



Thales Macedo Garitezi

“Estudo de propriedades magnéticas e de transporte em novos
materiais”

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Thales Macedo Garitezi

“Estudo de propriedades magnéticas e de transporte em novos materiais”

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Rodrigues Urbano

Este exemplar corresponde à versão final da Tese defendida pelo aluno Thales Macedo Garitezi e orientada pelo Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso.

A handwritten signature in purple ink, appearing to be the name of the supervisor, Pascoal José Giglio Pagliuso.

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

G183e Garitezi, Thales Macedo, 1987-
Estudo de propriedades magnéticas e de transporte em novos materiais /
Thales Macedo Garitezi. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Pascoal José Giglio Pagliuso.
Coorientador: Ricardo Rodrigues Urbano.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Supercondutividade. 2. Transições estrutural e magnética. 3. Isolantes
topológicos. I. Pagliuso, Pascoal José Giglio, 1971-. II. Urbano, Ricardo Rodrigues.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of magnetic and transport properties of new materials

Palavras-chave em inglês:

Superconductivity

Structural and magnetic transitions

Topological insulators

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Pascoal José Giglio Pagliuso [Orientador]

Raimundo Lora Serrano

Elisa Maria Baggio Saitovitch

Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún

Abner de Siervo

Data de defesa: 14-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **THALES MACEDO GARITEZI** – RA: **046669** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14 / 08 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso
Orientador do Candidato - DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano – IF/UFU

Profa. Dra. Elisa Maria Baggio Saitovitch - CBPF

Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún - DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Abner de Siervo - DFA/IFGW/UNICAMP

Resumo

Nesta tese, são abordadas duas principais classes de materiais: os supercondutores à base de ferro e arsênico (FeAs) e os isolantes topológicos tridimensionais.

Os supercondutores à base de FeAs foram descobertos em 2008 e desde então despertaram grande interesse na comunidade científica como candidatos à supercondutividade não-convencional de alta temperatura. Dentre as várias estruturas à base de FeAs descobertas, em particular, a família BaFe_2As_2 (122) é uma das mais estudadas até o momento por ser um composto intermetálico possível de ser crescido com relativa facilidade e alta qualidade comparada às outras famílias. Este composto puro possui uma transição estrutural de tetragonal para ortorrômbica à uma temperatura $T_s \approx 139$ K, e, diminuindo a temperatura, há uma transição magnética de paramagnético (PM) para uma ordem anti-ferromagnética tipo onda de densidade de spin (SDW, no inglês) em $T_{SDW} \approx 134$ K. Estas transições em T_s e T_{SDW} são gradualmente suprimidas tanto por substituição química quanto por pressão aplicada, e, antes que sejam completamente suprimidas, supercondutividade é induzida.

Nesta região onde a supercondutividade (SC) ainda está emergindo, há coexistência e/ou competição de SC e SDW, com a presença de momentos quase localizados do Fe. Estes momentos podem agir como centros eficientes de aprisionamento de vórtices (centros de *pinning*) que são suprimidos gradativamente por pressão aplicada, formando um efeito de *pinning* magnético que se manifestaria na corrente crítica dessas amostras. Para estudar os possíveis efeitos de *pinning* magnético neste material, foram crescidas amostras com diferentes substituições químicas e realizados estudos de densidades de corrente crítica sob pressão e campos magnéticos aplicados.

Enquanto observamos que a densidade de corrente crítica nas amostras estudadas é dominada pela evolução da temperatura crítica T_c , encontramos evidências indiretas para a presença de *pinning* magnético em nossas amostras, através da comparação da dependência com a pressão observada para a temperatura crítica supercondutora T_c e para a densidade de corrente crítica J_c .

Quanto às transições estrutural e magnética, discute-se na literatura se nesses sistemas há dopagem eletrônica efetiva quando se realiza substituição química, ou se ocorre uma sintonização das propriedades pelo ajuste da geometria dos tetraedros de FeAs nos planos do material. Além disso, na faixa de temperatura entre T_s e T_{SDW} , há certo debate se o material torna-se inteiramente ortorrômbico e PM, ou se há coexistência entre as fases tetragonal/PM e ortorrômbica/SDW. Neste trabalho, foram crescidos monocristais de $\text{Ba}(\text{Fe},M)_2\text{As}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) e neles estudadas as transições estrutural e magnética e a fase entre elas utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios-X e calor específico. Nossos resultados sugerem que, independente do substituinte, não há dopagem eletrônica e que a geometria nos planos de FeAs regula as propriedades do material. Além disso, mostramos que, de fato, existe coexistência entre as fases tetragonal/PM e ortorrômbica/SDW nas amostras. Estes resultados corroboram nossas próprias observações em amostras de $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, o que também indica a independência dos resultados com o tipo, concentração e localização dos átomos substituintes na matriz 122.

Os isolantes topológicos (ITs) são uma nova classificação da matéria proposta teoricamente e observada experimentalmente em 2006, e consistem de maneira simplificada em materiais que são isolantes de banda em seu volume, porém possuem estados de superfície metálicos robustos. As propriedades exóticas destes estados de superfície tornam estes materiais candidatos a aplicações em computação quântica e spintrônica. Muitas famílias foram propostas como ITs e estudadas recentemente, em particular a família 23 $((\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Se},\text{Te})_3)$ e a família dos half-Heuslers, que são o foco desta Tese. Porém, ainda há muitos aspectos destes materiais que não estão bem determinados, como por exemplo a penetração dos estados de superfície, e sua resposta a campos magnéticos e a radiações incidentes. Neste trabalho, sintetizamos cristais dos ITs da família 23 e o half-Heusler YBiPt, e os estudamos utilizando a técnica de ressonância de spin eletrônico

(RSE). Para o YBiPt dopado com Nd^{3+} , observamos um comportamento da forma de linha não-convencional do espectro de RSE do Nd^{3+} , onde a forma da linha depende fortemente da potência da micro-ondas, das dimensões da amostra e da concentração de Nd^{3+} . A este comportamento não convencional atribuímos a presença de um efeito de fônon *bottleneck* e à presença dos estados de superfície. Para o Bi_2Se_3 , nossos resultados preliminares sugerem que os estados de superfície têm uma interação maior com as sondas de Gd^{3+} abaixo de 40 K, e que estes estados de superfície possuem caráter de orbitais p .

Abstract

In this thesis, two main material classes are studied: the iron arsenide (FeAs) superconductors and the three-dimensional topological insulators.

The FeAs based superconductors were discovered in 2008 and since then have aroused great interest in the scientific community as possible unconventional high-temperature superconductors. Amongst the many FeAs based structures that were discovered until now, the BaFe_2As_2 (122) family is one of the most studied for being an intermetallic compound which can be grown with reasonable ease and high quality when compared to other families. This pure compound presents a structural transition at $T_s \approx 139$ K from tetragonal to orthorhombic, and a magnetic transition at a lower $T_{SDW} \approx 134$ K from paramagnetic (PM) to a spin density wave (SDW) anti-ferromagnetic order. Both transitions at T_s and T_{SDW} are gradually suppressed by either chemical substitution or applied pressure, and, before both are completely suppressed, superconductivity emerges.

In this region where superconductivity (SC) is still emerging, there is coexistence and/or competition between SC and SDW order, with the presence of Fe quasi-localized magnetic moments. Those moments may act as efficient pinning centers that are gradually suppressed by applied pressure, producing a magnetic pinning effect that would manifest itself in the critical currents of such samples. To study magnetic pinning effects in the 122 family, samples with different chemical substitutions were grown, and critical current density studies were performed under applied pressure and magnetic fields. While the behavior of critical current densities is dominated by the evolution of critical temperature T_c with pressure, we have found indirect evidences for the presence of magnetic pinning in our samples.

Regarding the structural and magnetic transitions, there are evidences that, in the 122 system, there is no effective electronic doping when a chemical substitution is performed but a tuning of the system properties by the geometric configuration of FeAs tetrahedra in the material. Also, there is some debate if in the temperature range between T_s and T_{SDW} the material becomes completely orthorhombic and PM, or if there is coexistence of tetragonal/PM and orthorhombic/SDW phases. In this work, $\text{Ba}(\text{Fe},M)_2\text{As}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) single crystals were grown and their structural and magnetic transitions were investigated by nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray diffraction and specific heat. Our results show that there is no effective electronic doping induced by any of the substitutions, and that it is the geometric configuration of FeAs tetrahedra that tunes the system properties. Also, we have shown that there is coexistence between tetragonal/PM and orthorhombic/SDW phases in these samples. The results confirm our previous observations made in $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, which also indicates that our results do not depend on the type, concentration and placement of substituted atoms in the 122 matrix.

Topological insulators (TIs) are a new class of condensed matter which was proposed theoretically and experimentally observed in 2006. They are, in a simplified view, materials which are band insulators in the bulk, but possess robust intrinsic metallic surface states. The exotic properties of those surface states make these materials possible candidates in quantum computing and spintronic applications. Many different materials were proposed as TIs and recently studied, in particular the 23 family $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Se},\text{Te})_3$ and the half-Heusler family, which are the focus of this thesis. Yet, there are several aspects of these materials which are not yet fully understood, such as the penetration of the surface states, and their response to magnetic fields and incident radiation. In this work, single crystals of the 23 and half-Heusler families were grown, and were studied by electronic spin resonance (ESR). For YBiPt , we observed an anomalous lineshape behavior, to which we attribute a phonon bottleneck effect and the presence of the surface states. For Bi_2Se_3 , our preliminary results indicate that the surface states have an enhanced exchange interaction with the Gd^{3+} magnetic probes below 40 K, and that those surface states have a p -orbital character.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	xi
Sumário	xiii
Agradecimentos	xvii
Lista de figuras	xix
Lista de tabelas	xxiii
Lista de símbolos e abreviaturas	xxiv
1. Introdução	1
2. Aspectos teóricos	11
2.1. Supercondutividade	11
2.1.1. Supercondutividade convencional	13
2.1.2. Supercondutividade não-convencional	13
2.1.3. Correntes críticas	14
2.2. Fenomenologia da ressonância de spin eletrônico	19
2.2.1. Equações fenomenológicas da magnetização	23
2.2.2. Forma de linha	24

2.2.3.	Mecanismos de relaxação	26
2.2.4.	RSE em metais	28
2.2.5.	Efeitos de campo cristalino	31
2.2.6.	O fenômeno de fônon bottleneck	33
2.3.	Ressonância magnética nuclear	34
2.4.	Isolantes topológicos	39
2.4.1.	Principais técnicas experimentais	45
2.4.2.	Busca por novos materiais	49
2.4.3.	Possibilidades de observação via RSE	50
3.	Métodos experimentais	57
3.1.	Síntese das amostras	57
3.2.	Medidas de transporte	58
3.3.	Medidas magnéticas	63
4.	Resultados	71
4.1.	Amostras à base de FeAs	71
4.1.1.	Aperfeiçoamento da técnica de crescimento	71
4.1.2.	Estudos do Grupo de Propriedades Óticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) sobre o papel da dimensionalidade das interações	74
4.1.3.	Estudos de pressão e corrente crítica	80
4.1.4.	Estudos sobre as transições estrutural e magnética	88
4.2.	Isolantes Topológicos	99
4.2.1.	Crescimento dos compostos	99
4.2.2.	Ressonância de spin eletrônico em YBiPt	100
4.2.3.	Ressonância de spin eletrônico do Gd^{3+} em Bi_2Se_3	109
5.	Considerações finais: conclusões e perspectivas futuras	114

A. Outras atividades realizadas	119
A.1. Artigos publicados	119
Referências Bibliográficas	122

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador prof. Pascoal Pagliuso e ao meu co-orientador prof. Ricardo Urbano pela orientação neste trabalho de Tese, pelas discussões, explicações e sugestões em toda a duração do meu doutorado, bem como pela amizade e paciência. Agradeço também ao prof. Carlos Rettori por várias discussões, explicações e paciência em relação ao meu desenvolvimento com a RSE. Também aos profs. Eduardo Granado e Rafael Fernandes pela colaboração nos trabalhos que compõe parte desta tese.

Agradeço também aos meus colegas e amigos do laboratório que ajudaram-me e discutiram muitas dúvidas com um bom espírito de equipe, bem como pelos momentos descontraídos que promoveram: Wellington, Priscila, Mário, Guilherme, Camilo, Cris, Ali, Ulisses, Cesar, Bruno Sversut e Lino.

Também agradeço aos técnicos e funcionários da UNICAMP que ajudaram-me grandemente no meu trabalho, tanto administrativamente e tecnicamente quanto pelas amizades: Celso, Walter, Zairo, Milton, Gustavo, Sérgio, Valéria e Célia.

Agradeço aos meus velhos amigos: Marcelo, Lucas, André, Danilo e Diego. Obrigado pela eterna amizade e pelos baldes de risadas que sua companhia me proporcionou!

Agradeço aos meus pais, Carmen e Renato, pelo amor e pela força que me deram em tudo o que fiz. Espero retribuir tudo o que fizeram por mim sempre!

Agradeço à minha noiva Bianca pelo amor, incentivo e sugestões para melhorar a minha vida e minha maneira de trabalhar. Te amo!!!

Agradeço à FAPESP e CNPQ pelo financiamento.

Lista de Figuras

1.1. Planos de Fe-As	2
1.2. Diagramas de fase para Ba122	3
1.3. Half-heuslers possíveis	8
1.4. Densidade de estados de Bi ₂ Se ₃	9
2.1. Magnetização em função do campo magnético para SC tipo I e II	12
2.2. Exemplo de curva IV	16
2.3. Modelo de Bean	17
2.4. Pinning magnético	18
2.5. Formas de linha	25
2.6. Relaxação spin-spin	28
2.7. Fluxograma de relaxação em metais	29
2.8. FID e spin-eco	36
2.9. Espectro esperado de RMN para ⁷⁵ As	38
2.10. Ilustração do efeito hall quântico inteiro	39
2.11. “Cartum” sobre deformação adiabática	41
2.12. Ilustração do acoplamento entre as direções do spin e do momento dos elétrons nos estados de superfície de um IT	43
2.13. Esquema de um experimento de ARPES com resolução em spin	45

2.14. Efeito de desordem Coulombiana e/ou magnética nos estados de superfície como observado por ARPES	46
2.15. Resultados de STM para ITs	47
2.19. Excitação de portadores pelo <i>gap</i> induzido na superfície de um IT	53
2.20. IT de Floquet	54
3.1. Foto da célula de pressão	59
3.2. Esquema da célula de pressão	60
3.3. Esquema do passante	61
3.4. Esquema do circuito SQUID	64
3.5. Esquema da ponte de micro-ondas	65
3.6. Modulação do sinal de RSE	67
3.7. Probe de RMN	67
3.8. Montagem experimental de RMN	68
3.9. Detecção em quadratura	69
4.1. Ilustração da rampa térmica geral usada no crescimento de amostras de Ba122.	72
4.2. Resistividade versus temperatura para Ba122 otimamente substituídas	73
4.3. Diagrama de fases de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ crescido por fluxo de In	73
4.4. Distância Fe–As em função da pressão	74
4.5. Espectros de XANES para diversas concentrações de Co em Ba122	76
4.6. Evolução da taxa Korringa para Eu122	77
4.7. Cartum ilustrando a transferência de ocupação em Ba122	78
4.8. Extração de J_c em função de T	81
4.9. J_c e T_c para amostras Cu+ e Cu–	82
4.10. J_c e T_c para amostras Eu+ e Eu–	83
4.11. J_c e T_c para a amostra Mn122	84
4.12. Cartum de $ \Delta J_c/\Delta T_c $	85

4.13. $ \Delta J_c/\Delta T_c $ em função de P para Cu- e Cu+	86
4.14. $ \Delta J_c/\Delta T_c $ em função de P para Mn122	87
4.15. Difração em monocristal de Ba122	89
4.16. Resultados de RMN para Co122	91
4.17. Resultados de RMN para Co122	92
4.18. Resultados de RMN para Cu122	93
4.19. Resultados de RMN para Cu122	94
4.20. Calor específico para 122 pura e com Co	96
4.21. Calor específico para 122 com Cu e K	96
4.22. Calor específico calculado para diferentes valores de g e η	98
4.23. Calor específico calculado para diferentes distribuições de desordem	98
4.24. Rampa de crescimento para $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$	100
4.25. Ressonância de $\text{Y}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{BiPt}$	101
4.26. Forma de linha de $\text{Y}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{BiPt}$	103
4.27. Forma de linha de $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BiPt}$	104
4.28. Forma de linha de $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BiPt}$	105
4.29. Forma de linha de $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BiPt}$ e intensidade dos espectros	106
4.30. Dependência de $1/T_1$ com a concentração de $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BiPt}$	107
4.31. Simulações de formas de linha	108
4.32. Esquema de relaxação em um IT com fônon bottleneck	109
4.33. Susceptibilidade magnética de $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Se}_3$	110
4.34. Espectro resolvido de RSE de $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Se}_3$	111
4.35. Δg e ΔH em função de T	112
4.36. Curva de saturação e narrowing para $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Se}_3$	113

Lista de Tabelas

4.1. Parâmetros das rampas térmicas utilizadas no crescimento de BaFe_2As_2 com diferentes substituições (vide texto).	72
4.2. Tabela com os parâmetros medidos e calculados para amostras à base de FeAs e para supercondutores convencionais, para os quais a teoria de Abrikosov-Gor'kov é adequada.	79

Lista de símbolos e abreviaturas

C_P :	Calor Específico
J_c :	Densidade de Corrente Crítica
T_0 :	Temperatura médias entre T_s e T_{SDW}
T_c :	Temperatura Crítica
T_s :	Temperatura de Transição Estrutural
T_{SDW} :	Temperatura de Transição para a fase SDW
AFM:	Anti-ferromagnético
ARPES:	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy
EDS:	Energy Dispersive Spectroscopy
EXAFS:	Extended X-ray Absorption Fine Structure
IT:	Isolante Topológico
MPB:	Magnetic Pair Breaking
PM:	Paramagnético
RF:	Rádio-freqüência
RMN:	Ressonância Magnética Nuclear
RSE:	Ressonância de Spin Eletrônico
RX:	Raios-X
SC:	Supercondutividade
SDW:	Spin Density Wave
WDS:	Wavelength Dispersive Spectroscopy
XANES:	X-ray Absorption Near Edge Structure

1. Introdução

Supercondutores à base de FeAs

Em 2008, foi descoberta^[1] a supercondutividade (SC) não-convencional em $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ com uma temperatura crítica (T_c) de 26 K. Pouco tempo depois, no mesmo ano, supercondutividade com $T_c = 38$ K foi observada^[2] no composto intermetálico $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Desde estas duas descobertas, mais de 10.000 artigos foram publicados sobre estudos nesses materiais à base de ferro e arsênico. Diversos compostos relacionados e estudados, como: a família 1111, que são compostos da forma $R\text{FeAsO}$ onde R é uma terra rara; a 122, da forma $A\text{Fe}_2\text{As}_2$, onde $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ou K ; a 111, $A\text{FeAs}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$); a 11, composta por FeSe ou FeTe ; e ainda outras famílias de óxidos mais complexos. Em todas estas famílias, há um elemento estrutural comum: planos de tetraedros de Fe-As (ou Fe-Se/Te), como ilustrados na fig. 1.1. As temperaturas críticas dessas famílias, que podem chegar a 56 K para os óxidos^[3] e 40 K para os intermetálicos^[4], e a perspectiva que estas temperaturas possam aumentar ainda mais fizeram a comunidade científica classificar esses materiais à base de FeAs como a segunda classe de supercondutores de alta temperatura. De fato, se for possível encontrar uma T_c ainda maior para os compostos intermetálicos, estes seriam candidatos a fios e bobinas supercondutoras mais promissores do que os cupratos, a primeira classe de supercondutores de alta temperatura, que são cerâmicas com diversas dificuldades na produção de fios maleáveis e extensos.

Além de formarem uma nova classe de materiais na qual é possível estudar as origens da supercondutividade não-convencional, os compostos à base de FeAs apresentam outros fenômenos que os tornam ainda mais interessantes. Por um lado, no caso dos cupratos cerâmicos, sempre

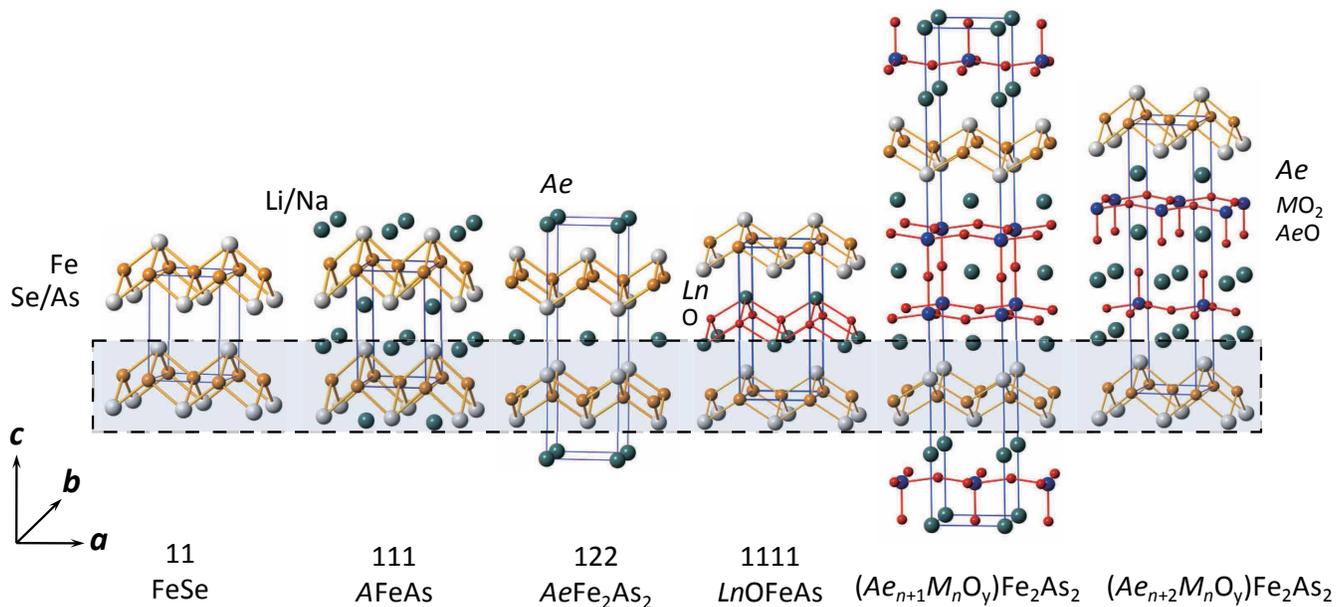


Figura 1.1.: Tetraedros de Fe e As arranjados em planos formam uma estrutura comum em todos os supercondutores conhecidos à base de Fe–As. Na figura, *Ae* representa metais alcalinos terrosos (Ba, Ca, Sr, ...) e *Ln* lantanídeos (La, Sm, ...). Figura extraída de [5].

