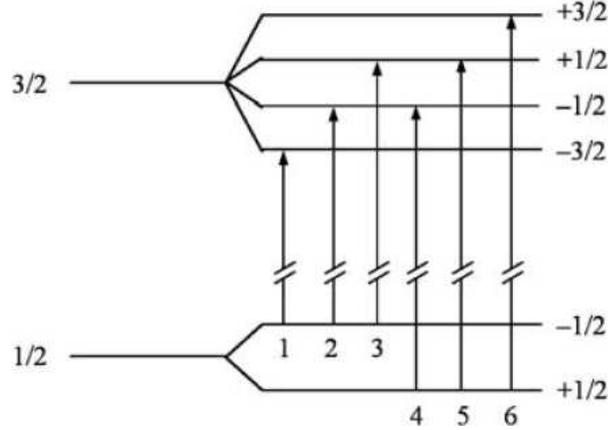


Figura A.2: Esquema do desdobramento de níveis de energia do íon do ^{57}Fe levando em conta somente o efeito do campo magnético hiperfino.

O campo magnético efetivo atuando no núcleo Mössbauer pode ser descrito através de duas grandes contribuições: uma devida ao campo magnético causada pela rede no núcleo \vec{B}_{loc} e outra devida aos próprios elétrons do núcleo Mössbauer \vec{B}_{hf} . O campo local \vec{B}_{loc} possui as seguintes contribuições:

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} - D\vec{M} + \frac{4\pi}{3}\vec{M}, \quad (\text{A.19})$$

onde \vec{B}_{ext} é o campo magnético externo, \vec{M} é a magnetização, $D\vec{M}$ representa o campo de desmagnetização e $\frac{4\pi}{3}\vec{M}$ representa o campo de Lorentz. Em geral, estes campos são muito menores que o campo hiperfino.

O campo hiperfino é descrito através das seguintes contribuições:

$$\vec{B}_{hf} = \vec{B}_s + \vec{B}_L + \vec{B}_D, \quad (\text{A.20})$$

onde \vec{B}_s é o campo de contato de Fermi produzido pela densidade de elétrons s no núcleo, e pode ser expressado como

$$B_s = -\frac{2\mu_0}{3}\mu_B \sum_n [|\psi_{ns}^{up}(0)|^2 - |\psi_{ns}^{down}(0)|^2], \quad (\text{A.21})$$

onde $|\psi_{ns}(0)|$ representam as densidades de elétrons s no núcleo. Esta diferença é causada por uma diferença da densidade de spins no nível d , ou seja por elétrons d não emparelhados. A razão é que existe uma interação de troca que reduz a repulsão entre elétrons com o mesmo número quântico de spin m_s . Todos os elétrons d não emparelhados possuem o mesmo spin, tendem a repelir os elétrons com spin para baixo na camada s mais do que os elétrons com spin up, polarizando a densidade de elétrons s . Esta interação é equivalente ao campo magnético. No caso do Fe esta é a maior interação que sofre o núcleo devido a interações magnéticas.

B_L é chamado campo orbital, causado pelas mudanças orbitais dos elétrons não emparelhados em torno do núcleo. Isto pode ser interpretado como uma corrente, que produz um campo magnético no núcleo:

$$B_L = -\frac{\mu_0}{2\pi}\mu_B\langle r^{-3}\rangle\langle L_z\rangle, \quad (\text{A.22})$$

onde L_z é a componente z do momentum angular orbital. Para o Fe este campo pode estar zerado, mas para o Eu este campo não é zero.

B_D é o campo dipolar no núcleo, produzido pelo momento magnético de spin total dos elétrons de valência:

$$B_D = \frac{\mu_0}{8\pi}\langle r^{-3}\rangle\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle\langle S_z\rangle. \quad (\text{A.23})$$

B_D é zero para distribuições de carga com simetria cúbica, e pode ser baixo no caso do Fe, mas para terras raras este valor não é desprezível por causa do momentum angular orbital.

No caso que o composto estudado apresente ordenamento magnético, o acoplamento entre spins de diferentes átomos é forte, e pode ser facilmente observado o efeito. No caso de compostos paramagnéticos, isto não é tão simples porque o campo hiperfino flutua. Mesmo assim, existe uma frequência de relaxação relacionada com o processo de flutuação, e se $\tau_R > \tau_L$ (τ_L é a frequência de precessão de Larmor do núcleo) será possível observar o efeito desta ordem magnética no espectro.

