

Universidade de Brasília  
Instituto de Física

ÍGOR BRUNO PEREIRA SOARES

Montagem de uma estação de medidas  
de resistividade e magnetorresistência e  
síntese e caracterização de compostos à  
base de La-Ru-O e Fe-Se

Novembro de 2011

ÍGOR BRUNO PEREIRA SOARES

# Montagem de uma estação de medidas de resistividade e magnetorresistência e síntese e caracterização de compostos à base de La-Ru-O e Fe-Se

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Física da Universidade de Brasília - UnB como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física Experimental.

Orientador:

José Antônio Huamaní Coaquira

Novembro de 2011

# Índice

<b>1</b>	<b>Resumo</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Introdução</b>	<b>11</b>
3.1	Materiais magnéticos . . . . .	11
3.1.1	Diamagnetismo . . . . .	13
3.1.2	Paramagnetismo . . . . .	13
3.1.3	Ferromagnetismo . . . . .	17
3.1.4	Antiferromagnetismo . . . . .	18
3.1.5	Ferrimagnetismo . . . . .	21
3.2	Rutenatos . . . . .	22
3.2.1	O composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	22
3.3	Supercondutores . . . . .	25
3.4	Medidas de resistividade . . . . .	27
3.4.1	Tipos de condutores . . . . .	29
3.4.2	Efeitos magnéticos . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>32</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	32
4.1.1	Preparação do $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ . . . . .	32
4.1.2	Preparação do $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	33
4.1.3	Preparação do FeSe . . . . .	34

4.2	Medidas de difração de Raios-X . . . . .	35
4.3	O criostato . . . . .	36
4.4	Medidas de magnetização . . . . .	38
4.4.1	Rotinas de medidas de magnetização . . . . .	38
4.5	Medidas de resistividade . . . . .	40
4.5.1	Confecção da haste . . . . .	40
4.5.2	Montagem da estação e medidas de resistividade . . . . .	42
4.5.3	Rotinas de medidas de resistividade . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>45</b>
5.1	Estação de medidas de resistividade e magnetorresistência . . . . .	45
5.1.1	Medidas de resistividade . . . . .	45
5.1.2	Medidas de magnetorresistência . . . . .	50
5.1.3	Limites do equipamento . . . . .	50
5.2	Estudo detalhado das amostras de $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	52
5.2.1	Caracterização estrutural . . . . .	52
5.2.2	Resistividade . . . . .	54
5.2.3	Caracterização magnética . . . . .	57
5.3	Estudo detalhado das amostras de $\text{FeSe}$ . . . . .	59
5.3.1	Caracterização estrutural . . . . .	59
5.3.2	Resistividade . . . . .	61
5.3.3	Supercondutividade e parâmetros críticos . . . . .	63
5.3.4	Caracterização magnética . . . . .	65

## ÍNDICE

---

<b>6 Conclusão</b>	<b>67</b>
<b>7 Sugestões de trabalho futuro</b>	<b>70</b>
<b>8 Bibliografia</b>	<b>71</b>
<b>A Medidas PAC</b>	<b>74</b>
A.1 Introdução . . . . .	74
A.2 Medidas . . . . .	75

## Lista de Figuras

1	<i>Split</i> dos orbitais $d$ em um sítio octaédrico. . . . .	16
2	Ilustração do ordenamento dos spins atômicos em um material antiferromagnético. . . . .	19
3	Estrutura cristalina do composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ em diferentes faixas de temperatura. . . . .	23
4	Distribuição eletrônica do $\text{Ru}^{4+}$ com $S=1$ . . . . .	24
5	Esquema de contatos na amostra para medidas de resistividade de 4 pontos.	28
6	Representação esquemática do criostato usado. . . . .	36
7	Esquema para confecção do porta-amostra. . . . .	40
8	Fotos do porta amostra com amostra de FeSe. . . . .	41
9	Medidas $VxI$ do composto intermetálico GdNiIn obtidas a 4,2K. . . . .	46
10	Medidas $VxI$ do composto $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ obtidas a 4,2K. . . . .	46
11	Curva $VxI$ do composto FeSe obtida a 4K, e a 300K no subgráfico inserido.	47
12	Curva $\rho xT$ para vários valores de campo aplicado sobre o composto intermetálico GdNiIn. . . . .	48
13	Curvas $\rho xT$ do composto $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ , com campo de $I \sim 1T$ e sem campo aplicado. . . . .	49
14	Curva $\log(\rho)xT^{-1}$ do composto $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ (sem campo aplicado). . . . .	49
15	Curva $\Delta\rho vs H$ do composto intermetálico GdNiIn obtida a 4,2K. . . . .	50
16	Medidas $VxI$ de cobre obtidas a 77K. . . . .	51
17	Difratograma de raios-X da amostra $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	52
18	Difratogramas de raios-x para duas amostras. . . . .	54

19	Curva $VxI$ do composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ obtida a 100K. . . . .	55
20	Curva $\rho xT$ do composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ com campo de 5T e sem campo. . . . .	56
21	Curva $\log(\rho)xT^{-1}$ do composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ (sem campo magnético aplicado). . . . .	56
22	Curva $\frac{\Delta\rho}{\rho}xT$ entre dados com campo aplicado de 5T e sem campo, para o composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	57
23	Curva $\chi vsT$ do composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ (amostra IS8). . . . .	58
24	Difratograma de raios-X da amostra FeSe. . . . .	60
25	Medidas $VxI$ do composto FeSe obtidas a 300 K. . . . .	61
26	Curva $\rho xT$ do composto FeSe. . . . .	62
27	Curvas $VxI$ do composto FeSe em várias temperaturas. . . . .	62
28	Curvas $VxI$ do composto FeSe em diferentes temperaturas. . . . .	63
29	Curva de $I_c xT$ do composto FeSe. . . . .	64
30	Magnetização versus temperatura para o FeSe. . . . .	65
31	Dados de Correlação angular perturbada para o composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	76
32	Campo hiperfino no sítio do Rutênio no composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . . . . .	76

## Lista de Tabelas

1	Exemplos de distribuição eletrônica. . . . .	13
2	Parâmetros de rede da amostra $\text{La}_2\text{RuO}_5$ , obtidos pela análise de Rietveld, e dados da literatura. . . . .	52
3	Posições atômicas da amostra $\text{La}_2\text{RuO}_5$ e dados da literatura. . . . .	53
4	Parâmetros de rede da amostra de $\text{FeSe}$ com estrutura tetragonal. . . . .	59
5	Parâmetros de rede e posições atômicas da amostra de $\text{FeSe}$ com estrutura tetragonal. . . . .	60

# 1 Resumo

Este trabalho apresenta a montagem e testes de uma estação de medidas de resistividade e magnetoresistência, e o estudo das propriedades magnéticas e elétricas dos compostos  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  e  $\text{FeSe}$ .

Para o funcionamento da estação de medidas foram montados programas de automação de algumas rotinas de medidas. Foram realizadas medidas em amostras de teste  $\text{GdNiIn}$  e  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ , cujos resultados reproduzem os dados reportados na literatura. O equipamento mostrou-se capaz de medir resistências em uma faixa de  $10\mu\Omega$  a  $10M\Omega$  e em uma faixa de temperatura de 4K a 300K, com a possibilidade de aplicar campos magnéticos de -8T a +8T.

O composto de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ , estudado em maior detalhe, requer, para sua síntese, tratamento térmico com uma rampa de temperatura de aquecimento lenta e uma rampa de resfriamento muito rápida (*quenching*). Estas condições proporcionaram uma amostra com até 98% de pureza. Medidas magnéticas indicam que este material é um paramagneto em altas temperaturas, com momento magnético efetivo ( $\vec{\mu}_{eff}$ ) de  $2,33\mu_B$  e temperatura de Curie paramagnética ( $\theta_p$ ) de  $-304K$ , e sofre uma transição estrutural em 165K, abaixo da qual o sinal magnético desaparece. Este resultado foi associado à formação de dímeros Ru-Ru, em concordância com reportes recentes publicados na literatura. Medidas de resistividade em função da temperatura indicam que o sistema mostra um comportamento semicondutor. A análise dos dados indica que o semicondutor tem uma energia de ativação de 0.10eV em altas temperaturas, e abaixo da transição, a energia de ativação aumenta para 0.15eV.

Após várias tentativas testando vários parâmetros como temperatura de tratamento térmico, condições de vácuo, etc., foi determinado que a síntese do composto  $\text{FeSe}$  requer um processo de síntese em alto vácuo ( $10^{-4}mbar$ ) e uma quantidade excedente de Fe na estequiometria para a formação da fase tetragonal desejada. Medidas de resistividade indicam que o composto mostra um comportamento supercondutor abaixo de 8K e um comportamento metálico acima

desta temperatura, com uma resistividade de  $2m\Omega \cdot cm$  à temperatura ambiente. Medidas magnéticas indicam que o composto apresenta sinal ferromagnético acima de 8K. Abaixo de 8K, observou-se uma redução pronunciada no sinal magnético. Na análise de curvas  $V \times I$  foram determinadas as correntes críticas que mostram uma dependência não quadrática com a temperatura. Determinou-se, também, que há campo magnético não nulo na região supercondutora, como se espera para um supercondutor tipo II.

## 2 Abstract

This work presents the assembly and testing of a resistivity and magnetoresistance measurement station, and also, the study of magnetic and electrical properties of the compounds  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  and  $\text{FeSe}$ .

In order to work with the station some measurement routines were mounted. Data obtained for test samples  $\text{GdNiIn}$  and  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ , are in agreement with reported data. The station is able to measure resistances in the range of  $10\mu\Omega$  to  $10M\Omega$ , in the temperature range of 4K to 300K and with the possibility of applying magnetic fields up to  $\pm 8T$ .

The compound  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  was more systematically studied. The compound's synthesis requires a thermal treatment with a slow heating ramp and very fast cooling ramp (quenching). These conditions provide a sample with up to 98% purity. Magnetic measurements indicate that this material shows a paramagnetic behaviour at high temperatures, with effective magnetic momentum ( $\vec{\mu}_{eff}$ ) of  $2,33\mu_B$  and Curie paramagnetic temperature ( $\theta_p$ ) of  $-304K$ , and undergoes a structural transition at 165K, below which the magnetic signal seems to disappear. This result was associated with the dimerization of Ru pairs, in agreement with recent reports in the literature. Resistivity measurements as a function of the temperature indicate that  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  shows a semiconducting behavior. The data analysis indicates that this semiconductor has an activation energy of 0.10eV at high temperatures, and below the transition, the activation energy increases to 0.15eV.

After several attempts and testing several sintering parameters, such as temperature of treatment, vacuum conditions, etc., it was determined that the synthesis of  $\text{FeSe}$  compound requires high vacuum ( $10^{-4}mbar$ ) and an excess of Fe in the stoichiometry for the formation of the tetragonal phase. Resistivity measurements indicate that this compound shows superconductivity below 8K and a metallic behavior above this temperature, with a resistivity of  $2m\Omega \cdot cm$  at room temperature. Magnetic measurements indicate that the compound has a

ferromagnetic signal, above 8K. Below 8K, it was observed a reduction in the magnetic signal. From the analysis of  $V \times I$  curves it was determined critical current values which do not show a quadratic dependence with the temperature. It was determined also that there is nonzero magnetic field in the superconducting region, as expected for a type II superconductor.

## 3 Introdução

### 3.1 Materiais magnéticos

Nesta seção, farei uma breve apresentação sobre materiais magnéticos e da origem da magnetização em escala atômica por meio dos momentos angular orbital e de spin dos elétrons.

Seja o momento orbital total, a soma desta grandeza para todos os elétrons do átomo:

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i \quad (1)$$

E analogamente, o momento de spin total:

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i \quad (2)$$

O momento angular total  $J$ , é composto pela soma das componentes orbital e de spin.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3)$$

Temos um número  $J$ , quantizado, que pode assumir valores entre  $|L-S|$  e  $(L+S)$ .

O momento magnético total  $\vec{\mu}_{total}$  não é paralelo ao  $\vec{J}$ , uma vez que a razão giromagnética do elétron é maior ( $g_e \approx 2$ ), ou seja:

$$\vec{\mu}_{total} = -\mu_B \vec{L} - g_e \mu_B \vec{S} \quad (4)$$

Considerando que os momentos  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  interagem entre si através do chamado acoplamento de Russel-Saunders, o momento magnético total precessa em torno de  $\vec{J}$ , com um ângulo  $\theta$ , com elevada frequência. Assim, no cálculo da média temporal, apenas a componente paralela a  $\vec{J}$  é observada, com valor dado por:

$$\vec{\mu} = |\vec{\mu}_{total}| \cos(\theta) \hat{J} = g_J \mu_B \vec{J} \quad (5)$$

Onde o valor  $g_J$  é o chamado fator de Landé, e é dado por:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Considerando novamente o acoplamento de Russel-Saunders, a distribuição eletrônica do estado fundamental segue as regras de Hund:

1. O valor S assume o maior valor possível, sem desobedecer o princípio de exclusão de Pauli.
2. O valor L assume o maior valor possível, sem desobedecer a regra 1.
3. O momento angular total J assume o valor  $|L-S|$  se o orbital tem menos da metade dos elétrons que comporta, caso contrário, assume valor  $L+S$ .

Como exemplo, na tabela 1, estão listadas as distribuições eletrônicas para orbitais "d" com diferentes populações de elétrons, juntamente com os valores de L, S, J e  $g_J$ .

Os materiais magnéticos dividem-se em vários tipos conforme o seu ordenamento magnético característico e sua resposta a campos externos aplicados. Campos magnéticos aplicados sobre a amostra induzem uma magnetização, crescente com o valor do campo aplicado. Uma grandeza importante é a chamada susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), definida como a razão da magnetização (M) pelo campo aplicado (H):

Tabela 1: Exemplos de distribuição eletrônica.

As setas indicam a direção do *spin*. Os valores de L, S, J, e fator  $g_J$  de Landé estão listados para cada uma das distribuições.

	l=2	l=1	l=0	l=-1	l=-2	L	S	J	$g_J$
$d^1$	↑					2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{5}$
$d^2$	↑	↑				3	1	2	$\frac{3}{2}$
$d^3$	↑	↑	↑			3	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{5}$
$d^4$	↑	↑	↑	↑		2	2	0	0
$d^5$	↑	↑	↑	↑	↑	0	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	2
$d^6$	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$\frac{3}{2}$
$d^7$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{4}{3}$
$d^8$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	4	$\frac{4}{5}$
$d^9$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{5}$
$d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	0

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (7)$$

A magnetização atinge um limite quando todos os magnetos elementares estão na direção do campo aplicado. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) é dado por:

$$M_s = NgJ\mu_B \quad (8)$$

### 3.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é o comportamento magnético dos materiais com a camada de valência completa. Ele pode ser entendido através do efeito Lenz, pelo qual a corrente induzida por uma variação de campo magnético se opõe a esta variação. Estes materiais apresentam susceptibilidade negativa e com valores da ordem de  $10^{-5}$ .

### 3.1.2 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos são aqueles cuja magnetização é proporcional ao campo aplicado e inversamente proporcional à temperatura.

### 3 INTRODUÇÃO

---

Sem um campo magnético aplicado, a componente de  $\vec{J}$  do átomo sobre o eixo z pode assumir  $2J+1$  valores ( $J, (J-1), (J-2), \dots, -(J-1), -J$ ), todos com mesmo valor de energia. Com campo magnético na direção do eixo z, aplicado sobre a amostra, estes  $2J+1$  estados deixam de ser degenerados. Há uma diferença de energia dada por:

$$\Delta E = \mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = \mu_0 g_J m \mu_B H \quad (9)$$

O eixo z é escolhido como sendo a direção da magnetização, da amostra, com intensidade dada por:

$$M = N \langle \mu_z \rangle = -N g_J m \mu_B \quad (10)$$

E seguindo uma distribuição de Boltzmann de probabilidades:

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} \quad (11)$$

Temos então que a magnetização é dada por:

$$M = N \sum_i \mu_{i_z} P_i = N \frac{\sum_{m=-J}^J -g_J m \mu_B e^{-\frac{\mu_0 g_J m \mu_B H}{k_B T}}}{\sum_{m'=-J}^J e^{-\frac{\mu_0 g_J m' \mu_B H}{k_B T}}} \quad (12)$$

Substituindo  $x = -\frac{\mu_0 g_J \mu_B H}{k_B T}$ .

$$\begin{aligned} M &= N g_J \mu_B \frac{d}{dx} \ln \left( \sum_{m=-J}^J e^{mx} \right) = N g_J \mu_B \frac{d}{dx} \ln \left( e^{-Jx} \frac{e^{(2J+1)x} - 1}{e^x - 1} \right) = \\ &= N g_J \mu_B \frac{d}{dx} \ln \left( \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$M = Ng_J\mu_B \frac{d}{dx} \ln \left( \frac{\sinh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) x \right]}{\sinh \left( \frac{x}{2} \right)} \right) \quad (14)$$

E fazendo a diferenciação temos:

$$\begin{aligned} M &= Ng_J\mu_B \frac{\sinh \left( \frac{x}{2} \right)}{\sinh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) x \right]} \left( \frac{\left( J + \frac{1}{2} \right) \cosh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) x \right]}{\sinh \left( \frac{x}{2} \right)} - \frac{\sinh \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) x \right] \frac{1}{2} \cosh \left( \frac{x}{2} \right)}{\sinh^2 \left( \frac{x}{2} \right)} \right) = \\ &= Ng_J\mu_B \left\{ \left( J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) x \right] - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{x}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

Seja  $B_J(y)$  a chamada função de Brillouin, dada pela equação:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{y}{2J} \right) \quad (16)$$

Com  $y = -Jx$ , temos então a magnetização:

$$M = Ng_J\mu_B JB_J(y) \quad (17)$$

Para uma aproximação de altas temperaturas com  $y \ll 1$ , podemos usar apenas o primeiro termo da expansão em série. Sendo a expansão  $\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \frac{x^3}{45} + \dots$ .

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \left( \frac{2J}{(2J+1)y} + \frac{2J+1}{6J} y + \dots \right) - \frac{1}{2J} \left( \frac{2J}{y} + \frac{y}{6J} + \dots \right) \quad (18)$$

$$B_J(y) \approx \frac{J+1}{3J} y + \dots \quad (19)$$

$$M = Ng_J\mu_B J \left( \frac{J+1}{3J} \right) y = Ng_J\mu_B \frac{(J+1)}{3} \left( \frac{J\mu_0 g_J \mu_B H}{k_B T} \right) \quad (20)$$

$$M = \frac{N\mu_0 g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{k_B T} H \quad (21)$$

Assim temos a magnetização diretamente proporcional ao campo aplicado e inversamente proporcional à temperatura. A susceptibilidade é dada por (Lei de Curie):

$$\chi = \frac{N\mu_0 g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad (22)$$

Onde a constante de Curie (C) é dada por:

$$C = \frac{N\mu_0 g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{k_B} = \frac{N\mu_0 \mu_{eff}^2}{k_B} \quad (23)$$

E o momento efetivo, para o caso de um íon livre, é dado pela equação:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (24)$$

Para o caso de metais de transição, os seus orbitais  $d$  estão expostos ao campo cristalino. Para o caso específico, de um sítio octaédrico no cristal, isso cria uma diferença de energia entre os 5 estados do orbital  $d$ , com um tripleto  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ , chamado  $t_{2g}$ , com menor energia, e um dubleto  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  chamado  $e_g$  com maior energia.

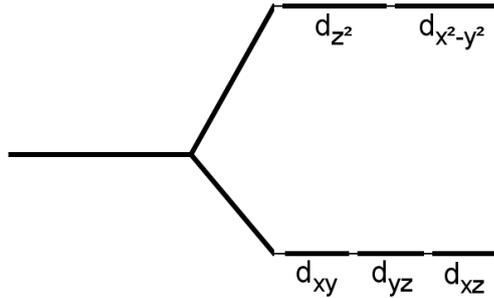


Figura 1: *Split* dos orbitais  $d$  em um sítio octaédrico.