é necessário dopar eletronicamente os compostos, de forma que eles deixem de ser isolantes e tenham uma densidade de portadores mínima. Por outro lado, os compostos à base de FeAs já são metais com baixa densidade de portadores, e foi observado que a dopagem eletrônica não é necessária para o surgimento da supercondutividade: esta pode ser induzida pela aplicação de pressão no composto puro^[6] ou por substituições isovalentes^[7;8]. Tal comportamento é similar aos supercondutores férmions pesados (“*heavy fermions*”, HF)^[9], mas com pelo menos uma ordem de grandeza maior do que as T_c s encontradas para os HFs. Além disso, estas duas maneiras de se induzir SC não necessariamente envolvem nenhuma mudança na densidade de portadores dos materiais, mas sim distorções cristalinas, que se devem à pressão no primeiro caso e à diferença de tamanho dos átomos substituídos no segundo. Nesta introdução, a família 122 terá discussão prioritizada, pois é o foco desta Tese.

De maneira semelhantes aos cupratos, os compostos puros da família dos FeAs apresentam uma fase anti-ferromagnética do tipo onda de densidade de spin (“*spin density wave*” ou SDW) em uma temperatura T_{SDW} entre 100 e 250 K. Conforme o material sofre uma substituição química

(ou aplica-se pressão sobre ele), T_{SDW} é gradualmente suprimida até desaparecer. Em muitos casos*, antes que o magnetismo seja totalmente suprimido, porém, surge um domo supercondutor, como ilustrado na figura 1.2. Esta proximidade de SC e magnetismo, que em muitos casos parece ser também uma coexistência, é um indício de SC não-convencional, visto que a convencional é fortemente suprimida pelo magnetismo. Outra evidência para um pareamento não-convencional é a ausência de um efeito de isótopo † nestes materiais, que confirmaria se eles são convencionais. Enquanto dois trabalhos afirmam que o efeito em $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ é forte^[10;11], outro afirma que o efeito é negativo no mesmo material^[12], e um terceiro diz que não há nenhum efeito^[13] em SmFeAsO_{1-x} . Esta questão ainda é pouco explorada, mas diversas evidências apontam que esta classe de materiais de fato são supercondutores não-convencionais^[14;15].

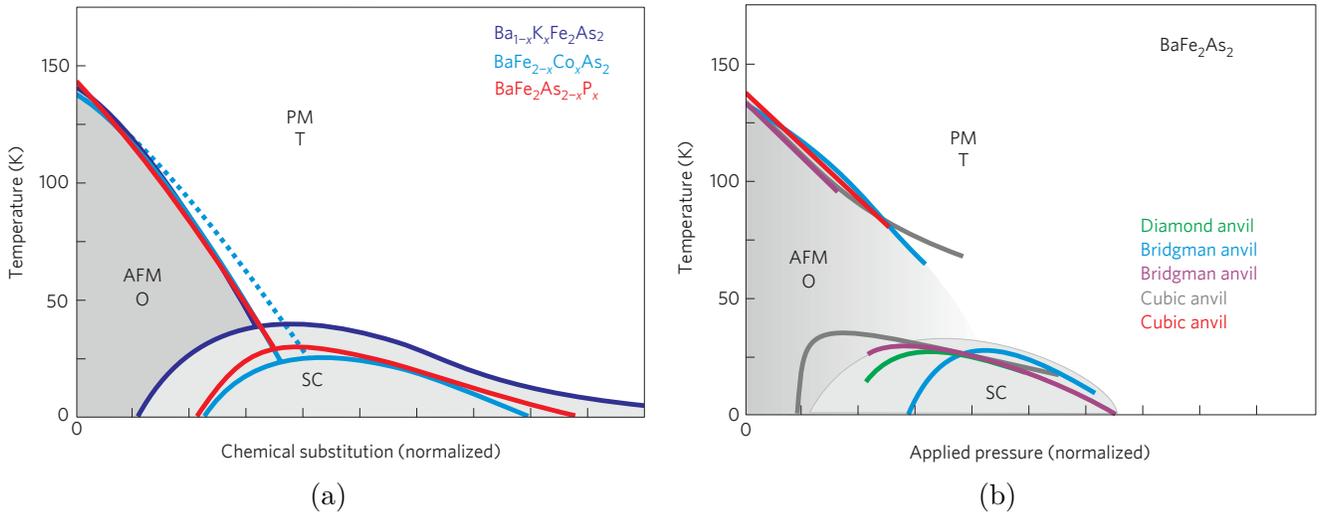


Figura 1.2.: Diagramas de fase esquematizados para Ba122 em função de (a) substituição química e (b) pressão aplicada. Figuras extraídas de [14] .

A questão se a dopagem eletrônica é importante para a supercondutividade ainda é controversa, porém diversas evidências experimentais recentes têm apontado que tal dopagem não ocorre efetivamente na família Ba122. Por exemplo, substituir o Fe, que está na configuração $3d^6$, por Co

*Caso o átomo substituinte possua um momento magnético muito forte, este pode suprimir a SC pela quebra magnética de pares.

†Nos supercondutores convencionais, a interação atrativa resultante entre os pares de Cooper é causada pelos fônons da rede cristalina. Assim, alterar a massa dos íons fixos nos sítios da rede altera as energias do espectro de fônons do material, influenciando as propriedades supercondutores de uma maneira característica descrita pela teoria BCS.

($3d^7$) ou Cu ($3d^9$) não muda a densidade eletrônica^[16;17] nem a ocupação eletrônica^[18] dos átomos de Fe. Estudos por ARPES^[19;20] e espectroscopia Auger^[21] igualmente observaram que os elétrons extra têm energias abaixo do nível de Fermi, e ficam localizados nas impurezas. Este resultado também é atingido por alguns estudos teóricos^[22;23], nos quais os elétrons extras ficam confinados ao entorno dos átomos substituintes, não participando na energia de Fermi. Com isso, a densidade eletrônica, que é fundamental para o surgimento da SC em cupratos de alta temperatura, não é relevante para o problema dos supercondutores à base de FeAs.

Deste modo, restam como fatores determinantes das propriedades do material os parâmetros estruturais locais ao plano de FeAs, que influenciam o campo elétrico cristalino sentido pelos átomos de Fe. O campo cristalino, por sua vez, influencia o grau de ocupação de cada um dos 5 orbitais d do Fe, e estes determinam as suas propriedades magnéticas e supercondutoras. Cálculos teóricos em diversas famílias de supercondutores de FeAs mostraram^[24] que conforme a distância d_{Fe-As} entre os átomos de Fe e As diminui, a ocupação do orbital d_{xy} aumenta, enquanto a ocupação média de todos os orbitais permanece a mesma. Com o aumento da ocupação do orbital d_{xy} (e portanto com a diminuição de d_{Fe-As}), os elétrons do Fe tornam-se mais localizados no plano de Fe-As, e ao mesmo tempo temos uma diminuição do momento magnético efetivo. Como foi observado por EXAFS^[25], tanto pressão quanto por substituição com Co diminuem a d_{Fe-As} , e é observado que ambos suprimem a temperatura de transição de ordenamento SDW, o que está de acordo com os resultados teóricos citados.

O campo cristalino é um fator fundamental na determinação da separação dos níveis eletrônicos, e portanto da ocupação de cada orbital. Para investigar essa ocupação, é necessária uma técnica experimental espectroscópica. Ressonância de spin eletrônico (RSE) é uma opção, e graças à possibilidade do material ter substituições em mais de um sítio, pode-se inserir átomos ativos em RSE para se estudar a vizinhança eletrônica nos diferentes sítios da rede. Nosso grupo realizou experimentos onde o átomo ativo estava fora do plano (Eu^{2+})^[26] de FeAs e no plano (Mn^{2+} e Cu^{2+})^[27]. O que vimos é explicado pela seleção orbital com a substituição: conforme a ordem magnética é suprimida, os orbitais d_{xy} , que são os mais planares, tornam-se mais ocupados, de

forma que o átomo ativo fora (dentro) do plano começa a sofrer menor (maior) interação com os elétrons de condução do plano. Experimentos de oscilações quânticas em cristais de Ba122 e Eu122 crescidos por fluxo de In^[28] também mostram evidências de um caráter mais tridimensional, e, portanto, de uma ocupação mais equilibrada dos orbitais $3d$ do Fe, visto que Eu122 possui uma temperatura de ordenamento SDW maior (193 K) que Ba122 (140 K).

Considerando a variação do momento magnético ordenado citada acima, podemos imaginar seu efeito em algumas propriedades dos supercondutores. É sabido que^[29-31], em algumas situações, momentos magnéticos localizados periodicamente no interior de um supercondutor podem agir como centros de *pinning* magnético, isto é, centros aprisionadores de vórtices. Uma densidade alta de centros de *pinning* é importante para aplicações de supercondutores, pois permite o material sustentar uma densidade de corrente crítica J_c maior. Assim, podemos esperar que, em condições onde o *pinning* magnético é relevante, a aplicação de pressão pode diminuir sensivelmente J_c , pois, como discutido acima, a pressão tenderá a suprimir esses momentos, permitindo que vórtices desprendam-se de suas posições e dissipem energia no material.

Outro ponto que sugere um pareamento não-convencional, possivelmente por flutuações de spin^[32-34] ou orbitais^[34-37], é o aparentemente forte acoplamento dos graus de liberdade elásticos com os magnéticos, e estes com a supercondutividade. Os compostos da família 122 possuem estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial 139, ou $I_{4/mmm}$) à temperatura ambiente. Abaixo de uma temperatura T_s (que é superior e próxima a T_{SDW}) eles sofrem uma transição estrutural, passando a ter uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial 69, ou F_{mmm}). O composto permanece paramagnético numa estreita faixa de temperatura, até que as interações de longo-alcance se estabelecem e o composto ordena na fase SDW. Até recentemente, há certo debate se as transições são coincidentes para os compostos puros e dopados, e se a(s) transição(ões) é(ão) de primeira ou segunda ordem^[14;15;34]. Mas evidências recentes apontam para uma separação intrínseca dessas duas transições^[34;38], com T_s sempre superior a T_{SDW} . Há três parâmetros de ordem que podem estar flutuando neste sistema, e o dominante entre eles é o responsável pela primeira transição que leva à outra. As flutuações consideradas são: estruturais, onde a diferenciação entre as dire-

ções x e y no material se deve a uma distorção cristalina; flutuações de carga, onde haveria uma diferenciação orbital entre as bandas de elétrons tipo $3d$ do Fe na superfície de Fermi, levando a uma diferenciação de x e y pela estrutura eletrônica; e flutuações de spin, onde a susceptibilidade magnética leva a uma não-equivalência entre essas direções. Independente de qual dessas é a dominante, uma vez que o parâmetro de ordem principal torna-se não nulo ele acaba induzindo valores não nulos nos outros parâmetros^[34]. Então temos um problema do “ovo e a galinha”: é difícil determinar qual vem primeiro. De qualquer forma, é interessante determinar experimentalmente qual é o parâmetro dominante para impormos restrições em teorias plausíveis da SC não convencional. Por exemplo, em um dado modelo^[34], se temos flutuações orbitais dominando, isto leva a um estado supercondutor com simetria tipo s_{++} , isto é, sem troca de sinal do parâmetro de ordem supercondutor. Já se flutuações de spin dominam, deveria haver um estado tipo s_{+-} , onde há troca de sinal. Existem diversos outros modelos para a SC nestes materiais, e, em todo caso, determinar qual é o parâmetro de ordem dominante impõe fortes restrições nas teorias que são compatíveis com a realidade. Além disso, é importante investigar que parâmetros experimentais são importantes para regular essas flutuações, como por exemplo dopagem eletrônica ou distorções geométricas nos planos de FeAs.

Nosso Grupo de pesquisa contribuiu para o estudo das duas transições produzindo uma boa amostra de Ba122 substituída com K e realizando experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN)^[39]. Nesse trabalho, a qualidade da amostra permitiu que acompanhássemos as linhas correspondentes à fase tetragonal/paramagnética (T/PM) e à ortorrômbica/SDW (O/SDW) em função da temperatura. Acreditava-se na comunidade científica que haveria uma fase ortorrômbica e paramagnética^[5;38;40]. Nossos resultados mostraram que as fases tetragonal e ortorrômbica coexistem numa faixa de 8 K dentro de uma resolução de poucas células unitárias (o que representa curto alcance, para interações magnéticas), e que a fase tetragonal é sempre paramagnética e a ortorrômbica sempre magnética, excluindo as possibilidades consideradas anteriormente. A temperatura onde o pico magnético surge coincide com T_s , medido por medidas de calor específico (C_P) e por difração de raios-X, e a temperatura onde o pico paramagnético desaparece coincide com o pico

da transição magnética T_{SDW} medida por C_P . Além disso, foi determinada a direção do campo interno no sítio do ^{75}As , que aponta de maneira anti-ferromagnética na direção c . Investigando a transição supercondutora dessa amostra por RMN, foi mostrado que a SC coexiste microscopicamente com a ordem SDW, dentro da escala de um parâmetro de rede, através de medidas dos tempos de relaxação spin-rede e spin-spin do material. Mais uma vez, a coexistência microscópica de SC e magnetismo indica que esses materiais são supercondutores não convencionais. Evidências de coexistência também foram observadas por espectroscopia Mössbauer^[41;42]. Também há evidências para coexistência de fases PM e SDW em CaFe_2As_2 reveladas por Mössbauer^[43].

Nesta Tese, o foco foi investigar propriedades de corrente crítica e a natureza das transições estrutural/magnética dos compostos da família BaFe_2As_2 com diversas substituições químicas, e sob diversas condições de pressão, temperatura e campos magnéticos.

Isolantes topológicos tridimensionais

Há cerca de 8 anos, uma nova categoria de materiais foi descoberta, e desde então vem gerando grandes volumes de pesquisa, teórica e experimental, devido às suas propriedades exóticas e expectativa de aplicação em computação quântica. Tais compostos são caracterizados por serem isolantes em seu volume (“*bulk*”), porém possuem em sua superfície estados metálicos que não podem ser localizados por pequena desordem e em seu espectro de energia não se pode ser reaberto o *gap*, isto é, são estados protegidos. Estas propriedades são preservadas enquanto houver simetria de reversão temporal no material, isto é, na ausência de campos magnéticos ou ordem magnética, por exemplo. Estes materiais são chamados de isolantes topológicos. Esta denominação está relacionada com a origem desses estados metálicos protegidos, que não necessariamente estão relacionados a uma simetria quebrada, como na maioria das transições de fase conhecidas, mas na topologia dos estados eletrônicos num isolante cristalino. Podemos tentar entender esta topologia como a “forma” em que os estados ocupados se organizam no cristal. Se um isolante trivial, que não possui os estados metálicos protegidos em sua superfície, puder ter seus parâmetros deformados continuamente até outro material isolante sem que haja um “toque” de bandas na energia de

Fermi, o novo composto é também trivial. Porém, se não houver meio de ocorrer tal deformação sem que as bandas se toquem, o novo composto é considerado então um isolante topológico, e sua estrutura de bandas é dita topologicamente não-trivial. A topologia da estrutura eletrônica de um isolante é caracterizada por um ou mais números que só podem ter valores bem definidos e inteiros, chamados invariantes topológicos, e que não mudam se o material sofrer mudanças contínuas na composição de seus parâmetros. A diferença de valores dos invariantes topológicos dentro e fora de um material é o que dá origem aos estados metálicos na superfície pois, como os invariantes não podem mudar continuamente, em algum ponto entre o interior e o exterior da amostra a hipótese de que há um *gap* no espectro de energia tem de ser quebrada, e nesse ponto surgem estados metálicos.

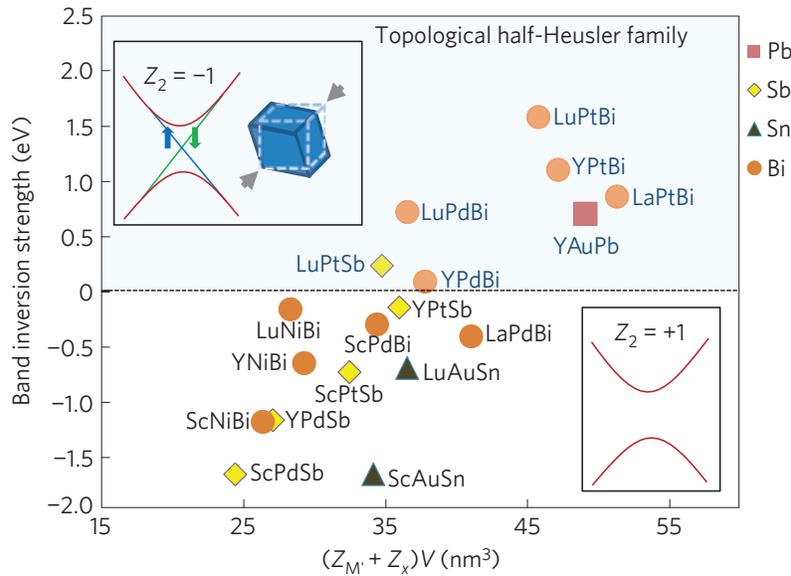


Figura 1.3.: Inversão de bandas calculada para diversos compostos half-Heusler, mostrando a variedade de possíveis isolantes topológicos com essa estrutura cristalina. Figura extraída de [44] .

Inicialmente previstos^[45] e logo observados experimentalmente^[46] em estruturas bidimensionais, os isolantes topológicos (ITs) em pouco tempo foram previstos e observados também em estruturas tridimensionais^[44;47–50]. Entre os principais (candidatos) a isolantes topológicos estão a família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ (família 23) e os compostos half-Heusler do tipo YBiPt, YBiPd, LuBiPt, etc.. Destes últimos, foram feitos cálculos de estrutura de bandas^[44] para diversas variações de elementos

na estrutura half-Heusler, e para vários destes compostos há uma inversão de bandas que levam a um invariante topológico não trivial, como ilustrado na figura 1.3. Estados metálicos de superfície foram observados por ARPES em $R\text{BiPt}$ ($R = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Gd}$), sendo uma evidência promissora para se estudar essa série. Esta família também é interessante de ser explorada por ter grande maleabilidade de elementos que podem ser substituídos e por ser possível crescer estes materiais utilizando o método de fluxo, o que permite se produzir monocristais de boa qualidade para estes estudos. Logo, esta família de materiais é bastante interessante para se estudar a física dos ITs.

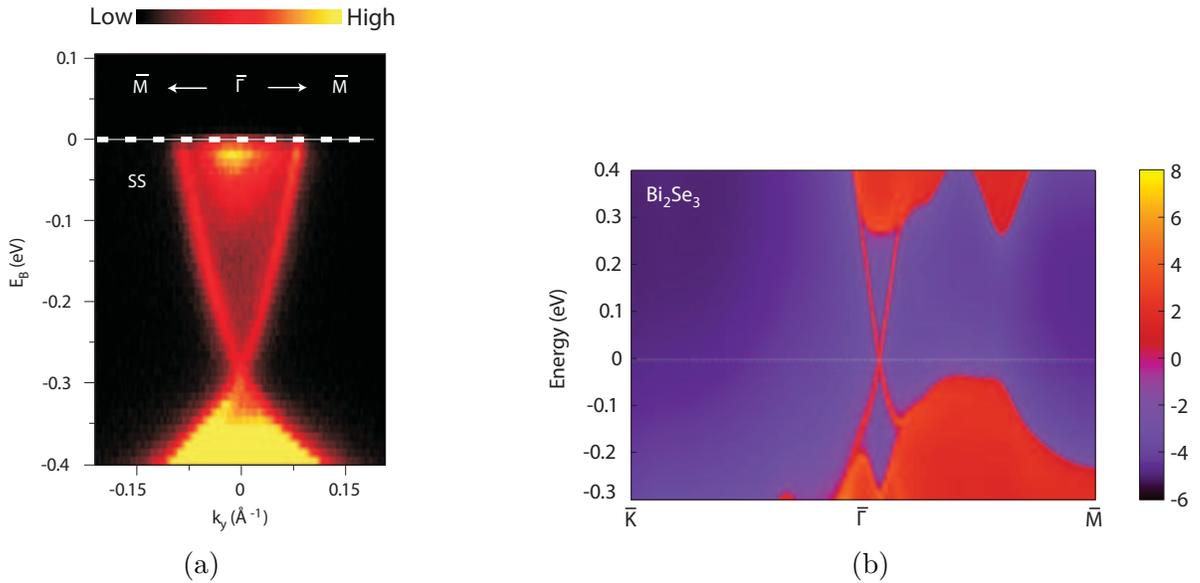


Figura 1.4.: Densidade de estados próximo ao nível de Fermi para Bi_2Se_3 (a) experimental e (b) teórica. Figuras adaptadas de [48] e [49] .

Já a família 23 obteve muito mais fama por ter sido prevista^[49] como IT e pouco tempo depois verificada^[48] como tal. Estes materiais possuem uma estrutura de bandas mais simples e com apenas um estado de superfície, comparados com o primeiro IT tridimensional encontrado $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, que possui uma estrutura de bandas mais complexa e com 5 estados de superfície. Além disso, aqueles compostos são estequiométricos, ao contrário deste que é uma liga, o que os torna, a princípio, mais simples de se fabricar e reproduzir do que estes. A figura 1.4a mostra o resultado experimental para Bi_2Se_3 para a densidade de estados medida por ARPES, evidenciando o estado de superfície metálico cruzando a energia de Fermi. A figura 1.4b mostra o cálculo teórico dessa densidade de estados, mostrando bom acordo entre teoria e experimento. Este resultado

foi confirmado por vários grupos e utilizando outras técnicas, o que confirmou esta família como verdadeiros ITs tridimensionais^[51].

No caso de compostos bidimensionais, é possível sua síntese de forma a obter alta pureza e verificar suas propriedades através de experimentos de transporte. Porém, são utilizadas técnicas diferentes daquelas usadas para crescer os compostos tridimensionais. Estes, invariavelmente, apresentam defeitos e impurezas capazes de produzir portadores no volume do material, que acabam por mascarar as propriedades de transporte intrínsecas dos estados de superfície. Como esses estados estão confinados à superfície, sua densidade é baixíssima e, portanto, seus efeitos são sutis. Por isto, muitas vezes é difícil distinguir o efeito dos estados de superfície intrínsecos de um IT de efeitos extrínsecos a este, como, por exemplo, estados de superfície acidentais e impurezas ou defeitos que dopam o composto. Assim, outras técnicas experimentais são utilizadas para confirmar os materiais como ITs verdadeiros. Tais técnicas são, na maioria dos casos, ARPES e STM, que são técnicas espectroscópicas e utilizam equipamentos que nem qualquer laboratório pode possuir. Por isso, é relevante conseguir outros meios mais simples de se determinar um material como IT.

Nesta tese, o foco foi nos compostos de YBiPt (dopados com Nd^{3+} e/ou Gd^{3+}), e nos compostos Bi_2Se_3 e Sb_2Te_3 dopados com Gd^{3+} , utilizando-se centralmente a técnica de ressonância de spin eletrônico (RSE) que para uma sonda em um composto metálico, pois pode trazer informações de regiões próximas à superfície, dentro do chamado “*skin depth*” da micro-onda.

2. Aspectos teóricos

2.1. Supercondutividade

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes, quando ele verificou que a resistência do Hg tornava-se nula abaixo de 4,2 K. Um supercondutor tem duas características básicas: resistência nula, e expulsão de campo magnético de seu interior (chamado efeito Meissner), caracterizado por diamagnetismo perfeito. Esse estado ocorre abaixo de uma temperatura dependente do material e do campo magnético, chamada temperatura crítica T_c . Se o campo magnético aplicado ao supercondutor exceder um valor H_c , o chamado campo crítico, a supercondutividade também é destruída.