A.3 Espectroscopia Mössbauer em monocristais

Como foi comentado na introdução, o Hamiltoniano correspondente ao núcleo de Fe numa rede cristalina é

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2 \cdots, \quad (\text{A.24})$$

onde E_0 corresponde ao deslocamento isomérico, M_1 corresponde à interação magnética e E_2 corresponde à interação do quadrupolo do núcleo com o gradiente de campo elétrico induzido pela rede. Considerando que o efeito do deslocamento isomérico sobre o espectro é um deslocamento uniforme das linhas de absorção, podemos reescrever o Hamiltoniano A.24 como

$$H = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right), \quad (\text{A.25})$$

supondo que o gradiente de campo elétrico é axialmente simétrico e $e^2 q Q \ll \mu H$ (para tomar a interação quadrupolar como uma perturbação). Aqui θ corresponde ao ângulo entre o eixo principal do gradiente do campo elétrico V_{ZZ} e o campo magnético hiperfino B_{hf} . Sendo conhecido o Hamiltoniano que descreve as interações do núcleo de Fe numa rede cristalina, podem ser determinadas as relações entre as linhas de absorção do espectro, calculando as intensidades destas linhas usando a teoria de acoplamento de dois estados de momentum angular.

No caso em que a amostra analisada é um policristal sem orientações preferenciais, estes termos de intensidade são independentes do ângulo, devido a que na média todos os grãos ou cristais estarão orientados aleatoriamente. O cálculo destas intensidades fica simples, e a relação entre as linhas de absorção é estabelecida como 3:2:1:1:2:3.

No caso de um monocristal este ângulo φ que forma o raio γ com o V_{ZZ} possui um valor fixo, e as intensidades das linhas de absorção passam a ter dependência angular. Sendo assim, a intensidade para algumas linhas de absorção irá depender da orientação do cristal. A relação entre as linhas de absorção pode ser calculada levando a uma relação 3: x :1:1: x :3, onde

$$x = \frac{4 \sin^2 \varphi}{1 + \cos^2 \varphi}. \quad (\text{A.26})$$

Para o caso em que só exista interação quadrupolar, a relação entre as linhas de absorção está determinada por

$$\frac{I_{\frac{3}{2}}}{I_{\frac{1}{2}}} = \frac{1 + \cos^2 \varphi}{\frac{5}{3} - \sin^2 \varphi}. \quad (\text{A.27})$$

Na figura A.3 é mostrada uma simulação de um espectro, refletindo o efeito da orientação de um monocristal sobre a forma e as linhas de absorção do espectro Mössbauer. Sem campo