É possível mostrar que a parte angular das funções de onda são todas reais, dadas por:

$$\Psi_{z^2} = \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \quad (25)$$

$$\Psi_{x^2-y^2} = \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (26)$$

$$\Psi_{xy} = \frac{xy}{r^2} \quad (27)$$

$$\Psi_{yz} = \frac{yz}{r^2} \quad (28)$$

$$\Psi_{xz} = \frac{xz}{r^2} \quad (29)$$

E o operador momento angular é um operador imaginário:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (30)$$

Como  $\vec{L}$  é um observável, seu valor esperado, dado por  $\langle n|L|n \rangle$  deve ser real ou zero. Sendo as funções de onda todas reais, podemos concluir que  $L=0$ . Este é o chamado *quenching* do momento orbital. O momento efetivo é composto apenas pelo spin e segundo a equação 22, é dado por:

$$\mu_{eff} = g_e \sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (31)$$

### 3.1.3 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos se caracterizam por apresentar magnetização espontânea, sem campo aplicado. Para a maioria dos materiais, a magnetização cresce rapidamente com o campo aplicado, até chegar próximo à saturação (ver equação 8).

O ordenamento magnético se dá por interação de troca. Erroneamente chamada de "força de troca", esta interação acontece por mera sobreposição das funções de onda entre as partículas interagentes.

No caso de efeitos magnéticos a nível atômico, as partículas interagentes são os elétrons. Na maioria dos casos esta interação não ocorre diretamente, mas intermediada por elétrons de condução (troca indireta) ou por elétrons de átomos de não magnéticos, tais quais o oxigênio, e os íons magnéticos (supertroca).

Considerando a intensidade da interação proporcional a magnetização, podemos seguir a teoria do campo médio, de Pierre Weiss. Seja um campo molecular, dado por:

$$\vec{H}_m = N_W \vec{M} \quad (32)$$

Usando a equação de Curie (equação 22), com um campo magnético total  $\vec{H}_{total} = \vec{H} + N_W \vec{M}$ , onde H é o campo aplicado, a magnetização é dada por:

$$M = \frac{C}{T} (H + N_W M) \quad (33)$$

$$M = \frac{C}{T - CN_W} H \quad (34)$$

Esta é uma versão mais geral da Lei de Curie , chamada Lei de Curie-Weiss. Uma temperatura de Curie paramagnética ( $\theta_p = CN_W$ ), característica do material, é adicionada a equação. Esta lei inclui materiais com comportamento paramagnético em uma faixa de temperatura apenas. A susceptibilidade é dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (35)$$

A temperatura de curie paramagnética ( $\theta_P$ ) de materiais ferromagnéticos é positiva e muitas vezes é igualada à temperatura de Curie ( $T_c$ ), como primeira aproximação. O valor da susceptibilidade diverge para este valor de temperatura. Isto está relacionado ao fato de haver magnetização não nula sem campo externo (ver equação 7) abaixo desta temperatura.

#### 3.1.4 Antiferromagnetismo

Materiais antiferromagnéticos apresentam duas sub-redes acopladas magneticamente. Qualquer um dos átomos de uma das redes tem momento magnético oposto a qualquer

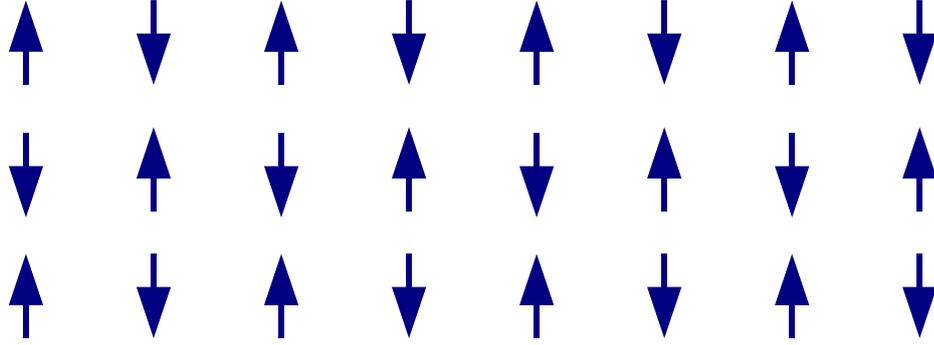


Figura 2: Ilustração do ordenamento dos spins atômicos em um material antiferromagnético.

um da outra. Abaixo da chamada temperatura Néel, a menor agitação térmica leva a um menor acoplamento, e conseqüentemente, redução do valor de magnetização.

Para uma das redes, devem haver dois campos moleculares, um entre momentos da mesma rede ( $H_{m_1} = N_1M$ ), e outro para interações entre redes ( $H_{m_2} = N_2M$ ).

$$H_A = H + N_1M_A + N_2M_B \quad (36)$$

$$H_B = H + N_2M_A + N_1M_B \quad (37)$$

Para termos magnetização oposta das duas redes, deve-se ter  $N_2 < 0$  e  $N_1 > N_2$ . Consideremos que as redes tem a mesma constante de Curie e os átomos tem o mesmo momento efetivo, e cada uma com metade do total de átomos. Isto é:

$$C_A = C_B = C' = \frac{C}{2} \quad (38)$$

A magnetização de cada subrede é dada pelas equações:

$$M_A = \frac{C'}{T}H_A = \frac{C'}{T}(H + N_1M_A + N_2M_B) \quad (39)$$

$$M_B = \frac{C'}{T} H_B = \frac{C'}{T} (H + N_2 M_A + N_1 M_B) \quad (40)$$

Supondo que há magnetização não-nula com  $H=0$ , temos que:

$$\left(N_1 - \frac{T}{C'}\right) M_A + N_2 M_B = 0 \quad (41)$$

$$N_1 M_A + \left(N_2 - \frac{T}{C'}\right) M_B = 0 \quad (42)$$

Para este sistema ter solução não trivial:

$$\begin{vmatrix} \left(N_1 - \frac{T}{C'}\right) & N_2 \\ N_2 & \left(N_1 - \frac{T}{C'}\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (43)$$

$$\left(\frac{T}{C'}\right)^2 - 2N_1 \frac{T}{C'} + N_1^2 - N_2^2 = 0 \quad (44)$$

$$\left(\frac{T}{C'} - N_1 - N_2\right) \left(\frac{T}{C'} - N_1 + N_2\right) = 0 \quad (45)$$

Assim, temos duas soluções, dadas por:

$$T = C' (N_1 \pm N_2) \quad (46)$$

Para o caso de  $|N_2| > N_1$ , apenas uma destas soluções apresenta um valor de temperatura positivo, e fisicamente possível. Esta temperatura é chamada de temperatura de Néel, dada por:

$$T_N = \frac{C}{2} (N_1 - N_2) \quad (47)$$

Acima da temperatura de Néel, temos:

$$M = M_A + M_B \quad (48)$$

Somando as equações 39 e 40, temos:

$$M = \frac{C'}{T} (H + N_1 M_A + N_2 M_B) + \frac{C'}{T} (H + N_2 M_A + N_1 M_B) \quad (49)$$

$$M = \frac{C'}{T} (2H + N_1 M + N_2 M) = \frac{C}{T} \left( H + \frac{1}{2} (N_1 + N_2) M \right) \quad (50)$$

$$M = \frac{C}{T - \frac{C}{2} (N_1 + N_2)} \quad (51)$$

A temperatura de Curie paramagnética:

$$\theta_p = \frac{C}{2} (N_1 + N_2) \quad (52)$$

O material tem comportamento paramagnético, seguindo a equação de Curie-Weiss (equação 35), com a temperatura de curie paramagnética dada pela equação 52. Valores de  $\theta_p$  negativos e elevados são os mais comuns, para materiais com comportamento antiferromagnético.

### 3.1.5 Ferrimagnetismo

Materiais ferrimagnéticos tem ordenamento semelhante aos antiferromagnéticos, mas tem magnetização espontânea. Formam-se sub-redes magnéticas com momentos antiparalelos. Porém, diferentemente dos materiais antiferromagnéticos, a magnetização das sub-redes não se anula completamente. Os materiais tem sub-redes magnéticas compostas por átomos de elementos diferentes ou com momentos magnéticos diferentes. Há magnetização

espontânea abaixo da temperatura de Néel e, assim como os antiferromagnetos, acima da temperatura de Néel o comportamento paramagnético passa a ser dominante.

### 3.2 Rutenatos

Os rutenatos são uma família de compostos cerâmicos com óxidos de rutênio em sua estrutura. Apresentam uma grande variedade de fenômenos interessantes, desde supercondutividade não convencional, com spin tripleto (p-wave), no  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [10], comportamento "*Non-Fermi liquid*" no  $\text{CaRuO}_3$ , até o  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ , com uma complexa rede cristalina composta por estruturas quasi-2D de tripla camada tipo perovskita, e estruturas unidimensionais similares ao rutilo, podendo apresentar grande valor de condutividade iônica devido a defeitos em sua complexa rede, além de uma variedade de efeitos magnéticos [9].

Condutores cerâmicos são peças fundamentais para aplicações em células combustível de óxido sólido (SOFC). Devido à sua eficiência teórica ser superior que em processos envolvendo combustão de fósseis e ainda serem menos poluentes, há grande esforço a fim de viabilizar sua aplicação na produção de energia.

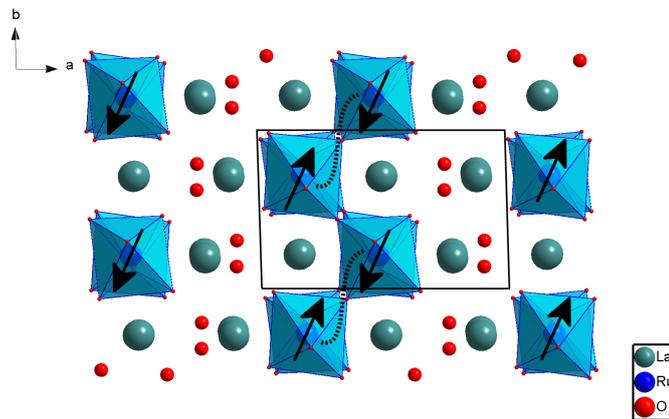
Os sistemas compostos por La-Ru-O são potenciais candidatos a aplicação como catodos em células SOFC. A estrutura complexa destes materiais, com defeitos na rede é associada a boa condutividade iônica. Conhecer as propriedades de transporte elétrico destes materiais é de fundamental importância para obter-se uma caracterização completa do sistema em estudo. Dentre os materiais passíveis de pesquisa, os compostos  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  e o  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  têm maior destaque.

#### 3.2.1 O composto $\text{La}_2\text{RuO}_5$

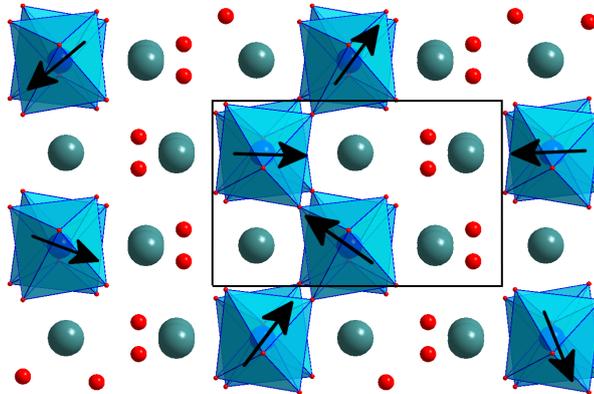
O composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  apresenta uma transição estrutural e magnética incomum em torno de 165K. Sua estrutura, monoclinica à temperatura ambiente, é alterada para uma

triclínica. Ao mesmo tempo, o sinal magnético desaparece, em nível macroscópico para temperaturas baixas (fase triclínica).

Sua estrutura (ver figura 3), de grupo espacial  $P2_1/C$  à temperatura ambiente, é formada por estruturas quasi-planares, com camadas compostas por octaedros de perovskita com rutênio centrado, e lantano nos sítios cuboetaédricos, com 2 octaedros de largura em cada camada. Estas camadas são separadas por um plano composto por  $\text{LaO}$ .



(a) Fase Triclínica ( $T < 165\text{K}$ ).



(b) Fase monoclínica ( $T > 165\text{K}$ ).

Figura 3: Estrutura cristalina do composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  em diferentes faixas de temperatura.

Os estados mais estáveis de oxidação para o oxigênio e o lantano são  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{La}^{3+}$ . A fim de equilibrar a carga total, o rutênio deve ter estado de oxidação  $4+$ . Os íons  $\text{Ru}^{4+}$  estão posicionados em sítios octaédricos[12], assim, há uma diferença de energia entre três níveis orbitais  $t_{2g}$  e dois  $e_g$  de maior valor, como explicado ao fim da seção 3.1.2. A configuração da camada de valência é  $4d^4$ , com os elétrons ocupando os três níveis  $t_{2g}$ , com um par

emparelhado, como mostrado na figura 4, resultando em um spin total  $S=1$ . Para este caso, o momento magnético efetivo do  $\text{Ru}^{4+}$ , seguindo a equação 31, deve ter o valor  $\mu_{eff} = 2,828\mu_B$ .

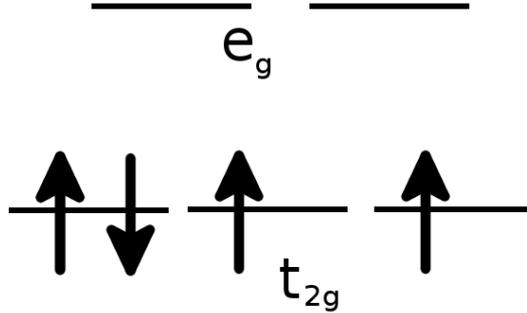


Figura 4: Distribuição eletrônica do  $\text{Ru}^{4+}$  com  $S=1$ .

Segundo reportes na literatura [12, 16, 11], em temperaturas altas ( $T > 165K$ ), este material apresenta comportamento paramagnético descrito pela lei de Curie-Weiss, com temperatura de curie paramagnética ( $\theta_p$ ) negativa e elevada. Em baixas temperaturas, ocorre uma sutil transição na qual a rede sofre uma leve distorção, com alteração dos parâmetros angulares  $\alpha$  e  $\gamma$  de  $90^\circ$  para  $89,8^\circ$  e  $91,8^\circ$ , respectivamente [17]. Há também a aproximação dos átomos de rutênio aos pares, representada pelas linhas curvas tracejadas na figura 3a.

A transição estrutural vem acompanhada de uma transição magnética. Segundo a literatura, inicialmente, a transição era associada à mudança no estado orbital dos  $\text{Ru}^{4+}$  [12], do esperado estado  $S=1$  para um estado  $S=0$  abaixo de  $165K$ , logo, com íons sem sinal magnético. Contudo, além de ser menos estável, alguns trabalhos [16, 15] indicam que há, na verdade a formação de dímeros, o que também será abordado no presente trabalho. Com a manutenção do estado  $S=1$  e formação de dímeros, há acoplamento magnético dos íons de rutênio aos pares (ver figura 3a) com spin opostos. Em nível atômico, haveria sinal magnético, mas seria zero macroscopicamente. Esta possibilidade também explicaria a transição estrutural, a qual leva a aproximação dos átomos de rutênio aos pares.

### 3.3 Supercondutores

Até o século XIX, havia uma corrente na física que acreditava que ao levar a temperatura ao zero absoluto, a resistividade de um metal iria linearmente a zero, acreditando que íons imóveis permitiria o fluxo ordenado de elétrons. Em outro modelo, acreditava-se que a resistência decresceria até um valor de saturação, acima de zero, pois defeitos na rede e impurezas seriam sempre pontos de retenção do fluxo de elétrons.

Em um experimento realizado por Heike Kamerlingh Onnes em 1911, contrariando as duas teorias anteriormente descritas, verificou uma queda abrupta da resistência elétrica em uma amostra de Mercúrio em torno de 4K. De fato, abaixo desta temperatura a resistência desaparecia.

A supercondutividade é caracterizada por resistividade zero em termos absolutos e também pela expulsão completa do campo magnético do interior do material. Após ser resfriado abaixo de sua temperatura crítica, um supercondutor “expele” o campo magnético ao estabelecer uma corrente em sua superfície. Este efeito, chamado “efeito Meissner”, faz uma distinção entre a supercondutividade e a condutividade com resistência nula. Um condutor tradicional produz uma corrente apenas quando sujeito a um campo magnético variável no tempo.

A supercondutividade é observada quando são respeitadas determinadas condições de temperatura e de campo magnético. Os valores limite são chamados de parâmetros críticos:

- há uma temperatura máxima, na qual há transição entre o estado normal e o supercondutor, chamada temperatura crítica ( $T_C$ );
- há também valores de campo magnético acima dos quais a supercondutividade desaparece. Esse valor de campo é dependente da temperatura, uma função  $H_c(T)$  onde  $H_c(T_c) = 0$ . O dito campo magnético crítico ( $H_{c,0}$ ) é aquele que desfaz a supercondutividade a temperatura nula.  $H_C(T)$  é representada com boa

aproximação por:

$$H_c(T) = H_{c,0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (53)$$

Experimentalmente, verificou-se que a temperatura crítica é proporcional ao inverso da raiz quadrada da massa dos átomos da amostra, e a este efeito foi dado o nome de “*Isotope effect*” (efeito isotópico). Isso mostra que as propriedades eletrônicas do supercondutor não podem ser tratadas independentes da rede cristalina e da composição atômica.

Inspirado no *Isotope effect*, o primeiro modelo teórico sobre supercondutividade a ser aceito foi a BCS, de Bardeen, Cooper e Schrieffer. A teoria prevê uma interação entre elétrons mediada por fônons (vibrações da rede cristalina). Os elétrons interagem aos pares, que são chamados de pares de Cooper, e formam um sistema ligado por meio de vibrações cristalinas. A energia necessária para desfazer um par de Cooper, chamada energia de gap, é a diferença entre os níveis de energia do estado BCS *ground state* e o estado de elétrons normais. A energia de gap é proporcional à temperatura crítica, da ordem de grandeza de  $K_B T_c$ .

Os supercondutores são divididos em dois tipos. Os do Tipo I têm menor temperatura crítica, em geral são metais com alguma condutividade a temperatura ambiente, compostos por um único elemento puro. Seu funcionamento microscópico é explicado pela teoria BCS. Estes supercondutores são diamagnetos perfeitos, expelindo todo campo magnético de seu interior.

Já os chamados supercondutores Tipo II permitem penetração de campo magnético pela formação de vórtices. Há dois campos magnéticos críticos,  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , com um intervalo entre eles com um estado misto (há supercorrentes mesmo com campo magnético no interior do material). Este campo magnético penetra no supercondutor tipo II em valores quantizados, chamados Fluxons. Não há teoria microscópica que explique satisfatoriamente a supercondutividade para materiais cerâmicos até a presente data.

Acima do valor de corrente crítica inferior, o material entra em um estado misto [21]. Há

formação de vórtices de campo magnético no interior do material. A dinâmica dos vórtices (movimentação, criação e aniquilação) gera dissipação de energia. Esta pseudo-resistência é chamada de *flux-creep*.

Mesmo quando houver uma corrente que gere um campo maior que  $H_{c2}$ , um volume mais interno do material se mantém como supercondutor, com um volume externo em estado normal. Parte da corrente é forçada pela rota de condução normal. Isto também ocorre em supercondutores tipo-I, acima do  $H_c$ .

### 3.4 Medidas de resistividade

Uma corrente elétrica pode ser estabelecida em um material ao estabelecer uma diferença de potencial elétrico (ou voltagem) entre dois pontos. O valor da corrente ( $I$ ) é proporcional à voltagem aplicada ( $V$ ) para boa parte dos materiais, desde que a corrente seja suficientemente pequena. Esta é a chamada Lei de Ohm, expressa por:

$$V = RI \tag{54}$$

A constante de proporcionalidade  $R$ , na equação 54, é chamada resistência. Não é medida diretamente, mas indiretamente através da corrente elétrica ( $I$ ), usando um amperímetro, e a voltagem ( $V$ ), usando um voltímetro.

Para arranjo mais simples, com dois pontos de contato na amostra, a corrente é aplicada entre os mesmos ponto em que é medida a voltagem. Isto inclui no chamado "circuito medido" todo circuito entre os pontos, desde fios de contato, pontos de contato ou soldas na amostra, além da própria resistividade da amostra.