O estado supercondutor é formado por um efeito de muitos corpos, onde todos os elétrons do material estão correlacionados em um único macro-estado quântico, e as excitações elementares são chamadas de pares de Cooper. Os elétrons de um par de Cooper formam um estado ligado em razão de uma interação resultante atrativa. O estado estabelece um gap de energia de largura $2\Delta \approx k_B T_c$, centrado no nível de Fermi, entre o estado fundamental supercondutor e as quasi-partículas excitadas. Essas quasi-partículas comportam-se como se tivessem o dobro da carga e da massa dos elétrons livres, o que é consistente com a idéia de pares de Cooper. O estado supercondutor todo tem uma energia que é necessária para poder destruí-lo, que é a chamada energia de condensação. O estado supercondutor pode ser caracterizado também por dois comprimentos microscópicos: o comprimento de coerência ξ e o comprimento de penetração λ . O comprimento ξ descreve a distância média entre os elétrons do par de Cooper, enquanto λ descreve o decaimento exponencial

do campo magnético no interior do material.

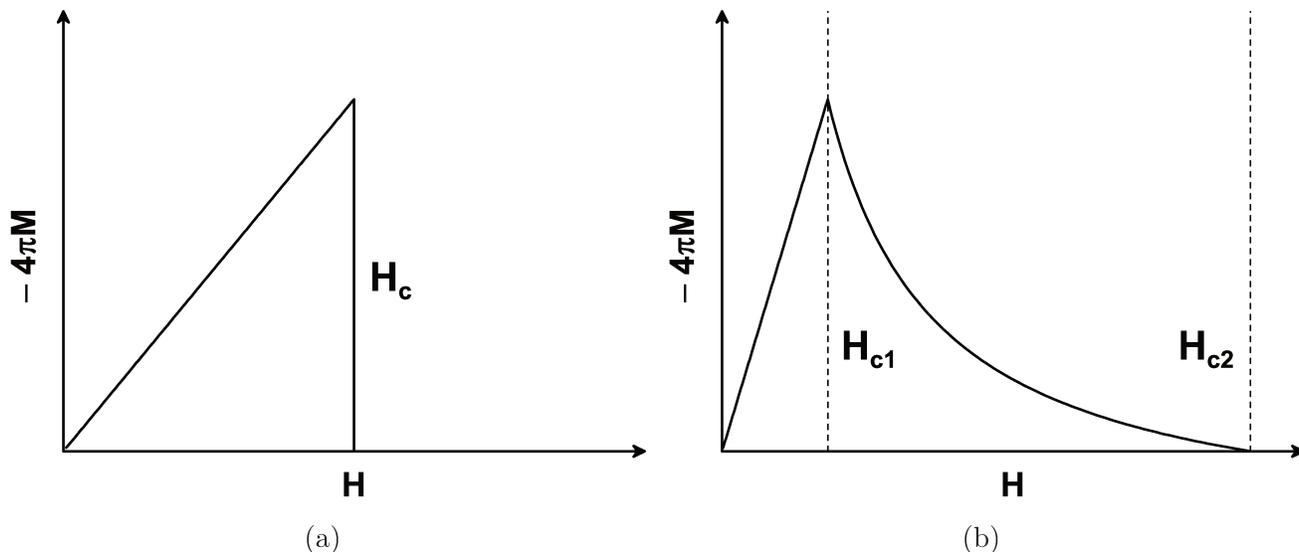


Figura 2.1.: Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor (a) tipo I e (b) tipo II.

Todos os supercondutores conhecidos são classificados em tipo I e tipo II. Os do tipo I são caracterizados por possuírem um único campo crítico H_c . Enquanto o campo magnético H aplicado for menor que H_c , o campo magnético continua completamente expulso pelo supercondutor. Quando $H > H_c$, o estado supercondutor é destruído e o material torna-se normal. Para este tipo de supercondutor, temos $\kappa = \lambda/\xi \ll 1/\sqrt{2}$. Já os supercondutores tipo II possuem dois campos críticos H_{c1} e H_{c2} . Enquanto $H < H_{c1}$, o material comporta-se como um supercondutor tipo I e expulsa totalmente o campo magnético aplicado. Porém, em $H_{c1} < H < H_{c2}$, o material permite a entrada de fluxo magnético no seu interior na forma de capilares paralelos ao campo, chamados vórtices e cujo centro é normal, enquanto o resto do material continua supercondutor. Nesta região de campo magnético, é dito que o supercondutor está no estado misto. Quando $H > H_{c2}$, a supercondutividade é destruída e o material torna-se normal. Os materiais tipo II possuem $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$. Uma ilustração do comportamento da magnetização dos dois tipos de supercondutores em função do campo magnético é mostrada na figura 2.1.

2.1.1. Supercondutividade convencional

Os supercondutores chamados convencionais são aqueles que são descritos pela teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer, a teoria BCS^[52]. Neles, a única simetria quebrada é a simetria de calibre (“*gauge*”). Para esses materiais, os pares de Cooper são originados por interações elétron–fônon que geram forças resultantes atrativas entre os elétrons, permitindo a formação dos pares. Estes supercondutores apresentam características bem determinadas, como o valor no salto do calor específico em T_c , e o valor do gap 2Δ em relação a T_c . Além disso, como o pareamento é mediado via fônons, esses materiais apresentam o chamado efeito isótopo. Ao substituir um átomo da rede por um isótopo com massa atômica maior ou menor, o espectro fonônico é alterado e com isso T_c é modificada. Este é um dos testes para checar se um material é supercondutor convencional. A supercondutividade convencional é suprimida fortemente por campos magnéticos aplicados e por impurezas e substituições magnéticas.

2.1.2. Supercondutividade não-convencional

Algumas classes de materiais apresentam um tipo de supercondutividade que não pode ser descrita pela teoria BCS. O estado supercondutor destes materiais, de forma geral, apresenta outra simetria quebrada além da de calibre, em comparação com o estado normal. Exemplos desses materiais são os férmions pesados, os materiais à base de FeAs, os óxidos de alta- T_c e os supercondutores orgânicos. A supercondutividade nesses materiais ocorre, em geral, com proximidade a uma ordem magnética, o que sugere que flutuações de spin seriam responsáveis pelo pareamento, diferentemente dos fônons da teoria BCS. Dessa forma, um supercondutor não-convencional é aquele que não é completamente descrito pela teoria BCS.

A idéia básica do pareamento por flutuações de spin é que, se o parâmetro de ordem supercondutor muda de sinal entre diferentes ramos da superfície de Fermi, pode-se obter fortes interações efetivas com temperaturas críticas muito superiores às proporcionadas por fônons. Na referência 32, é sugerido que pode haver forte interação atrativa em uma superfície de Fermi com pequenos bolsões (*pockets*) de elétrons/buracos e com uma susceptibilidade de spin que tenha um valor

pronunciado para certo vetor de onda \mathbf{Q} que conecta os bolsões. Usando o formalismo da teoria BCS, o potencial efetivo $V_{efetivo}$ de espalhamento relevante para a supercondutividade com uma interação de pareamento genérica $V^{(2)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ é^[32]:

$$V_{efetivo} = - \frac{\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \in SF} V^{(2)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \phi(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}')}{\sum_{\mathbf{k} \in SF} \phi^2(\mathbf{k})}, \quad (2.1)$$

onde $\phi(\mathbf{k})$ é o parâmetro de ordem supercondutor. Para haver supercondutividade com T_c apreciável, $V_{efetivo}$ deve ser positivo e grande. Quando as flutuações de spin são pronunciadas para um dado \mathbf{Q} que liga dois bolsões, a interação $V^{(2)}$ é positiva e proporcional à susceptibilidade de spin. Assim, se o parâmetro de ordem trocar de sinal entre os bolsões, a supercondutividade é beneficiada pelos espalhamentos que envolvem uma troca de momento \mathbf{Q} .

2.1.3. Correntes críticas

Apesar da capacidade de transportar corrente sem dissipação térmica, observa-se que os supercondutores apresentam uma corrente máxima que conseguem transportar antes de tornarem-se condutores normais novamente. Para minimizar a energia no interior do material, as correntes num supercondutor concentram-se em sua superfície. A esta corrente dá-se o nome de corrente crítica I_c , e associada a ela uma densidade de corrente crítica J_c . Para alguns supercondutores, em especial os convencionais tipo I, essa corrente é simplesmente aquela que produz um campo magnético igual ao campo crítico H_c na superfície da amostra. Em supercondutores não-convencionais, porém, esta condição não se aplica, e observa-se que as correntes críticas nesses materiais produzem campos magnéticos muito menores do que seus campos críticos.

Para supercondutores tipo II, deve ser considerado outro efeito que leva ao surgimento de uma corrente crítica, que é a movimentação dos vórtices. Como os vórtices têm seus núcleos normais e contendo pelo menos um quantum de fluxo magnético ϕ_0 , a passagem de uma corrente elétrica produz uma força de Lorentz no vórtice, que irá movimentar-se perpendicular ao campo e à corrente se nada impedi-lo. Essa movimentação de núcleos normais induz um campo elétrico $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}/c$,

onde \vec{v} é a velocidade com que se movimentam os vórtices, e, portanto, surge uma diferença de potencial finita entre quaisquer dois pontos da amostra, o que dá origem a uma resistência finita na amostra.

Em materiais reais, sempre há defeitos estruturais, impurezas e inomogeneidades nas amostras. Esses defeitos são centros espalhadores de elétrons, e o parâmetro de ordem supercondutor é naturalmente inibido na vizinhança dessas imperfeições. Por ser menor, a energia para se quebrar o estado supercondutor nessas regiões é menor, e é energeticamente favorável que um vórtice se instale nessa região. Cada defeito tem associado a ele uma força de confinamento (*pinning*, no inglês) que descreve sua capacidade de impedir um vórtice de escapar dele. Assim, para aplicações tecnológicas é vital que haja uma distribuição de defeitos que, por um lado, não seja capaz de destruir a supercondutividade, e por outro lado seja capaz de impedir a movimentação de vórtices na presença de altas correntes.

Mesmo que possamos considerar o confinamento dos vórtices perfeito, de modo que todos estão sempre imóveis, existe uma corrente crítica acima da qual os pares de Cooper são desemparelhados. Quando a energia cinética da corrente é superior ao gap de energia supercondutor, algumas excitações começam a ocorrer mesmo em temperatura zero, que levam à destruição do estado.

Uma forma de se observar e medir correntes críticas é através de curvas de voltagem em função da corrente aplicada (curvas $V(I)$). Enquanto a corrente aplicada for inferior à corrente crítica intrínseca do material, e não for suficiente para mover os vórtices em quantidade observável, a diferença de potencial medida entre quaisquer dois pontos da amostra deverá ser nula, indicando ausência de dissipação ôhmica. Quando a corrente for alta o bastante para excitar uma grande quantidade de quasi-partículas ou para mover os vórtices do material, uma voltagem não nula surgirá ao longo do caminho da corrente e a amostra começará a dissipar energia. Aumentando ainda mais a corrente, o material inteiro torna-se normal e, se for um metal ôhmico, apresentará um caráter linear na curva $V(I)$ (excluindo-se efeitos de mudança de resistência por aquecimento). Um exemplo de uma curva $V(I)$ esperada para um supercondutor é mostrada na figura 2.2. Uma maneira de se definir a corrente crítica I_c (e portanto a densidade de corrente crítica J_c) é medir

curvas $V(I)$ até o material tornar-se normal, e tomar como I_c o valor da corrente onde a primeira derivada da curva de $V \times I$ tem um máximo. Este critério foi adotado nesta tese. Outra maneira de definir I_c é definir uma voltagem mínima acima da qual considera-se que já há dissipação suficiente.

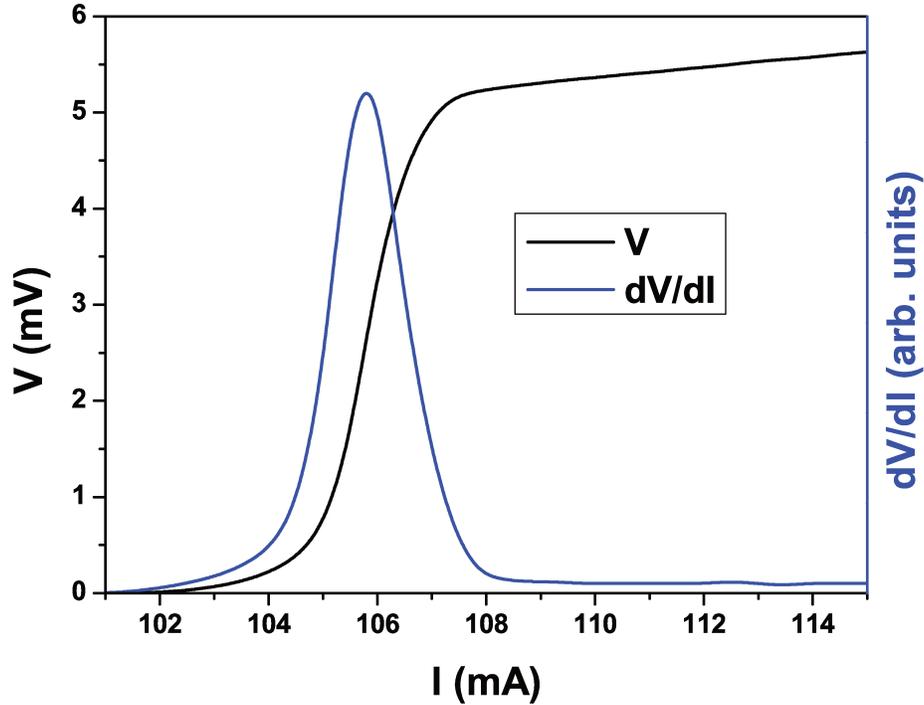


Figura 2.2.: Exemplo de curva IV esperada para um supercondutor e sua primeira derivada.

Outra forma de se medir J_c é através de medidas indiretas das correntes críticas, utilizando-se medidas de magnetização em função do campo magnético, e utilizando o chamado modelo de Bean. Tal modelo é descrito a seguir.

Modelo de Bean

O modelo de Bean^[53] é muito usado para estimar a densidade de corrente crítica num supercondutor a partir de medidas de magnetização. Nesse modelo, supõe-se que a força de pinning é uniforme em toda a amostra, e que a densidade de corrente crítica é constante. Nessa simplificação, como $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}_c$, então o perfil de entrada do campo magnético são retas de coeficiente angular constante: $\frac{\partial B}{\partial x} = \frac{4\pi}{c} J_c = \text{constante}$. Tal perfil é melhor ilustrado pela figura 2.3a.

Nessas condições, o campo externo necessário para que o perfil de fluxo magnético atinja o

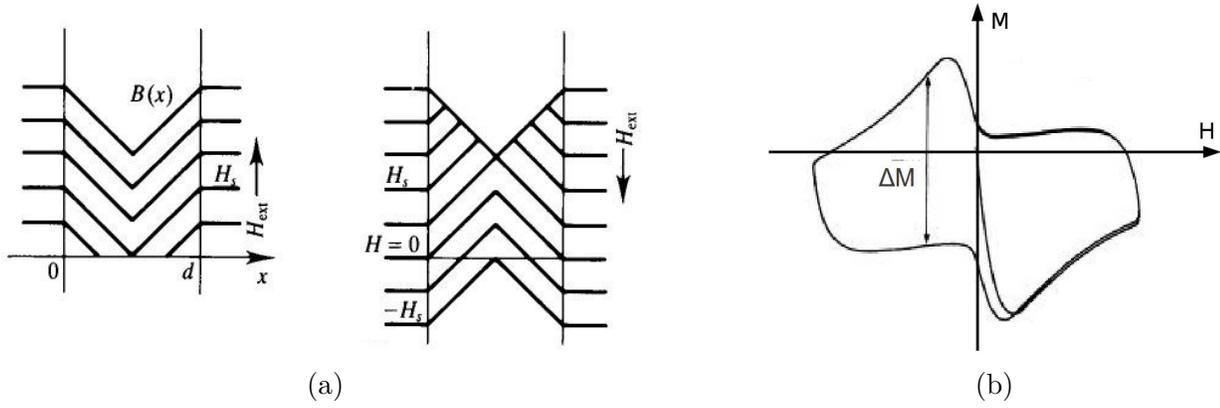


Figura 2.3.: (a) Perfil de campo magnético total no interior de uma placa supercondutora com o campo paralelo à sua superfície, segundo o modelo de Bean. (b) Histerese típica da magnetização com o campo magnético para uma amostra supercondutora que apresenta *pinning*. Figura tirada de [54].

centro da amostra (supondo-a uma placa de espessura d paralela ao campo) é $H_s = 2\pi d J_c / c$. Para campos acima de H_s , o perfil se mantém porém a quantidade de fluxo aprisionado aumenta. Quando começamos a diminuir o campo aplicado, o perfil de campo começa a se inverter das bordas da amostra para seu interior, pois o campo externo terá de cancelar o fluxo já aprisionado pelos defeitos. Mesmo quando o campo externo é desligado completamente, a amostra retém uma magnetização $M_s = \frac{1}{4\pi d} \int_0^d H(x) dx = \frac{1}{2} \frac{H_s}{4\pi}$. Fazendo um ciclo completo de magnetização, isto é, resfriando a amostra em campo magnético, aplicando um campo H , removendo este campo, aplicando $-H$ e novamente anulando o campo, temos que a um dado campo temos uma diferença de magnetização ΔM entre cada ramo da medida. Esse ciclo de histerese é ilustrado na figura 2.3b. Dessa diferença pode-se estimar a corrente crítica, pois $\Delta M(H, T) = M_s(H, T) - (-M_s(H, T)) = H_s / 4\pi = d J_c(H, T) / 2c$ (para o exemplo citado aqui).

Para amostras finas e com área transversal retangular, obtém-se uma expressão corrigida para J_c :

$$J_c = \frac{\Delta M}{10w(1 - w/3b)V}, \quad (2.2)$$

onde $2w$ é o lado maior da seção transversal da amostra em relação ao campo, $2b$ é o lado menor

transversal, $V = 8wdb$ é o volume da amostra, que tem $2d$ de comprimento paralelo ao campo^[55]. As unidades são em CGS (J_c em A/cm², M em emu/Oe cm³ e d , b e w em cm).

Pinning magnético

Previsto no contexto de materiais multi-camadas^[31], o chamado “*pinning magnético*” consiste em uma forma de pinning muito eficiente devido à presença de momentos magnéticos ordenados em camadas no interior do material. No caso de multi-camadas, os vórtices posicionados nas colunas de momentos localizados têm energia muito menor do que em outros pontos devido à interação destes momentos com o campo magnético no interior dos vórtices. Com isso, seria possível obter materiais com poucos defeitos e ainda assim com boa força de pinning. Os cupratos supercondutores também possuem proximidade de magnetismo e SC em seu diagrama de fases, e também uma estrutura cristalina muito planar, com planos de CuO₂ onde se concentra o magnetismo. Nesses materiais, foi observado que campos magnéticos altos podem polarizar os momentos do Cu e propiciar o ressurgimento de ordem magnética localizada nos sítios do Cu e, quando isso ocorre, as correntes críticas crescem devido a um pinning mais eficiente por esses momentos^[29;30].

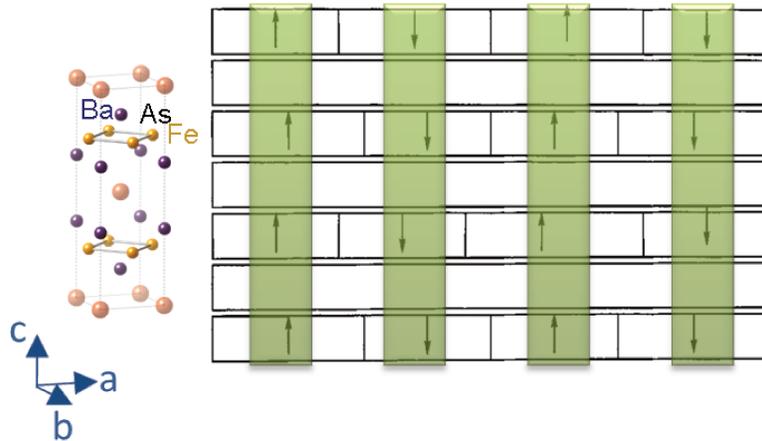


Figura 2.4.: Ilustração do efeito de pinning magnético proposto para os materiais à base de FeAs. As colunas verdes representam os vórtices e as setas os momentos ordenados do Fe. Figura adaptada de [31].

Devido às similaridades dos cupratos com os SCs à base de FeAs na proximidade de SC e magnetismo, propomos que é possível que os momentos quasi-localizados do ferro nos planos de

FeAs podem produzir um efeito similar, incrementando o pinning nessas amostras. Graças ao alto grau de deslocalização desses momentos, é razoável esperar que pressão hidrostática aplicada diminua estes momentos ordenados através de um aumento da hibridização dos orbitais $3d$ do Fe quasi-localizados com os elétrons de condução^[56–59]. Na fig. 2.4 mostramos um cartum dos planos de FeAs com os momentos do Fe e os vórtices presos a eles, para ilustrar a configuração no caso de amostras de FeAs.

2.2. Fenomenologia da ressonância de spin eletrônico

O fenômeno de ressonância de spin eletrônico (RSE) ou paramagnética eletrônica (RPE) consiste na absorção ressonante de uma radiação de energia bem definida por um sistema de momentos paramagnéticos localizados na presença de um campo magnético variável. O campo magnético é responsável por criar uma separação dos níveis de energia pelo efeito Zeeman, que faz os espaçamentos entre níveis eletrônicos casar com a energia da radiação incidente promovendo a sua absorção. As energias típicas envolvidas nos experimentos de RSE equivalentes à frequência de micro-ondas de 1 a 34 GHz tipicamente ($h\nu \approx 10^{-5}$ – 10^{-4} eV). Os átomos ressonantes servem de sonda local para diversas propriedades do material, como por exemplo a distribuição de carga na vizinhança do átomo, interações de troca e o estado de valência dos íons.

Como dito, é usualmente necessária a existência de íons com momentos magnéticos localizados* para a observação do fenômeno de RSE. Caso o material que se deseja estudar não possua tais momentos, é necessário dopar o material com átomos “espíões”, que servirão de sonda local no composto. Na maioria dos casos, é interessante que a concentração desses espíões seja baixa pois uma concentração muito alta pode: *i*) afetar a densidade de estados no nível de Fermi, introduzindo ou removendo muitos portadores; *ii*) introduzir muita desordem cristalina no material, ou mesmo alterar sua estrutura cristalina; *iii*) fazer com que os íons magnéticos interajam entre si por interações de dipolo magnético e de troca, levando a distorções na forma de linha; *iv*) promover

*Em alguns casos, fundamentalmente onde a interação spin-órbita é fraca, é possível observar a ressonância de elétrons de condução.

um ordenamento desses íons. Neste limite, podemos estender o estudo de ressonância eletrônica a todos os compostos que pudermos dopar com íons magnéticos, como por exemplo as terras raras e metais de transição com elétrons $3d$. Equipamentos comerciais têm resolução suficiente para observar um número mínimo de spins da ordem de 1×10^{13} , o que permite estudar amostras com baixíssimas concentrações de dopantes, de alguns ppm.