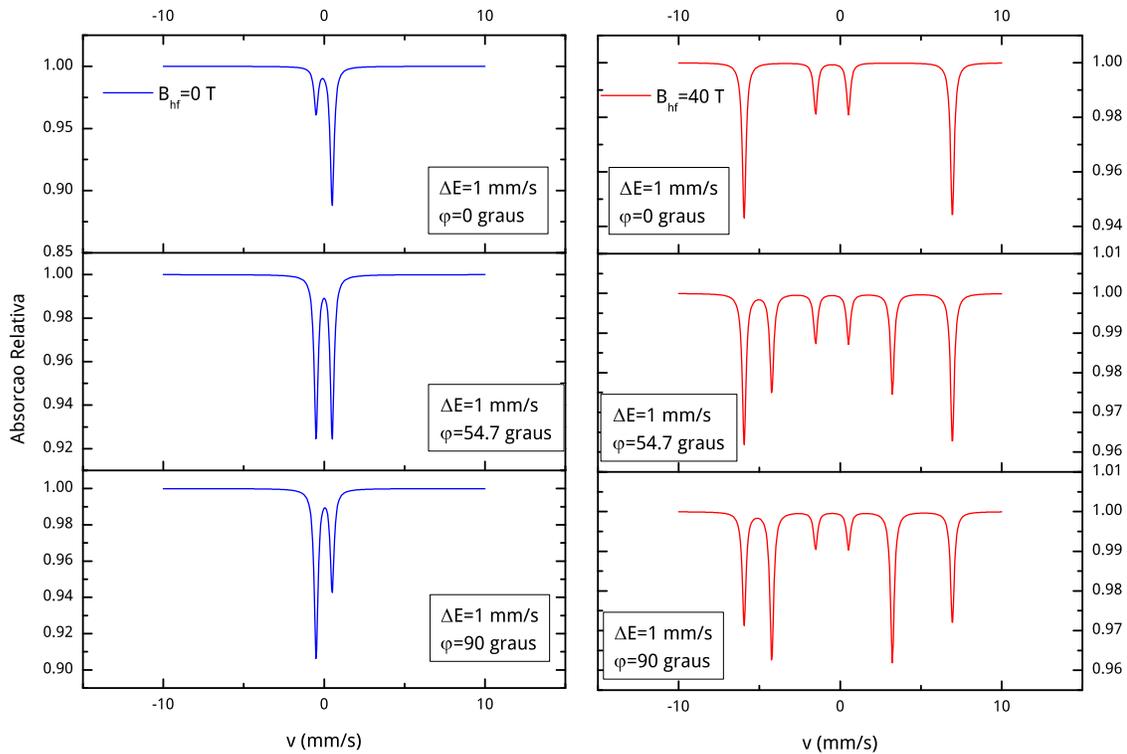


Figura A.3: Simulação realizada para mostrar o efeito sobre o espectro de absorção da orientação do cristal com respeito ao raio γ , para o caso que a amostra é não magnética e quando a amostra é magnética.

magnético, a assimetria entre as linhas correspondendo às transições entre níveis de energia $|\pm \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$ e $|\pm \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$ é 1:3 para o caso em que o eixo c do cristal fica paralelo ao eixo do raio γ ($V_{ZZ} \parallel$ direção raio γ), e 3:2 para o caso em que o raio γ e o eixo c do cristal formam 90 graus. Existe também o caso particular em que as duas linhas ficam simétricas, ocorrendo isto para o ângulo $\varphi_m \simeq 54.7$ graus. Este ângulo φ_m é chamado de ângulo mágico, pois com ele são obtidas linhas de absorção simétricas, e é equivalente ao espectro de uma amostra policristalina.

Quando existe interação magnética além da interação quadrupolar, os espectros na figura A.3 mostram resultados interessantes: no caso em que $\varphi = 0$ graus as linhas 2 e 5 (correspondentes às transições $|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ e $|\frac{3}{2}\frac{-1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}\frac{-1}{2}\rangle$) desaparecem, quando o cristal é orientado no ângulo mágico é recuperado o espectro magnético para um policristal, e para $\varphi = 90$ graus a intensidade das linhas 2 e 5 é maior que as linhas 1 e 6 (a relação é 3:4:1:1:4:3).

Esta informação é importante para comparar espectros de amostras policristalinas e monocristais, devem ser analisados de forma diferente. Isto também serve para concluir

na seção 4.2 que devem ser utilizados dois sítios para o Fe, como foi extraído do espectro Mössbauer em 4.2 K e 5 T.

A.4 Lista de publicações

Artigos publicados em revistas internacionais:

- D. R. Sanchez, M. Alzamora, J. Munevar, N. L. Wang, G. F. Chen, E. Baggio-Saitovitch, *J. Phys: Condens. Matter* **21** 455701, (2009).
- M. Alzamora, J. Munevar, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield, D. R. Sanchez, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 145701, (2011).
- T. J. Williams, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, T. Goko, J. Munevar, N. Ni, Y. J. Uemura, W. Yu, G. M. Luke, *Phys. Rev. B* **80** 094501, (2009).
- T. J. Williams, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, T. Goko, H. Kageyama, A. Kitada, J. Munevar, N. Ni, S. R. Saha, K. Kirschenbaum, J. Paglione, D. R. Sanchez-Candela, Y. J. Uemura, G. M. Luke, *Phys. Rev. B* **82** 094512, (2010).
- J. Munevar, D. R. Sánchez, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, J. P. Carlo, T. Goko, A. A. Aczel, T. J. Williams, G. M. Luke, H. H. Wen, X. Zhu, F. Han, Y. J. Uemura, *Phys. Rev. B* **84** 024527, (2011).

Artigos submetidos em revistas internacionais:

- Interplay between superconductivity and antiferromagnetism in some iron-pnictide single crystals studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy J. Munevar, H. Micklitz, J. Agüero, C. L. Zhang, H. Q. Luo, C. Argüello, Y. J. Uemura, Pengcheng Dai, E. Baggio-Saitovitch, [arXiv:1111.5853](https://arxiv.org/abs/1111.5853). Submetido ao Physical Review B.
- Magnetism in superconducting $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.4}\text{P}_{0.6}$ single crystals studied by local probes J. Munevar, H. Micklitz, M. Alzamora, C. Arguello, T. Goko, F.L. Ning, A.A. Aczel, T. Munsie, T.J. Williams, G.F. Chen, W. Yu, G.M. Luke, Y.J. Uemura, E. Baggio-Saitovitch, [arXiv:1105.1201](https://arxiv.org/abs/1105.1201). Submetido ao Physical Review B.