Medidas de resistividade de 4 pontos são usadas para remover a interferência dos contatos e fios nas medidas de resistência. Dois pontos são usados apenas para transmitir corrente e, entre eles, há dois pontos de medida de voltagem.

O voltímetro tem resistência muito elevada, na ordem dos  $M\Omega$ , logo, se a amostra

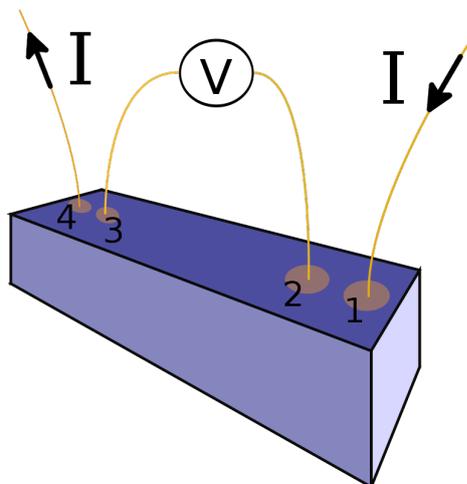


Figura 5: Esquema de contatos na amostra para medidas de resistividade de 4 pontos.

tem resistência bem inferior, apenas uma corrente desprezível atravessa o voltímetro. Considerando também que os contatos elétricos e fios de conexão têm resistência muito menor que o voltímetro, a diferença de potencial entre o terminal do voltímetro e seu respectivo ponto de contato na amostra é desprezível.

Concluimos que uma medida de resistividade usando 4 pontos de contato, pode-se obter dados mais confiáveis se:

- a corrente elétrica é aplicada através de dois pontos externos (pontos 1 e 4 na figura 5) usados para transmitir a corrente, e o voltímetro tem resistência muito superior à amostra, garantindo que pouca corrente é desviada pelo voltímetro, logo, a leitura do amperímetro é fiel à corrente que atravessa a amostra entre os pontos internos (pontos 2 e 3 na figura 5);
- o voltímetro tem resistência muito maior que os contatos elétricos e fios de conexão, assim, a diferença de potencial entre o terminal do voltímetro e seu respectivo ponto de contato na amostra é mínima.

### 3.4.1 Tipos de condutores

A caracterização das propriedades elétricas pode nos proporcionar informações do material em estudo, em especial, pode nos dizer com que tipo de material estamos lidando. A seguir faremos uma breve introdução dos diferentes tipos de materiais condutores.

- Condutores metálicos

Este tipo de material apresenta condução que pode ser descrita pelo modelo que considera um mar de elétrons livres. A vasta quantidade de portadores de carga permite altos valores de condutividade. Os principais mecanismos de condução nestes materiais estão relacionados ao espalhamento elétron-elétron, elétron-fônon e elétron-mágnon. São estes mecanismos que determinam a resistividade do material.

Em metais, as colisões elétron-fônon são a causa majoritária da resistividade [19]. As componentes da resistividade causadas por fônons acústicos, seguindo o modelo de Debye, e por fônons ópticos, seguindo o modelo de Einstein são, respectivamente, dadas por:

$$\rho_{ac} = 4A_{ac}T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(1 - e^x)(e^{-x} - 1)} dx \quad (55)$$

$$\rho_{op} = A_{op}\Theta_E^2 T^{-1} (e^{\Theta_E/T} - 1)^{-1} (1 - e^{-\Theta_E/T})^{-1} \quad (56)$$

onde  $A_{ac}$  e  $A_{op}$  são constantes próprias do material, e  $\Theta_D$  e  $\Theta_E$  são as temperaturas de Debye e Einstein, e também, próprias do material.

Em uma aproximação de altas temperaturas ( $T \gg \Theta_D$ ,  $T \gg \Theta_E$ ), e com  $e^x \approx (1 + x)$  para  $x \rightarrow 0$ , as duas equações anteriores se reduzem a:

$$\rho_{ac} = 4A_{ac}T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{x \cdot x} dx = A_{ac}T \quad (57)$$

$$\rho_{op} = A_{op}\Theta_E^2 T^{-1} (\Theta_E/T)^{-1} (\Theta_E/T)^{-1} = A_{op}T \quad (58)$$

Desta forma, essas duas componentes da resistividade são linearmente crescentes com a temperatura.

Por outro lado, quando se observa espalhamento elétron-elétron numa amostra, espera-se uma dependência de  $\alpha T^2$ , principalmente em baixas temperaturas [19].

A terceira contribuição relacionada com o espalhamento elétron-magnon é observada em materiais que apresentam algum tipo de ordem magnética e cuja dependência com a temperatura é variada. Por exemplo, o sistema  $\text{SmSrMnO}_3$  apresenta uma dependência  $T^5$  em  $T < 75\text{K}$  [20].

- Semicondutores

Semicondutores apresentam condução limitada pela densidade de portadores de carga que atingem a banda de condução. Dentre os mecanismos de condução em semicondutores, temos:

- *ativação térmica*. Este mecanismo de condução é observada em altas temperaturas. Elétrons localizados na banda de valência ou em níveis perto da banda de condução são ativados termicamente. Neste caso, a dependência térmica da resistividade é descrita pela Lei de Arrhenius:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (59)$$

- *Variable range hopping* (VRH). Este mecanismo é importante em baixas temperaturas. Os elétrons encontram-se em estados localizados e a condução ocorre por saltos quânticos entre esses estados [19]. Este mecanismo é dominante em materiais desordenados com estados localizados. Nesse mecanismo, a resistividade é dada por:

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}} \quad (60)$$

onde  $T_0$  é um parâmetro definido em termos da densidade de estados no nível de Fermi [19].

- *condução por polarons pequenos* (SPC). Um elétron, quando excitado à banda de condução induz uma polarização na rede. Uma partícula, chamada "polaron", é associada ao elétron juntamente com a polarização por ele induzida, e funciona como um portador de carga [19]. Nesse mecanismo, a resistividade é dada por:

$$\rho = CT e^{\left(\frac{E_p}{K_B T}\right)} \quad (61)$$

onde  $C$  é uma constante própria do material e  $E_p$  é a energia de formação de polaron.

- Supercondutores

Apresentam uma região de temperatura com resistividade nula, como descrito na seção 3.3.

#### 3.4.2 Efeitos magnéticos

A aplicação de um campo magnético numa amostra que apresenta algum tipo de transição magnética conduz ao ordenamento dos momentos magnéticos na direção do campo aplicado. Sabe-se que este ordenamento tem um efeito definido no transporte de portadores de carga presentes no material. Este efeito depende do tipo de material e pode, por exemplo levar a uma diminuição dos canais de espalhamento de portadores facilitada pelo efeito do campo magnético aplicado. Neste sentido, medidas de resistividade e magnetorresistência e a sua variação com a temperatura e campos magnéticos aplicados são fundamentais para caracterização destes materiais.

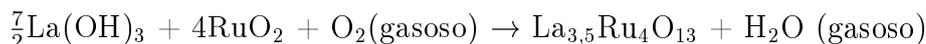
## 4 Materiais e métodos

Descreverei neste capítulo os procedimentos para preparação de amostras, caracterização magnética, assim como a confecção da haste para medidas de magnetorresistência, bem como seu uso em medidas.

### 4.1 Preparação das amostras

#### 4.1.1 Preparação do $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$

- I. Os reagentes  $\text{RuO}_2$  (Alfa Aesar Premion<sup>®</sup> com 99,95% de pureza) e  $\text{La}(\text{OH})_3$  (Sigma-Aldrich com 99,9% de pureza) foram pesados em uma balança, seguindo a estequiometria da equação:



Portanto, para 1g de amostra, são necessários:

- 0,6052g de  $\text{La}(\text{OH})_3$
- 0,4846g de  $\text{RuO}_2$

- II. Os reagentes foram misturados com uso de um almofariz e um pouco de álcool isopropílico. Em seguida, a amostra foi deixada para secar ao ar livre;
- III. A mistura foi compactada em uma prensa sob pressão de  $4 \frac{\text{ton}}{\text{cm}^2}$ , e formando uma pastilha cilíndrica de 12,7 mm de diâmetro. A pastilha resultante não deve apresentar rachaduras;
- IV. A pastilha foi enviada para tratamento térmico num forno de altas temperaturas seguindo a seguinte rampa:

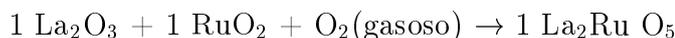
- (a) rampa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ;
- (b) tratamento a  $1050^\circ\text{C}$  por 36 horas;

(c) rampa até a temperatura ambiente a velocidade de 20°C/minuto;

Este tratamento térmico pode ser repetido mais vezes para melhor formação da fase desejada. Deve-se evitar temperaturas superiores a 1050°C, pois quando próximas à 1150°C favorece a formação de impurezas, em especial, a fase  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ .

#### 4.1.2 Preparação do $\text{La}_2\text{RuO}_5$

I. Os reagentes  $\text{RuO}_2$  (Alfa Aesar Premion<sup>®</sup>, 99,95% de pureza) e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich com 99,99% de pureza) foram pesados em uma balança, seguindo a estequiometria da equação:



Portanto, para 1g de amostra, são necessários:

- 0,7100g de  $\text{La}_2\text{O}_3$
- 0,2899g de  $\text{RuO}_2$

II. Os reagentes foram misturados com uso de um almofariz e um pouco de álcool isopropílico. Em seguida, a amostra foi deixada para secar ao ar livre;

III. A mistura foi compactada em uma prensa sob pressão de  $1,5 \frac{\text{ton}}{\text{cm}^2}$ , formando uma pastilha cilíndrica de raio 12,7mm. A pastilha resultante não deve apresentar rachaduras;

IV. A pastilha foi enviada para tratamento térmico num forno de altas temperaturas, seguindo a seguinte rampa:

(a) rampa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até o patamar de temperatura a uma velocidade de 2°C/minuto;

(b) tratamento a 1150°C ( patamar de temperatura ) por 36 horas;

(c) a amostra é retirada do forno, e resfria rapidamente em ar. Este processo é chamado *quenching*.

Esta amostra é extremamente sensível ao tratamento térmico e ao processo de *quenching*. O tratamento por tempo insuficiente ou falta do processo de *quenching* ao final não permitirá a formação da fase desejada.

Algumas amostras de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  foram sintetizadas, mas apenas duas delas, chamadas IS3 e IS8, foram obtidas seguindo sistematicamente estes passos. As outras não formaram uma quantidade satisfatória da fase desejada.

### 4.1.3 Preparação do FeSe

Não se conhecem bem os efeitos nocivos de Se, por isso o pó de selênio deve ser manuseado com cautela. Todo processo deve ser realizado com o uso de máscaras de proteção.

- I. Os reagentes puros, Fe (Alfa Aesar Puratronic<sup>®</sup>, -22mesh, com 99,998% de pureza) e Se (Alfa Aesar, -200 mesh, com 99,999% de pureza), foram pesados em uma balança. Para que se observe supercondutividade, deve haver um excedente de Fe na amostra. Deve haver de 7% a 18% a menos da massa para a quantidade estequiométrica de Se;
- II. Os reagentes foram misturados, por agitação dentro de um frasco fechado (sem uso de álcool isopropílico);
- III. A mistura foi compactada em uma prensa sob pressão de  $1 \frac{\text{ton}}{\text{cm}^2}$ , formando uma pastilha cilíndrica de raio 12,7mm. A pastilha resultante não deve apresentar rachaduras;
- IV. A pastilha resultante foi inserida em um tubo de quartzo. Usando uma bomba de vácuo, a pressão no tubo deve ser  $4 \cdot 10^{-4} \text{mbar}$  ou menor. Um maçarico foi usado para aquecer e selar a amostra em vácuo;
- V. A pastilha foi enviada para tratamento térmico num forno de altas temperaturas, seguindo a seguinte rampa:

- (a) rampa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até o patamar de temperatura a uma velocidade de  $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ;
  - (b) tratamento a  $700^{\circ}\text{C}$  por 20 horas;
  - (c) rampa até a temperatura ambiente a velocidade de  $5\text{ K}/\text{minuto}$ ;
- VI. A pastilha foi retirada do tubo e moída em pó com o uso de um almofariz, misturada e compactada em uma pastilha novamente, seguindo o passo III;
- VII. A pastilha foi enviada para novo tratamento térmico num forno de altas temperaturas, seguindo a seguinte rampa:
- (a) rampa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até o patamar de temperatura a uma velocidade de  $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ;
  - (b) tratamento a  $700^{\circ}\text{C}$  por 24 horas ( patamar de temperatura);
  - (c) rampa até a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .
  - (d) tratamento a  $400^{\circ}\text{C}$  por 36 horas .
  - (e) rampa até a temperatura ambiente a velocidade de  $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ;
- VIII. Esta amostra tem grande tendência a oxidar, logo, deve ser armazenada em vácuo, se possível.

Algumas amostras foram sintetizadas com o objetivo de testar os parâmetros para a síntese, tais quais o nível de vácuo no processo de selagem e o percentual de Fe excedente. Uma amostra, nomeada IS15 foi sintetizada seguindo estes passos, e apenas ela obteve a fase tetragonal do FeSe em quantidade satisfatória.

### 4.2 Medidas de difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram feitas no Laboratório de Difração de Raios X no instituto de Geociências da UnB, sob responsabilidade da Prof<sup>a</sup>. Edi Mendes Guimarães.

Os dados foram analisados como uso do programa DBWS 9411 e/ou powdercell (este último para os difratogramas de FeSe). Os dados cristalográficos usados, quando não previamente conhecidos por nosso grupo por meio de amostras anteriores, foram obtidos no "Crystallography Open Database" [1].

### 4.3 O criostato

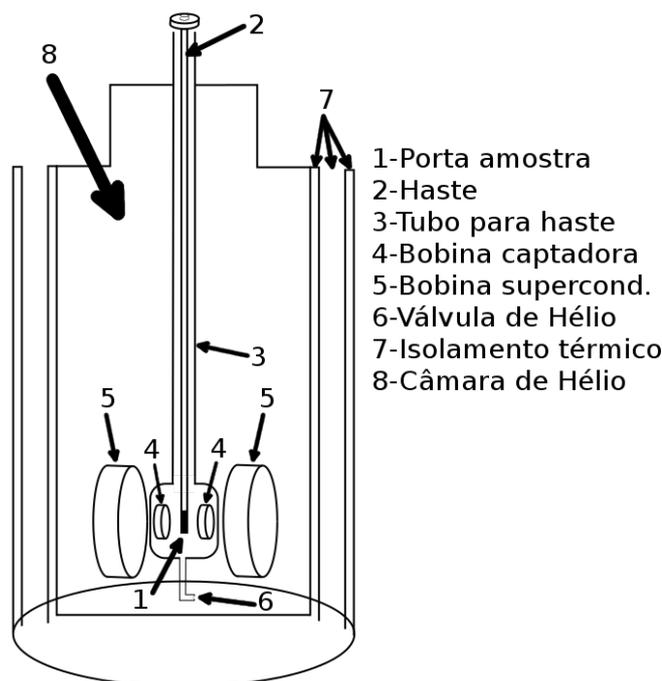


Figura 6: Representação esquemática do criostato usado.

O criostato é basicamente um recipiente de material criogênico com grande reforço no isolamento térmico. O equipamento usado neste trabalho é composto por um criostato com uma bobina supercondutora em seu interior. Um esquema básico está representado na figura 6, as referências a seguir são relacionadas às peças numeradas na figura.

Ao preencher a Câmara de Hélio (8) do criostato com Hélio líquido, a bobina supercondutora (5), mergulhada em He líquido, está em estado supercondutor. Quando em estado supercondutor, a bobina pode atingir uma corrente de até 65A, resultando em um campo de aproximadamente 8T em seu centro. Esta bobina supercondutora é usada como fonte de campo magnético em medidas de magnetização e magnetorresistência.

O valor de corrente no supercondutor é controlado por meio de uma fonte de corrente externa e um "*persistent switch*". Este último é um segmento de material supercondutor integrante do circuito supercondutor da bobina, localizado entre os terminais da fonte de corrente, que se for aquecido, abre o circuito do supercondutor e permitir a atuação da fonte no controle de corrente, ou se resfriado, fecha o circuito supercondutor.

Coaxial à bobina supercondutora tem-se um espaço chamado de câmara da amostra, onde a amostra é colocada. Perto da posição da amostra, estão dispostas bobinas coletoras ou sensoras (*pick-up coils*) que se encarregam de recolher o sinal das amostras a serem medidas. O campo magnético gerado pela bobina supercondutora é intenso, mas por ser constante, não gera sinal na bobina captadora. O sinal captado pelas bobinas coletoras vem do fluxo magnético variável induzido pelo movimento periódico da amostra e gerado por um dispositivo chamado *drive* com o objetivo de gerar vibração na haste. Com o *drive* ligado, a amostra, agora vibrante, gera sinal na bobina captadora, com intensidade proporcional à magnetização da amostra. Os terminais da bobina captadora são ligados por fios ao controlador do magnetômetro, traduz o sinal elétrico vibrante em um valor de magnetização.

Na câmara de amostra há também um aquecedor externamente controlado, para controle preciso de temperatura, e uma micro-válvula (6) de acesso externo que leva líquido da câmara de hélio para a câmara da amostra. O aquecedor se contrapõe ao resfriamento provocado pela fluxo contínuo de Hélio para o interior da câmara. Um controlador de temperatura LAKESHORE, modelo DRC 91CA controla o aquecimento eletronicamente, proporcionando um controle preciso da temperatura desejada.

O porta-amostra (1) afixado a uma haste (2) é introduzido no criostato pela parte superior através de um tubo (3). Esta haste tem o comprimento correto para correta centralização da amostra na posição central da bobina supercondutora e bobina captadora, de tal forma que se obtenha um sinal máximo. À ponta desta haste é aparafusado o porta amostra (2), uma pequena peça plástica oca, dentro do qual vai a amostra a ser medida. Espaçadores podem ser adicionados junto às roscas para que o comprimento total da haste com porta

amostra seja igual ao valor obtido na calibração com Ni metálico usado como referência.

## 4.4 Medidas de magnetização

Uma vez pesada e colocada a amostra no porta-amostra e na haste é introduzida no espaço da amostra do criostato para começar-se a realizar as medidas. No entanto, uma parte do trabalho realizado no mestrado foi montar rotinas de automação das medidas a serem realizadas. Estas rotinas são descritas a seguir.

### 4.4.1 Rotinas de medidas de magnetização

Cada uma das rotinas de medida foi feita em um programa LABVIEW. Cada rotina realiza a interface entre o computador e o controlador de temperatura, a fonte de corrente para a bobina supercondutora, e o controlador do VSM.

- Magnetização versus campo magnético à temperatura constante (MvsHstep)

Já que é necessário variar a intensidade do campo aplicado na amostra, a chave *persistent switch* deve permanecer ligada durante a medida toda. A rotina montada se encarrega de controlar principalmente a fonte de corrente e o controlador do VSM. Por meio do programa, uma corrente ( $I_b$ ), que gera o campo, é enviada para bobina supercondutora. A relação de transformação de corrente  $I_b$ , em A, para campo em Oe, é dada por:

$$H = 1,6 + 1199,1 \cdot I_b \quad (62)$$

Os valores inicial e final de  $I_b$  devem ser inseridos como parâmetros pelo usuário, assim como o número de pontos desejados em cada intervalo de correntes  $I_b$ . Neste programa é possível variar o número de intervalos de medida de tal forma que caso seja necessário resolver melhor alguma região de interesse, pode aumentar-se o número de pontos ou reduzir os limites da corrente. Os pontos de medição em um mesmo intervalo de medidas

são igualmente espaçados e calculados através de  $(I_{bf}-I_{bi})/n$  onde  $n$  é o numero de pontos desejado.

Em cada ponto de parada, a rampa de corrente da bobina  $I_b$  é parada e espera-se de um tempo de estabilização escolhido pelo usuário. Em seguida o programa lê a corrente aplicada na bobina e passa a ler o sinal de magnetização do controlador VSM o numero de vezes que o usuário determinou previamente.