No caso de um momento com spin $1/2$ na ausência de um campo magnético, o estado fundamental é duplamente degenerado (degenerescência de Kramers). Quando um campo magnético é aplicado, esta degenerescência é quebrada pelo efeito Zeeman, cuja energia de interação com um spin \vec{S} é $H_Z = g\mu_B\vec{S} \cdot \vec{H}_0$, onde μ_B é o magneton de Bohr, \vec{H}_0 é o campo aplicado e $g = 2,0023$ é o fator espectroscópico (ou simplesmente fator g), que relaciona o momento angular de spin do elétron com o seu momento magnético total $\mu_S = -g\mu_B S \approx \mu_B$. O fator g é diferente para diferentes íons magnéticos e pode mudar quando consideramos interações, como será discutido mais adiante. Num sistema geral, que possui um spin S , temos uma degenerescência $2S + 1$. O campo magnético define a direção \hat{z} . Desta forma, a separação entre os níveis $\Delta E = g\mu_B H_0$ cresce linearmente com o campo magnético aplicado. A absorção ressonante consiste então em irradiar o sistema de spins com fótons de energia fixa $h\nu$ e, quando $h\nu$ se igualar à separação dos níveis eletrônicos, teremos transições ressonantes. Para $g = 2$ e $H_0 = 0,35$ T, a separação em energia é da ordem de 4×10^{-5} eV, ou seja, perto de 10 GHz.

Em um sistema ideal, poderíamos esperar que uma vez que o sistema fosse excitado para o auto-estado de maior energia ele permaneceria indefinidamente no mesmo. Porém, na realidade, deve-se considerar a presença de fônons (e elétrons de condução, em metais) e defeitos que promovem o fenômeno de relaxação, que faz os spins retornarem para o estado de mais baixa energia, liberando a energia absorvida para o banho térmico. Os fenômenos de relaxação influenciam fortemente na forma da linha obtida no experimento de RSE e podem trazer informações valiosas. Estes também serão discutidos mais adiante.

A micro-onda incidente possui componentes de campos elétrico e magnético oscilantes, e é a componente magnética a responsável pela transição ressonante, que é uma transição dipolar

magnética. Para analisar a probabilidade de transição, devemos considerar o elemento de matriz $\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle$, onde $\psi_{i,f}$ são os estados inicial e final da transição e H_{int} é o operador que representa a interação. A probabilidade de transição será então o módulo ao quadrado deste elemento de matriz. No caso de absorção ressonante, temos $H_{int} = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_1$. No que segue, vamos analisar dois casos: o primeiro onde o campo oscilante da micro-onda H_1 está paralelo ao campo constante aplicado H_0 (isto é, na direção \hat{z}), e o segundo onde H_1 está perpendicular a H_0 (no plano xy).

i) $\vec{H}_0 \parallel \vec{H}_1$

Neste caso, temos $\vec{H}_1 = H_1 \hat{z}$. Assim, a probabilidade de transição entre o estado $|\psi_\downarrow\rangle$ e o estado $|\psi_\uparrow\rangle$ será $P = (g\mu_B)^2 |\langle \psi_\uparrow | \vec{S} \cdot \vec{H}_1 | \psi_\downarrow \rangle|^2 = (g\mu_B H_1)^2 |\langle \psi_\uparrow | S_z | \psi_\downarrow \rangle|^2$. Como os estados são auto-estados do operador S_z , $S_z |\psi_{\downarrow,\uparrow}\rangle = \pm 1/2 |\psi_{\downarrow,\uparrow}\rangle$. Da ortonormalidade dos estados, vemos que a probabilidade de transição é nula. Ou seja, se o campo magnético da micro-onda estiver paralelo ao campo aplicado, não há transição dipolar magnética.

ii) $\vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$

Agora, podemos ter $\vec{H}_1 = H_1 \hat{x}$ ou $\vec{H}_1 = H_1 \hat{y}$. Daí, a probabilidade será:

$$P = (g\mu_B H_1)^2 |\langle \psi_\uparrow | S_{x,y} | \psi_\downarrow \rangle|^2.$$

Como $S_x = \frac{S_+ + S_-}{2}$ e $S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}$, podemos ver que neste caso temos transições induzidas pelo campo magnético, pois os operadores $S_{+,-}$ levam os estados $|\psi_{\downarrow,\uparrow}\rangle$ um no outro. Por isto é necessário que o arranjo geométrico do experimento de RSE seja que o campo magnético oscilante seja perpendicular ao campo constante aplicado.

Considerando, então, sempre uma radiação com $\vec{H}_0 \perp \vec{H}_1$, temos de forma geral:

$$S_\pm |\psi_m\rangle \propto |\psi_{m\pm 1}\rangle,$$

onde m é o número quântico associado à projeção z do momento angular de spin. Assim, no elemento de matriz considerado acima, temos termos da forma $\langle \psi_m | \psi_{m\pm 1} \rangle$ que nos levam à regra

de seleção

$$\Delta m = \pm 1. \quad (2.3)$$

Outro fator importante a ser considerado é a ocupação dos estados a uma temperatura finita. Como os elétrons são férmions, só podem ocorrer transições entre estados ocupados e não ocupados. Assim, no caso mais simples de um sistema de dois níveis, como um sistema de spin 1/2, temos que a ocupação média dos estados com $m = \pm 1/2$ num campo externo é:

$$N_{\pm} = N \frac{e^{\pm(g\mu_B H_0)/2k_B T}}{Z} \quad (2.4)$$

onde Z é a função de partição, $N \equiv N_+ + N_-$ o número total de spins e k_B a constante de Boltzmann. Com isto, a diferença de população entre os níveis torna-se:

$$\Delta N \equiv N_+ - N_- = N \frac{e^{+(g\mu_B H_0)/2k_B T} - e^{-(g\mu_B H_0)/2k_B T}}{Z} \quad (2.5)$$

Daí, vê-se que, se a razão $g\mu_B H_0/k_B T$ for muito alta, o que ocorre no regime de altos campos e/ou muito baixas temperaturas, temos que os dois níveis tornam-se igualmente populados. Quando isso ocorre, há tanta absorção quanto emissão, e diz-se que o sistema está saturado: efetivamente, ele deixa de absorver radiação. Na grande maioria dos experimentos de RSE, trabalhamos com valores de $g\mu_B H_0/k_B T$ bem pequenos, de forma que podemos fazer algumas aproximações. Neste regime, $Z \approx 2$, e o numerador pode ser escrito como $2N \sinh(g\mu_B H_0/2k_B T)$, que por sua vez pode ser aproximado pelo seu argumento:

$$\Delta N \approx \frac{2N \sinh(g\mu_B H_0/2k_B T)}{2} \approx \frac{N g\mu_B H_0}{2k_B T}. \quad (2.6)$$

Assim, por ser proporcional à diferença de população ΔN , a intensidade da energia absorvida é aproximadamente proporcional ao inverso da temperatura, de maneira semelhante à lei de Curie para a magnetização de um sistema paramagnético simples. A temperatura também influencia a população de fônons, que têm um papel importante na relaxação do sistema de spins para a rede

cristalina e na determinação da largura de linha, como será discutido em 2.2.3.

2.2.1. Equações fenomenológicas da magnetização

Em sistemas físicos, estamos interessados no comportamento estatístico de um grande conjunto de elétrons durante um experimento de RSE. O comportamento de um *ensemble* de spins é dado pelas equações de Bloch, que descrevem a magnetização de um ensemble de momentos angulares precessionando devido a um campo magnético $\vec{H} = \vec{H}_1 + \vec{H}_0$:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M \times H)_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.7a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M \times H)_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.7b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M \times H)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (2.7c)$$

onde $\gamma = -g(e/2mc)$ é o fator giromagnético, T_1 e T_2 são os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin, respectivamente, e M_0 é a magnetização de equilíbrio na direção \hat{z} . Resolvendo este sistema de equações e utilizando a definição da susceptibilidade magnética linear, $\vec{M} = \chi\vec{H}$, com $\chi = \chi' + i\chi''$ temos:

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0T_2 \frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_2^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2} \quad (2.8a)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0T_2 \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_2^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2}, \quad (2.8b)$$

onde $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência angular da micro-onda, ω_0 é a frequência de ressonância e $\chi_0 = M_0/H_0$ é a susceptibilidade estática. O tempo de relaxação spin-rede está relacionado com o tempo que a magnetização resultante inicialmente paralela ao campo magnético M_z demora para retornar ao estado original antes da excitação \vec{H}_1 . O tempo de relaxação spin-spin relaciona-se com a magnetização transversa M_{xy} no plano perpendicular ao campo aplicado H_0 . Em uma

visão clássica, o máximo da magnetização perpendicular ocorre quando todos os momentos estão precessionando em fase, e quando essa coerência é perdida, M_{xy} decai. Podemos expressar esses dois fenômenos nas equações:

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.9)$$

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2} \quad (2.10)$$

O fenômeno de relaxação spin-spin é diretamente observável em experimentos pulsados, onde é possível criar coerência de fase entre os spins no plano, como em um experimento de NMR (vide seção 2.3). Em um experimento de RSE de onda contínua, T_2 está relacionado com a largura de linha, mas T_1 tem um efeito muito mais significativo.

2.2.2. Forma de linha

No experimento de RSE, a linha que vemos é proporcional à componente imaginária da susceptibilidade magnética χ'' . Por motivos de melhoria de sinal, são utilizadas técnicas de modulação, e experimentalmente o que se observa é a primeira derivada da absorção em função do campo magnético. A forma de linha para um material isolante é simétrica (chamada “lorentziana”) e ilustrada na figura 2.5a. Porém, comumente em metais é observada uma forma de linha assimétrica por haver influência da componente real χ' da magnetização no sinal; a essa forma de linha assimétrica dá-se o nome de “dysonianana”. Tal forma de linha é exemplificada na figura 2.5b. Comumente se identificam as formas de linha pela razão A/B , onde A é a altura do primeiro “pico” da ressonância e B é a altura do último “vale”, como ilustrado na figura 2.5. Para linhas lorentzianas, $A/B = 1$, e para dysonianas $A/B \approx 2,55$.

A diferença nas formas de linha deve-se ao efeito de “*skin depth*” δ , que é o comprimento médio no qual a micro-onda penetra no material. O skin-depth é dado por:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu f}}, \quad (2.11)$$

onde ρ é a resistividade do material, μ é a permeabilidade magnética do material e f é a frequência da micro-onda.

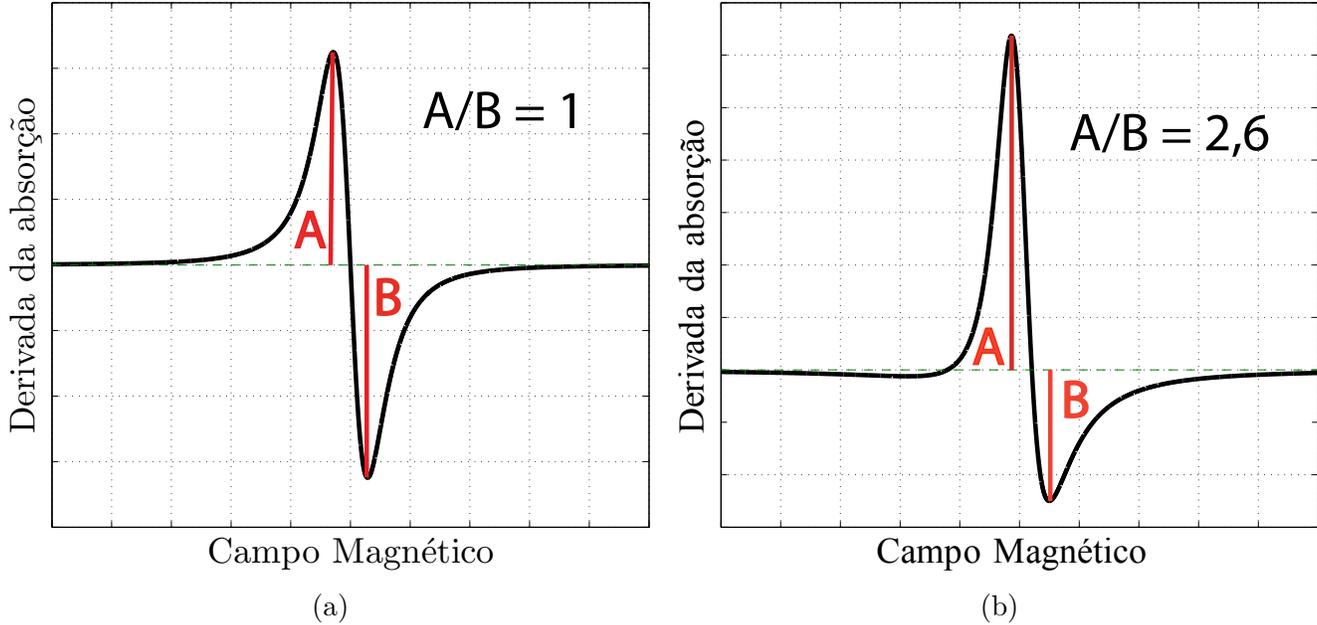


Figura 2.5.: Ilustrações de formas de linha (a) lorentziana e (b) dysoniana. Na figura são mostradas as definições dos parâmetros A e B da forma de linha, bem como os valores da razão A/B para as duas formas.

A forma de linha está relacionada com a razão entre δ e o tamanho médio da amostra d , que seria tipicamente o lado de uma amostra cúbica ou o tamanho dos grãos no caso de um pó. Quando $d/\delta \ll 1$, ou seja, a micro-onda atravessa o material praticamente sem sofrer atenuação, a forma de linha será lorentziana. Tal forma é comum a isolantes pois neles a resistividade é muito alta, e faz δ tornar-se muito grande (eq. (2.11)). Quando $d/\delta \gg 1$, a micro-onda é fortemente atenuada ao penetrar na amostra, e só uma casca do material é irradiada por quantidades apreciáveis de micro-ondas. Este é o caso de metais, com resistividades baixas, e que dá origem à forma de linha dysoniana. No caso de uma linha lorentziana, a forma de linha é dada por:

$$A(H) = \frac{d\chi''}{dH}(H) = \left(\frac{4\chi_0}{\Delta H} \right) \frac{\frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H}}{\left(1 + \left(\frac{H-H_0}{\frac{1}{2}\Delta H} \right)^2 \right)^2} \quad (2.12)$$

onde H_0 é o campo de ressonância, ΔH é a largura de linha, e $T_2 = 2/\gamma\Delta H$. Quando o efeito do skin-depth é significativo, a forma de linha é alterada e a componente dispersiva (real) χ' torna-se importante. Neste caso, a forma de linha torna-se da forma:

$$A(H) \propto \frac{(1-\alpha)(H-H_0) + \alpha(\Delta H)}{(H-H_0)^2 + \Delta H^2}, \quad (2.13)$$

onde $\alpha \in [0, 1]$ é chamado “caráter” da linha, e representa o quão importante é a componente dispersiva na linha. Se $\alpha = 1$, temos apenas contribuição dispersiva para a linha, e se $\alpha = 0$ recuperamos a forma de linha lorentziana. Para uma linha dysoniana convencional, $\alpha \approx 0,5$.

Quando efeitos de saturação são levados em conta, a equação para a linha dysoniana pode ser escrita na forma:

$$A(H) = \chi_0 H_0 \gamma^2 T_2^2 \left[\frac{2(1-\alpha)x}{(1+x^2+s)^2} + \frac{\alpha(1-x^2+s)}{(1+x^2+s)^2} \right], \quad (2.14)$$

onde $x \equiv (H_0 - H)\gamma T_2$ e $s \equiv \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$. Quando o termo de saturação começa a tornar-se relevante, observa-se um alargamento da linha de ressonância e uma diminuição da intensidade. Se a potência de micro-ondas continuar aumentando, eventualmente a linha tornar-se-á tão larga e pouco intensa que deixa de ser observada, pois o termo envolvendo s no denominador da equação (2.14) dominará.

2.2.3. Mecanismos de relaxação

É chamado de relaxação o processo de um sistema perturbado retornar ao seu estado de equilíbrio termodinâmico, e este processo demanda um tempo finito denominado tempo de relaxação. Um sistema pode ter mais de um desses tempos característicos se ele possuir mais de um mecanismo de relaxação, e no caso de um experimento de RSE temos dois tempos importantes: o tempo

de relaxação spin-rede T_1 e o de relaxação spin-spin T_2 . Ambos influenciam na largura de linha observada.

Relaxação spin-rede Como mencionado anteriormente, este mecanismo envolve a relaxação do sistema de spins perturbado pelas micro-ondas para o banho térmico através da interação com fônons, que envolve em geral a interação spin-órbita. Um sistema paramagnético na ausência de campos externos possui magnetização resultante nula, pois todos os estados dos íons magnéticos têm a mesma probabilidade de ocupação. Quando um campo (contínuo ou pulsado) é aplicado, os estados deixam de ser igualmente populados, e o sistema ganha uma magnetização resultante fora do equilíbrio na direção do campo magnético. Ao desligar o campo magnético, a tendência natural do sistema será relaxar para o estado de equilíbrio termodinâmico (com magnetização nula) ao longo de um tempo T_1 , como foi visto nas equações fenomenológicas de Bloch (eq. (2.9)). Por este motivo, essa relaxação também é chamada de relaxação longitudinal. Como os estados que relaxaram estavam com uma energia maior do que os estados finais e o processo deve conservar energia, esta diferença de energia necessariamente deve ser trocada com a rede e com o banho térmico de alguma forma.

Relaxação spin-spin Esta relaxação é responsável pela perda de coerência de precessão entre os spins do sistema, que provoca a perda da magnetização transversal como visto na eq. (2.10). No equilíbrio térmico, as fases entre os diferentes spins do sistema são completamente aleatórias, e conseqüentemente a magnetização transversal resultante $\langle \vec{M}_{xy} \rangle = 0$.

Ao aplicarmos um pulso de micro-ondas onde a componente oscilante do campo \vec{H}_1 esteja perpendicular ao campo constante \vec{H}_0 , é possível fazer com que os spins precessionem em fase entre si, gerando uma magnetização transversal não nula. O tempo médio que os spins levam para se redistribuírem nas diferentes fases é o tempo T_2 . Este processo é ilustrado na figura 2.6.

Das equações (2.8), pode-se notar que a largura à meia altura da linha, comumente denominada apenas largura de linha, é determinada pela taxa de relaxação $1/T_2$. De maneira geral, temos que a largura de linha é proporcional à taxa de relaxação efetiva, e no caso mais simples temos:

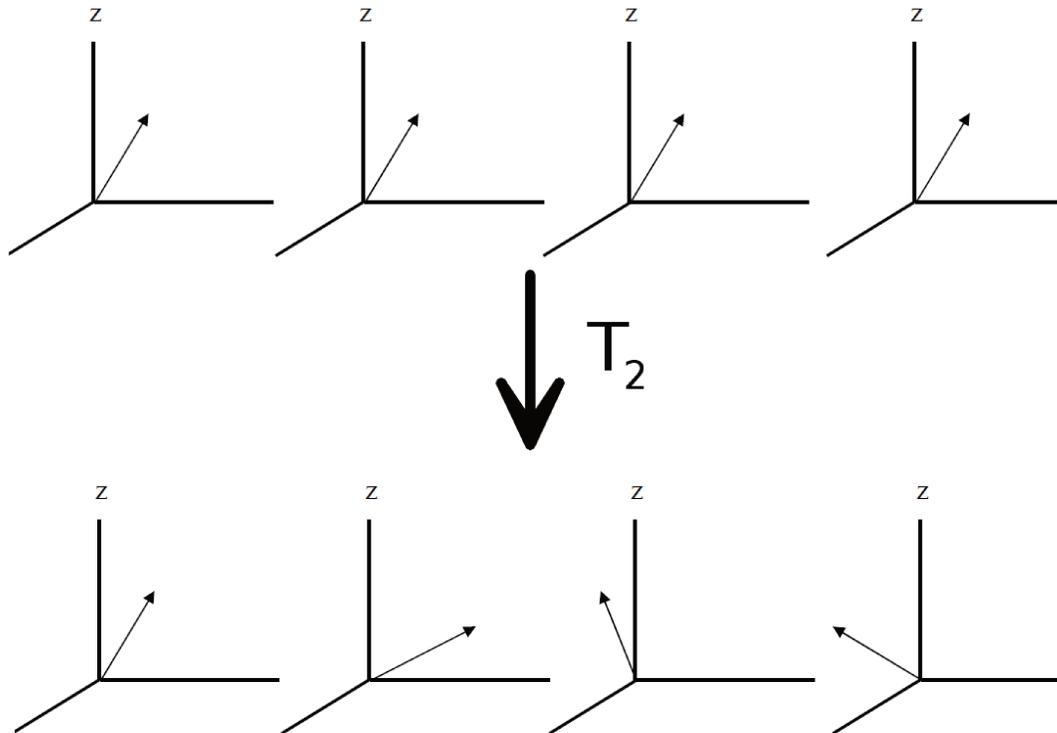


Figura 2.6.: Ilustração do processo de relaxação spin-spin. Inicialmente, quando o sistema de spins está em fase com a micro-onda, todos os spins precessionam em fase, dando origem a uma magnetização resultante no plano xy . Quando o sistema começa a relaxar, após um tempo T_2 essa magnetização decaiu para $1/e$ de seu valor máximo inicial, e os spins individuais têm componentes no plano incoerentes. Figura adaptada de [60].

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi g \mu_B \Delta H}{h}. \quad (2.15)$$

2.2.4. RSE em metais

Quando observamos ressonâncias de íons localizados em metais, ocorrem efeitos extras como o regime “*exchange bottleneck*”, deslocamento de g , e um alargamento da largura de linha com o aumento da temperatura (relaxação Kórringa). Aqui estes efeitos serão descritos brevemente.

Em metais, o sistema de spins localizados pode não só relaxar sua energia absorvida para a rede diretamente via fônons, com uma taxa que denotamos por $1/T_{sR}$, mas também pode relaxar pela interação com os elétrons de condução, cuja taxa chamamos de $1/T_{sc}$, e estes posteriormente

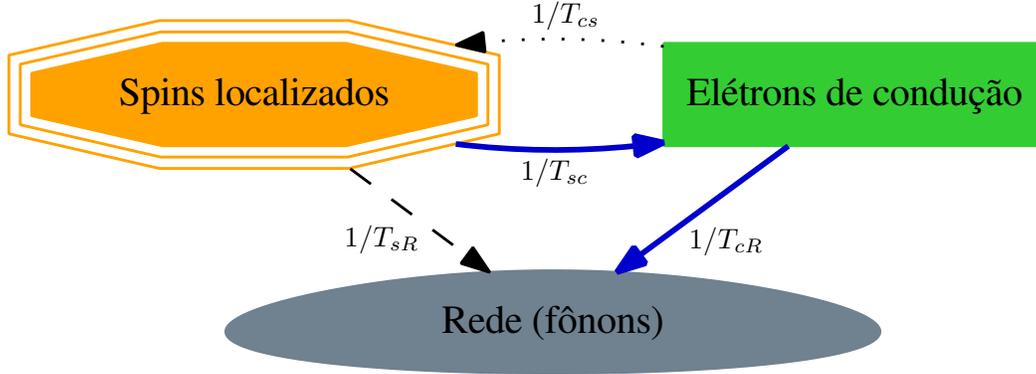


Figura 2.7.: Fluxograma ilustrativo dos caminhos de relaxação para energia absorvida por um sistema de spins (s) localizados em uma matriz metálica, podendo relaxar para a rede (R) ou para os elétrons de condução (c). Junto às setas estão as respectivas taxas de relaxação associadas. Em metais, o caminho usual da relaxação para a o banho térmico está representado pelas setas contínuas. Em isolantes, apenas a relaxação representada pela linha tracejada está presente. Em metais que apresentam bottleneck, a relaxação pontilhada torna-se relevante, podendo ser mais eficiente que $1/T_{cR}$.

relaxam para a rede via fônons, a uma taxa $1/T_{cR}$. De fato, esta interação é mais eficiente que aquela que tem lugar com os fônons, e a taxa de relaxação efetiva é bem maior comparada a um sistema isolante equivalente. É possível que os elétrons de condução excitados devolvam a energia para os momentos localizados, o que ocorre a uma taxa $1/T_{cs}$. Os caminhos de relaxação são esquematizados na fig. 2.7.