Referências Bibliográficas

- [1] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono
J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012-10013 (2006)
J. Am. Chem. Soc. **130** 3296 (2008)
- [2] H. Luetkens, H. H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner e B. Büchner, *Nature Materials* **8**, 305 (2009)
- [3] Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. M. Simmons, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257002 (2008)
- [4] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang e Pengcheng Dai, *Nature Materials* **7**, 953 (2008)
- [5] A. J. Drew, Ch. Niedermayer, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Blundell, T. Lancaster, R. H. Liu, G. Wu, X. H. Chen, I. Watanabe, V. K. Malik, A. Dubroka, M. Rössle, K. W. Kim, C. Baines e C. Bernhard, *Nature Materials* **8**, 310 (2009)
- [6] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, Z. Xu *Europhys. Lett.* **83**, 67006 (2008)
- [7] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008)
- [8] J. H. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk, I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **79**, 014506 (2008)

- [9] L. J. Li, Y. K. Luo, Q. B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. K. Li, X. Lin, M. He, Z. W. Zhu, G. H. Cao, Z. A. Xu, *New J. Phys.* **11**, 025008 (2009)
- [10] T. M. Chuang, M. P. Allan, J. Lee, Y. Xie, N. Ni, S. L. Bud'ko, G. S. Boebinger, P. C. Canfield, J. C. Davis, *Science* **327**, 181 (2010)
- [11] J. S. Kim, S. Khim, L. Yan, N. Manivannan, Y. Liu, I. Kim, G. R. Stewart, K. H. Kim, *J. Phys: Condens. Matter* **21**, 102203 (2009)
- [12] Anupam, P. L. Paulose, H. S. Jeevan, C. Geibel, Z. Hossain, *J. Phys: Condens. Matter* **21**, 265701 (2009)
- [13] M. H. Julien, H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G. F. Chen, N. L. Wang, J. L. Luo, *Europhys. Letters* **87**, 37001 (2009)
- [14] H. S. Jeevan, D. Kasinathan, H. Rosner, P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **83**, 054511 (2011)
- [15] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, A. M. Guloy, *Phys. Rev. B* **78**, 060505(R) (2008)
- [16] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152505 (2008)
- [17] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H. H. Wen, *Phys. Rev. B* **79**, 220512(R) (2009)
- [18] F. Han, X. Y. Zhu, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H. H. Wen, *Sci. China. Ser. G* **53**, 1202 (2010)
- [19] M. Tegel, F. Hummel, Y. Su, T. Chatterji, M. Brunelli, D. Johrendt, *Europhys. Lett.* **89**, 37006 (2010)
- [20] F. Wang, D. H. Lee, *Science* **332**, 200 (2011)
- [21] R. M. Fernandes, D. K. Pratt, W. Tian, J. Zarestky, A. Kreyssig, S. Nandi, M. G. Kim, A. Thaler, N. Ni, P. C. Canfield, R. J. McQueeny, J. Schmalian, A. I. Goldman, *Phys. Rev. B* **81**, 140501(R) (2010)
- [22] J. T. Park, D. S. Inosov, Ch. Niedermayer, G. L. Sun, D. Haug, N. B. Christensen, R. Dinnebier, A. V. Boris, A. J. Drew, L. Schulz, T. Shapoval, U. Wolff, V. Neu, X. Yang, C. T. Lin, B. Keimer, V. Hinkov, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 117006 (2009)