- Magnetização versus temperatura (MvsTstep)

Nesta rotina, a corrente da bobina supercondutora do criostato tem corrente constante, logo, o campo magnético também. Os valores inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_f$ ) de temperatura e o número de temperaturas ( $n$ ) nas quais o sinal de magnetização devem ser medidos são parâmetros usados pelo programa. A variação  $\Delta T$  é calculada através de:

$$\Delta T = \frac{T_f - T_i}{n} \quad (63)$$

Estes parâmetros assim como o número de vezes que deve ser medido a magnetização em cada temperatura devem ser inseridos pelo usuário como parâmetros. Esta opção de medir a magnetização várias vezes numa temperatura fixa é muito útil, principalmente quando esta medindo-se amostras com sinal magnético fraco, para as quais um número maior de medidas ajuda a melhorar a razão sinal/ruído. Em cada ponto de parada é medida a temperatura real e a magnetização da amostra (o valor médio e desvio padrão). Após esta medida, o controlador de temperatura eleva a temperatura em  $\Delta T$  até o próximo ponto de medida. O campo magnético da bobina supercondutora é mantido constante. Através deste programa é possível realizar varias medidas, tais como curvas  $M$  vs.  $T$ , curvas zero-field-cooled (ZFC) e field-cooled (FC) usadas frequentemente para caracterizar materiais magnéticos de diferentes tipos. Em cada ponto de parada é medida a temperatura e a magnetização da amostra.

## 4.5 Medidas de resistividade

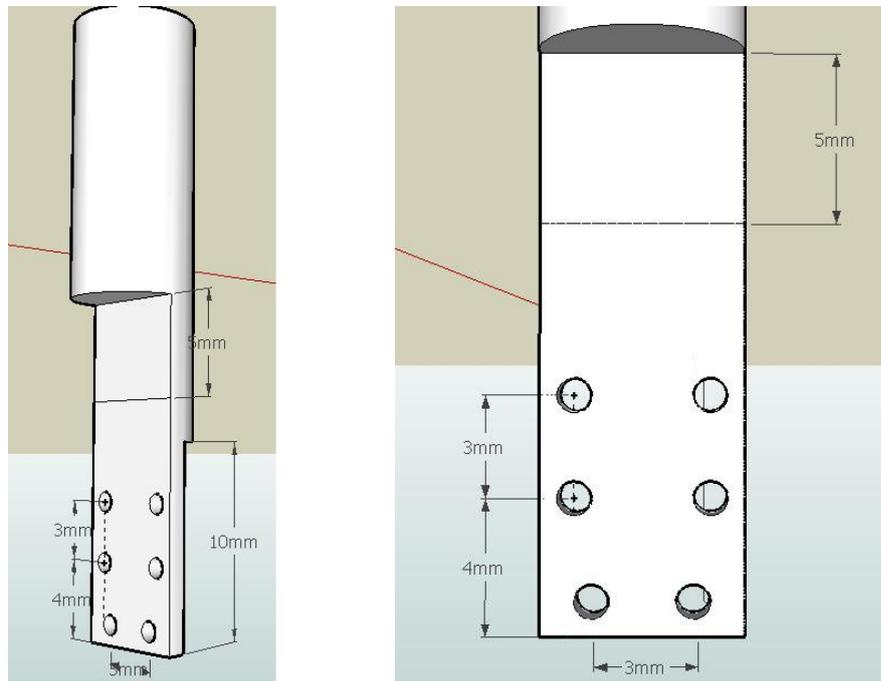


Figura 7: Esquema para confecção do porta-amostra.

As medidas de resistividade foram realizadas no mesmo criostato usado para medidas de magnetização, mas usando uma haste especialmente confeccionada para estas medidas. As facilidades criogênicas, o controlador de temperatura e a bobina supercondutora são usados para realizar as medidas de resistividade variando a temperatura e campo magnético aplicado.

### 4.5.1 Confeção da haste

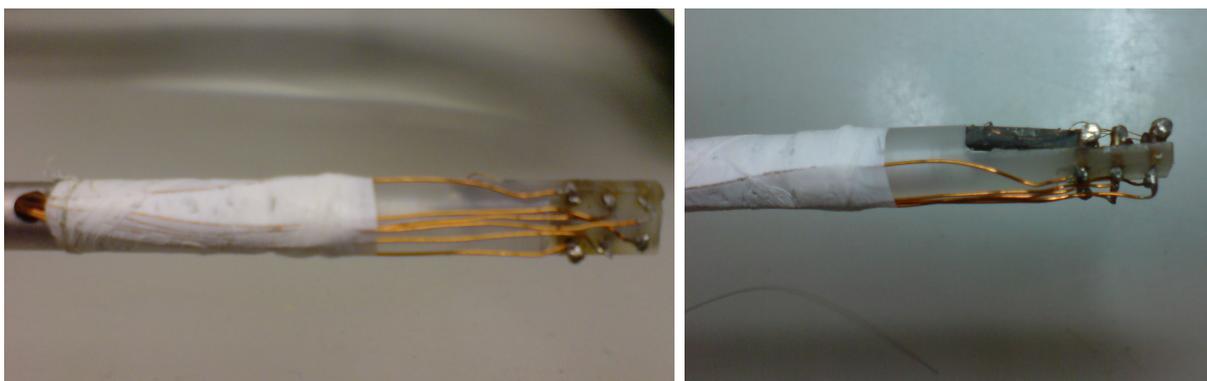
A confecção da haste foi feita seguindo os seguintes passos:

- usa-se uma haste oca de comprimento idêntico à usada para medidas de magnetização;
- no interior da haste são passados fios de cobre. Estes fios ligam os pontos de contato no porta amostra aos equipamentos de medida externos, tais quais fonte de corrente e nanovoltímetro;

- na ponta superior da haste foi adaptado um conector, ligado aos fios citados no item anterior, para facilitar a conexão de fios aos equipamentos externos;
- na ponta inferior é aparafusado o porta amostra ( explicado adiante). Pouco acima da ponta inferior há um orifício para passagem dos fios de cobre (ver figura 8b);
- um novo porta amostra foi confeccionado exclusivamente para medidas de resistividade e magnetorresistência. Este possui seis pontos para contatos elétrico, que são fios de cobre curtos inseridos em pequenas cavidades no porta amostra, com uma parte exposta e dobrada para contatos com a amostra. Estes pontos de contato são ligados aos fios que passam pelo interior da haste. Há também um espaço central para posicionamento da amostra.



(a) Visão superior.



(b) Visão inferior.

(c) Visão lateral.

Figura 8: Fotos do porta amostra com amostra de FeSe.

#### 4.5.2 Montagem da estação e medidas de resistividade

Além da haste há um nanovoltímetro, uma fonte de corrente e uma placa de conexão de fios para a estação de medidas de resistividade.

A placa para conexão dos fios é usada para facilitar as conexões. Um cabo coaxial ligado ao conector na ponta superior da haste e liga cada um dos fios do conector a soquetes nesta placa. Os soquetes facilitam a conexão aos equipamentos externos, o nanovoltímetro e a fonte de corrente.

O espaço de trabalho é bastante reduzido, com apenas algumas dezenas de milímetros quadrados (ver figura 7). Para tanto, a amostra deve ter forma de barra, com dimensões compatíveis com o porta amostra e com pelo menos 4 pontos de contato elétrico.

A amostra deve ser preparada seguindo este processo:

- a amostra é compactada em uma pastilha cilíndrica com uma prensa;
- a amostra deve ser cortada em forma de barra com dimensões que a permitam caber na parte central do porta amostra sem tocar em nenhum dos pontos de contato (ver figura 7);
- quatro contatos elétricos são feitos. Para cada contato, usa-se um ponto de tinta de prata e um fio condutor fino banhado na tinta. Os pontos de contato estão dispostos em:
  - dois pontos próximos às extremidades da barra, para transmitir corrente;
  - dois pontos centrais, para medidas de voltagem;
- Deve-se medir as distâncias entre estes pontos centrais assim como a área de seção reta da barra de amostra. Estes valores são essenciais para determinação da resistividade usando a equação 64.

$$\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot L} \quad (64)$$

- A amostra é enviada a um forno a aproximadamente 200°C, para secar a tinta de prata.
- Os fios são ligados aos pontos de contato no porta amostra. A amostra é então posicionada na parte central do porta-amostra, com uma camada de graxa de vácuo para adesão.
- Uma fonte de corrente contínua é ligada aos pontos externos na amostra (pontos 1 e 4 na figura 5).
- Um nanovoltímetro é ligado aos pontos de centrais na amostra (pontos 2 e 3 na figura 5).

### 4.5.3 Rotinas de medidas de resistividade

Há vários tipos de medidas que podem ser realizadas no criostato. Para cada uma destas rotinas de medida um programa LABVIEW foi criado.

- Voltagem versus corrente elétrica ( $VxI$ )

O usuário deve entrar com valores de corrente inicial ( $I_i$ ) e final ( $I_f$ ) aplicado na amostra e o número de pontos de medida ( $n$ ). Após a estabilização em uma determinada temperatura, a qual permanece constante durante toda a medida, mede-se a voltagem nos pontos centrais para cada ponto de medida. Esta medida é usada frequentemente para garantir a ohmicidade dos contato realizados na amostra.

- Resistividade versus temperatura ( $\rho x T$ )

Um valor de corrente é previamente escolhido, o qual permanecerá fixo durante a toda a medida. Para cada valor de temperatura, são feitas duas medidas de voltagem, nos pontos centrais, uma para cada sentido de corrente elétrica (pontos 1 e 4 na figura 5). Um procedimento importante é medir a voltagem para as duas possíveis direções da corrente elétrica. Assim, podemos anular ou minimizar os efeitos termoelétricos.

É possível fazer esta medida com campo magnético (da bobina supercondutora) aplicado sobre a amostra.

- Resistividade versus campo magnético ( $V \times H$ )

Em um valor fixo de temperatura e corrente elétrica. Em cada ponto de medida, um valor de corrente ( $I_b$ ), que gera o campo, é enviada para bobina supercondutora. Para cada um destes pontos, são feitas duas medidas de voltagem, nos pontos centrais, uma para cada sentido de corrente elétrica, como no procedimento anterior.

## 5 Resultados e discussão

Nesta seção apresentarei os dados obtidos assim como a respectiva discussão destes. Dividirei o trabalho em duas partes, a primeira relacionada à montagem e medidas usando a estação de medidas de resistividade e magnetorresistência, e uma segunda parte dedicada à análise detalhada de dois materiais estudados mais detalhadamente com o uso de outras técnicas de caracterização, tais como estrutural e magnética.

### 5.1 Estação de medidas de resistividade e magnetorresistência

#### 5.1.1 Medidas de resistividade

Duas rotinas de medida de voltagem versus corrente ( $VxI$ ) e resistividade elétrica versus temperatura ( $\rho xT$ ) foram criadas usando o programa LabVIEW. Adicionalmente, estas duas rotinas de medidas podem ser usadas enquanto há aplicação de campo magnético externo, com o uso da bobina supercondutora do criostato.

Uma medida extensivamente realizada é a curva  $VxI$  (ver figuras 9 e 10 como exemplo). Esta foi a primeira rotina usada para avaliar a estação de medidas como um todo, para procurar e sanar defeitos e para testes em geral, além de servir de ferramenta de aprendizado sobre o equipamento. Esta medida é sempre usada para avaliar a qualidade dos contatos elétricos feitos na amostra e para verificar a região de temperatura na qual a medida será realizada, e corrente adequada para obter uma boa razão sinal/ruído no nanovoltímetro.

Uma boa forma de determinar se os contatos feitos sobre a amostra são ôhmicos ou não é através da dependência de voltagem com a corrente aplicada. Para isso, a medida  $VxI$  é previamente realizada e deve-se obter uma reta, cuja inclinação é o valor da resistência da amostra. Algumas medidas são apresentadas nas figuras 9, 10, 19 e 25. Nestas, a reta esperada foi obtida.

A amostra de GdNiIn (figura 9) apresentou um comportamento ôhmico a 4,2K, usando

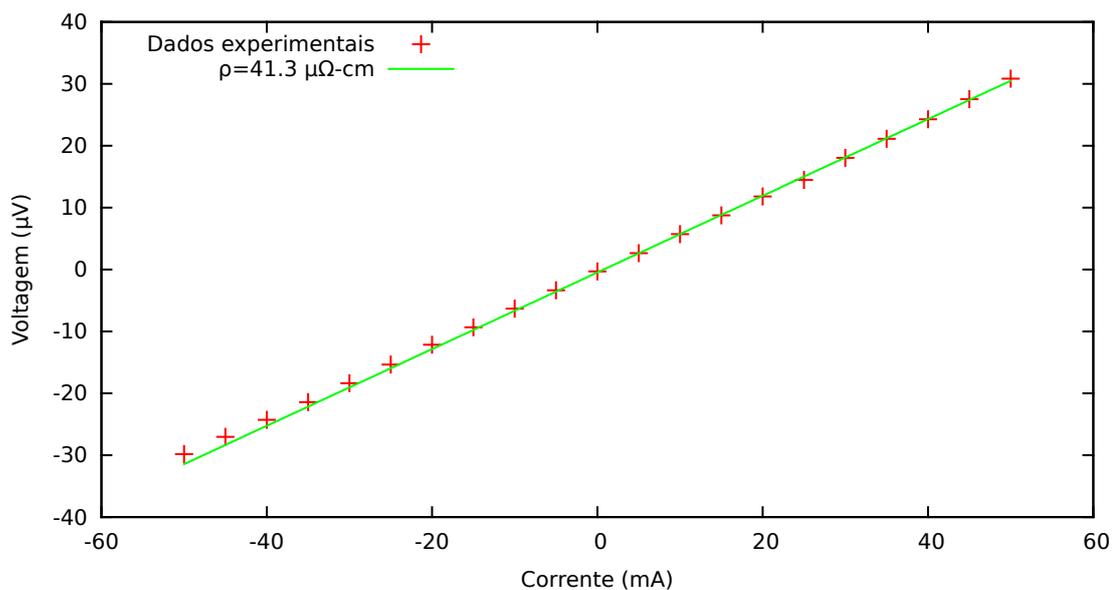


Figura 9: Medidas  $VxI$  do composto intermetálico GdNiIn obtidas a 4,2K.

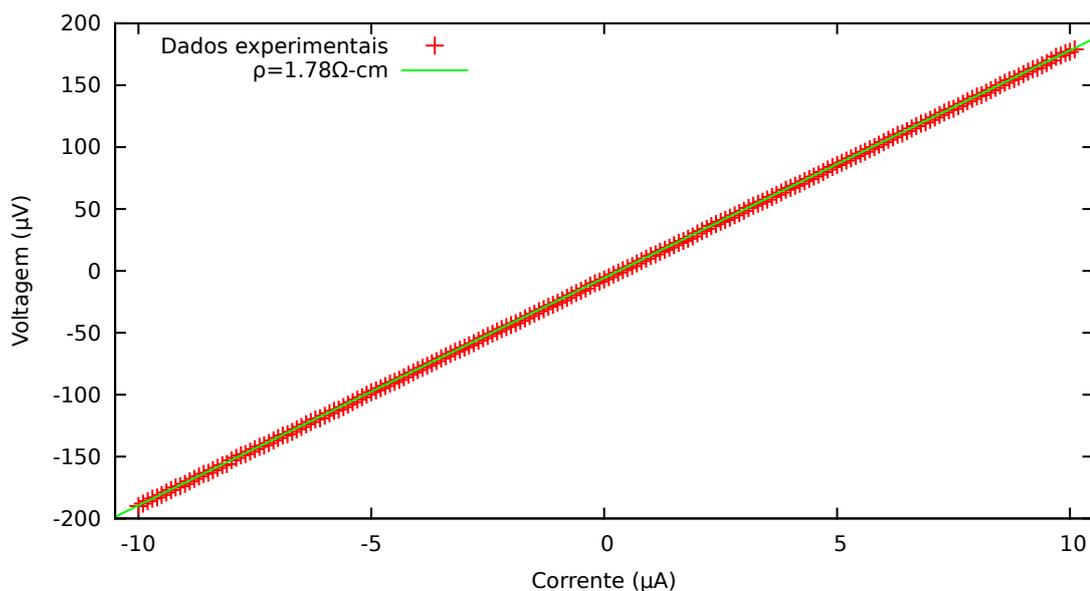


Figura 10: Medidas  $VxI$  do composto  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  obtidas a 4,2K.

valores de corrente de até 50mA, com baixa resistividade ( $40\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), compatível com condutores metálicos (da ordem de  $1\mu\Omega \cdot \text{cm}$  até  $100\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )[22].

Outra medida  $VxI$  para a amostra de  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  (figura 10) teve resistividade medida de  $1,78 \pm 0,35 \Omega \cdot \text{cm}$  em 4,12K, e a medida se mostrou linear usando correntes de até  $10\mu\text{A}$ . Valores maiores de corrente poderiam ser usados, mas a razão sinal/ruído já havia se mostrado adequada.

O comportamento não ôhmico para a curva  $VxI$  é esperado apenas em alguns raros casos (junções ou heteroestruturas, por exemplo), mas em geral, isto é indicativo de problemas nos contatos elétricos e soldas (formação de barreiras de energia). Além disso, quase todos os materiais podem apresentar comportamento não ôhmico quando há valores de corrente elétrica muito elevados, mas tais condições se encontram fora da capacidade do equipamento (a fonte é limitada a correntes elétricas de 100mA).

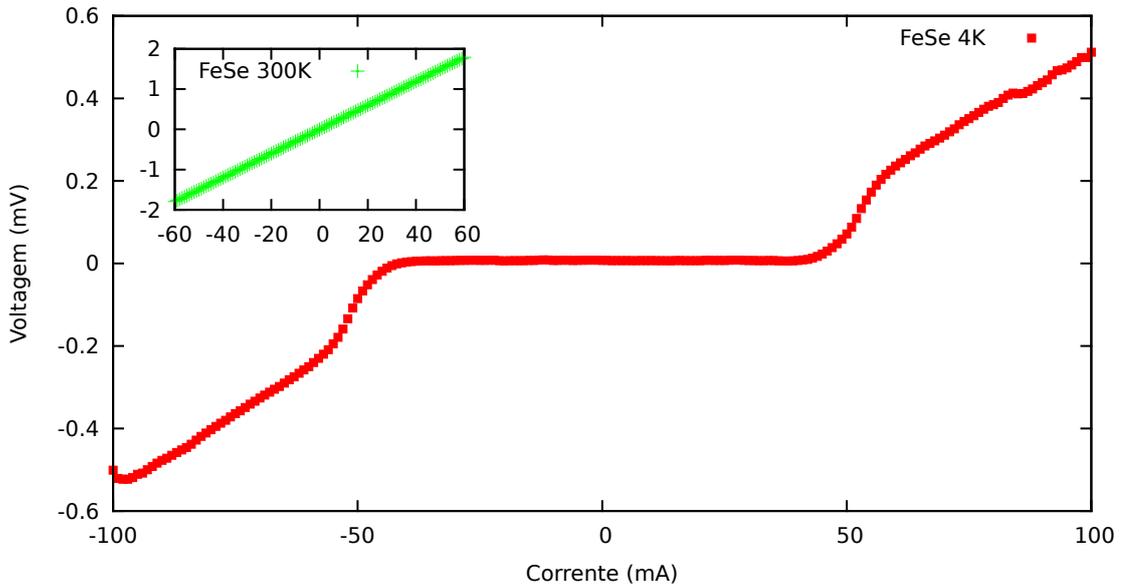


Figura 11: Curva  $VxI$  do composto FeSe obtida a 4K, e a 300K no subgráfico inserido.

O único caso não ôhmico medido é a amostra de FeSe, mostrada nas figuras 11, 27 e 28. Esta amostra é supercondutora abaixo de 8K. Sua análise completa está em uma seção dedicada neste trabalho.

Uma outra rotina de medidas,  $\rho xT$ , é usada para obter a resistividade em função da temperatura. Este tipo de curva traz uma grande riqueza de informações, dependendo do material, pois mostra o comportamento da resistividade em toda uma faixa de temperatura. É útil para identificar os tipos básicos, condutor, semicondutor e isolante, e também para visualizar transições no comportamento elétrico.