Na presença de elétrons de condução, podemos considerar dois casos:

i) $1/T_{cs} \gtrsim 1/T_{cR}$

Neste caso, os elétrons têm mais probabilidade de relaxar de volta para os spins localizados do que para a rede. Efetivamente, é como se a energia absorvida pelos spins não relaxasse, ficando aprisionada no sistema e sendo transferida de átomo para átomo, “engarrafada”. Este regime chama-se “*exchange bottleneck*”, e nele a taxa efetiva de relaxação entre os spins e os elétrons de condução $1/T_{sc}^*$ torna-se^[61]:

$$\frac{1}{T_{sc}^*} = \frac{1/T_{cR}}{1/T_{cs} + 1/T_{cR}} \left(\frac{1}{T_{sc}} \right). \quad (2.16)$$

A taxa $1/T_{sc}$ pode ser escrita como^[62]:

$$\frac{1}{T_{sc}} = \frac{8}{3e\hbar} \pi c S(S+1) \rho J_{cs}^2, \quad (2.17)$$

onde c é a concentração de átomos magnéticos no material, S é o spin dos momentos localizados, ρ é a densidade de estados na energia de Fermi e J_{cs} é a interação de troca entre os elétrons de condução e os momentos localizados. Ou seja, quanto maior a concentração de átomos com momentos localizados mais dificilmente a energia deixará o sistema de spins, pois $1/T_{sc}^*$ será menor.

ii) $1/T_{cs} < 1/T_{cR}$

Se os elétrons relaxam mais rapidamente para os fônons do que devolvem a energia para os momentos localizados, estamos no regime sem bottleneck. Neste caso, temos $1/T_{cs} \ll 1/T_{cR}$, e pela eq. (2.16) temos $1/T_{sc}^* \approx 1/T_{sc}$, de forma que a relaxação não depende da concentração de spins localizados. Assim, os momentos localizados conseguem relaxar normalmente para a rede, diretamente ou via elétrons de condução.

A presença dos elétrons de condução também pode levar a um deslocamento do fator g do íon estudado em relação ao seu valor num composto isolante. Esse deslocamento se deve à hibridização entre os momentos localizados e os elétrons de condução, que leva à uma polarização destes por aqueles. Essa polarização dá origem a um campo interno adicional que é sentido pelos spins localizados, e o que se observa experimentalmente é uma ressonância com um g efetivo diferente do g de um isolante. Pode-se mostrar^[63] que este deslocamento em g (ou *g-shift*) é dado em primeira aproximação por:

$$\frac{\Delta g_s}{g_s} = \frac{g_e}{g_s} \eta(E_F) J, \quad (2.18)$$

onde $\eta(E_F)$ é a densidade de estados e J a interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução, de forma que $g_{efetivo} \equiv g_s + \Delta g_s$ para o íon isolado.

Como foi dito, os elétrons de condução influenciam decisivamente nas taxas de relaxação dos átomos magnéticos. Pode-se mostrar^[64] que a taxa de relaxação dos momentos localizados para os elétrons de condução $1/T_{sc}$ varia com a temperatura T na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{sc}} &= \frac{4\pi}{\hbar} (\eta(E_F)J)^2 k_B T; \\ b \equiv \frac{d(\Delta H)}{dT} &= \frac{4\pi}{\hbar} (\eta(E_F)J)^2 k_B. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Assim, vemos que em um sistema metálico a largura de linha alarga conforme aumentamos a temperatura. Este alargamento é mais rápido quanto maior a densidade de estados do material, ou maior a interação de troca com os átomos magnéticos. A equação (2.19) vale para o regime sem exchange bottleneck e não depende da concentração de íons magnéticos. Neste caso mais simples, a interação de troca foi considerada isotrópica e independente do momento trocado \vec{q} entre os elétrons de condução e os momentos localizados. Um tratamento mais preciso^[65] seria considerar a dependência de J com \vec{q} e tomar sua média na superfície de Fermi.

Finalmente, vale lembrar que um sistema metálico também influencia o experimento de ressonância pelo efeito de comprimento de penetração da micro-onda, misturando as componentes de absorção e dispersão da susceptibilidade magnética, como foi discutido na seção 2.2.2.

2.2.5. Efeitos de campo cristalino

Um íon magnético, quando inserido em uma matriz cristalina, é exposto a um campo elétrico cristalino (CEC) gerado pelos demais átomos da rede, que muitas vezes podemos considerar como cargas pontuais, em primeira aproximação. Na ausência do CEC e de campos magnéticos, a distribuição eletrônica de tal íon teria simetria esférica e todos os seus níveis seriam degenerados. Quando consideramos o CEC, esta distribuição é distorcida e seus níveis sofrem uma separação, e o modo como esta ocorre varia de acordo com a simetria e intensidade do CEC. Esta separação tem papel importante na determinação do estado fundamental do sistema, visto que o arranjo dos níveis e a simetria do CEC podem influir diretamente em quais orbitais serão favorecidos para ocupação

em um dado sistema, magnético ou não. Os efeitos de CEC manifestam-se em experimentos de RSE através do fator g efetivo das linhas de ressonância, da anisotropia dos espectros, da separação entre as linhas e, em alguns casos, na largura de linha.

No caso de íons magnéticos, como aqueles que têm camadas d ou f incompletas, um parâmetro para determinar a importância relativa entre o CEC e a interação spin-órbita na determinação dos níveis de energia é a função radial do íon. Orbitais nd ($n = 3, 4, 5$) são de maneira geral muito mais deslocalizados, isto é, têm um raio médio maior do que orbitais $4f$, que tendem a ficar fortemente localizados próximos ao núcleo. Estes são típicos de terras-raras enquanto aqueles são típicos de metais de transição. Vamos discutir brevemente as diferenças de efeitos de CEC em cada um desses tipos de íons.

No caso de terras-raras, as funções de onda f são muito localizadas no interior do íon, e as outras camadas (completamente preenchidas) atuam como blindagem para os orbitais f , de forma que estes sofrem uma influência reduzida do CEC. Neste caso, o acoplamento spin-órbita (SO) é mais intenso do que o CEC, e este último atua como uma perturbação nos níveis separados pelo SO. Assim, o momento angular total J é um bom número quântico e determina os principais níveis separados pelo SO, e o CEC atua como uma pequena perturbação que pode separar estes níveis ainda mais. Para um íon com momento total J , seu fator g efetivo é dado pelo fator de Landé $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$, que descreve bem os experimentos.

Já os metais de transição possuem orbitais d que são bem deslocalizados, “sentindo” muito mais a vizinhança eletrônica e, portanto, o CEC. Nesta situação, o CEC é mais relevante do que o SO, sendo este uma perturbação nos níveis do íon. Assim, o momento total J não descreve bem os estados de mais baixa energia, e os momentos angulares orbitais L e de spin S descrevem mais apropriadamente os estados. Frequentemente, os estados separados pelo campo cristalino estão tão separados em energia que há um “quenching” do momento angular orbital^[66], de forma que temos $L = 0$, efetivamente, e o fator de Landé torna-se $g_J = 2$. Assim, o magnetismo em materiais com estes íons é quase inteiramente devido à componente de spin do momento angular. Diz-se “quase inteiramente” pois, em alguns casos, a separação não é tão grande, e o fator g_J tem

uma contribuição orbital. Em ambos os casos, de terras raras e de metais de transição, caso a separação entre os estados fundamental e o próximo excitado não seja grande demais comparada à escala de energia térmica do experimento, é possível que seja observado um alargamento nas linhas. Este alargamento ocorre pois o estado excitado começa a ser populado conforme a temperatura aumenta e, como a relaxação começará a ocorrer por mais canais, o tempo de vida efetivo dos estados populados pela micro-onda diminui, alargando as linhas.

2.2.6. O fenômeno de fônon bottleneck

O que foi discutido até o momento presumia que as temperaturas da rede e do banho térmico são idênticas e assim permanecem durante o experimento. Ou seja, os spins ressonantes transmitem a energia absorvida para os fônons, e estes estão em contato térmico “perfeito” com o banho térmico onde está a amostra, de forma que o espectro de fônons sempre está em equilíbrio e em uma distribuição apropriada para a temperatura do banho T_{banho} . Cálculos do tempo de relaxação T_1 são sempre feitos para uma relaxação spin-fônons, enquanto os experimentos medem efetivamente um tempo de relaxação spin-banho. Na grande maioria das condições experimentais e para a maioria dos compostos estudados em RSE, os tempos de relaxação spin-fônon e spin-banho têm valores idênticos. Porém, em alguns materiais e em baixas temperaturas, esta hipótese de equivalência entre relaxação spin-fônon e spin-banho pode ser violada^[67].

Num processo de relaxação direto, o spin excitado relaxa sua energia e volta a um estado com diferente componente S_z de momento angular (ou seja, sofre um “*spin-flip*”), e é criado um fônon cuja frequência é a mesma da micro-onda incidente ν . As energias de fônons envolvidas são relativamente baixas, e ocupam uma pequena faixa de frequências Δ_ν em torno de ν , onde a largura de linha fônon-spin não é necessariamente a mesma que a largura fóton-spin. Em baixas temperaturas, existem relativamente poucos fônons disponíveis para o sistema de spins relaxar diretamente, e portanto existe a possibilidade de que os fônons sejam excitados para estados de energia mais alta, correspondendo a uma temperatura do sistema de fônons superior à T_{banho} . Para esta condição de não-equilíbrio ser observada na prática, é necessário que o tempo de vida

dos fônons em questão seja longo o bastante. Um tempo curto implicaria numa redistribuição dessa energia e no retorno ao equilíbrio antes de ser observado. Quando acontece uma falta de fônons disponíveis para a relaxação dentro do espectro de fônons, ocorre um fenômeno chamado “*fônon bottleneck*”, onde a energia fica “engarrafada” entre o sistema de spins e o sistema de fônons. A dificuldade em relaxar a energia para o banho pode ser devido ao longo tempo de vida dos fônons envolvidos, ou a uma resistência térmica na superfície do material que dificulta a troca térmica.

Este efeito provoca uma dependência do tempo de relaxação spin-rede (ou, mais precisamente, spin-banho) T_1 medido com a concentração de íons magnéticos c , diminuindo a taxa $1/T_1$ quanto maior c . Dessa forma, seu efeito observado é similar ao exchange bottleneck, porém ocorrendo em materiais isolantes.

2.3. Ressonância magnética nuclear

Os princípios da ressonância magnética nuclear (RMN) são muito similares aos da RSE. Os núcleos de diferentes elementos possuem momentos magnéticos $\vec{\mu}_I = g_N \mu_N \vec{I}$, onde $g_N = \gamma_I \hbar / \mu_N$ é o fator espectroscópico nuclear análogo ao fator g eletrônico, γ_I é o fator giromagnético nuclear, μ_N é o magneton nuclear e \vec{I} é o spin nuclear, e o núcleo possui $2I + 1$ estados degenerados (na ausência de campos magnéticos). Ao aplicarmos um campo magnético \vec{H}_0 , essa degenerescência é quebrada pelo efeito Zeeman e os níveis são separados por uma energia $\Delta E = g_N \mu_N H_0$. Para o núcleo de ^{75}As , por exemplo, que possui $I = 3/2$ e $g_N = 0,959647$, a um campo de 13 T, possui uma separação de níveis da ordem de 4×10^{-7} eV.

Da mesma maneira que em um experimento de RSE, se aplicarmos uma radiação cuja energia é igual ao espaçamento entre os níveis nucleares e com uma componente magnética oscilante \vec{H}_1 perpendicular ao campo constante \vec{H}_0 , induziremos transições ressonantes. As transições nucleares também seguem a regra de seleção (2.3): $\Delta m = \pm 1$.

Diferentemente dos experimentos de RSE de onda contínua, os experimentos de RMN geralmente são realizados de maneira pulsada. Isto significa que a amplitude máxima do campo

magnético oscilante H_1 varia durante o experimento. Utilizando pulsos de radiofrequência (RF) e controlando sua duração, é possível direcionar a magnetização resultante \vec{M} para qualquer direção com respeito ao campo \vec{H}_0 . Lembrando das equações fenomenológicas de Bloch (2.7) e desconsiderando efeitos de relaxação, as soluções na ausência de um campo oscilante com um campo $H_0 = -\omega_0/\gamma_I$ são^[68]:

$$M_z(t) = M_z(0) \tag{2.20}$$

$$M_{\perp}(t) = \Re(M_{\perp}(0)e^{i\omega_0 t}), \tag{2.21}$$

onde $\Re(x + iy) = x$.

Para uma amostra em equilíbrio térmico em $t = 0$, $M_z(0) = M_0 = \chi_0 H_0$ e $M_{\perp}(0) = 0$, de forma que não temos magnetização transversal. Porém, se aplicarmos uma radiação com campo oscilante $H_1 = -\omega_1/\gamma_I$ por um tempo τ , a magnetização será rotacionada em relação à sua direção na ausência de H_1 . Neste caso, as soluções tornam-se:

$$M_z(t) = M_0 \cos(\omega_1 \tau) \tag{2.22}$$

$$M_{\perp}(t) = \Re(M_0 \text{sen}(\omega_1 \tau) e^{i\omega_0 t}) \tag{2.23}$$

As soluções acima, onde são desprezados efeitos de relaxação, manteriam a magnetização na nova direção permanentemente. Desta forma, podemos ver que controlando a duração do pulso podemos direcionar a magnetização para quaisquer direções em relação a H_0 . Em nossos experimentos de RMN, são usados principalmente dois tipos de pulso. O pulso tipo $\pi/2$ possui uma duração τ tal que $\gamma_I H_1 \tau = \pi/2$. Após a aplicação deste pulso, a magnetização é levada ao plano perpendicular a \vec{H}_0 . Esta condição equivale ao igualamento de dois níveis adjacentes. Outro pulso importante é o pulso π , que satisfaz $\gamma_I H_1 \tau = \pi$. Este pulso causa a inversão de população de dois níveis adjacentes e faz a magnetização ficar anti-paralela a H_0 .

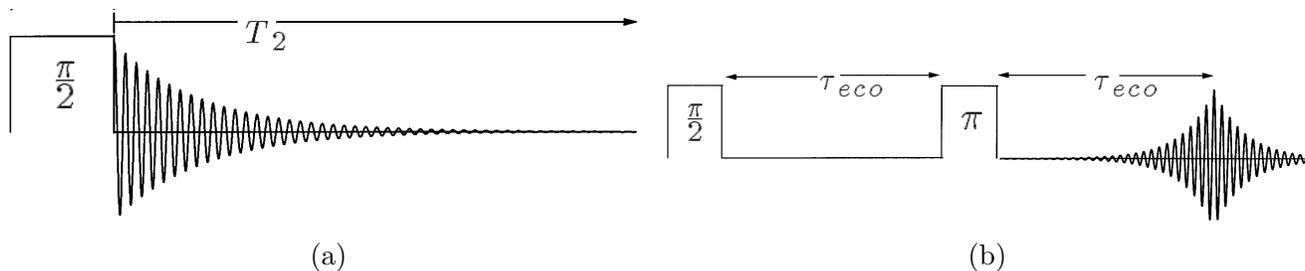


Figura 2.8.: Ilustração dos métodos de medida (a) *free induction decay* (FID) e (b) eco de spin. Figuras adaptadas de [69].

Após a aplicação de um pulso $\pi/2$, a coerência de fase dos spins precessionando no plano perpendicular a H_0 (plano xy), que é responsável pela magnetização resultante no plano, será perdida gradativamente por efeitos de relaxação spin-spin (seç. 2.2.3). Isto resultará em um decaimento de M_{\perp} que pode ser observado experimentalmente, cujo sinal é chamado “*free induction decay*” ou FID, e é ilustrado na figura 2.8a. Este tempo de perda de coerência é chamado T_2 .

Em sólidos, frequentemente é inviável medir o sinal FID diretamente pois T_2 é geralmente muito curto. Nestes casos, é utilizada a técnica de eco^[69]. Nela, um pulso π é aplicado um tempo τ_{eco} após a aplicação de um pulso $\pi/2$ (fig. 2.8b). Este pulso de inversão de população induz uma retomada de coerência de fase no ensemble de spins nucleares, e após um tempo $2\tau_{eco}$ do primeiro pulso temos um máximo no sinal medido, que é chamado de “eco de spin”. Esta sequência de pulsos é chamada de “*Hahn echo*” ou “*spin echo*”.

Diversas interações com os núcleos afetam a separação dos níveis nucleares. Entre elas podemos destacar a interação Zeeman já citada anteriormente, a interação hiperfina, interação quadrupolar e interações núcleo-núcleo dipolares. A interação hiperfina envolve os núcleos e os elétrons desemparelhados presentes no material. Esta interação é descrita pelo operador:

$$H_{hf} = \vec{I} \cdot \overleftrightarrow{A}_{hf} \cdot \vec{S}, \quad (2.24)$$

onde \vec{S} é o spin eletrônico e $\overleftrightarrow{A}_{hf}$ é o tensor de acoplamento hiperfino. É comum combinar esta interação com a Zeeman na forma:

$$H_{hf} + H_Z = \mu_0 \gamma_I \vec{I} \cdot H_{efetivo} = \mu_0 \gamma_I (1 + K) \vec{I} \cdot \vec{H}_0, \quad (2.25)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e K é o deslocamento magnético conhecido como “*Knight shift*”, do qual se pode extrair informações sobre a interação hiperfina e a densidade de estados no nível de Fermi. Para sistemas canônicos como $^{63,65}\text{Cu}$ metálico, temos:

$$K \propto A_{hf} \eta(E_F), \quad (2.26a)$$

$$1/T_1 T \propto (A_{hf} \eta(E_F))^2, \quad (2.26b)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi k_B T}{\hbar} \left(\frac{K \gamma_I}{\gamma_e} \right)^2. \quad (2.26c)$$

Note que a equação (2.26c) é a relaxação Korringa análoga ao caso eletrônico (seção 2.2.4 e eq. (2.19)), e mostra que a presença de elétrons de condução afeta diretamente a relaxação dos spins nucleares, aumentando a taxa de relaxação com o aumento da temperatura.

Já a interação quadrupolar envolve as cargas eletrônicas e o momento quadrupolar \overleftrightarrow{Q} do núcleo. Esta interação ocorre quando $\overleftrightarrow{Q} \neq 0$, $I > 1/2$ e a simetria local do núcleo é não-cúbica, como é o caso, por exemplo, de núcleos de ^{75}As estudados em BaFe_2As_2 . Neste caso, há uma interação entre \overleftrightarrow{Q} e o gradiente de campo elétrico (GCE) no sítio do núcleo V_{ij} , e esta interação pode ser descrita por:

$$H_Q = \frac{\hbar \nu_Q}{2} \left[I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6} (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (2.27)$$

onde I_z e I_{\pm} são os operadores de spin nuclear, $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz}$ é o fator de assimetria que depende da rede cristalina, e a frequência quadrupolar ν_Q é definida por:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} = \frac{eQV_{zz}}{2\sqrt{1+\eta^2/3}}. \quad (2.28)$$

Esta interação é responsável por alterar as separações entre os distintos níveis de um núcleo com

$I > 1/2$, que, na ausência da interação quadrupolar, teriam a mesma separação e não poderiam ser resolvidos em diferentes linhas de RMN apenas pela interação Zeeman. Utilizando a eq. (2.27), podemos obter a seguinte expressão para $\nu_{m \leftrightarrow m-1}$, que são as frequências das ressonâncias observadas:

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1} = \mu_0 {}^{75}\gamma(1 - K^i)H_0 + \frac{\nu_{zz}}{2}(m - 1/2)(3 \cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) + \dots, \quad (2.29)$$

onde K^i é o Knight shift na direção i , e θ e ϕ são as coordenadas polares entre \hat{z} e \vec{H}_0 .

A equação (2.29) se simplifica para o caso de uma fase tetragonal, como é o caso do sistema 122 acima de T_s , pois temos $\eta = 0$. Nesta condição, temos $\nu_{zz} = \nu_Q$. De maneira mais prática, a separação entre as linhas satélites na configuração $\vec{H}_0 \perp \hat{z}$ nos dá diretamente ν_Q . Assim, para o caso particular dos núcleos de ${}^{75}\text{As}$ na simetria dos planos de FeAs, obtemos espectros como o ilustrado na fig. 2.9 com a presença do efeito Zeeman e da interação quadrupolar.

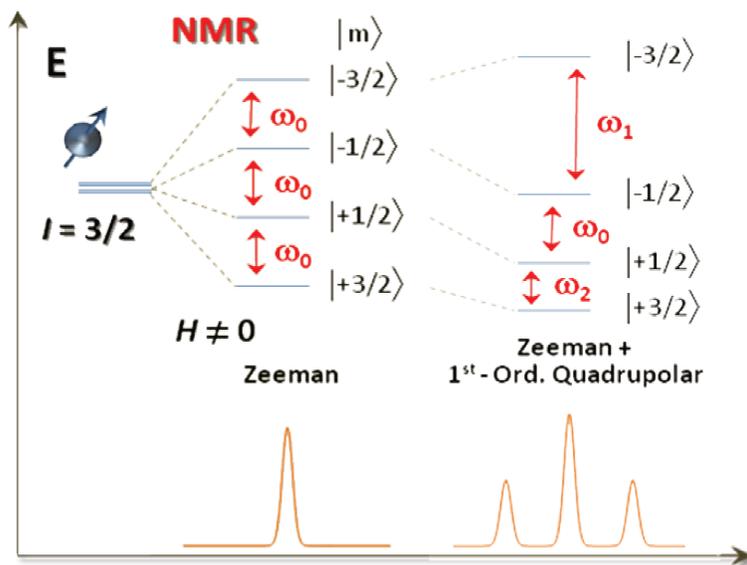


Figura 2.9.: Diagrama de níveis nucleares e ilustração de espectros de RMN para o caso particular do núcleo ${}^{75}\text{As}$ em um sítio de baixa simetria, com a presença de efeito Zeeman e campo quadrupolar.

2.4. Isolantes topológicos

Matematicamente, topologia é o estudo de propriedades que mantêm-se constantes sob transformação contínuas. Em vez de serem descritos por quebras espontâneas de simetrias ou surgimento de parâmetros de ordem, os isolantes topológicos são classificados de acordo com a topologia de suas estruturas de bandas. Nesta seção, suas características básicas serão abordadas.

O primeiro fenômeno a ser observado cuja origem é topológica foi o Efeito Hall Inteiro (EHI), e este efeito está relacionado também com os isolantes topológicos (ITs). Um IT é um material que é isolante no seu volume, porém possui estados de superfície metálicos que são protegidos contra desordem fraca e não podem ser localizados.

No EHI, um material isolante bidimensional apresenta uma condutividade Hall finita e quantizada quando exposto a um campo magnético forte e a baixas temperaturas. Nesse fenômeno, a condutividade é quantizada em múltiplos de e^2/h em 1 parte em 10^9 . É interessante notar que isso ocorre sem depender de detalhes do material, como forma e quantidade de defeitos. Uma medida típica desse efeito é ilustrada na figura 2.10, bem como a foto da primeira amostra onde o EHI foi observado. Entre cada patamar da condutividade, nenhuma transição de fase ocorre.