- [23] Z. Ren, Q. Tao, S. Jiang, C. Feng, C. Wang, J. Dai, G. Cao, Z. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 137002 (2009)
- [24] T. Goko, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P.C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, Pengcheng Dai, A. C. Hamann, W. Z. Hu, H. Kageyama, G. M. Luke, J. L. Luo, B. Nachumi, N. Ni, D. REznik, D. R. Sanchez-Candela, A. T. Savici, K. J. Sikes, N. L. Wang, C. R. Wiebe, T. J. Williams, T. Yamamoto, W. Yu, Y. J. Uemura, *Phys. Rev. B* **80**, 024508 (2009)
- [25] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, R. J. McQueeney, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087001 (2009)
- [26] A. D. Christianson, M. D. Lumsden, S. E. Nagler, G. J. MacDougall, M. A. McGuire, A. S. Sefat, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087002 (2009)
- [27] H. Kammerling Onnes, "*The disappearance of the resistivity of mercury*". **100** Comm. Leiden. May 27 (1911)
- [28] W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933)
- [29] F. London e H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149** 71 (1935)
- [30] A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216** 547 (1953)
- [31] J. Bardeen, L. Cooper e J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
- [32] J. G. Daunt e K. Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A185** 225 (1946)
 W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterhwaite, A. Wexler, *Phys. Rev.* **96** 1442 (1954)
 M. A. Biondi, M. P. Garfunkel, A. O. McCoubey, *Phys. Rev.* **102** 1427 (1956)
 R. E. Glover e M. Tinkham, *Phys. Rev.* **104**, 844 (1956); **108** 243 (1957)
- [33] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **5** 1174 (1957)
- [34] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1** 251 (1962)
- [35] G. Bednorz, A. Müller, *Z. Phys.* **B64** 189 (1986)
- [36] G. Bednorz, A. Müller, *Rev. Mod. Phys.* **60** 585-600 (1988)
- [37] P. W. Klamut, *Supercond. Sci. Technol.* **21** 093001 (2008)

- [38] D. R. Sanchez-Candela, *Tese de doutorado*, **CBPF** (1998)
- [39] C. Buzea, T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14** R115-R146 (2001)
- [40] Q. Si, F. Steglich, *Science* **329** 1161-1166 (2010)
- [41] K. H. Müller, V. N. Narozhnyi, *Rep. Prog. Phys.* **64** 943 (2001)
- [42] K. H. Bennemann, J. B. Ketterson *Superconductivity - Conventional and Unconventional superconductors* **Springer** Volume 1 e 2 (2008)
- [43] D. J. van Harlingen, *Rep. Prog. Phys.* **67** 515 (1995)
- [44] A. M. Gabovich, A. I. Voitenko, J. F. Annett, M. Ausloos, *Supercond. Sci. Technol.* **14** R1-R27 (2001)
- [45] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, P. Dai, *Nature* **453** 899 (2008)
- [46] H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S. L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **101** 077005 (2008)
- [47] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. W. Brill, R. P. Hermann, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, *Phys. Rev. B* **78** 094517 (2008)
- [48] D. J. Singh, M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **100** 237003 (2008)
- [49] K. Haule, J. H. Shim, G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **100** 226402 (2008)
- [50] J. P. Carlo, Y. J. Uemura, T. Goko, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, W. Yu, G. M. Luke, P. Dai, N. Shannon, S. Miyasaka, S. Suzuki, S. Tajima, G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Luo, N. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **102** 087001 (2009)
- [51] H. Maeter, H. Luetkens, Y. G. Pashkevich, A. Kwadrin, R. Khasanov, A. Amato, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, D. A. Chervinskii, R. Klingeler, c. Hess, G. Behr, B. Büchner, H. H. klauss, *Phys. Rev. B* **80** 094524 (2009)
- [52] M. A. McGuire, R. P. Hermann, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, F. Grandjean, G. J. Long, *New Journal of Physics* **11** 025011 (2009)

- [53] F. Nitsche, A. Jesche, E. Hieckmann, Th. Doert, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **82** 134510 (2010)
- [54] A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, G. F. Chen, Pengcheng Dai, T. Goko, W. Z. Hu, G. M. Luke, J. L. Luo, N. Ni, D. R. Sanchez-Candela, F. F. Tafti, N. L. Wang, T. J. Williams, W. Yu, Y. J. Uemura *Phys. Rev. B* **78** 214503 (2008)
- [55] D. R. Sanchez, M. Alzamora, J. Munevar, N. L. Wang, G. F. Chen, E. Baggio-Saitovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 455701 (2009)
- [56] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, J. W. Lynn, M. D. Lumsden, Z. A. Ren, J. Yang, X. Shen, X. Dong, Z. Zhao, Pengcheng Dai, *Phys. Rev. B* **78** 132504 (2008)
- [57] D. Bhoi, P. Mandal, P. Choudhury, S. Pandya, V. Ganesan, *J. Appl. Phys.* **110** 113722 (2011)
- [58] P. Wang, Z. M. Stadnik, C. Wang, G. H. Cao, Z. A. Xu, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 145701 (2010)
- [59] A. Alfonsov, F. Murányi, V. Kataev, G. Lang, N. Leps, L. Wang, R. Klingeler, A. Kondrat, C. Hess, S. Wurmehl, A. Köhler, G. Behr, S. hampel, M. Deutschmann, S. Katrych, N. D. Zhigadlo, Z. Bukowski, J. Karpinski, B. Büchner, *Phys. Rev. B* **83** 094526 (2011)
- [60] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, D. F. Fang, *Nature* **453** 761-762 (2008)
- [61] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, Z. W. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, N. L. Wang, *Phys. Rev. Lett* **100** 247002 (2008)
- [62] S. Sanna, R. de Renzi, T. Shiroka, G. Lamura, G. Prando, P. Carretta, M. Putti, A. Martinelli, M. R. Cimberle, M. Tropeano, A. Palenzona, *Phys. Rev. B* **82** 060508(r) (2010)
- [63] T. Shiroka, G. Lamura, S. Sanna, G. Prando, R. de Renzi, M. Tropeano, M. R. Cimberle, A. Martinelli, C. Bernini, A. Palenzona, R. Fittipaldi, A. Vecchione, P. Carretta, A. S. Siri, C. Ferdeghini, M. Putti, *Phys. Rev. B* **84** 195123 (2011)
- [64] A. Jesche, C. Krellner, M. de Souza, M. Lang, C. Geibel, *Phys. Rev. B* **81** 134525 (2010)