Foram testados alguns materiais, os quais são apresentados a seguir. Um exemplo de curva  $\rho xT$ , é apresentado na figura 12, para o GdNiIn. A resistividade é crescente com a

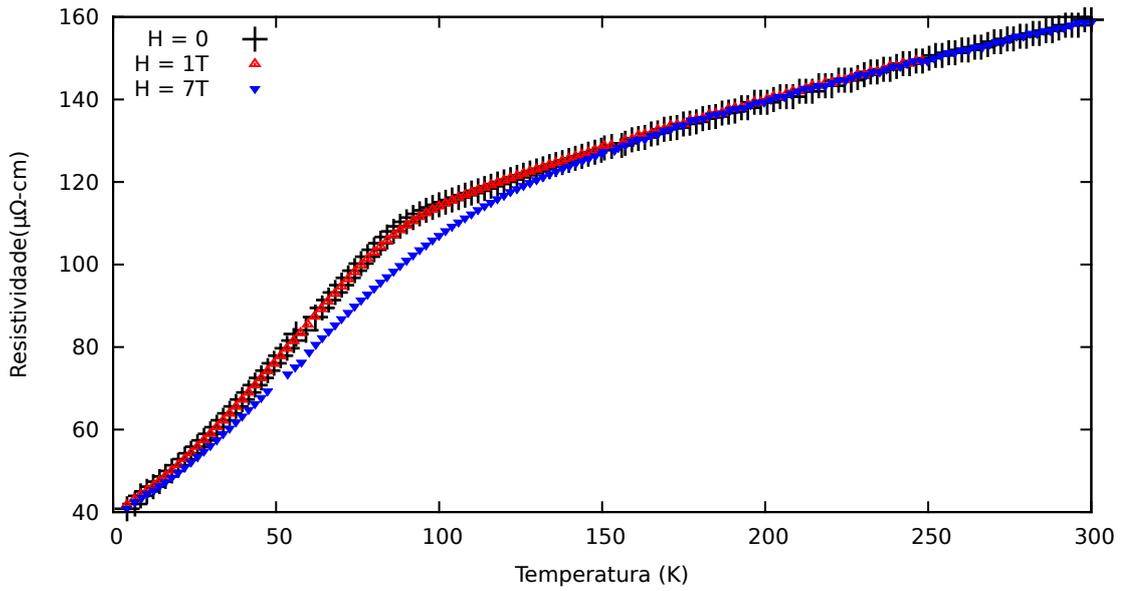


Figura 12: Curva  $\rho x T$  para vários valores de campo aplicado sobre o composto intermetálico GdNiIn.

temperatura quase linearmente abaixo de 90K, com um cotovelo e um crescimento mais lento após. Ao fazer esta medição aplicando campo magnético, observam-se modificações, dependendo da intensidade do campo aplicado. Este tipo de comportamento proporciona informações relacionadas com o transporte de carga neste composto e o efeito da ordem magnética, uma vez que este composto apresenta ordenamento ferromagnético abaixo de  $\sim 90$  K [23]. Resultados similares do comportamento resistivo térmico foram reportados na literatura para este composto por Merlo *et al* [14].

Um outro composto testado com a rotina  $\rho x T$ , foi o  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ . Este composto mostra que sua resistividade tem um comportamento decrescente a temperatura (ver figura 13). Este tipo de comportamento indica que a dependência térmica pode ser explicada pelo mecanismo de ativação térmica ou o mecanismo de saltos entre níveis localizados (modelo VRH), ou ainda, que este composto seja um metal pobre, cujos mecanismos de condução estão a efeitos extrínsecos como formação de barreiras de condução nos contornos e interfaces dos grãos ocasionadas pela baixa densidade conseguida na compactação. Este material tem uma energia de ativação, determinada usando a equação 59, de  $16,25 \pm 0,05 \text{ meV}$  (figura 14).

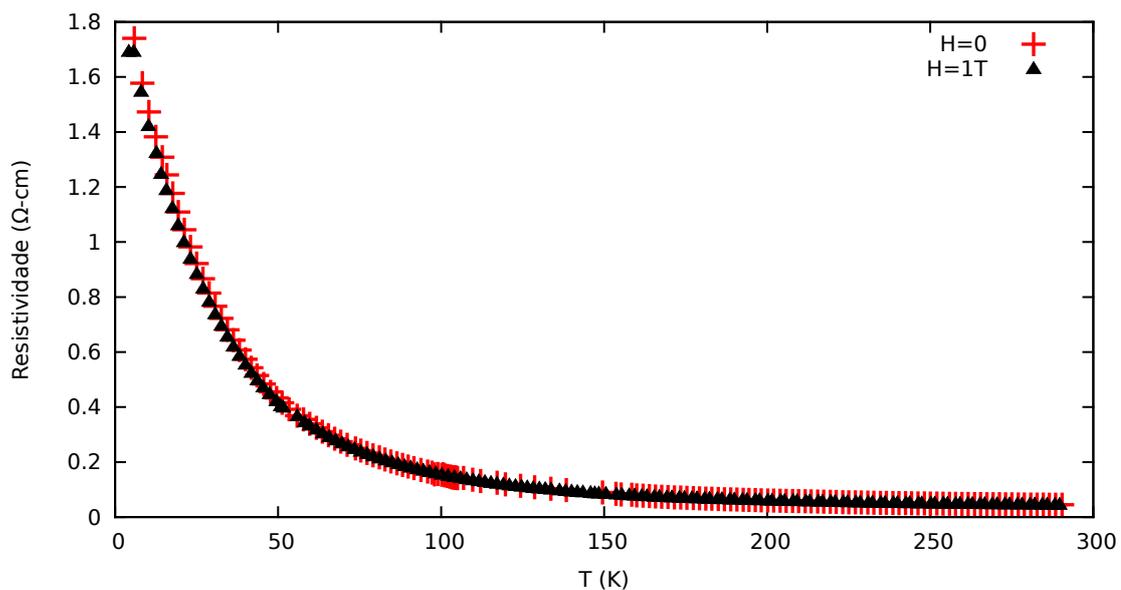


Figura 13: Curvas  $\rho xT$  do composto  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ , com campo de  $I \sim 1T$  e sem campo aplicado.

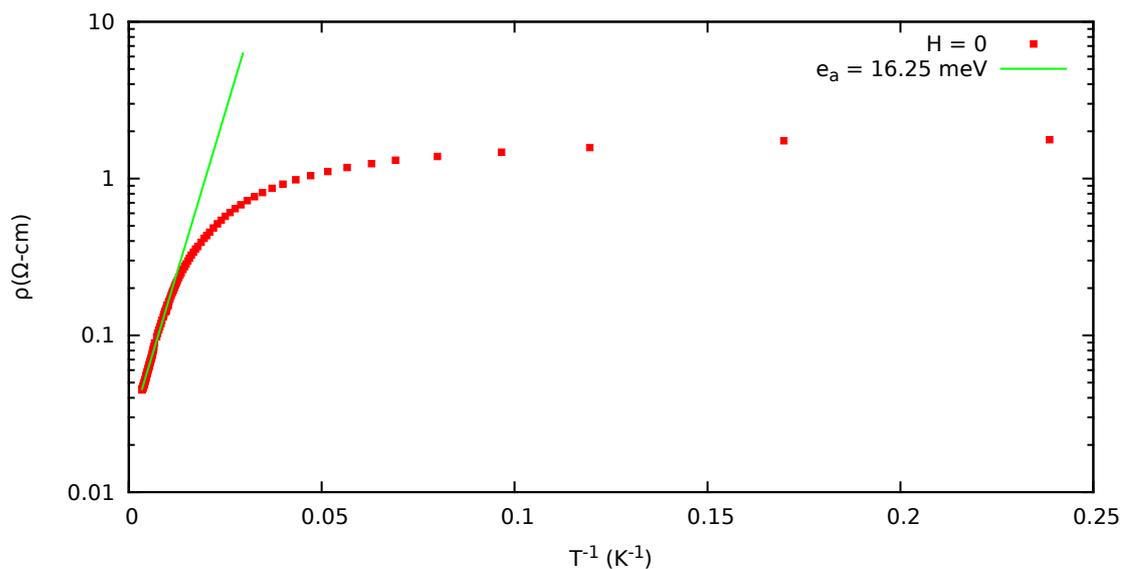


Figura 14: Curva  $\log(\rho)xT^{-1}$  do composto  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  (sem campo aplicado).

Outros dois compostos testados com a rotina  $\rho xT$  foram as amostras de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  e  $\text{FeSe}$ , cujas resistividades foram extremas, o primeiro apresentando valores elevados, próprios de semicondutores e isolantes, e o segundo, com resistividade nula em baixas temperaturas (ver figuras 20 e 26). Estes dois compostos serão estudadas em profundidade em suas respectivas seções dedicadas.

### 5.1.2 Medidas de magnetorresistência

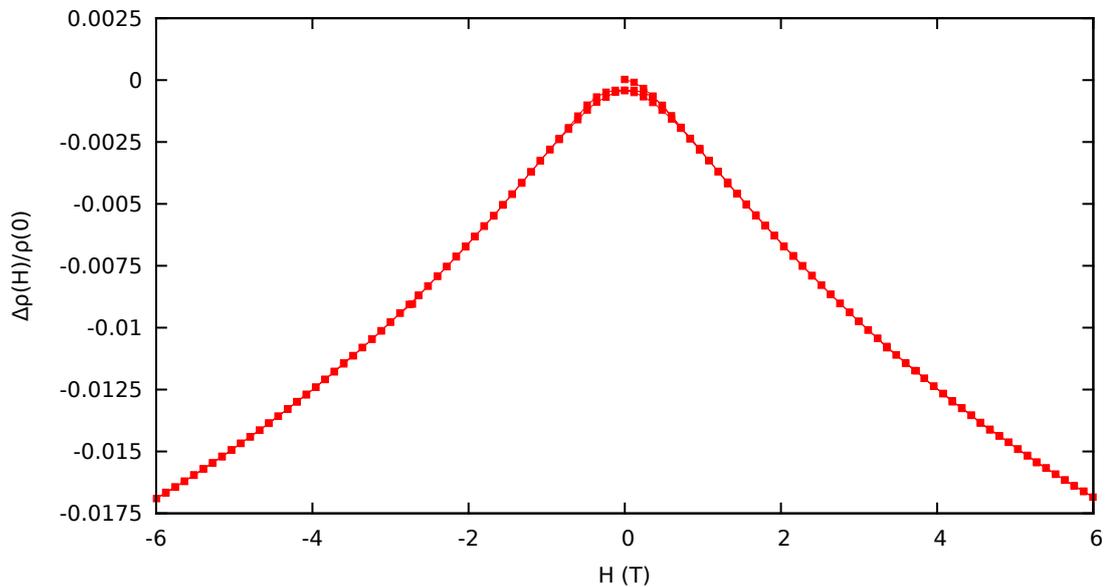


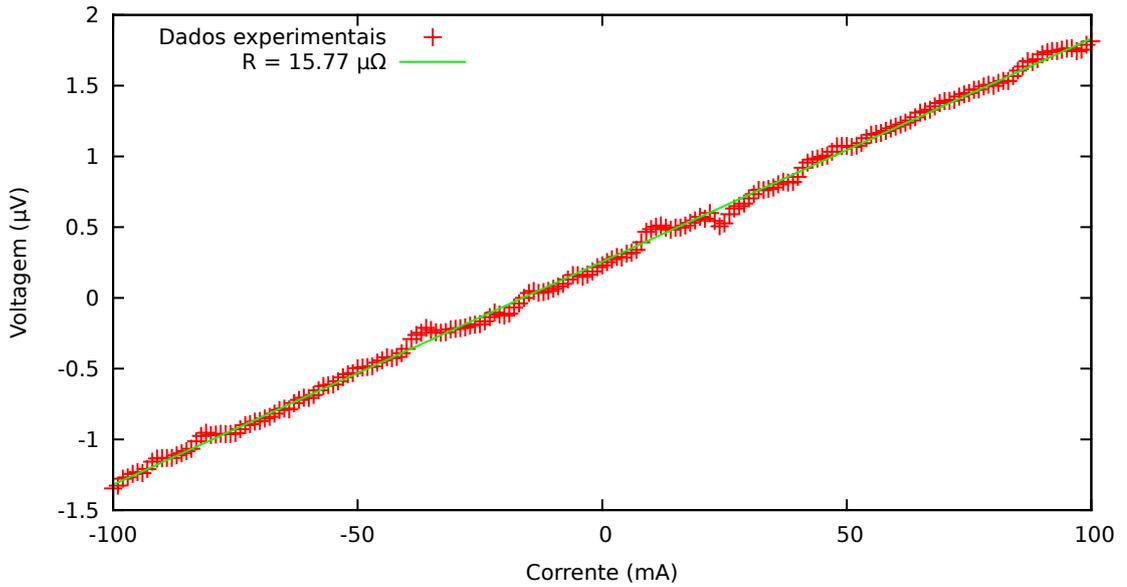
Figura 15: Curva  $\Delta\rho vs H$  do composto intermetálico GdNiIn obtida a 4,2K.

Um programa de medidas, chamado  $V \times H$ , ou  $\rho vs H$ , foi preparado para estudar o comportamento da resistividade com a variação do campo magnético aplicado. Especialmente útil para materiais onde o ordenamento magnético tem grande efeito na condutividade.

Em alguns materiais, o campo magnético aplicado eleva o grau de ordenamento e eleva a condutividade. Um dos materiais medidos em nossa estação de medidas, o GdNiIn, exemplifica bem este efeito, como visto na figura 12 em temperaturas abaixo de 90K. A figura 15 mostra a variação da resistividade com o campo aplicado obtida a 4,2K. A resistividade decresce com o aumento do campo aplicado. Apesar de termos uma variação da resistência relativa pequena ( $\sim 1,6\%$ ), este resultado garante que a medida numa amostra com sinal magnetorresistivo maior também seja medida no nosso instrumento.

### 5.1.3 Limites do equipamento

Assim como qualquer outro equipamento de medidas, há limitações no conjunto usado. O fator limitante mais notável (e maior fonte de dificuldades na execução das medidas) é

Figura 16: Medidas  $V \times I$  de cobre obtidas a 77K.

a dimensão do espaço disponível no porta-amostras. Podemos ver na figura 7 que há um pequeno espaço de trabalho, em uma área de aproximadamente 6mm por 8mm, e altura de aproximadamente 3mm. Todas as amostras e fios de conexão devem se encaixar neste pequeno espaço.

Para valores de resistência acima de  $10M\Omega$ , os valores de corrente atingem a resolução mínima da fonte de corrente, a faixa de nA, perde-se a precisão e todos dados obtidos foram associado a ruído. As medidas de resistividade do  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  na figura 20 mostram esse limite em torno de 120K.

Um teste para explorar o limite inferior de resistência foi realizado usando cobre à temperatura de 77K, com a curva obtida na na figura 16. A reta que indica o comportamento ôhmico é observada com clareza, com um valor de resistência de  $15,77 \pm 0,04\mu\Omega$ . A medida de tensão é próxima ao limite de resolução e já bastante ruidosa ao aplicar a corrente máxima da fonte de corrente. Este deve ser o limite inferior para medidas de resistividade.

A faixa de temperatura para medidas tem valor mínimo de 4,2K, temperatura do hélio líquido. Podemos atingir valores menores sob vácuo na câmara de hélio, não testado

devido ao alto custo de hélio líquido. A máxima temperatura é de 320K, que não deve ser ultrapassada sob risco de danificar o porta amostra e outros materiais plásticos.

O campo magnético aplicado pode atingir até 8T, atingindo 65A, o limite de corrente da bobina supercondutora do criostato, e pode ser aplicado em ambos os sentidos.

## 5.2 Estudo detalhado das amostras de $\text{La}_2\text{RuO}_5$

### 5.2.1 Caracterização estrutural

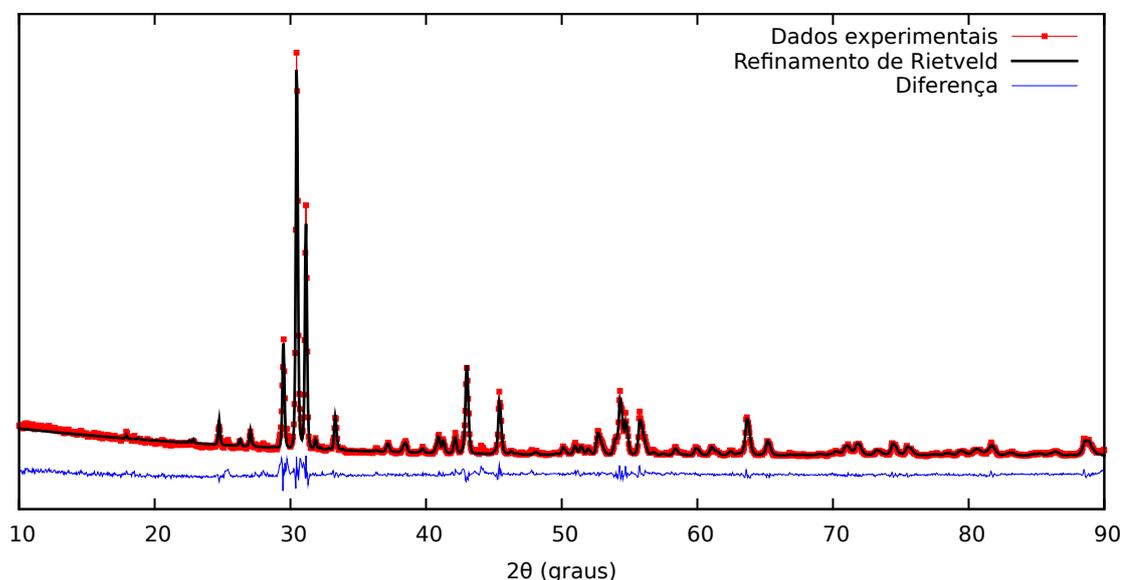


Figura 17: Difratograma de raios-X da amostra  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ .

Os quadrados representam os dados experimentais; a linha tracejada, o ajuste usando o método de Rietveld e a linha contínua, a diferença entre os dados experimentais e a curva calculada.

Tabela 2: Parâmetros de rede da amostra  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ , obtidos pela análise de Rietveld, e dados da literatura.

O parâmetro angular  $\beta$  foi mantido fixo, usando o valor obtido na literatura.

Parâmetro	Valor	Literatura
a	9,1850(1) Å	9,1878 Å
b	5,8279(1) Å	5,8313 Å
c	7,9526(1) Å	7,9575 Å
$\beta$	100,773°	100,773°

Tabela 3: Posições atômicas da amostra  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  e dados da literatura. As posições atômicas dos átomos de oxigênio foram mantidas fixas, com valores obtidos na literatura.

Átomo	x	$x_{\text{lit}}$	y	$y_{\text{lit}}$	z	$z_{\text{lit}}$
La	0,1703(5)	0,16911	0,2497(24)	0,2496	0,0376(9)	0,0382
La	0,5510(5)	0,55247	0,2641(21)	0,2623	0,3801(8)	0,3791
Ru	0,8497(8)	0,8505	0,2462(41)	0,2522	0,2112(12)	0,2115
O	0,2838	0,2838	0,015	0,015	0,780	0,780
O	0,3178	0,3178	-0,021	-0,021	0,376	0,376
O	0,9821	0,9821	-0,053	-0,053	0,712	0,712
O	0,8430	0,8430	0,169	0,169	0,959	0,959
O	0,4297	0,4297	0,159	0,159	0,099	0,099

Cada uma das amostras estudada através de difração de raios-X à temperatura ambiente. Os dados obtidos foram tratados com o programa DBWS[7], que usa o método de Rietveld. O difratograma da amostra usada nas outras medidas de magnetização e resistividade, está apresentado na figura 17. A análise usando o método de Rietveld apontou 98% da fase principal,  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ . Uma outra fase, provavelmente  $\text{LaRuO}_3$ , foi observada e corresponde aos 2% restantes. A presença de outras impurezas pode ser descartada, visto que os dados são pouco ruidosos e há boa convergência entre a curva observada e a calculada.

Com o ajuste pelo método de Rietveld, usando o programa DBWS[7], confirmamos a estrutura monoclinica e grupo espacial  $P2_1/C$ . Os parâmetros de rede e posições atômica, devidamente ajustados, estão listados nas tabelas 2 e 3. Podemos ver a concordância dos dados obtidos com os dados da literatura[3], que estão listados juntamente nas tabelas.