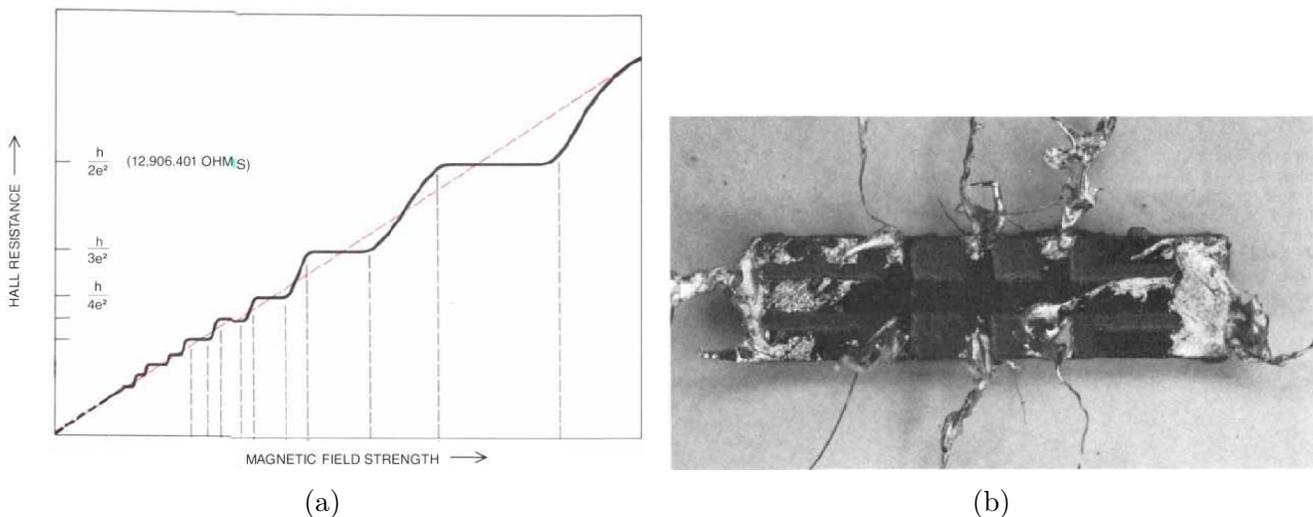


Figura 2.10.: (a) Ilustração das resistividades longitudinal e transversal em função do campo magnético para uma amostra que apresenta o efeito Hall inteiro. (b) Foto da amostra usada para se observar o efeito pela primeira vez. Figuras adaptadas de [70].

Para compreender este efeito, é necessário aplicar conceitos de topologia à estrutura de bandas do material, em especial o de invariantes topológicos. Um invariante topológico é uma propriedade de espaços topológicos que se mantém constante quando o espaço é alterado por deformações contínuas, sem que sua topologia se altere. No caso de uma superfície geométrica, podemos ter uma noção mais intuitiva do que é alterar a topologia pensando que uma deformação não altera a topologia da superfície quando não altera a vizinhança de uma rede de pontos da superfície. Ou seja, podemos deformar e expandir a superfície como se fosse de uma borracha ideal, mas cada ponto mantém os “mesmos” vizinhos. Uma operação de “colar” duas partes da superfície faz com que pontos ganhem novos vizinhos, e uma operação de “corte” elimina vizinhos.

No caso de sistemas de matéria condensada, o espaço topológico é o espaço formado por hamiltonianos e seus parâmetros. Nesse sentido, podemos dizer que todos os isolantes de banda e semicondutores pertencem a uma mesma classe de materiais, pois alterando continuamente os parâmetros do hamiltoniano que os descreve, sem que o *gap* de energia seja fechado, podemos transformar um no outro. A figura 2.11 ilustra essa analogia. Da mesma forma, podemos imaginar que se começássemos de um sólido com um *gap* de energia poderíamos “desligar” gradativamente a carga atômica do hamiltoniano, efetivamente fazendo o material desaparecer, sobrando apenas o vácuo. Assim, um material com *gap* trivial pode ser deformado continuamente até o vácuo, sem que seu *gap* seja fechado. Portanto, a esta classe de materiais podemos atribuir um invariante topológico que é igual para todos. No entanto, cabe notar que esta ilustração é pictórica: no primeiro passo do exercício mental, desligar as interações entre os átomos já implica em quebrar a simetria de translação da rede cristalina e, com isto, em acabar com a estrutura eletrônica do material, que é vital para a definição de um IT. Além disso, ao chegarmos ao vácuo e argumentarmos que é um isolante, estamos partindo de hamiltonianas “clássicas”, de Schrödinger, e chegando a uma hamiltoniana relativística, de Dirac, o que deve ser tomado com cuidado. Esta explicação cartunesca é deixada aqui para auxiliar o leitor a adquirir uma visão mais intuitiva e palpável de como surgem estes estados de superfície em materiais que estão imersos no ar ou no vácuo, não representando de maneira alguma um tratamento rigoroso da teoria.

Casos interessantes ocorrem quando um isolante possui um invariante topológico diferente do meio que o envolve, seja um isolante trivial ou o vácuo. Nesse caso, o invariante dentro e fora do material é diferente, e em algum ponto ele deve mudar descontinuamente. Ou seja, nesse ponto o *gap* de energia necessariamente deve fechar e estados metálicos surgem. Essa mudança ocorre na interface entre os dois materiais. Note que esses estados são forçados a existirem pelas propriedades topológicas das estruturas de bandas, e variações nas propriedades do material que não alterem seu invariante não podem destruir os estados metálicos. Ou seja, os estados metálicos são *protegidos* e **robustos** contra perturbações que não consigam alterar o invariante topológico. Como será discutido mais adiante, a simetria de reversão temporal é o que protege os estados de um IT tridimensional.

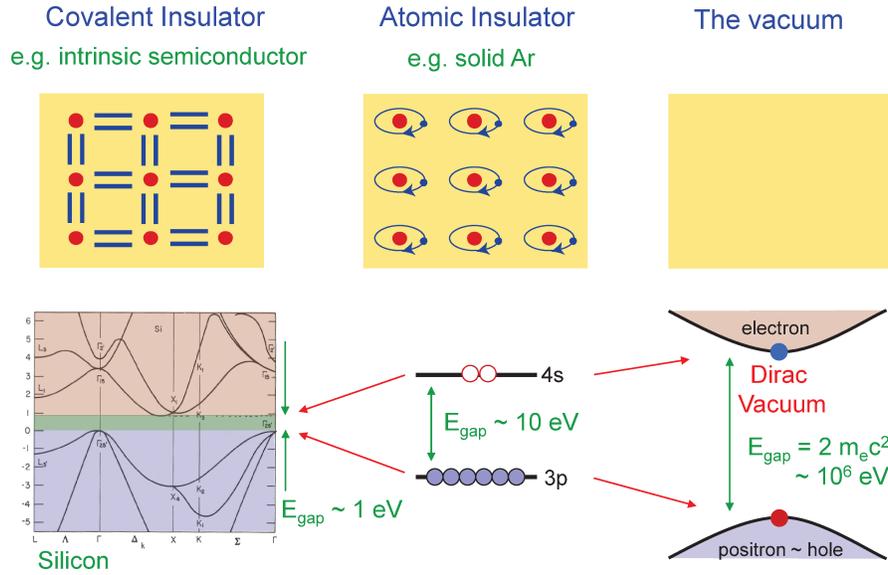


Figura 2.11.: “Cartum” que ilustra os *gaps* de energia que definem diferentes semicondutores e isolantes pertencentes à mesma classe topológica. Figura adaptada de [71].

No caso do EHI, a quantização da condutividade transversal (condutividade Hall) σ_{xy} pode ser calculada a partir da teoria de resposta linear^[72], e foi mostrado que seu valor é dado por:

$$\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}, \quad (2.30)$$

onde n é dado por:

$$n = \sum_m \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} (\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} \times \langle u_{m\mathbf{k}} | - i\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle)_z. \quad (2.31)$$

Aqui, m é o índice das bandas do material, $|u_{m\mathbf{k}}\rangle$ são os estados das bandas do material, e a integral é sobre a célula unitária do espaço recíproco. As grandezas $\mathcal{A}_m = \langle u_{m\mathbf{k}} | - i\vec{\nabla}_{\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle$ e $\mathcal{F}_m = \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} \times \mathcal{A}_m$ são chamadas, respectivamente, de Conexão e Fluxo de Chern. A integral de \mathcal{F}_m equivale a uma integral de caminho fechada de \mathcal{A}_m , e pode-se mostrar que essa quantidade é um múltiplo inteiro de 2π , o número de Chern da banda. Daí, a soma de todos os números de Chern das bandas ocupadas dá o número de Chern total do material (ou número TKNN^[72]), que define o valor de σ_{xy} . Essa condutividade transversal em um material que deveria ser isolante deve-se aos estados da borda do material. Sua quantidade é n e cada um deles carrega um quantum de condutância $e^2/2$.

Um campo magnético forte o bastante faz com que as bandas ocupadas do isolante sofram quantizações de Landau, e o número de Chern total está relacionado com a soma dos níveis de Landau de todas as bandas.

Os espaços topológicos possuem vários invariantes, e nem todos são conhecidos de antemão. Como o número TKNN de um material com reversão temporal deve ser nulo, outras fases de topologia não trivial dependem de outros invariantes topológicos. Enquanto o invariante do EHI é um número inteiro, aquele dos ITs é na verdade uma paridade, à qual pode ser atribuída os valores $(-1, 1)$, $(1, 0)$, $(+, -)$, por exemplo.

Por esse motivo, este invariante ν é chamado de invariante topológico \mathbb{Z}_2 . \mathbb{Z}_2 é o grupo cíclico de 2 elementos $(0, 1)$, onde *i*) $0+0 = 0$; *ii*) $0+1 = 1+0 = 1$; *iii*) $1+1 = 0$. Ao contrário dos materiais com EHI, os ITs dependem da existência de simetria de reversão temporal, que garante a existência de pelo menos 1 estado de superfície metálico. Nos ITs, outro mecanismo é responsável pela sua topologia não trivial, e tal mecanismo é a interação spin-órbita forte destes materiais. Para ITs bidimensionais (ITs 2D), existe um único invariante. Porém, para ITs tridimensionais (ITs 3D), existem 4 invariantes $(\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3)$. Isso leva a outra classificação para os ITs 3D, a denominação de ITs *fortes* e *fracos*.

Aqui, vale frisar que novos invariantes estão sendo discutidos. O número TKNN é um invariante característico de isolantes **bidimensionais** na presença de **campos magnéticos**, e nos dá o número de estados de borda topológicos. Já os invariantes topológicos aos quais chegamos neste ponto são quantias distintas, onde é suposto o oposto: que a simetria de reversão temporal é preservada, ou seja, onde há **ausência** de campos magnéticos. Ainda assim, a teoria permite um aproveitamento do conceito dos números TKNN no cálculo dos invariantes de isolantes topológicos, como será descrito brevemente nesta seção.

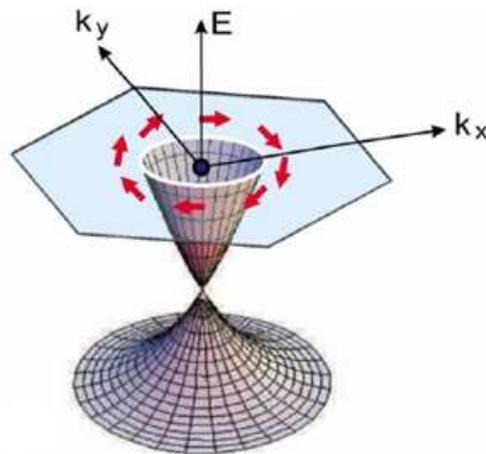


Figura 2.12.: Ilustração do acoplamento entre as direções do spin e do momento dos elétrons nos estados de superfície de um IT. Figura adaptada de [51].

Um IT fraco é aquele com $\nu_0 = 0$, e pode ser construído empilhando-se várias camadas de ITs 2D. Neste caso, os índices $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ representam índices de Miller dos planos empilhados. Ao contrário de sua versão puramente bidimensional, esse IT 3D fraco não tem seus estados de superfície protegidos pela simetria de reversão temporal, podendo ser localizados com desordem, por exemplo. Já um IT forte possui $\nu_0 = 1$, e este é o que é chamado na literatura de verdadeiro IT. Seus estados são protegidos pela reversão temporal e não podem ser localizados por desordem fraca, desde que ela não seja magnética. Mais ainda, esses estados de superfície possuem a direção do seu spin “travada” com a direção da órbita, isto é, com orientação bem definida entre si, como ilustrado na figura 2.12. Isso permite o transporte de spin polarizado em sua superfície, e é uma das propriedades que torna esses materiais interessantes para aplicações em spintrônica.

Existem diversas formulações matemáticas para ν_0 ^[51], e aqui apenas mencionarei duas delas:

a) Para cada um dos planos $k_x, k_y, k_z = 0$ e para qualquer um dos planos $k_x, k_y, k_z = 1$, o número de Chern é calculado, e o invariante topológico forte é tomado como, por exemplo, $\nu_0 = (n_{k_x=0} + n_{k_x=1}) \bmod 2$. A mesma expressão vale se escolhidos k_y ou k_z ^[73].

b) Calculando-se o invariante topológico para um dado composto, por exemplo, Bi_2Se_3 , pode-se variar continuamente o hamiltoniano que descreve este material até se atingir outro. Este é o princípio da deformação adiabática^[51]. Por exemplo, para se chegar em Bi_2Te_3 , seria possível variar o potencial cristalino continuamente para os átomos de Se, variando seu valor até o real de Te. Por definição, se não houver toque de bandas, o invariante topológico é o mesmo e têm-se ν_0 para este composto relacionado.

Note que nos dois métodos citados é necessário o conhecimento da estrutura de bandas do material, e portanto depende de algum modelo que a descreva. Essa estrutura deve ser calculada por um método como teoria do funcional de densidade (DFT, no inglês), por exemplo.

De forma geral, é interessante ressaltar neste ponto quais são os ingredientes principais para a ocorrência de um material IT. Primeiramente, precisamos de uma estrutura cristalina periódica: com esta, pode-se definir uma estrutura de bandas eletrônicas. Em segundo lugar, é necessário que o material possua simetria de reversão temporal. Por fim, nos materiais tridimensionais, o ingrediente que promove uma inversão não trivial das bandas e sua topologia incomum é uma forte interação spin-órbita, que ocorre em materiais com átomos pesados. Com estas condições adequadas, podemos então obter um IT, que diferencia-se de um isolante trivial por possuir estados de superfície metálicos protegidos. Não só isto, mas também estes estados de superfície possuem características que refletem sua robustez, como uma ausência de retro-espalhamento (*backscattering*) e uma polarização intrínseca forte da direção do spin com o momento do elétron da superfície (*spin-locking*), como ilustrado na fig. 2.12. Manifestações experimentais destes efeitos serão descritos nas próximas seções.

Diversos materiais foram propostos como ITs, como por exemplo $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[74], $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ ^[49], SnTe ^[75], a família dos *half-Heuslers*^[76] (YBiPt , YBiPd , LuBiPt , ...), entre outros. Alguns deles

foram verificados como isolantes topológicos^[48;50], mas muitos ainda não são conclusivos.

2.4.1. Principais técnicas experimentais

Por ser um fenômeno concentrado na superfície de um material volumétrico, a sua detecção torna-se difícil. Aqui listarei as principais técnicas experimentais que são utilizadas atualmente para se verificar a existência de ITs.

ARPES A técnica mais direta utilizada na detecção dos estados de superfície é o ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*), que permite a visualização direta dos estados de superfície e, de acordo com o aparato experimental, a polarização em spin desses estados. Esta técnica consiste em irradiar a superfície de uma amostra com fótons de energias tipicamente no ultra-violeta, de forma a ejetar elétrons do material (fig. 2.13). A direção e a energia com que os elétrons ejetados deixam o material dependem de que estado eletrônico ele ocupava nas bandas do material. Esses elétrons passam por um detector que os resolve em ângulo em relação à superfície da amostra e em energia, criando perfis de densidade de estados em função do momento paralelo à superfície do material e da energia em relação ao nível de Fermi.

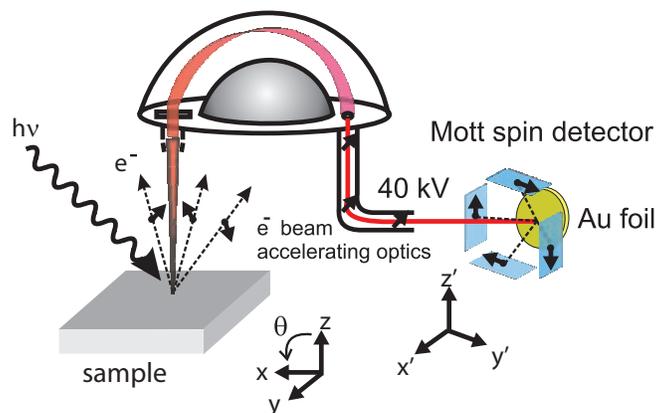


Figura 2.13.: Esquema de um experimento de ARPES com resolução em spin. Figura extraída de [48].

A técnica possui duas limitações: a penetração física da radiação, e a aplicação de campos magnéticos. A radiação incidente utilizada atualmente não é capaz de penetrar muitos parâmetros

de rede no material, de forma que não é possível provar o real volume da amostra. Com isso, defeitos e problemas associados à superfície podem influenciar mais fortemente os resultados. Quanto ao campo magnético, em princípio seria possível adaptar o detector de forma a levar em conta as trajetórias dos elétrons defletidos pelo campo magnético. Porém, tal detector ainda não existe, e não é possível verificar o efeito do campo magnético num experimento de ARPES.

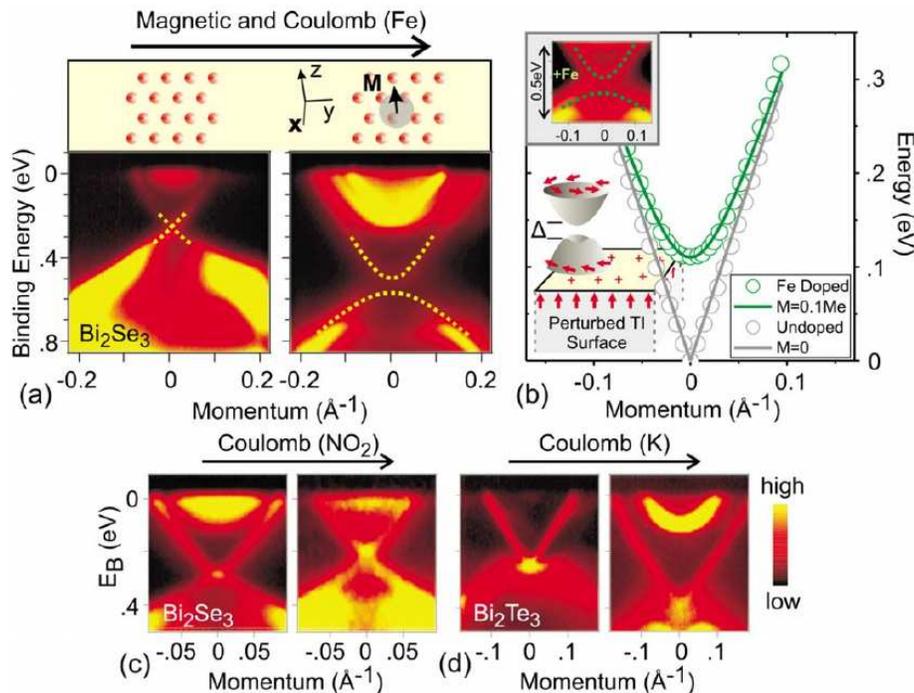


Figura 2.14.: Efeito de desordem Coulombiana e/ou magnética nos estados de superfície como observado por ARPES em Bi₂Te₃ e Bi₂Se₃. (a) Estados de superfície de Bi₂Se₃ antes e depois de adsorver átomos de Fe em sua superfície (à esquerda e direita, respectivamente). (b) Ilustração dos estados de superfície perturbados (pontos verdes) e não-perturbados (pontos cinzas) pelos momentos magnéticos do Fe adsorvido em (a). (c) Estados de superfície antes e após adsorção de NO₂ em Bi₂Se₃. (d) Estados de superfície antes e após adsorção de K em Bi₂Te₃. Figura adaptada de [77; 78] .

Para simular o efeito de impurezas e de campos magnéticos, os autores de [77; 78] realizaram experimentos de ARPES em amostras de Bi₂Te₃ e Bi₂Se₃ antes e depois de realizarem adsorção de NO₂, K e Fe na superfície das amostras, como ilustrado na figura 2.14. Em ambos os casos, antes da adsorção é possível ver os estados de superfície. Após adsorção de NO₂ ou K, que funcionam como defeitos espalhadores não-magnéticos para os estados de superfície, pode-se observar um

deslocamento da energia de Fermi que corresponde a carga induzida pelas impurezas. Porém, nota-se que nenhum *gap* é aberto nos estados de superfície. Já quando o elemento adsorvido é o Fe, que possui momento magnético, observa-se tanto um deslocamento do nível de Fermi quanto o surgimento de um *gap* de energia. Os autores indicam que isto é evidência de que os estados de superfície são protegidos topologicamente.

STM Outra técnica frequentemente utilizada é a STM (*Scanning Tunneling Microscopy*). Nesta técnica, uma ponta com dimensões atômicas varre uma área da amostra mantendo uma altura constante ou corrente constante, e mede-se a corrente de tunelamento entre a ponta e o material, podendo-se aplicar uma tensão entre os dois (*bias*). Com isso, pode-se construir um mapa da densidade de estados no espaço recíproco, e este pode ser comparado com um cálculo que leva em conta a presença ou ausência de *backscattering*. A figura 2.15a mostra um exemplo desta análise^[79]. Os autores argumentaram que, como os dados são melhores descritos pelo cálculo que considera o *backscattering* inibido, os estados são topologicamente protegidos.

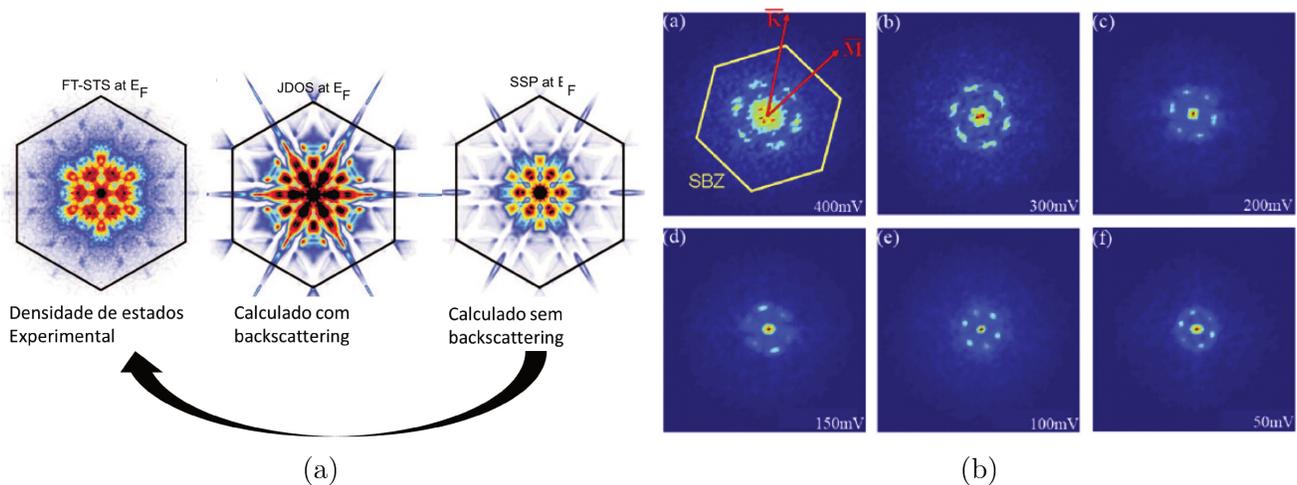


Figura 2.15.: (a) Densidades de estados experimental e teóricas, com e sem backscattering. Figura adaptada de [79]. (b) Densidade de estados no espaço recíproco em diferentes cortes de energia abaixo da energia de Fermi. Figura extraída de [80].