- [65] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan* **77** 083704 (2008)
- [66] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen *Phys. Rev. B* **78** 020503(R) (2008)
- [67] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101** 257003 (2008)
- [68] A. I. Goldman, D. N. Argyriou, B. Ouladdiaf, T. Chatterji, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, *Phys. Rev. B* **78** 100506(R) (2008)
- [69] J. Zhao, W. Ratcliff II, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, J. Hu, Pengcheng Dai, *Phys. Rev. B* **78** 140504(R) (2008)
- [70] K. Kaneko, A. Hoser, N. Caroca-Canales, A. Jesche, C. Krellner, O. Stockert, C. Geibel, *Phys. Rev. B* **78** 212502 (2008)
- [71] J. Zhao, D. T. Adroja, D. X. Yao, R. Bewley, S. Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, J. Hu, Pengcheng Dai, *Nature Physics* **5** 555-560 (2009)
- [72] M. Alzamora, J. Munevar, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield, D. R. Sanchez, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 145701 (2011)
- [73] A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, K. Rogacki, Z. Bukowski, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **83** 134410 (2011)
- [74] M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. Deisenhofer, A. Günter, F. Schrettle, A. Loidl, D. Johrendt, *New Journal of Physics* **11** 025014 (2009)
- [75] R. Khasanov, D. V. Evtushinski, A. Amato, H. H. Klauss, H. Luetkens, Ch. Niedermayer, B. Büchner, G. L. Sun, C. T. Lin, J. T. Park, D. S. Isonov, V. Hinkov, *Phys. Rev. Lett.* **102** 187005 (2009)
- [76] E. Wiesenmayer, H. Luetkens, G. Pascua, R. Khasanov, A. Amato, H. Potts, B. Banusch, H. H. Klauss, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **107** 237001 (2011)
- [77] J. H. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk, I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **79** 014506 (2009)
- [78] M. Wang, H. Luo, C. Zhang, M. Wang, K. Marty, S. Chi, J. W. Lynn, A. Schneidewind, S. Li, P. Dai, *Phys. Rev. B* **81** 174524 (2010)

- [79] M. Wang, H. Luo, M. Wang, S. Chi, J. A. Rodriguez-Rivera, D. Singh, S. Chang, J. W. Lynn, P. Dai, *Phys. Rev. B* **83** 094516 (2011)
- [80] T. J. Williams, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, T. Goko, J. Munevar, N. Ni, Y. J. Uemura, W. Yu, G. M. Luke, *Phys. Rev. B* **80** 094501 (2009)
- [81] T. J. Williams, A. A. Aczel, E. Baggio-Saitovitch, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. P. Carlo, T. Goko, H. Kageyama, A. Kitada, J. Munevar, N. Ni, S. R. Saha, K. Kirschenbaum, J. Paglione, D. R. Sanchez-Candela, Y. J. Uemura, G. M. Luke, *Phys. Rev. B* **82** 094512 (2010)
- [82] P. Bonville, F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, *EPL* **89** 67008 (2010)
- [83] A. Olariu, P. Bonville, F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, arXiv:1106.1332v1 (2011)
- [84] C. F. Miclea, M. Nicklas, H. S. Jeevan, D. Kasinathan, Z. Hossain, H. Rosner, P. Gegenwart, C. Geibel, F. Steglich, *Phys. Rev. B* **79** 212509 (2009)
- [85] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, Z. Ren, C. Wang, Z. Xu, G. Cao, *Phys. Rev. B* **80** 184514 (2009)
- [86] A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, Z. Bukowski, K. Rogacki, P. J. W. Moll, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **84** 174503 (2011)
- [87] Y. Xiao, Y. Su, W. Schmidt, K. Schmalzl, C. M. N. Kumar, S. Price, T. Chatterji, R. Mittal, L. J. Chang, S. Nandi, K. Kumar, S. K. Dhar, A. thamizhavel, Th. Brueckel, *Phys. Rev. B* **81** 220406(R) (2010)
- [88] A. Ahmed, M. Itou, S. Xu, Z. Xu, G. Cao, Y. Sakurai, J. Penner-Hahn, A. Deb, *Phys. Rev. Lett.* **105** 207003 (2010)
- [89] I. Nowik, I. Felner, Z. Ren, G. H. Cao, Z. A. Xu, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 065701 (2011)
- [90] H. S. Jeevan, D. Kasinathan, H. Rosner, P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **83** 054511 (2011)
- [91] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **105** 067002 (2010)