Este material é bastante sensível ao tratamento térmico e, principalmente, o processo de *quenching*. A rampa de aumento de temperatura deve ser lenta, em torno de 2K por minuto, para ajuda a reduzir as impurezas e defeitos na rede. Podemos observar na figura 18, no difratograma da amostra identificada como IS3, sintetizada usando a rampa de 2K/minuto, o pico em  $31,7^\circ$  relativo a impureza  $\text{LaRuO}_3$  é bastante reduzido em comparação com a amostra IS8 obtida usando uma rampa menos suave.

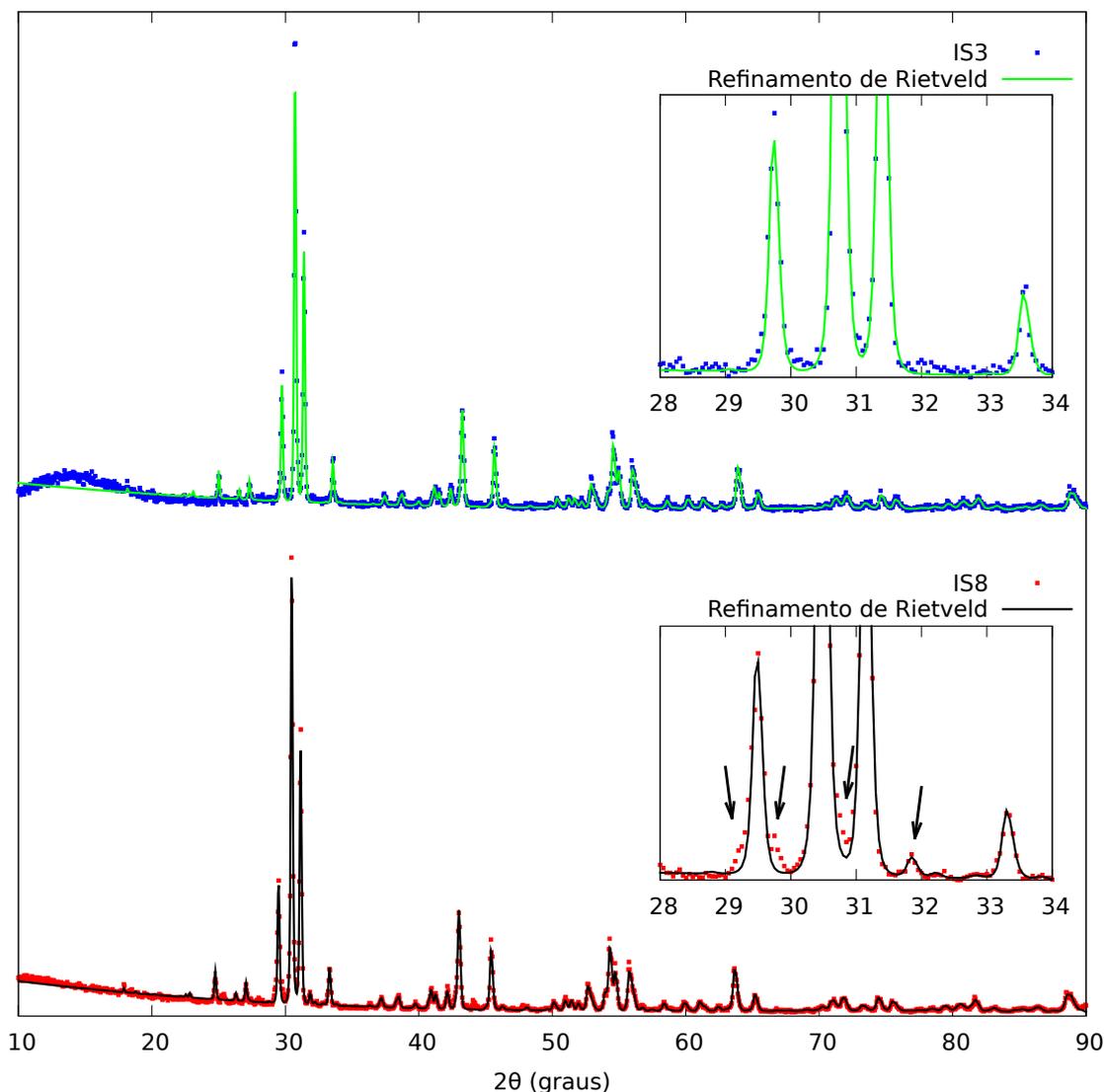


Figura 18: Difratomogramas de raios-x para duas amostras. As figura inserida superior mostram picos adicionais (indicados por setas) não observadas na amostra IS3 (figura inserida inferior).

### 5.2.2 Resistividade

A amostra usada nesta medida (IS8) apresenta resistividade elevada para nosso equipamento de medida, e chega ao limite de resolução abaixo de 100K. A amostra foi cortada em forma de barra dimensionada de forma a minimizar tanto quanto possível os efeitos geométricos, tendo em vista que o espaço de trabalho no porta amostra é limitado. As dimensões da amostra foram: comprimento de 4,4mm, largura de 3,5mm e espessura 1,5mm. Ainda assim apresenta valores altos de voltagem (na faixa de 100mV) mesmo

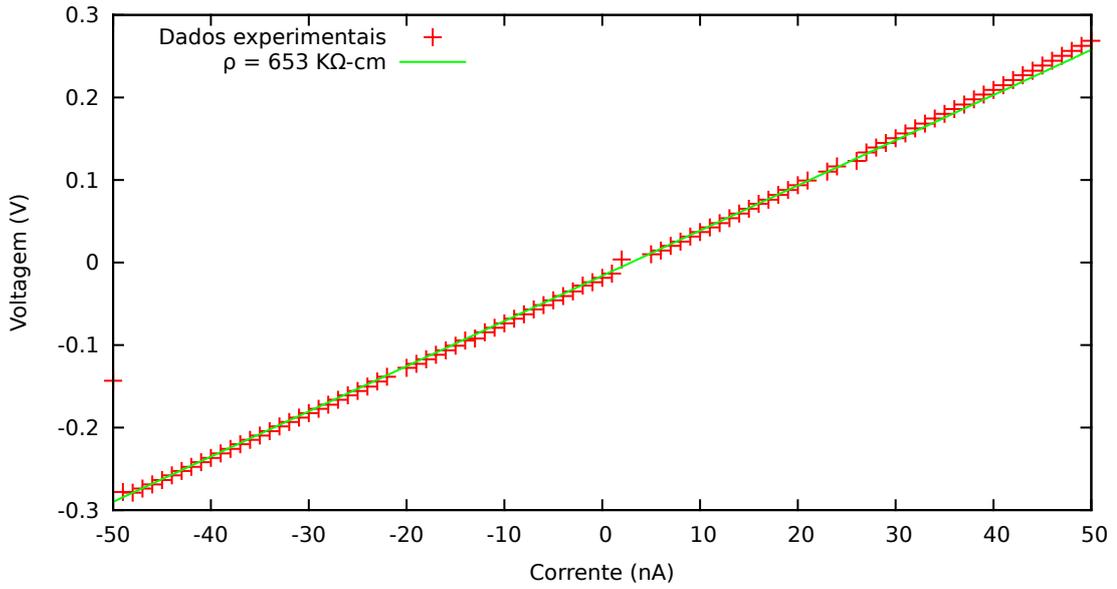


Figura 19: Curva  $VxI$  do composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  obtida a 100K.

quando aplicadas correntes perto do limite inferior do aparelho (na faixa dos nA) nessa amostra.

Para testar a ohmicidade dos contatos foi obtida a curva  $VxI$  na temperatura de 100 K, e este gráfico é apresentado na figura 19. O valor de resistividade medida nesta temperatura foi de  $653 \pm 74 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}$ . O alto valor do ruído observado abaixo de 120K impossibilitou as medidas  $\rho xT$ .

Nesta medida de resistividade em função da temperatura, observamos que o composto conduz mediante ativação térmica, como mostrado na figura 20 em escala log na vertical. Há uma variação de três ordens de magnitude do valor de resistência de 120K até 300K. Os dados são compatíveis com os obtidos por Malik *et al.* e Khalifah *et al.* [11, 12]. Uma medida extra, com aplicação de campo magnético aplicado de 5T foi realizada (ver figura 20).

Com os dados da curva  $\rho xT$  sem campo magnético aplicado ( $H=0$ ), foi montado o gráfico  $\log(\rho)xT^{-1}$  (ver na figura 21). A resistividade mostra um comportamento exponencial com o inverso da temperatura, e o comportamento linear observado nas duas regiões na figura 21 sugere que o mecanismo de condução é por ativação térmica (equação 59).

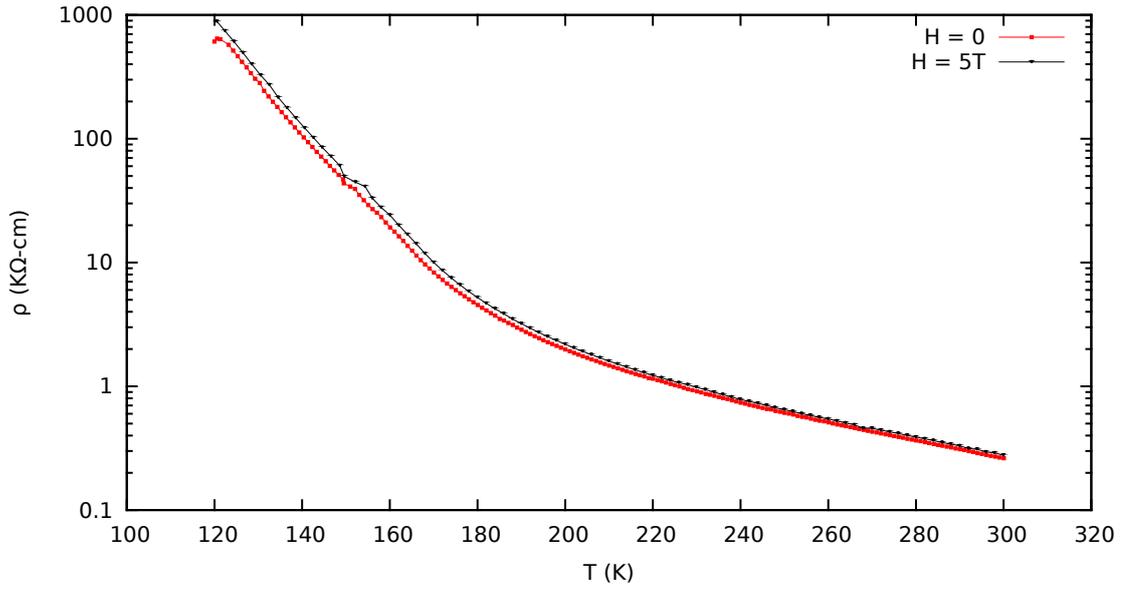


Figura 20: Curva  $\rho xT$  do composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  com campo de 5T e sem campo.

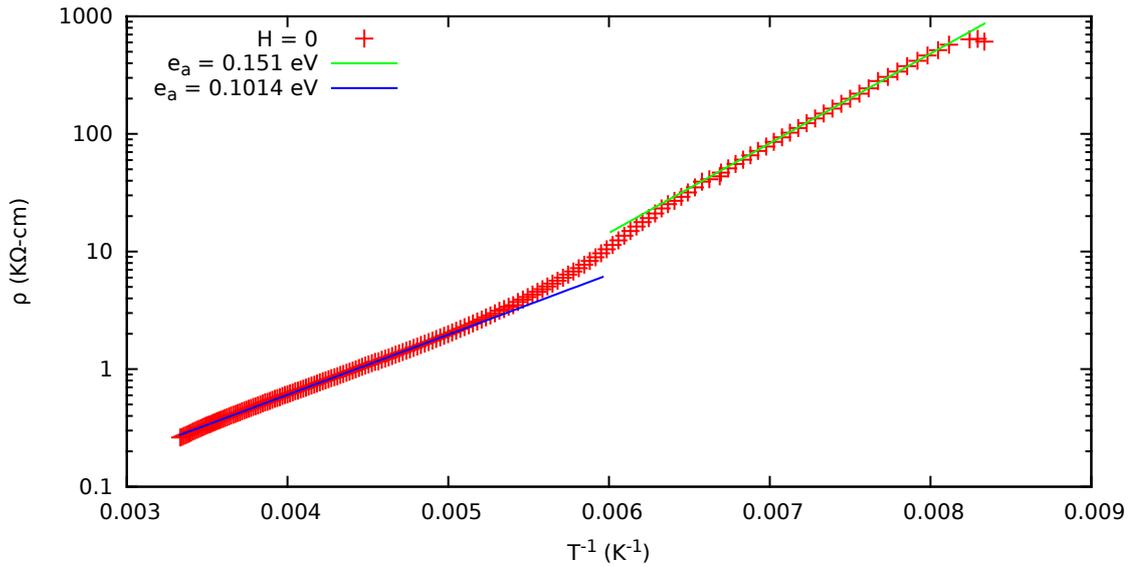


Figura 21: Curva  $\log(\rho)xT^{-1}$  do composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  (sem campo magnético aplicado).

Como pode-se observar na figura 21, o desvio do comportamento linear na região entre as temperaturas de 150K e 200K ( $0,0067\text{K}^{-1}$  e  $0,0050\text{K}^{-1}$  em valores de  $T^{-1}$  respectivamente) foi relacionada à transição estrutural (de monoclinica para triclinica) e magnética reportada na literatura [11, 12]. Em temperaturas abaixo de 150K ( $T^{-1} = 0,0067\text{K}^{-1}$ ) obtivemos uma energia de ativação de  $150 \pm 1\text{meV}$ , e após 200K, ela cai para  $101,4 \pm 0,1\text{meV}$ . Estes dados são condizentes com os obtidos na literatura [12, 2]. Estes dados garantem a boa

qualidade de nossas amostras. Apesar destas evidências, uma análise mais detalhada e considerando outros mecanismos de condução é necessária para caracterizar melhor este composto.

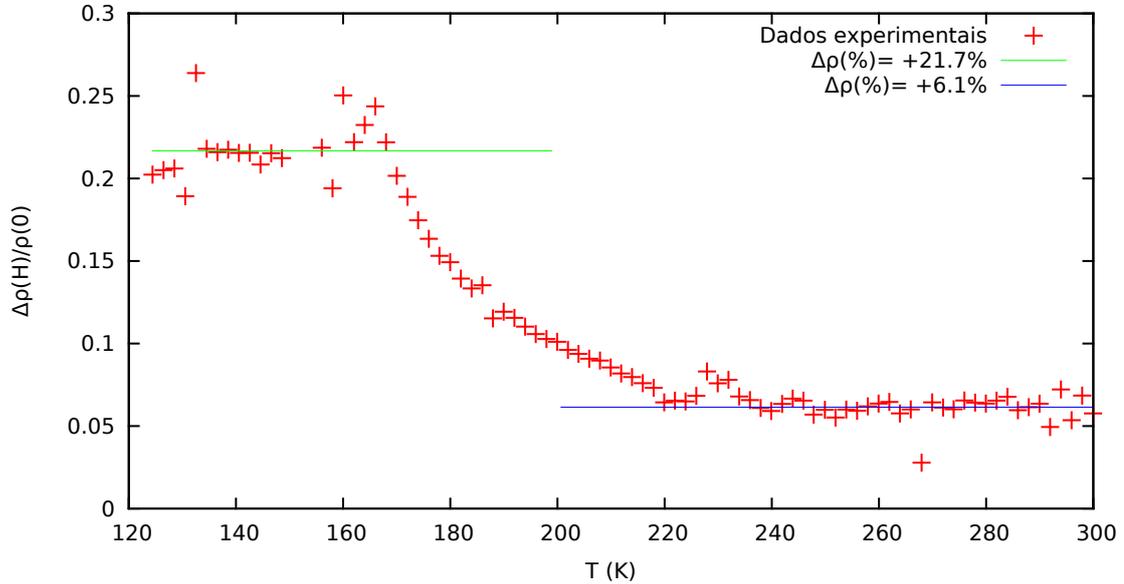


Figura 22: Curva  $\frac{\Delta\rho}{\rho}xT$  entre dados com campo aplicado de 5T e sem campo, para o composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ .

Para as medidas aplicando campo de 5T (ver figura 20), ao traçar um gráfico com a variação relativa de resistividade, na figura 22, observamos um aumento de resistividade de  $6,5\% \pm 0,1\%$  acima de 220K, e de  $21,6\% \pm 0,4\%$  abaixo de 165K. Esperava-se que a variação relativa da resistividade não se alterasse ao passar de uma região de temperatura para outra (da fase triclinica para monoclinica), já que as energias de ativação obtidas das curvas de  $\rho xT$  sob influencia do campo magnético são similares às obtidas das curvas sem campo magnético. A variação da resistividade na região de baixas temperaturas (abaixo de 165K) é superior ao valor obtido em altas temperaturas (acima de 200K), e esta diferença só pode ser melhor explicada com medidas adicionais.

### 5.2.3 Caracterização magnética

A medida de magnetização versus temperatura para a amostra de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  está apresentada na figura 23. Foram realizadas 150 leituras (medições) por ponto, para

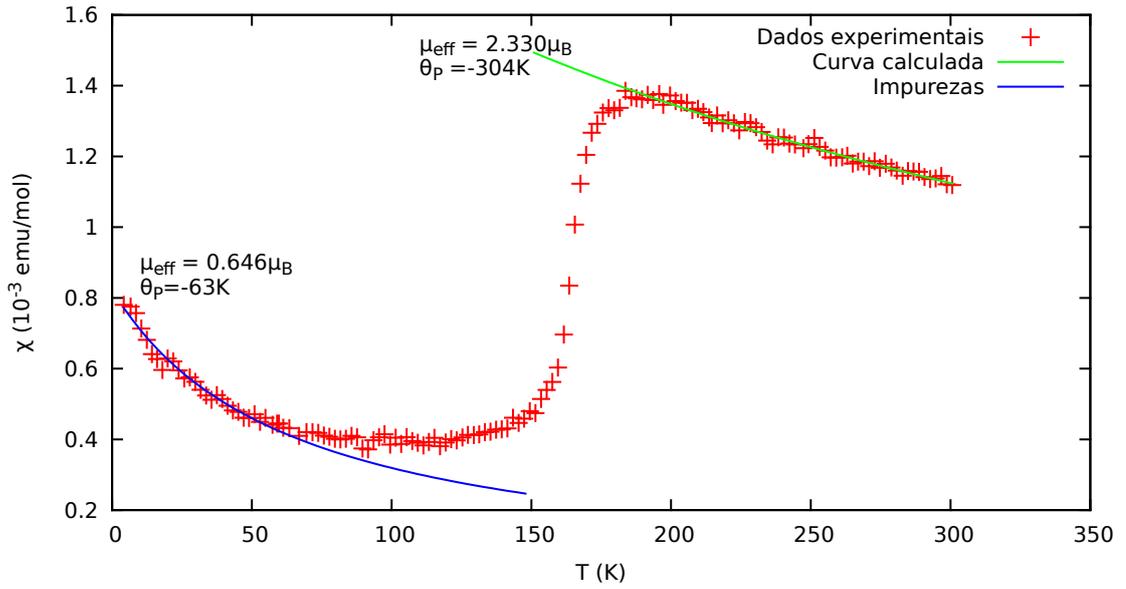


Figura 23: Curva  $\chi vs T$  do composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  (amostra IS8).

redução de ruído. Adicionalmente, o campo aplicado foi de 1T (ou 10kG), um valor elevado, porém necessário para boa visualização dos dados com o equipamento disponível.

Acima da temperatura de 200K, os dados seguem a Lei de Curie-Weiss (equação 7), com valor de  $\mu_{eff}$  igual a  $2,33 \pm 0,06\mu_B$  por íon de rutênio e temperatura de Curie paramagnética ( $\theta_p$ ) de  $-304 \pm 15K$ , compatível com um ordenamento anti-ferromagnético.

Segundo a literatura [12], o rutênio está em um sítio octaédrico, e há uma diferença de energia entre três níveis orbitais  $t_{2g}$  e dois  $e_g$  de maior valor. O rutênio tem estado de oxidação 4+, com configuração  $4d^4$  e  $S=1$ , com os elétrons ocupando os três níveis  $t_{2g}$ , como mostrado na figura 4. Para este caso, o momento magnético efetivo do  $\text{Ru}^{4+}$ , seguindo a equação 31, deve ter o valor  $\mu_{eff} = 2,828\mu_B$ . O valor medido ( $2,330 \pm 0,061\mu_B$ ) está 20% distante do valor teórico, mas aceitável, e é compatível também com os valores  $2,72\mu_B$  e  $2,53\mu_B$  reportados na literatura [11, 12].