Outra possibilidade é reconstruir os estados de superfície através de mapas de densidade de estados para diferentes *bias* entre a ponta e o material. Desta forma, pode-se tomar cortes da densidades de estados em várias energias, como exemplificado^[80] na figura 2.15b, com menor

resolução que o ARPES. Fazendo cortes de várias energias abaixo da energia de Fermi, é possível reconstruir a visualização dos estados de superfície.

Resistividade Seria esperado que a resistividade fosse um ótimo meio de se detectar a presença de isolantes topológicos, visto que um material que é isolante em seu volume e condutor na superfície deveria apresentar um comportamento incomum na resistividade. Porém, na realidade, as amostras crescidas apresentam defeitos e impurezas que acabam por introduzir portadores no volume do material, efetivamente dopando-o. Esses portadores mascaram qualquer contribuição que os estados de superfície poderiam ter, e o que se vê é apenas um comportamento metálico com valores muito baixos de resistividade. Mesmo quando o comportamento da resistividade é tipo isolante, como é o caso de YBiPt e YBiPd, o valor máximo da resistividade é baixo comparado a um isolante comum.

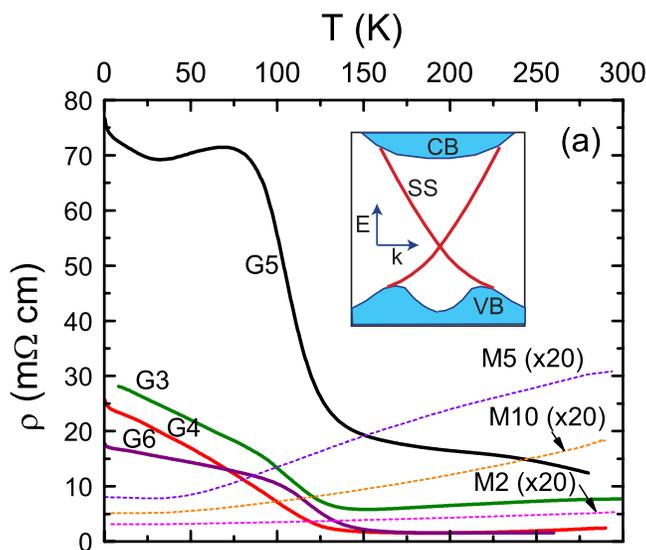


Figura 2.16.: Resistividade em função da temperatura para $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ para diversas concentrações de Ca. Figura extraída da ref. [81].

Alguns trabalhos^[82;83] tentaram provar utilizando medidas de resistividade que o composto isolante de Kondo SmB_6 é um IT. Os autores utilizaram uma configuração especial dos contatos que permitia explorar a possibilidade de transporte apenas na superfície, e concluíram que em baixas temperaturas, quando surge um *gap* na energia de Fermi devido a interações eletrônicas,

o material possui estados de superfície que são protegidos contra desordem. Porém, ainda há controvérsia sobre a origem dos estados de superfície nesse material. SmB_6 é um sistema especial pois sua resistividade realmente atinge valores próximos de um isolante ou semicondutor comum. Porém, para os ITs sem interação eletrônica forte como o SmB_6 , a condutividade do volume é suficiente para mascarar a contribuição dos estados de superfície. O que é feito comumente para se tentar compensar este problema é dopar os materiais de forma a cancelar esses portadores espúrios. Na fig. 2.16, vemos que os autores da referência [81] doparam seus cristais de Bi_2Se_3 com Ca, e a partir de uma certa concentração eles começam a observar um comportamento metálico com a temperatura. Porém, note que a resistividade máxima obtida por eles ainda é da ordem de $80 \text{ m}\Omega\text{-cm}$, que é muito menor que a de isolantes comuns. Isto sugere que ainda existam contribuições de portadores do volume da amostra, e uma investigação mais detalhada se faria necessária para determinar a real contribuição da superfície.

2.4.2. Busca por novos materiais

Pensando em como se procurar novos materiais ITs sem cálculos prévios, temos alguns critérios razoáveis. Como foi visto, a topologia não-trivial destes materiais está associada a uma interação spin-órbita forte. Logo, um primeiro critério é buscar materiais onde esta interação pode ser forte, o que em geral ocorre em compostos com átomos pesados em sua composição. De fato, a maioria dos compostos descobertos até o momento possui elementos com elevado número atômico, como Bi, Sb e Hg. Outro critério envolve a necessidade de se ter um material com um *gap* de energia no nível de Fermi. Assim, compostos que tendam a formar semicondutores e isolantes são ideais. Os elementos do bloco dos semi-metais e das últimas colunas do grupo dos metais de transição tendem a formar compostos semicondutores, como CdTe e GaAs. Assim, combinando estes dois critérios de maneira simplificada, temos que combinações dos elementos na região destacada na figura 2.17 são potenciais candidatos a novos ITs.

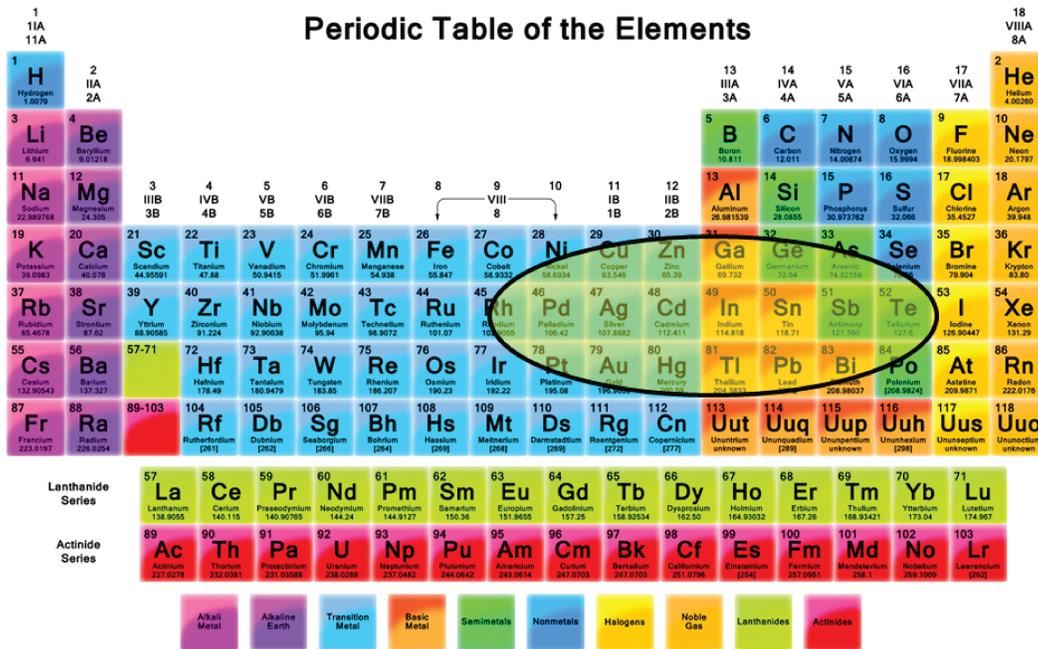


Figura 2.17.: Tabela periódica com região ressaltada onde há maior possibilidade de se encontrar novos ITs.

2.4.3. Possibilidades de observação via RSE

Um dos objetivos deste projeto é investigar a manifestação da topologia não-trivial dos ITs em ressonância de spin eletrônico (RSE). Esta maneira de se estudar um IT ainda não foi explorada, e efeitos não usuais podem ser observados utilizando-se esta técnica, como será discutido nesta seção. Apesar de ser uma técnica que envolve aplicar um campo magnético na amostra, argumentarei que em alguns casos efeitos exóticos podem ser observados quando o material estudado possui estados de superfície topologicamente protegidos por simetria de reversão temporal.

Como descrito na seção 2.2, a técnica necessita de átomos no material que possam ter uma ressonância magnética. No caso dos ITs, como seus estados de superfície dependem da simetria de reversão temporal, num material puro não se tem momentos magnéticos localizados que possam ser utilizados. Para se estudar estes materiais via RSE, portanto, é preciso introduzir átomos “espiões” com momentos magnéticos. A concentração destes átomos deve ser tal que não produza campo interno suficiente para destruir os estados de superfície e nem que interfira significativamente na cristalinidade ou densidade eletrônica da amostra. Para uma concentração baixa o suficiente,

esperamos que o átomo espião possa observar manifestações dos estados de superfície através de alterações nas propriedades da ressonância, como a forma de linha, ocorrência ou não de saturação e variação da largura de linha com a temperatura.

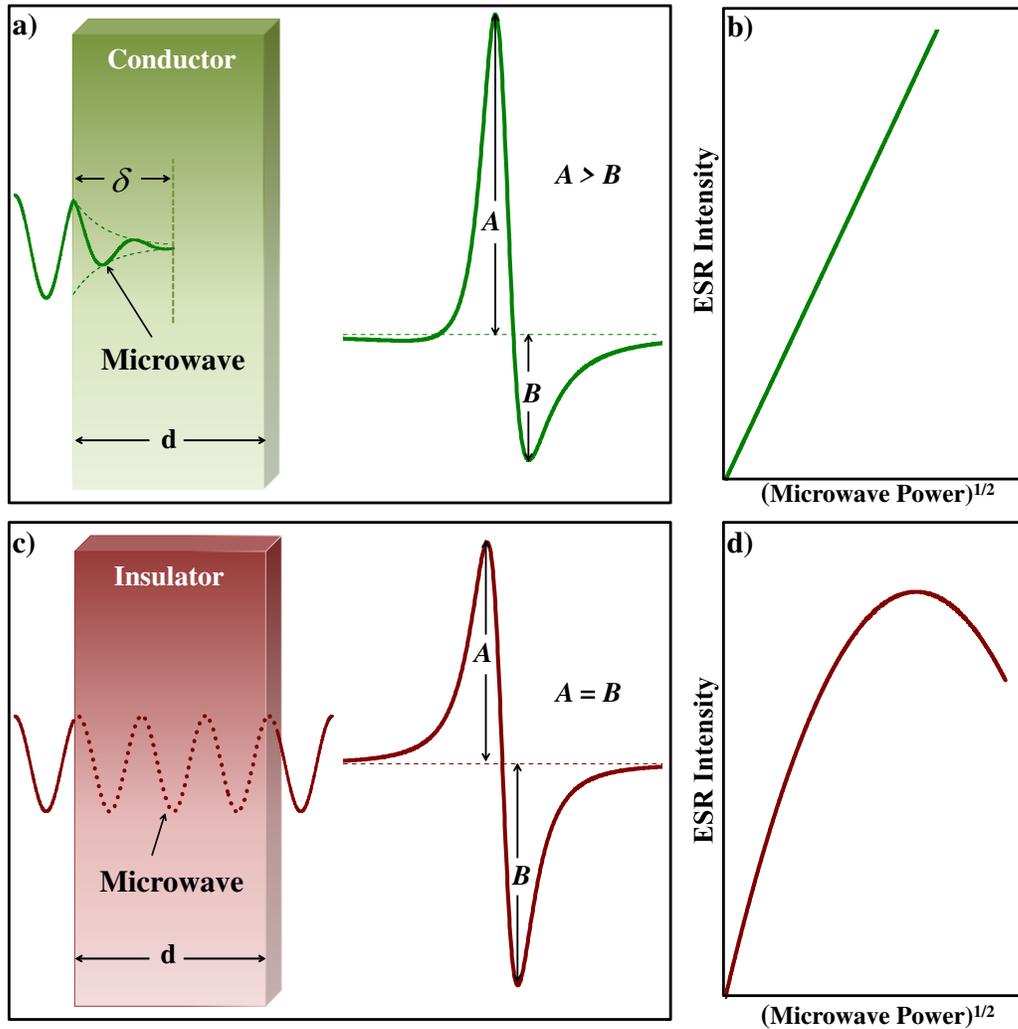


Figura 2.18.: Formas de linha e comportamento da intensidade esperados para (a), (b) um sistema metálico e para (c), (d) um isolante.

Em um material isolante, ou cujo tamanho dos grãos seja pequeno o suficiente, a forma de linha esperada é uma lorentziana (vide 2.2.2), que é uma forma de linha simétrica (fig. 2.18c). Já em um metal ou em grãos muito grandes, espera-se uma forma de linha dysoniana, que é assimétrica (fig. 2.18a). Estas duas formas de linha são caracterizadas pelo parâmetro $\lambda = d/\delta$, onde d são as dimensões típicas do cristal ou dos grãos, e δ é o “*skin-depth*” da micro-onda no material, que

depende de sua frequência e da condutividade do material. Assim, espera-se que quanto mais condutivo o material, mais a sua forma de linha é assimétrica, aproximando-se de uma dysoniana, para um mesmo tamanho de grão e frequência de micro-onda. Também, espera-se que, ao variar o tamanho do grão, tenhamos uma linha que variaria continuamente de uma dysoniana para grãos grandes para uma linha lorentziana para pequenos grãos.

Apenas quanto à metalicidade do material, podemos considerar a ocorrência ou não de saturação. Um material metálico, mesmo que em forma de grãos tão pequenos que sua linha seja lorentziana, em geral não irá apresentar saturação em sua forma de linha com a potência da micro-onda (fig. 2.18b). Isto porque haverá elétrons de condução que tornarão a relaxação muito mais rápida. Já um isolante tenderá a saturar com muita facilidade comparado com um metal, exigindo experimentalmente pouca potência da micro-onda para tanto (fig. 2.18d). Deve-se notar que, caso o experimento permitisse que uma potência ilimitada fosse aplicada, o sistema metálico também saturaria. Nas potências disponíveis usualmente, no entanto, isto não ocorre.

Dito isto, podemos considerar efeitos que possivelmente se manifestariam em experimentos de RSE causados pelos estados de superfície de um IT. Listamos a seguir os efeitos que imaginamos serem possíveis:

1º) **Excitação através de pequeno *gap***

Como discutido até agora, a existência dos estados de superfície nos ITs aqui descritos é garantida pela preservação da simetria de reversão temporal. Assim, ao quebrá-la com um campo magnético, é esperado que seja aberto um *gap* no espectro dos estados de superfície. Ao mesmo tempo, é razoável esperar que a magnitude deste *gap* seja proporcional ao campo magnético aplicado, sendo nulo apenas a campo zero.

Uma vez criado o *gap* pelo campo magnético, e como este deve ter amplitude próxima da energia do campo aplicado, isto é, deve ser próximo do efeito Zeeman, é de se esperar que uma radiação incidente com a mesma energia do *gap* excite portadores para o estado de mais alta energia, como ilustrado na figura 2.19. A quantidade de portadores excitados será proporcional à potência da micro-onda aplicada.

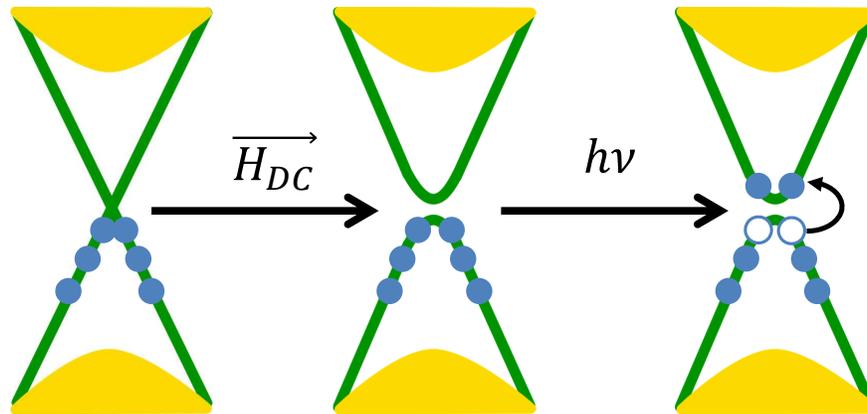


Figura 2.19.: Ilustração da possibilidade de excitação de portadores através do *gap* induzido pelo campo magnético nos estados de superfície de um IT durante um experimento de RSE.

Portanto, é possível que haja uma dependência não-usual das propriedades da linha de ressonância com a potência da micro-onda aplicada. Por exemplo, o campo magnético ao induzir o *gap* pode dar ao material uma característica mais isolante, que daria à linha um caráter próximo de uma lorentziana. Ao excitar cada vez mais portadores com o aumento da potência, a amostra voltaria a ter um caráter mais metálico, recuperando um comportamento de dysoniana. Assim, é possível que haja uma mudança na forma de linha com a potência de micro-onda aplicada que não seria causada por efeitos usuais como saturação.

2º) Isolante topológico de Floquet

Quando temos um material isolante com periodicidade cristalina tridimensional, temos uma estrutura de banda periódica em 3 dimensões e a esta estrutura podemos associar um invariante topológico. Porém, se o sistema é exposto a uma perturbação periódica no tempo, seu hamiltoniano torna-se periódico não em apenas 3 mas em 4 dimensões, o que irá alterar a sua estrutura de bandas. Conseqüentemente, é possível calcular novamente o invariante topológico para um mesmo sistema outrora não perturbado e trivial e obter um invariante não-trivial, e vice-versa. Em tal sistema, seria obtido um isolante topológico de Floquet^[84;85].

Na figura 2.20a, é ilustrada a estrutura de bandas perturbada de um material isolante bidimen-

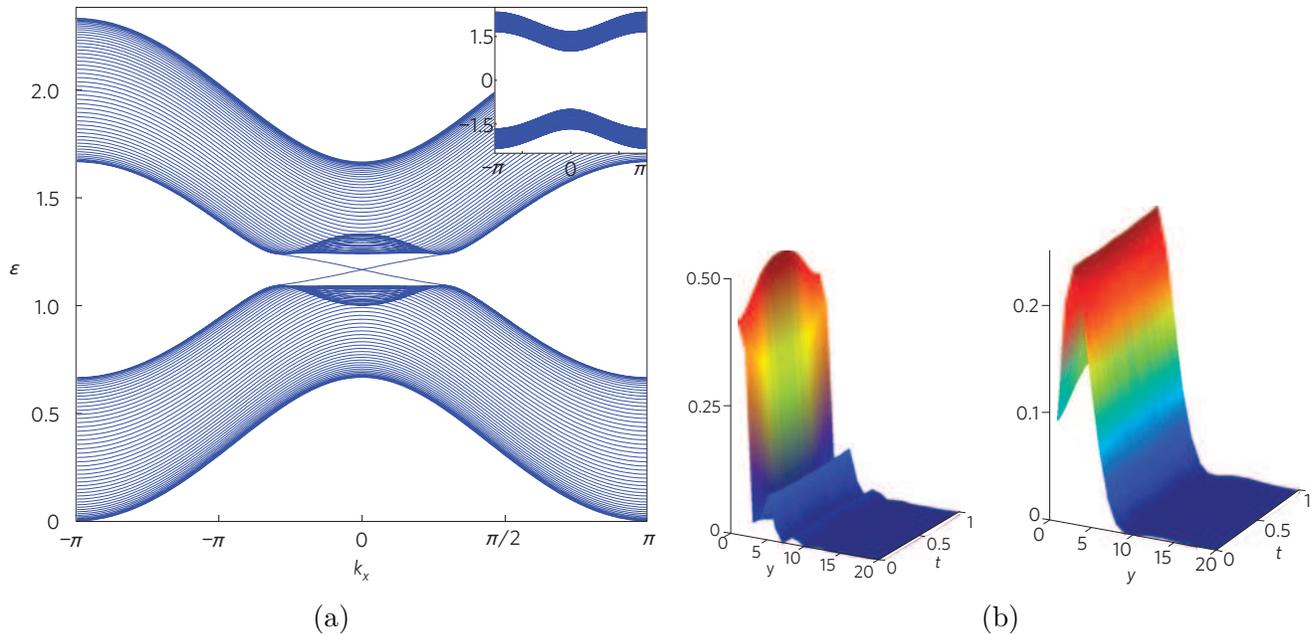


Figura 2.20.: (a) Estrutura de bandas calculada sob influência da perturbação. No caixilho, é mostrada a estrutura de bandas não-perturbada. (b) Densidade de estados de superfície em função da distância da superfície e do tempo para perturbações com diferentes características. A distância y em relação à superfície está em unidades do parâmetro de rede do material proposto no artigo, e o tempo t está em unidades do período da perturbação simulada. Figuras adaptadas de [84].

sional, que na ausência de perturbações periódicas é trivial. Vê-se que estados de superfície metálico são induzidos na superfície, além de uma alteração na própria estrutura de bandas do volume. Nota-se que a base da banda de condução e o topo da banda de valência misturam-se, trocando característica. No caixilho da mesma figura é possível observar a estrutura de bandas sem perturbações. A penetração desses estados de superfície no material em função do tempo e da distância à borda é ilustrada na fig. 2.20b. Nesta figura, duas superfícies calculadas são mostradas para dois conjuntos de características da perturbação aplicada. Os autores citam ao menos 3 tipos de perturbação possíveis para se observar o efeito: tensão de cisalhamento oscilante, um campo elétrico oscilante, ou um campo magnético oscilante. É importante notar que variando as propriedades da perturbação, como frequência, amplitude, polarização, etc., é possível variar o comprimento de penetração destes estados no material.