- [92] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell, S. J. Clarke, *Chem. Commun.* **16** 2189-2191 (2009)
- [93] D. R. Parker, M. P. J. Smith, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, P. J. Baker, F. L. Pratt, M. J. Pitcher, S. J. Blundell, S. J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **104** 057007 (2010)
- [94] C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Gulloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, Y. Y. Xue, *Physica C* **469** 326-331 (2009)
- [95] A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, J. Przewoznik, K. Wojciechowski, Z. M. Stadnik, *J. Alloys and Compounds* **494** 1-4 (2010)
- [96] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Fesler, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **79** 014522 (2009)
- [97] C. Dong, H. Wang, Z. Li, J. Chen, H. Q. Yuan, M. Fang, *arXiv:1012.5188v1* (2010)
- [98] A. L. Ivanov, *Physica C* **471** 409-427 (2011)
- [99] Z. Shermadini, H. Luetkens, R. Khasanov, A. Krzton-Maziopa, K. conder, E. Pomjakushina, H. H. Klauss, A. Amato, *arXiv:1111.5142v1* (2010)
- [100] F. Han, X. Zhu, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, H. H. Wen, *arXiv:0910.1537v2* (2009)
- [101] K. W. Lee, W. E. Pickett, *arXiv:0908.2698v2* (2009)
- [102] G. Wang, M. Zhang, L. Zhang, Z. Yang, *Phys. Rev. B* **80** 184501 (2009)
- [103] J. Munevar, D. R. Sánchez, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, J. P. Carlo, T. Goko, A. A. Aczel, T. J. Williams, G. M. Luke, H. H. Wen, X. Zhu, F. Han, Y. J. Uemura, *Phys. Rev. B* **84** 024527 (2011)
- [104] S. Maiti, M M. Korshunov, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, A. V. Chubukov, *Phys. Rev. B* **84** 224505 (2011)
- [105] R. Chan, M. Gulacsi, A. Ormeci, A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **82** 132503 (2010)
- [106] A. V. Chubukov, D. V. Efremov, I. Eremin, *Phys. Rev. B* **78** 134512 (2008)
- [107] Kittel C, *Introduction to Solid State Physics, 6 ed. Capitulo 13* (John Wiley & Sons) (1986)

- [108] Larson A C, Von Dreele R B, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR **86-748** (2000)
- [109] Toby B H, *Journal of Applied Crystallography* **34** 210 (2001)
- [110] J. H. Scofield, *Review of Scientific Instruments* **58** 6 985-993 (1987)
- [111] D. W. F. James, R. G. Jones, *Journal of Scientific Instruments* **42** 4 283 (1965)
- [112] M. Kumaresavanji, *Tese de Doutorado CBPF* (2011)
- [113] QuantumDesign.
- [114] Greenwood N N, Gibbs T C, *Mössbauer Spectroscopy Capítulo 1* (Chapman and Hall) (1971)
- [115] Brand R A, *Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package - Users Guide* (Wissenschaftlich Elektronik GmbH) (1994).
- [116] J. Sonier, *Muon Spin Rotation Brochure*, ()
- [117] Muon Spin Rotation Manual, , ()
- [118] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 9113 (1997)
- [119] J. E. Sonier *Rep. Prog. Phys.* **70** 1717 (2007)
- [120] Y. T. Chen, Z. Tesanovic, R. H. Liu, X. H. Chen, C. L. Chien, *Nature* **453** 1224 (2008)
- [121] G. F. Chen, Z Li, D. Wu, J. Dong, G. Li, Z. W. Hu, P. Zheng, J. L. Luo, N. L. Wang, *Chinese. Phys. Lett* **25** 2235 (2008)
- [122] I. Nowik, I. Felner, *Physica C* **469** 485-490 (2009)
- [123] A. A. Aczel *et. al*, *Phys. Rev. B* **78** 214503 (2008)
- [124] Y. Chen, J. W. Lynn, J. Li, G. Li, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, P. Dai, C. de la Cruz, H. A. Mook, *Phys. Rev. B* **78** 064515 (2008)
- [125] D. R. Sanchez, H. Micklitz, M. B. Fontes, E. Baggio-Saitovitch, *J. Phys: Condens. Matter* **9** L299-302 (1997)
- [126] I. Nowik, I. Felner *J. Supercond. Nov. Mag.* **21** 297-300 (2008)