Como se pode observar na figura 23, há uma clara transição de fase de primeira ordem em torno de 165K. A transição, em si é bem alargada, se estendendo de 150K até 190K, muito possivelmente devido ao alto campo aplicado. Há uma transição de fase sólido-sólido, com mudança de estrutura monoclinica para triclinica [11, 12], e magnetização média nula

abaixo da transição.

O sinal magnético dominante, proveniente dos íons  $\text{Ru}^{4+}$ , desaparece abaixo de 150K, sobrando uma curva paramagnética aproximadamente dez vezes menos intensa. A fase impura encontrada,  $\text{LaRuO}_3$ , não pode ser associada a este sinal sozinha pois representa 2% da massa (amostra IS8), deveria ter uma momento efetivo da ordem de  $10\mu_B$  por íon de rutênio, o que é absurdo. O valor de 1T de campo magnético usado nas medidas foi relativamente elevado e deve ter uma influência no sinal diferente de zero observado abaixo de 150K.

Importante notar que estas medidas apenas são capazes de determinar o campo magnético macroscópico apenas. Não há a possibilidade de afirmar, com base nestas medidas apenas, que o momento magnético do rutênio é nulo, como indica Khalifah *et al.* [12].

Para investigar se o momento magnético dos íons  $\text{Ru}^{4+}$  desaparecem abaixo da transição, foram feitas medidas através da técnica de correlação angular perturbada (PAC). Estas medidas foram realizadas no IPEN, no grupo de Interações Hiperfinas, sob responsabilidade do Dr. Artur Carbonari. Os resultados indicam que o momento magnético correspondente ao spin  $S=1$  ainda está presente mesmo a 15K. Estes resultados corroboram os reportes na literatura das referências V. Eyerte *et al* [15] e Wu *et al* [16], e excluem a possibilidade de perda de momento magnético dos íons  $\text{Ru}^{4+}$  abaixo de 160K. Os resultados obtidos são apresentados no Apêndice A.

## 5.3 Estudo detalhado das amostras de FeSe

### 5.3.1 Caracterização estrutural

Tabela 4: Parâmetros de rede da amostra de FeSe com estrutura tetragonal.

Parâmetro de rede	Dados	Literatura
a	3,768 Å	3,765 Å
c	5,525 Å	5,518 Å

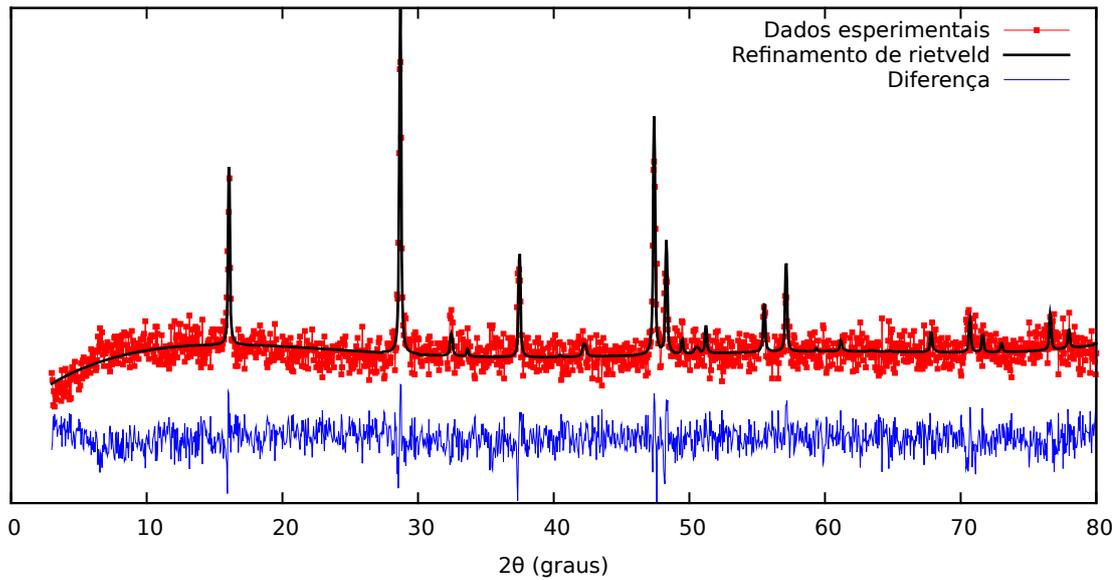


Figura 24: Difratograma de raios-X da amostra FeSe.

Tabela 5: Parâmetros de rede e posições atômicas da amostra de FeSe com estrutura tetragonal.

Todos os valores foram mantidos fixos.

Átomo	x	y	z
Fe	0	0	0
Se	0	0.5	0.26

Cada uma das amostras foi estudada por difração de raios-X. Os dados obtidos foram tratados usando o programa Powdercell [1]. Nenhuma das amostras apresentou fase única. Há FeSe em duas fases distintas, a tetragonal[5] e a hexagonal[6]. Destas fases, apenas a fase tetragonal é associada à supercondutividade.

A amostra (nomeada IS15), usada nas medidas de resistividade e magnetização, foi preparada com uma estequiometria de  $\text{Fe}_1\text{Se}_{0.9}$ . A análise por método de Rietveld apontou 93,7% de fase tetragonal e 6,3% de fase hexagonal. O difratograma obtido está representado na figura 24. Este difratograma é notavelmente ruidoso, e isto pode ter mascarado a presença de picos relacionados fases com Fe-O ou ferro elementar.

A fase principal, tetragonal, tem estrutura semelhante ao cristal PbO, grupo espacial  $P4/nmm$ . Os parâmetros de rede ajustados estão listados na tabela 4, e os valores são coerentes com os observados na literatura [4, 5]. As posições atômicas, listadas na tabela

5, foram mantidas fixas. Apesar do ruído no difratograma, estes resultados garantem o sucesso em obter a fase tetragonal de FeSe em uma percentagem muito elevada comparada às citadas na literatura [4, 13].

### 5.3.2 Resistividade

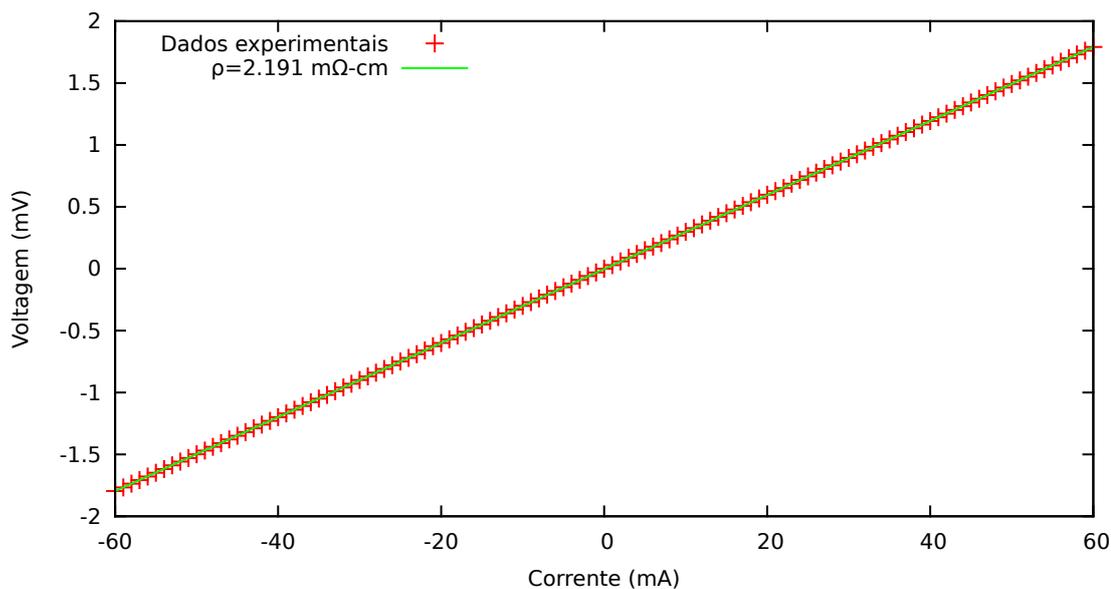
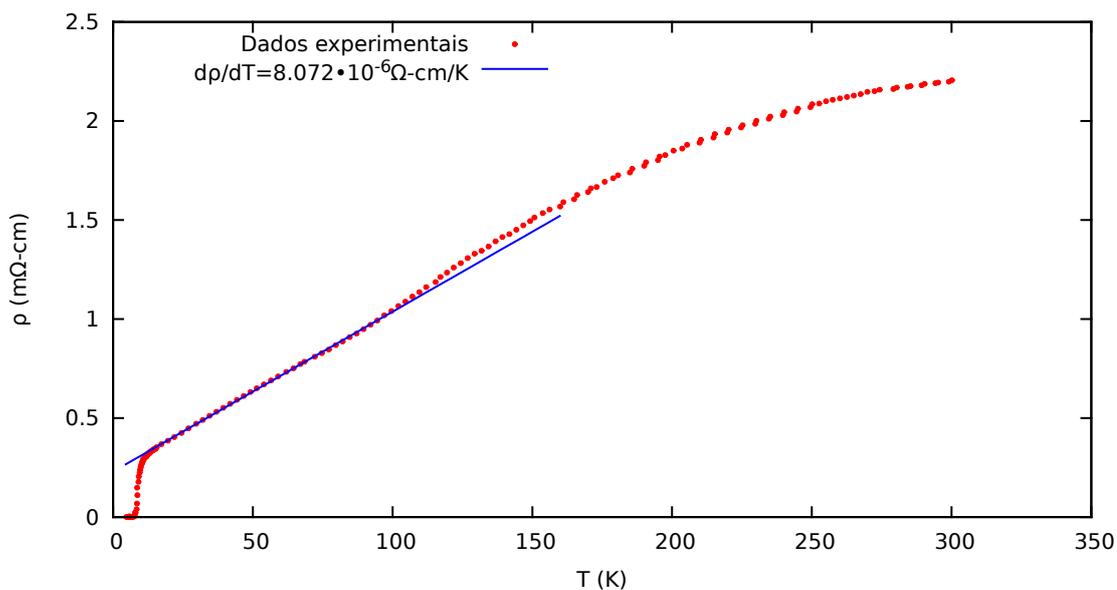
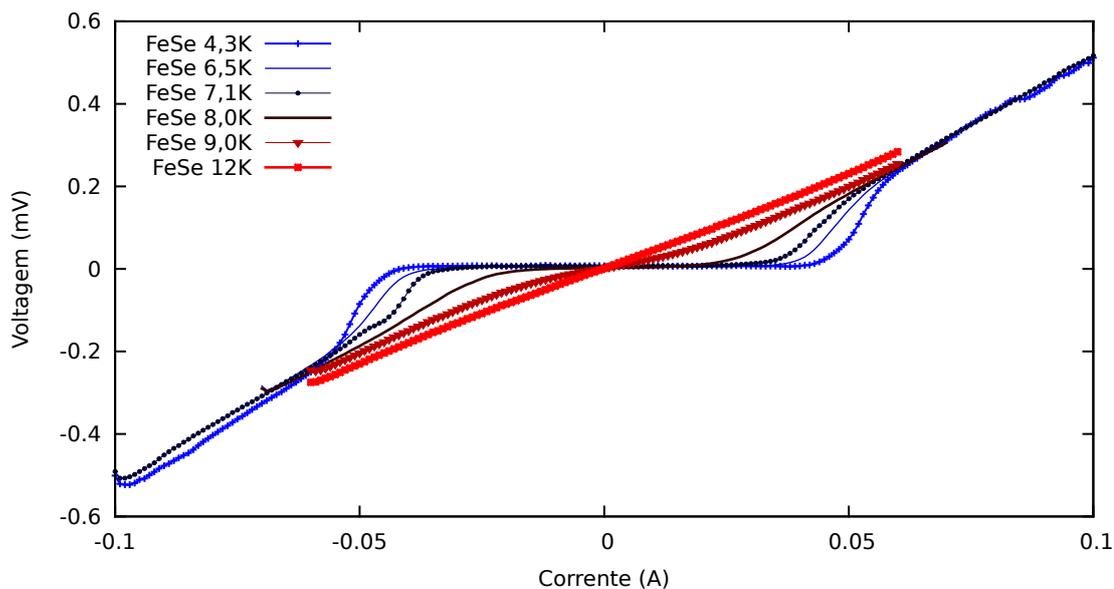


Figura 25: Medidas  $VxI$  do composto FeSe obtidas a 300 K.

Na figura 25, mostra-se a curva  $VxI$  obtida a 300K. Em altas temperaturas o FeSe é um condutor metálico, e esta condutividade é associada ao ferro de sua composição. De fato, observa-se um valor de resistividade de  $2,191(89)m\Omega - cm$ , compatível com materiais metálicos, como mostrado no gráfico de  $VxI$ , na figura 11.

A figura 26 apresenta a dependência da resistividade com a temperatura. O comportamento supercondutor é dominante abaixo de 12K, com uma larga transição até 8K, ponto abaixo do qual a resistência é nula, como visto nas figuras 26, 27 e 28.

Figura 26: Curva  $\rho x T$  do composto FeSe.Figura 27: Curvas  $V x I$  do composto FeSe em várias temperaturas.

Acima da região supercondutora, entre 12K e 100K, a resistividade cresce linearmente com a temperatura (comportamento esperado para um condutor metálico) a uma taxa  $\frac{d\rho}{dT} = 8,07 \pm 0,32 \cdot 10^{-6} \frac{\Omega-cm}{K}$ . Acima de 100K, há uma subida anômala no valor de resistividade e um largo ombro, e após este, acima de 200K, há uma tendência a saturação.

Medidas adicionais são necessárias para estudar este comportamento, uma vez que as medidas realizadas neste trabalho foram focadas na região de baixas temperaturas.

### 5.3.3 Supercondutividade e parâmetros críticos

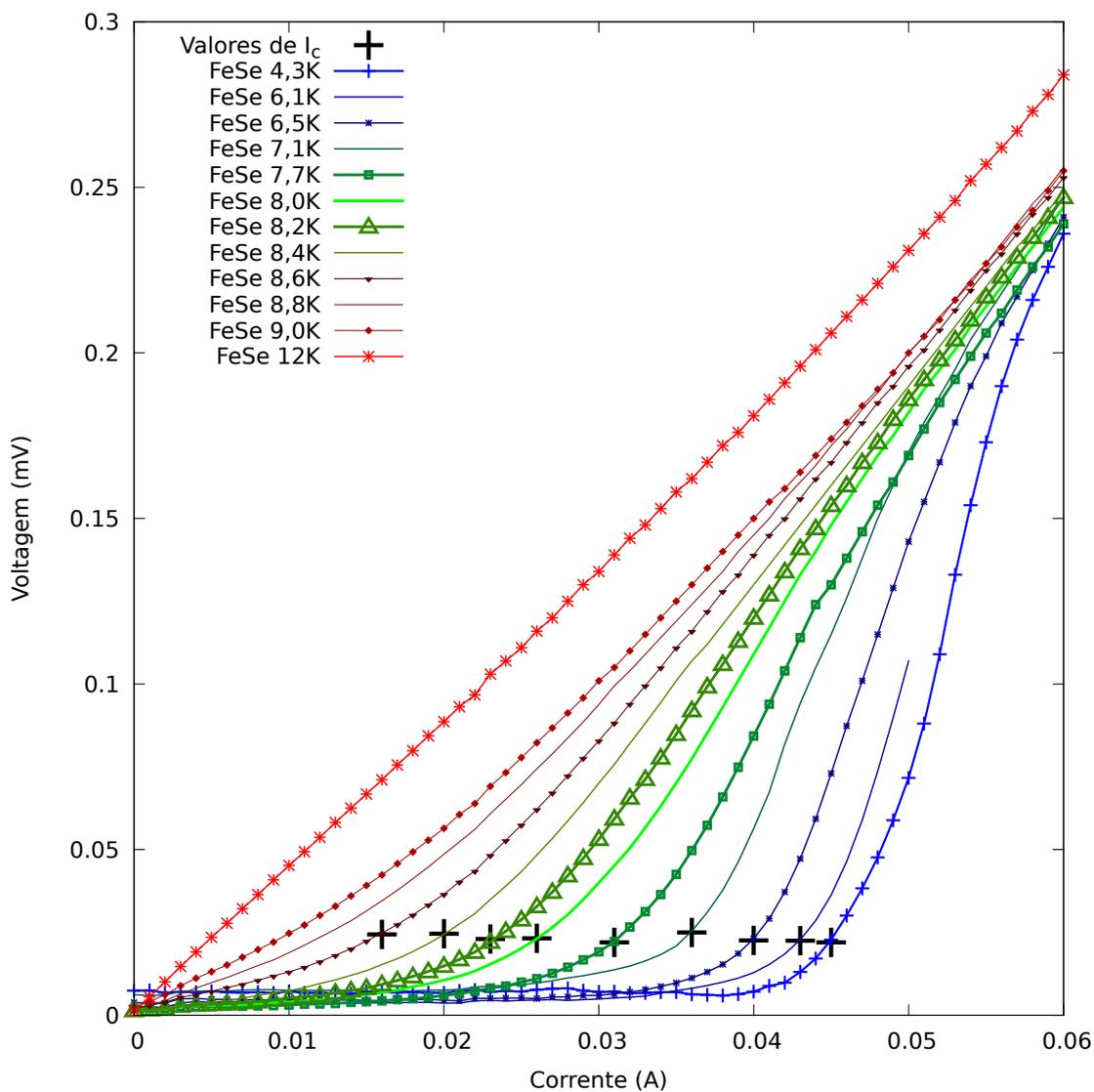


Figura 28: Curvas  $V \times I$  do composto FeSe em diferentes temperaturas.

Podemos perceber nas figuras 11, 27 e 28 que há um valor de corrente acima do qual a resistência deixa de ser nula. Este é a chamada corrente crítica  $I_c$ . Este não é um

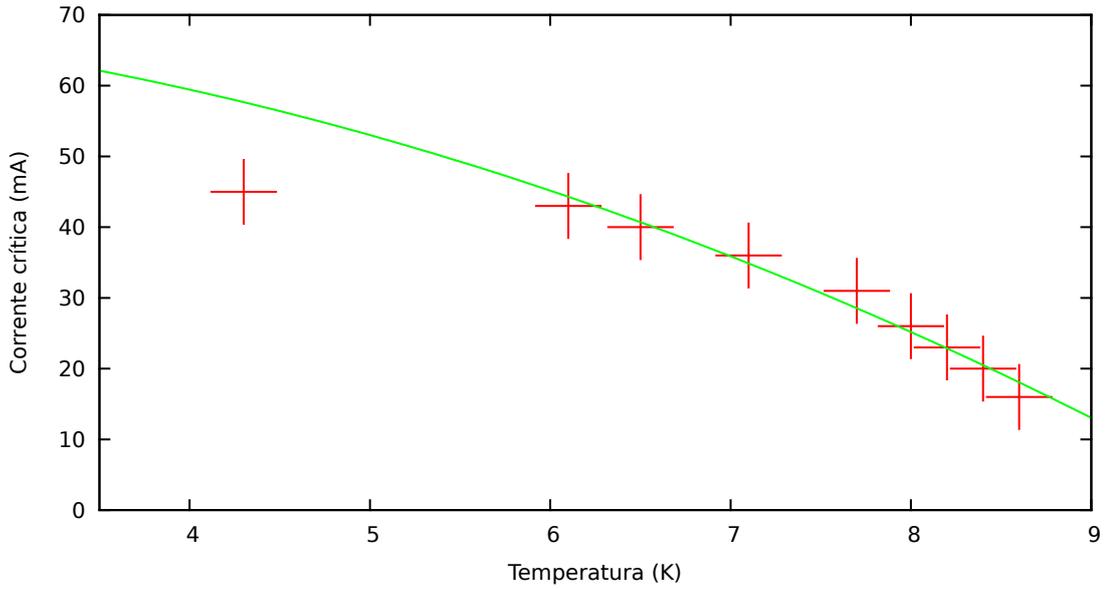


Figura 29: Curva de  $I_c x T$  do composto FeSe.

parâmetro fundamental para a supercondutividade, uma vez que a corrente crítica é aquela que gera campo magnético crítico na superfície do supercondutor.

Em todas as curvas, a transição é bem alargada, em parte, devido ao fato de o FeSe é um supercondutor tipo-II [4], logo, há dois campos magnéticos críticos,  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . Com os dados obtidos, podemos estudar o comportamento da corrente crítica inferior  $I_{c1}$ , que é a própria  $I_c$ . Não é possível fazer um estudo da corrente crítica superior,  $I_{c2}$ , localizada próxima ao fim da transição onde a amostra já apresenta comportamento resistivo, uma vez que os altos valores de corrente causam grande instabilidade na temperatura da câmara de amostras, o que impossibilita a visualização definida do fim da transição.

Foi atribuído à corrente  $I_c(T)$  o valor localizado no centro da concavidade da região transição para cada curva, como indicado na figura 28. O gráfico 29,  $I_c$  versus  $T$ , foi baseado nestes valores estimados. Espera-se que a corrente crítica esteja intimamente ligada ao campo crítico  $H_c$ , uma vez que o campo magnético na superfície do material é diretamente proporcional à corrente, assim usamos a equação 53 na análise. Por meio desta análise obtemos um valor de  $T_c$  de  $9,9 \pm 0,1K$ . Um valor  $I_c(T=0)$  de  $70(3)mA$  também é obtido, mas não é possível associa-lo a um valor de  $H_c(T=0)$  pois na montagem

experimental havia fios finos interlaçados próximos à amostra, o que deixa a estimativa de campo magnético na superfície da amostra impraticável.

### 5.3.4 Caracterização magnética

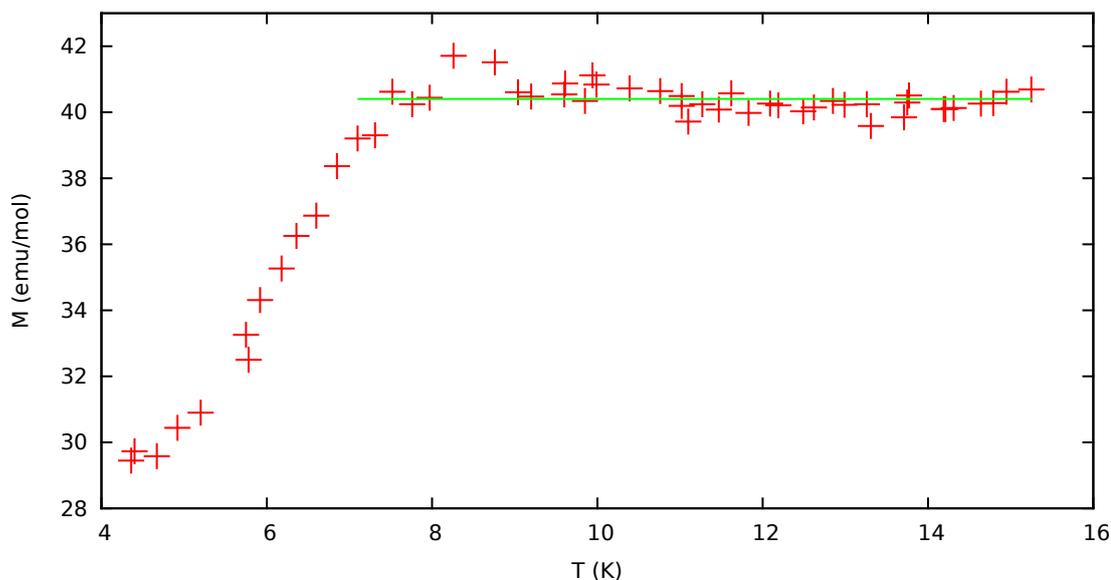


Figura 30: Magnetização versus temperatura para o FeSe.

A caracterização magnética da amostra de FeSe foi realizada com campo de 500 Oe até a temperatura de 16K, na figura 30. Há um sinal magnético formando um platô entre 16K e 8K, muito possivelmente com origem ferromagnética e, abaixo disso, há uma queda no sinal.

Uma curva semelhante foi obtida por Williams, *et al.* [13] com uma amostra  $\text{Fe}_1\text{Se}_{0.82}$ , com ferro elementar encontrado nesta amostra. Neste mesmo trabalho, uma amostra de  $\text{Fe}_1\text{Se}_{0.99}$  apresentou magnetização nula acima de 8K, indicando que o FeSe tetragonal só apresenta sinal magnético significativo na região supercondutora.

O difratograma de raios-X na figura 24 não indica presença significativa de magnetita nem ferro elementar nesta amostra com 10% de deficiência de Selênio. Pode-se concluir que a estrutura FeSe tetragonal se formou com vacâncias de Selênio. Esta estrutura rica em ferro deve ser a fonte de sinal magnético, com íons de Ferro vizinhos às vacâncias de

Selênio desempenhado papel fundamental.

A queda no sinal abaixo de 8K é associada ao efeito Meissner, uma vez que o material entra em estado supercondutor. Apesar de haver grande queda na leitura de magnetização, ela não chega ao eixo negativo, logo, o supercondutor é incapaz de expelir todo campo de seu interior. A presença de campo magnético não nulo e supercondutividade observados na mesma faixa de temperatura são características de supercondutores tipo-II.

## 6 Conclusão

Foi montada uma estação de medidas de resistividade e magnetorresistência e criadas três rotinas de medidas, automatizadas por computador, chamadas  $VxI$ ,  $\rho xT$  e  $\rho xH$ . Esta estação foi testada medindo alguns materiais, entre eles, o cobre, para testes em baixa resistividade, o GdNiIn, para testes com medidas de magnetorresistência e o FeSe, com comportamento metálico acima de 12K e supercondutor em baixas temperaturas. Dois materiais de comportamento elétrico ativado termicamente também foram usados, o  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  com resistividade intermediária e baixo valor de energia de ativação, e o  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ , altamente resistivo.

Os limites de medidas são bem amplos. Uma amostra de cobre foi usada para testes com baixa resistividade, mostrando ser possível medir valores de resistência na faixa de  $10\mu\Omega$ . Um supercondutor também foi medido, obtendo dados pouco ruidosos mesmo com resistividade nula. Já a amostra de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$ , altamente resistiva, apresentou valores de resistência em torno de  $10M\Omega$ , com dados ruidosos acima deste valor, logo, apontando este como o limite superior de resistividade com medida confiável. A faixa de temperaturas vai desde a temperatura do Hélio líquido (aproximadamente 4K) até 320K. Pode-se ainda aplicar campos magnéticos de até 8T, nos dois sentidos.

As medidas  $\rho xT$  do GdNiIn apresentaram uma transição no comportamento elétrico em 90K, coincidindo com a transição magnética deste material, e reproduzindo dados reportados na literatura. Esta mesma rotina de medidas para a amostra de  $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$  também reproduziu os resultados esperados.

O composto GdNiIn também foi usado em testes da rotina de medidas  $\rho xT$ , obtendo dados pouco ruidosos indicando bom funcionamento do equipamento.

Uma amostra de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  foi estudada em detalhes. O processo de síntese desta amostra requer uma rampa de aquecimento lenta e com uma processo de *quenching* ao fim do processo. Medidas de difração de raios-X indicam a formação de uma amostra com 98% de pureza seguindo este processo. Os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos são

compatíveis com os reportados na literatura.

Em medidas magnéticas desta amostra, a transição em 165K foi observada. A queda no sinal com a transição é bem definida e não há sinal significativo de impurezas em baixas temperaturas. Em altas temperaturas, observou-se comportamento paramagnético com  $\mu_{eff} = 2,33 \pm 0,06\mu_B$  e  $\theta_p = -304 \pm 15K$ . que sugerem um estado de valência de  $Ru^{4+}$  e a ocorrência de interações antiferromagnéticas no composto.

A resistividade exibida pela amostra de  $La_2RuO_5$  é elevada, chegando próximo a  $1M\Omega-cm$  a uma temperatura de 120K, atingindo o limite de resolução do equipamento. Para as medidas  $\rho xT$ , o comportamento semicondutor é observado tanto abaixo como acima da transição magnética, com energias de ativação de  $E_a = 0,15eV$ , para temperaturas baixas e de  $E_a=0.10$  eV, para temperaturas acima de 170 K. Os valores são compatíveis com os reportados na literatura. As medidas  $\rho xT$  aplicando um campo de 5T mostram um aumento de 20% na resistividade, na região abaixo de 150K, quando comparadas a medidas sem campo aplicado.

Uma amostra de FeSe também foi estudada em detalhe. Os compostos de FeSe se formam apenas se forem sintetizados em alto vácuo, em torno de  $4 \cdot 10^{-4}mbar$ , caso contrário, há formação majoritária de óxidos de ferro. A fase tetragonal, supercondutora, é favorecida com a estequiometria pobre em selênio, com bons resultados obtidos com uma redução de 10% da quantidade estequiométrica. O estudo por difração de raios-X da amostra que apresentou maior percentual de fase tetragonal indicou a presença de 94% de FeSe com estrutura tetragonal e 6% de hexagonal, e não indicou presença de fases Fe-O.

Medidas de  $\rho xT$  desta amostra apresentam supercondutividade até 12K, e comportamento metálico acima desta temperatura. Entre 12K e 100K a resistividade cresce linearmente com a temperatura, acima de 100K, há um comportamento anômalo.

Em baixas temperaturas, na região supercondutora várias curvas  $VxI$  foram medidas. Para cada uma delas, foi medido um valor de corrente crítica, que é decrescente com a temperatura. A curva de  $I_c vs T$  não apresentou o comportamento parabólico esperado.

Medidas de magnetização exibem um sinal constante entre 16K e 8K, aparentemente ferromagnético. A ausência de fases Fe-O indica que este sinal se origina com as vacâncias de selênio na estrutura do FeSe tetragonal. Abaixo de 8K, o efeito Meissner é observado, causando uma queda no valor da magnetização, que nunca chegando a zero, indicando a coexistência de supercondutividade e magnetização não nula.

## 7 Sugestões de trabalho futuro

- O alto valor de  $\Delta\rho$  com campo magnético aplicado em amostras de  $\text{La}_2\text{RuO}_5$  deve ser investigado em maior profundidade.
- Amostras de FeSe com diferentes estequiometrias devem ser estudadas com mais detalhe para determinar o papel das vacâncias na formação da fase supercondutora e nas propriedades magnéticas.
- A dopagem com Te substituindo Se devem ser estudadas uma vez que tal substituição leva a um aumento da temperatura crítica da fase supercondutora.
- O estudo destes supercondutores por técnicas locais como espectroscopia Mössbauer devem ser feitas para determinar a natureza do ordenamento magnético que coexiste com o estado supercondutor.

---

## 8 Bibliografia

- [1] Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/>
- [2] PowderCell 2.3 — powder pattern calculation from single crystal data and refinement of experimental curves [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\\_v/v\\_1/powder/e\\_cell.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html)
- [3] Boullay, P.; Mercurio, D.; Bencan, A.; Meden, A.; Drazic, G.; Kosec, M., *Journal of Solid State Chemistry* 170 (2003) 294–302
- [4] Hsu, F.-G.; Luo, J.-Y.; Yeh, K.-W.; Chen, T.-K.; Huang, T.-W.; Wu, P. M.; Lee, Y.-C.; Huang, Y.-L.; Chu, Y.-Y.; Yan, D.-C.; Wu, M.-K.; *PNAS*, vol. 105, no. 38, (2008) 14262-14264
- [5] Haegg, G; Kindstroem, A L , <http://www.crystallography.net/cif/1/1010298.cif>
- [6] Alsen, N, <http://www.crystallography.net/cif/1/1011366.cif>
- [7] "DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS\*. \* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers", Young, R. A.; Sakthivel, A.; Moss T. S.; Paiva-Santos, C. O., *J. Appl. Cryst.* 28 (1995) 366-367.
- [8] Look, D. C., "Electrical characterization of GaAs materials and devices" (Chinchester, John Wiley & Sons Inc, 1989).
- [9] Coaquira, J. A. H.; de Almeida, R. L.; Carvalho, L. B.; Quezado, S.; Malik, S. K., *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 013909.
- [10] Crawford, M. K.; Harlow, R. L.; Marshall, W.; Li, Z.; Cao, G.; Lindstrom, R. L.; Huang, Q.; Lynn, J. W., *Phys. Rev B* 65 (2002) 214412.

- 
- [11] Malik, S.K.; Kundaliya, D. C.; Kale, R. D., *Solid State Communications* 135 (2005) 166–169 .
- [12] Khalifah, P.; Osborn, R.; Huang, Q.; Zandbergen, H. W.; Jin, R.; Liu, Y.; Mandrus, D.; Cava, R. J., *Science* 297 (2002) 2237.
- [13] Williams, A. J.; McQueen, T. M.; Cava, R. J., *Solid State Communications* 149 (2009) 1507–1509
- [14] Merlo, F.; Fornasini, M. L.; Cirafici, S.; Canepa, F., *Journal of Alloys and Compounds*, 267 (1998), Issues 1-2, Pages L12-L13.
- [15] Eyert, V.; Ebbinghaus, S. G.; Kopp, T., *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 256401
- [16] Wu, H.; Hu, Z.; Burnus, T.; Denlinger, J. D.; Khalifah, P. G.; Mandrus, D. G.; Jang, L.-Y.; Hsieh, H. H.; Tanaka, A.; Liang, K. S.; Allen, J. W.; Cava, R. J.; Khomskii, D. I.; Tjeng, L. H., *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 256402
- [17] Ebbinghaus, S. G., *Acta Cryst.* . C61 (2005) 96-98
- [18] Laad, M. S.; Bradarić, I.; Kusmartsev, F. V., *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 096402
- [19] Varshney, D.; Choudhary, D.; Shaikh, M.W., *Computational Materials Science* 47 (2010) 839–847
- [20] Vorshney, D.; Shaikh, M.W.; Mansuri, I., *J. Alloy Compounds*, 486 (2009) 726
- [21] Tinkham, M., “Introduction to superconductivity” (New York, McGraw-Hill,1975)
- [22] Ashcroft, N.A., Mermin, N.D., “SOLID STATE PHYSICS”, (Thomson Learning, 1976)

- 
- [23] Filho, J. A., “Preparação e caracterização do composto intermetálico GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção de Hidrogênio”, dissertação de mestrado, Universidade de Brasília (2011)

## A Medidas PAC

### A.1 Introdução

A medição de campos magnéticos de curto alcance, na escala atômica, requer um sensor com dimensões nesta mesma escala. Os núcleos podem assumir este papel, como ocorre nas técnicas de espectroscopia Mössbauer, ressonância magnética nuclear e correlação angular perturbada. Esta última foi usada no presente trabalho.

A emissão de radiação pelos núcleos é anisotrópica e depende da orientação do spin. Estes spins nucleares, por sua vez, executam precessão e uma das grandezas que influenciam este comportamento é o campo magnético sobre o núcleo.

Um sistema macroscópico contém uma enormidade de spins com orientação aleatória. A emissão de radiação de todo o *ensemble* é isotrópica, neste caso. Uma possibilidade de obter uma leitura anisotrópica é detectar apenas a radiação de um sub-ensemble com spins em orientação conhecida.

Uma maneira selecionar um sub-ensemble é detectar uma emissão gamma inicial. Após esta detecção, o emissor está em uma orientação conhecida. Uma segunda emissão desta mesma fonte teria uma probabilidade de direção de emissão anisotrópica.

Assim, uma boa fonte deve emitir uma cascata  $\gamma - \gamma$  com um estado intermediária de vida média relativamente curta, na faixa de ns.

Seja  $d\Omega$  um ângulo sólido infinitesimal e  $W(\theta)$  a correlação angular, a probabilidade de emissão é dada por:

$$P_r = W(\theta)d\Omega \tag{65}$$

Para um núcleo livre de campos externos:

$$W(\theta) = \sum_{k=0}^{k_m} A_{kk} P_k(\cos(\theta)) \tag{66}$$

$$k_m = \min(2I, 2L_1, 2L_2) \quad (67)$$

Um termo de perturbação deve ser adicionado ao considerar os efeitos do campo cristalino:

$$W(\theta, t) = \sum_{k=0}^{k_m} G_{kk} A_{kk} P_k(\cos(\theta)) \quad (68)$$

O fator de perturbação  $G_{kk}$  é dependente da natureza da perturbação. Para campos magnéticos constantes:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \left( \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \right) \quad (69)$$

e a frequência de Larmor  $\omega_L$  é:

$$\omega_L = \frac{-g\mu_N B_{hf}}{\hbar} \quad (70)$$

onde  $\mu_N$  é o magneton nuclear,  $g$  é a razão giromagnética e  $B_{hf}$  o campo magnético hiperfino.

## A.2 Medidas

As medidas foram realizadas no IPEN, no grupo de Interações Hiperfinas, sob responsabilidade do Dr. Artur Carbonari. Os resultados indicam que o momento magnético correspondente ao spin  $S=1$  ainda está presente mesmo a 15K.

Alguns dos dados obtidos são apresentados nas figuras 31 e . Com a análise dos dados, foi obtido o campo hiperfino para as diferentes temperaturas, mostrados na figura na figura 32. O campo é não nulo abaixo de 150K, para a estrutura triclinica.

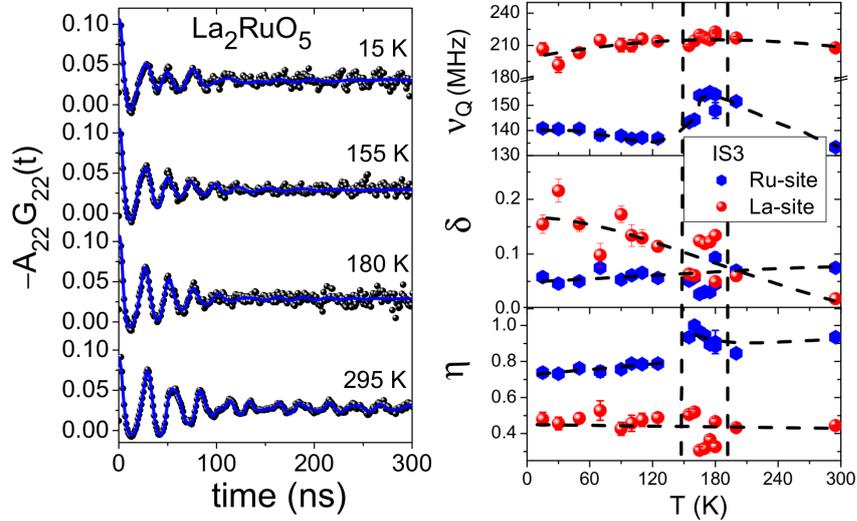


Figura 31: Dados de Correlação angular perturbada para o composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$

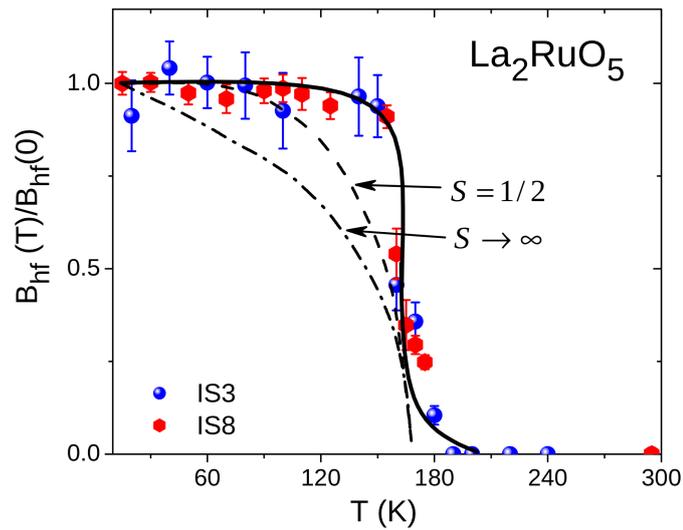


Figura 32: Campo hiperfino no sítio do Rutênio no composto  $\text{La}_2\text{RuO}_5$