- [127] C. Krellner, N. Caroca-Canales, A. Jesche, H. Rosner, A. Ormeci, C. Geibel, *Phys. Rev. B* **78** 100504 (2008)
- [128] N. Ni, S. Nandi, A. Kreyssig, A. I. Goldman, E. D. Mun, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78** 014523 (2008)
- [129] S. H. Baek, T. Klimczuk, F. Ronning, E. D. Bauer, J. D. Thompson, J. N. Curro, *Phys. Rev. B* **78** 212509 (2008)
- [130] K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, M. Yoshida, M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Japan* **77** 114709 (2008)
- [131] N. Kumar, R. Nagalakshmi, R. Kulkarni, P. L. Paulose, A. K. Nigam, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, *Phys. Rev. B* **79** 012504 (2009)
- [132] N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kreyssig, S. Nandi, G. E. Rustan, A. I. Goldman, S. Gupta, J. D. Corbett, A. Kracher, P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78** 014507 (2008)
- [133] P. Bean, D. S. Rodbell *Phys. Rev.* **126** 104 (1962)
- [134] Z. Zeng, D. R. Sanchez, D. Guenzburguer, D. E. Ellis, E. M. Baggio-Saitovitch, H. Micklitz, *Phys. Rev. B* **55** 3087 (1997)
- [135] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, *Angw. Chem. Int.* **47** 7949-7952 (2008)
- [136] L. Sun, J. Guo, G. Chen, X. Chen, X. Dong, W. Lu, C. Zhang, Z. Jiang, Y. Zou, S. Zhang, Y. Huang, Q. Wu, X. Dai, Y. Li, J. Liu, Z. Zhao, *Phys. Rev. B* **82** 134509 (2010)
- [137] S. M. Dubiel *J. Alloys Compound* **488** 18 (2009)
- [138] F. Yang, S. Kou, Z. Weng, *Phys. Rev. B* **81** 245130 (2010)
- [139] Y. Chen, X. Lu, M. Wang, H. Luo, S. Li, *Supercond. Sci. Technol.* **24** 065004 (2011)
- [140] K. Ruebenbauer, T. Birchall, *Hyperfine Interactions* **7** 125 (1979)
- [141] M. Putti, I. Pallecchi, E. Bellingeri, M. R. cimberle, M. Tropeano, C. Ferdeghini, A. Palenzona, C. Tarantini, A. Yamamoto, J. Jiang, J. Jaroszynski, F. Kametani, D. Abraimov, A. Polyanskii, J. D. Weiss, E. E. Hellstrom, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, D. Mandrus, P. Cheng, Y. Jia, H. H. Wen, S. Lee, C. B. Eom, *Supercond. Sci. Technol.* **23** 034003 (2010)

- [142] M. Tegel, F. Hummel, S. Lackner, I. Schellenberg, R. Pöhlert, D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** 2242 (2009)
- [143] M. Tegel, I. Schellenberg, F. Hummel, R. Pöhlert, D. Johrendt, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **64** 815 (2009)
- [144] M. Tegel, T. Schmid, T. Storz, M. Egawa, Y. Su, A. Senyshyn, D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **82** 140507(R) (2010)
- [145] Y. J. Uemura, *Physica B* **404** 3195 (2009)
- [146] K. M. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, K. Yamada, Y. Endoh, S. Hosoya, B. J. Sternlieb, G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **78** 1787 (1997)

“Los seres humanos no nacen para siempre el día en que sus madres los alumbran, sino que la vida los obliga a parirse a sí mismos una y otra vez”

Gabriel García Marquez