Apesar dos cálculos da ref. [84] serem para um material bidimensional, outro trabalho

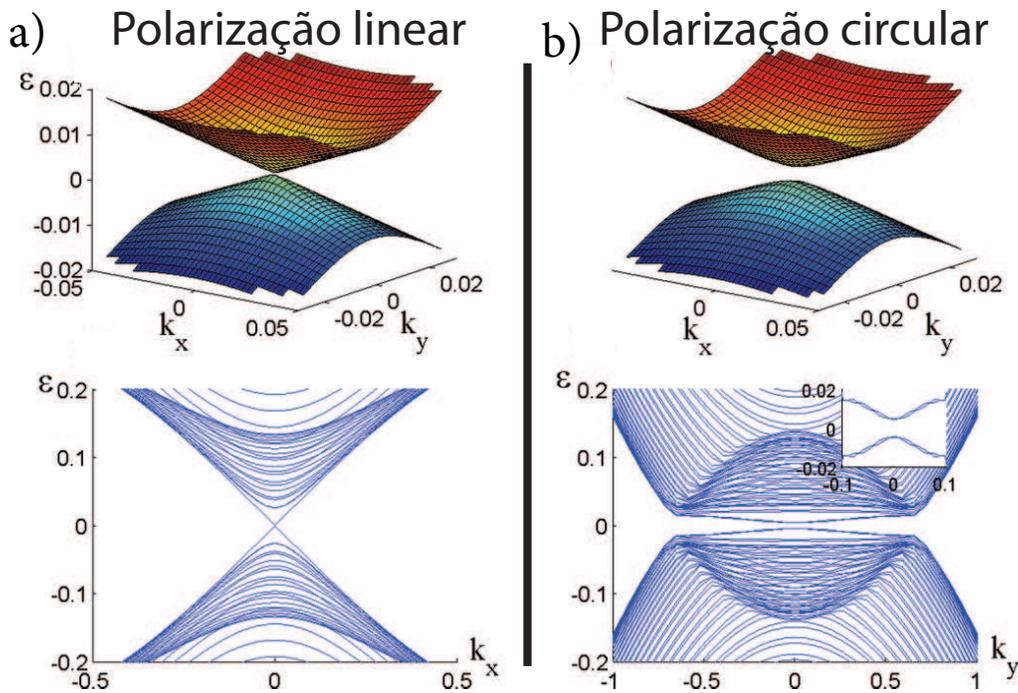


Figura 2.21.: Estrutura de bandas calculada para um material 3D com perturbação de um campo elétrico com polarizações (a) linear e (b) circular. Apenas na polarização linear são induzidos estados de superfície metálicos. Figura adaptada de [85].

dos mesmos autores^[85] prevê um efeito similar para sistemas tridimensionais. Na figura 2.21 temos as estruturas de banda calculadas para um material tridimensional sob influência de um campo elétrico linear e circularmente polarizado. Segundo os cálculos dos autores, apenas na polarização linear são obtidos estados de superfície metálicos.

Isto dá esperanças de se observar algum efeito em experimentos de RSE, já que neste caso temos a micro-onda aplicada no papel de perturbação periódica, e temos alguns parâmetros variáveis como potência, polarização (trocando-se a cavidade) e frequência (trocando-se o gerador de micro-ondas). Como a perturbação pode inverter a trivialidade do material, se partirmos de um IT esperaríamos um material trivial quando perturbado. Porém, no experimento temos também um campo magnético constante aplicado que, a princípio, quebraria a proteção dos estados de superfície e o material teria novamente um *gap* na superfície, deixando de ser um IT. Assim, a micro-onda poderia inverter novamente esta situação e recuperar os estados de superfície neste caso. Assim como no item anterior, é razoável esperar que surja algum efeito

na forma de linha que varie com a potência ou com a frequência utilizada.

É interessante investigar os ITs por RSE pois ainda há alguns pontos em aberto sobre eles, como por exemplo: o que acontece exatamente com os estados de superfície na presença de um campo magnético? É realmente aberto um *gap*, que é proporcional ao efeito Zeeman? Qual a penetração dos estados de superfície dentro do material? Isso tudo depende da amostra? Ou seja, existem muitos aspectos desses sistemas topologicamente não triviais recentemente descobertos que ainda devem ser explorados.

3. Métodos experimentais

3.1. Síntese das amostras

Nesta seção são descritos os métodos de síntese utilizados no crescimento das amostras estudadas nesta tese.

Para o crescimento das amostras baseadas em Ferro e Arsênico (FeAs), foi utilizado o método de crescimento por fluxo metálico^[86]. O método consiste em pesar todos os elementos do composto estequiometricamente, e adicionar um elemento metálico em excesso. Este elemento pode ou não fazer parte do composto final desejado. Há muitas opções tentativas de fluxo, e a usada pela maioria dos grupos experimentais é a de auto-fluxo. Esta consiste em acrescentar Fe e As em excesso, e possui as desvantagens de possível desbalanço na estequiometria desses dois elementos, além do risco envolvido no evento de rompimento do tubo com o material no forno com uma quantidade de As bem maior que a necessária pela estequiometria. O fluxo de In foi verificado pelo grupo e pelo aluno em seu mestrado^[87;88] como um ótimo metal para este fim, pois não mostrou sinais de incorporação alguma e evita o excesso de As utilizado para o crescimento.

Após pesados os elementos estequiometricamente, eles são colocados em um cadinho de alumina (Al_2O_3), com o fluxo por cima de tudo, de forma a derreter primeiro e envolver o material. O metal de fluxo serve como um solvente metálico e facilita a nucleação de monocristais em seu interior, mesmo em temperaturas inferiores à fusão do composto puro, que pode ser muito elevada na ausência de fluxo. O cadinho com os materiais é selado a vácuo em um tubo de quartzo com uma quantidade de lã de quartzo sobre o cadinho. Esta lã serve como filtro para segurar as amostras

durante a centrífuga. A mistura então passa por um tratamento térmico e é retirada acima da temperatura de fusão do fluxo do forno e centrifugada de forma a eliminar o excesso de material.

Para cada dopante específico, a rampa térmica adotada no crescimento de BaFe_2As_2 com fluxo de In foi diferente. Ela foi adotada através da tentativa e erro no crescimento de cristais, medindo o quanto foi incorporado por medidas de raios-X com energia dispersiva (EDX, em inglês), e modificando a rampa de modo a otimizar a incorporação. As rampas para os dopantes utilizados neste trabalho estão listadas na seção de Resultados, tabela 4.1.

As amostras à base de FeAs crescem na forma de plaquetas finas, com dimensões típicas de $2.0 \times 2.0 \times 0.05 \text{ mm}^3$. A superfície das amostras cresce perpendicular ao eixo cristalino c . Amostras de YBiPt têm uma aparência de cubos ou pirâmides.

Outro método de crescimento utilizado foi a fusão estequiométrica, aplicada aos isolantes topológicos $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$. Este método consiste simplesmente em pesar os elementos do composto estequiometricamente sem nenhum em excesso. Os elementos são colocados em um cadinho de alumina e selados em uma atmosfera de Ar em um tubo de quartzo. O Ar é utilizado para evitar a sublimação/evaporação dos composto com baixa pressão de vapor. As amostras sofrem um tratamento térmico e são retiradas do forno à temperatura ambiente.

Medidas de EDS nos cristais de Bi_2Se_3 e de Sb_2Te_3 revelaram que a proporção de Bi : Se e Sb : Te é muito próxima da nominal e difratogramas de raios-X também confirmaram as fases desejadas. Porém, medidas de Laue sugerem que a cristalinidade não é muito alta nas amostras, e melhorias no crescimento são necessárias.

3.2. Medidas de transporte

Medidas de transporte foram realizadas num equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System), da Quantum Design. O equipamento permite medidas de resistividade e efeito Hall de 2 a 400 K e aplicação de campos magnéticos de -14 até 14 T. Todas as medidas de resistividade foram feitas utilizando-se o método de 4 pontas, para minimizar o efeito de resistência

de contato na medida.



Figura 3.1.: Foto da célula de pressão e seus componentes. Figura extraída do manual da célula.

Resistividade sob pressão foi medida utilizando-se uma célula de pressão de pistão comercial da easyLab, como a da figura 3.1, cujos componentes são mostrados na fig. 3.2. As amostras foram sempre pré-selecionadas por medidas de resistividade sem pressão aplicada. A montagem da célula consiste em separar 6 fios de cobre esmaltados de aproximadamente 30 cm de comprimento e 0,08 mm de diâmetro paralelamente. Em seguida eles são dobrados ao meio e enrolados em si mesmos um a um, e depois todos são enrolados juntos. O número de voltas não deve ser muito grande pois há risco de romper os fios ou deformá-los. Esses fios enrolados comunicam a amostra no interior da célula ao equipamento de medida. É preparada então uma mistura de Stycast 2850 FT e 3,5% em massa de Catalyst 9, da Emmerson & Cumming. Essa resina fixa os fios no passante e suporta as pressões da célula sem permitir que o fluido escape de dentro da cápsula. A resina é misturada com o catalisador por 15 minutos, e em seguida colocada no maço de fios e no passante, de forma a sobrar cerca de 3 cm de fios no lado da amostra. A resina vai à estufada para ser curada a 65 °C durante 3,5 horas. Os fios no lado da amostra são colocados em plataformas de Kapton, que servirão de suporte para as amostras (vide fig. 3.3). As plataformas são fixadas

aos fios utilizando uma cola epóxi (Araldite 2 minutos) ou uma cola Duco Cement, facilmente removível com acetona.

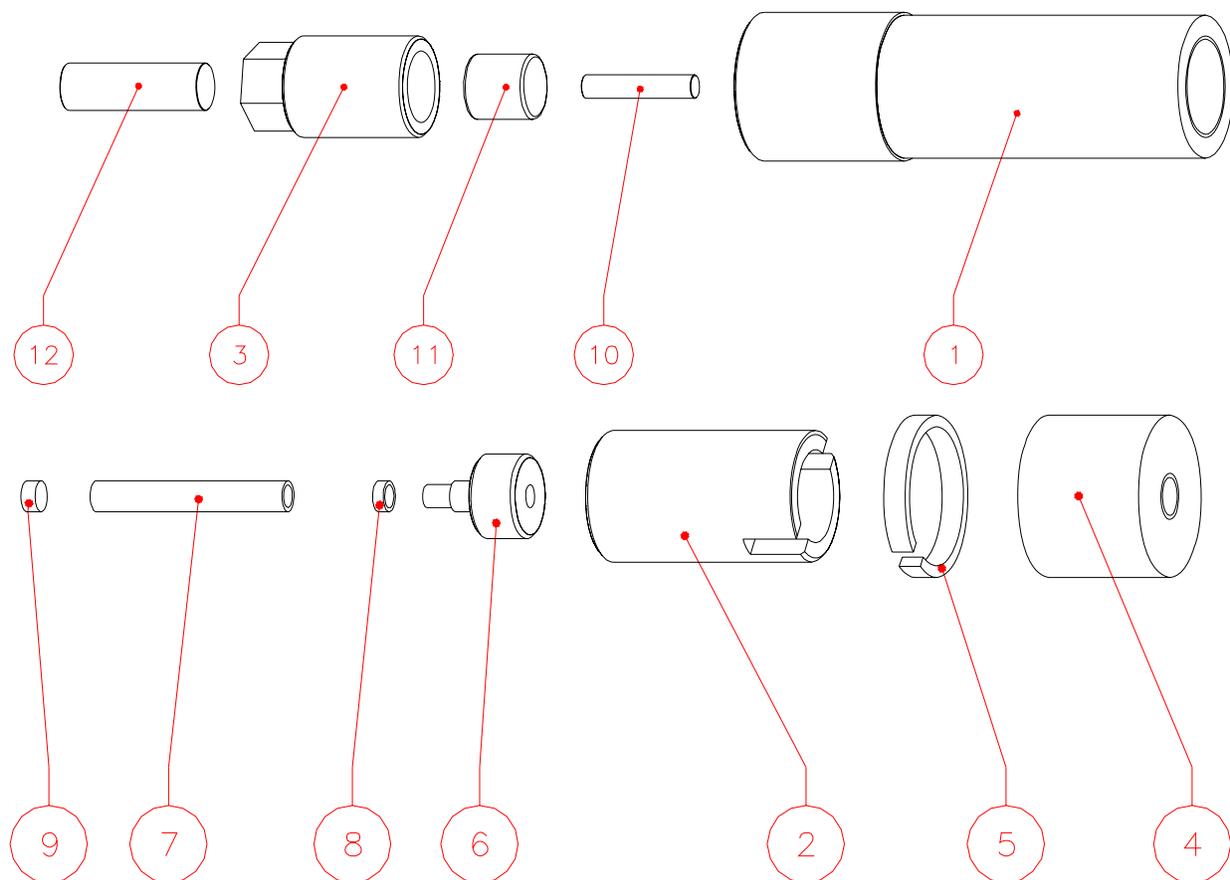


Figura 3.2.: Esquema dos componentes da célula de pressão. 1) Corpo da célula; 2) Porca-trava inferior; 3) Porca-trava superior; 4) Adaptador para montar no puck; 5) Anel de saída; 6) Passante; 7) Tubo de teflon; 8) Anel de CuBe; 9) Disco de CuBe; 10) Pistão de CW; 11) Cilindro de aço; 12) Pistão de aço. Figura adaptada do manual da célula de pressão.

Os fios de cobre em ambos os lados são então raspados com um bisturi para remover o esmalte de suas pontas, e os fios são identificados um a um com auxílio de um multímetro. Eles são identificados colocando uma argola de plástico colorida em pares de fios, extraída de um fio encapado comum. Após esse procedimento, as amostras são fixadas na plataforma com pequena quantidade de cola Duco Cement e seus fios soldados aos da plataforma. Alternativamente, é possível fixar as amostras com a mesma cola epóxi usada anteriormente. Uma cápsula de teflon é então preenchida com o líquido Fluorinert FC-770 ou FC-75, que atua como transmissor de pressão e possui

boas propriedades isolantes e hidrostáticas até altas pressões^[89]. O passante com a montagem é molhado com o mesmo fluido e inserido lentamente na cápsula para evitar formação de bolhas de ar, que comprometem as propriedades de pressão hidrostática do fluido. Esse conjunto então é inserido dentro da célula de pressão, que é fechada com extremidades em parafuso.

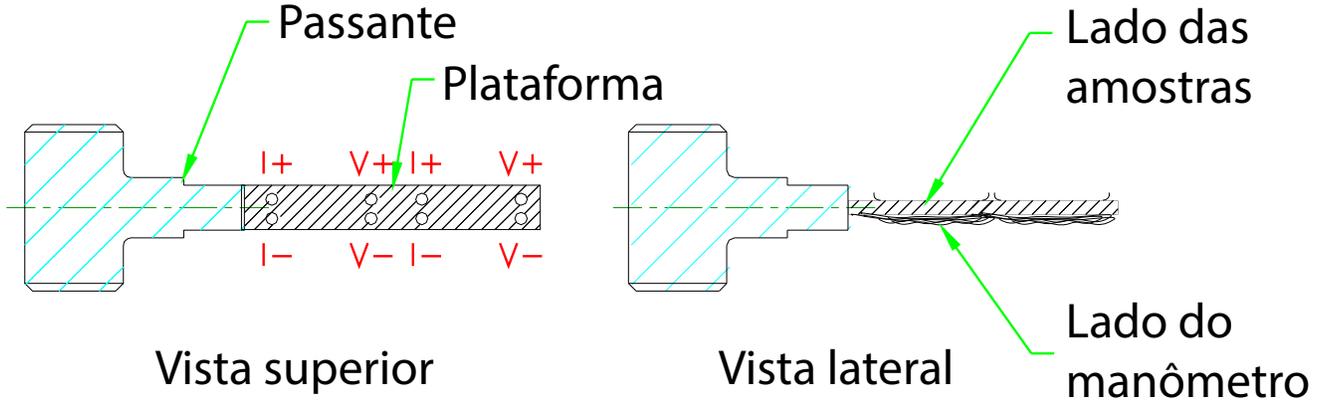


Figura 3.3.: Esquema de montagem da plataforma e dos manômetros no passante. Figura adaptada do manual da célula.

Pressão é aplicada com o uso de um pistão e uma prensa de precisão. Passos de 200 PSI são aplicados lentamente com um intervalo de poucos segundos até a pressão desejada. A cada passo, o parafuso que está em contato com a cápsula é apertado de forma a manter a pressão após a célula ser removida da prensa. Após a pressão desejada ser atingida, a pressão é mantida constante durante 15 minutos para estabilização, e após o parafuso estar bem apertado a pressão é lentamente removida da prensa. A pressão real dentro da cápsula é medida pela transição supercondutora (T_c) de uma amostra de Pb, Sn ou In, cuja variação de T_c em função da pressão é conhecida^[90;91]. A expressão utilizada para determinar a pressão P (em kbar) a partir da variação de T_c (em K) foi:

$$P = 10 \times \frac{-\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\beta(T_{c0} - T_c)}}{2\beta} \quad (3.1)$$

onde $\alpha = 0,3847$ K/kbar e $\beta = 0,017$ K/kbar² para o Pb, $\alpha = 0,4823$ K/kbar e $\beta = 0,0207$ K/kbar² para o Sn e $\alpha = 0,3812$ K/kbar e $\beta = 0,0122$ K/kbar² para o In, e T_{c0} é a temperatura crítica a

pressão nula.

As medidas de densidade corrente crítica (J_c) são realizadas no PPMS utilizando-se a opção de transporte AC (ACT, no inglês). Na fase supercondutora em temperatura e campos fixos, é realizada uma medida de voltagem em função da corrente aplicada (curva I-V). Enquanto a amostra permanece supercondutora, a voltagem medida deve ser nula, pela ausência de resistividade elétrica. Quando a corrente aplicada excede a corrente crítica (I_c) da amostra, surge uma voltagem detectável que cresce rapidamente até se estabelecer o valor da resistência normal do material. No estado normal induzido pela corrente, observou-se que as amostras de FeAs seguem uma lei de Ohm. Em alguns casos, quando a corrente era muito alta e a resistência da amostra também alta, foi observado um comportamento quadrático na curva I-V. Atribuímos esse comportamento ao auto-aquecimento da amostra que entra na fase normal, e de fato observa-se uma pequena flutuação na temperatura medida pelo PPMS assim que I_c é atingida. Esse procedimento é repetido em cada passo de temperatura e campo desejado.

Na realidade, a transição na curva I-V não é uma descontinuidade como esperado no caso ideal, e possui uma largura finita. Para definir I_c de maneira precisa e o menos subjetiva possível, calculamos a derivada da curva I-V e tomamos o ponto de máximo de dI/dV como o valor de I_c . Com o aumento da temperatura, a transição ocorre em correntes mais baixas e torna-se mais larga. Quando a amplitude de dI/dV torna-se comparável ao ruído, deixamos de definir I_c . Na grande maioria das amostras medidas, isso ocorre abaixo de 15 mA. Devido à limitação do equipamento, só é possível tomar 256 pontos na curva I-V, independente do intervalo de correntes a ser medido. Isso limita a resolução das medidas próximas de T_c , onde I_c é bem reduzida e larga. Outra limitação é no caso de que a amostra tenha uma corrente crítica muito alta. Neste caso, se $I_c \gtrsim 300$ mA, o fio de Pt que utilizamos para realizar os contatos derrete. Nestes casos, é necessário utilizar um fio mais grosso, por exemplo, de cobre.

Em algumas amostras, devido a inhomogeneidade na dopagem e/ou pressão, é possível que exista mais de um pico na derivada dI/dV , e geram diferentes curvas num gráfico J_c versus temperatura. Nesses casos, todos os picos são acompanhados, e verifica-se que em geral apenas um pico tem

coerência e continuidade ao longo de todas as temperaturas provadas. Esse pico é adotado como o principal da amostra. Em alguns casos, as medidas apresentam um nível de ruído alto, em especial perto de T_c . Para facilitar a definição de I_c nesses casos, é adotada uma interpolação por splines cúbicas que seguem de perto o comportamento da curva suavizando o ruído. Os picos são acompanhados então nessa curva interpolada. O número de nós adotados é, em geral, 50.

Usando um microscópio com uma câmera acoplada a um computador, é possível medir as dimensões das amostras e estimar a área transversal A à corrente aplicada. Com isso, temos finalmente a densidade de corrente crítica $J_c = I_c/A$. Com isto, estamos assumindo que a corrente se distribui de maneira uniforme no volume da amostra, e que os contatos que medem voltagem estão paralelos ao eixo da corrente.

3.3. Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética DC (χ) foram realizadas em um equipamento comercial MPMS (Magnetic Property Measurement System), da Quantum Design. O MPMS permite variações de temperatura de 2 a 400 K e de campo magnético de -7 a 7 T. A medida consiste em induzir magnetização na amostra através de um campo magnético constante, e movimentá-la no interior de bobinas detectoras, que são de material supercondutor. Isso induzirá correntes nas bobinas, e a intensidade da corrente será proporcional ao momento magnético da amostra e quantizada, por se tratar de um circuito supercondutor fechado. As bobinas detectoras são feitas numa montagem de gradiômetro de segunda ordem: uma parte é enrolada num sentido em relação à vertical e outra é enrolada no sentido oposto (fig. 3.4). Isto é feito para evitar detectar o sinal devido ao próprio campo magnético constante do equipamento. O sinal é levado a um sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) através de um sistema de isolamento (vide figura 3.4), que converte com grande sensibilidade correntes em voltagens, e estas são interpretadas na forma de momento magnético da amostra através de procedimentos de calibração. O sensor SQUID em si não é exposto ao campo magnético sentido pela amostra. Pelo contrário,

ele fica dentro de um isolamento magnético que também visa ao seu isolamento de ruídos de rádio frequência comuns no ambiente do laboratório. A calibração do sistema é realizada medindo o momento magnético de uma amostra padrão de Pd em temperaturas e campos bem definidos.

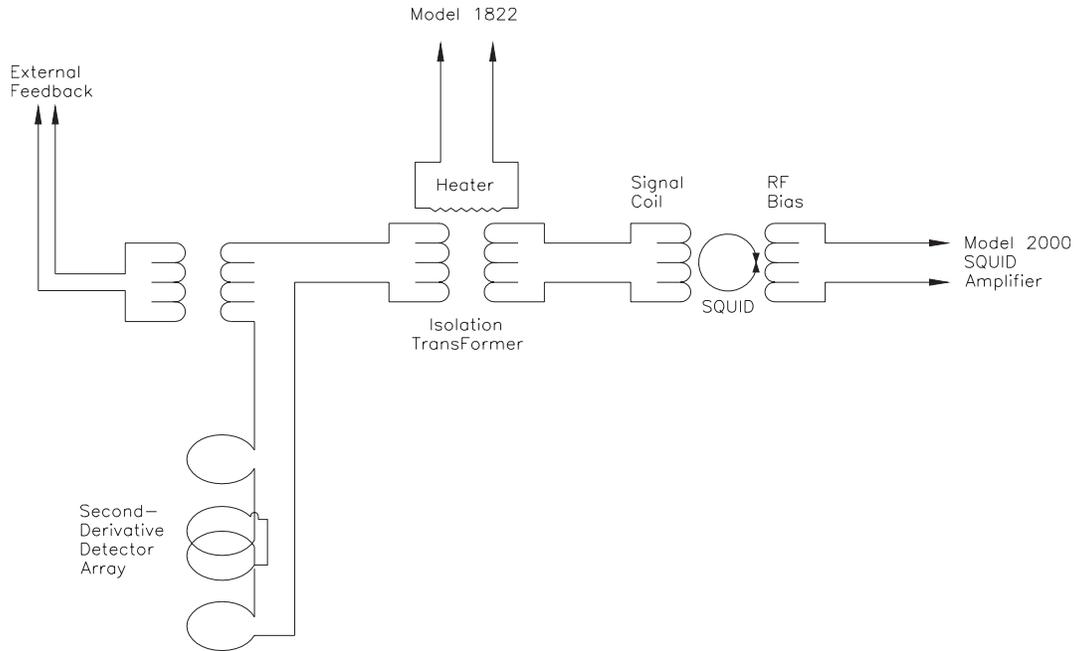


Figura 3.4.: Esquema do circuito de isolamento e funcionamento do detector SQUID longitudinal. Figura extraída do manual do equipamento.

Medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) foram realizadas em um espectrômetro Bruker ELEXSYS-500. O equipamento possui as bandas X (9 GHz), Q (34 GHz), S (4 GHz) e L (1 GHz), e possui um criostato de fluxo de He que permite atingir 4,2 K, além de um goniômetro que possibilita a variação angular da amostra com relação ao campo magnético fixo.

Os experimentos de RSE são realizados no modo de reflexão, onde são medidas as mudanças na potência refletida por uma cavidade ressonante contendo a amostra estudada. A figura 3.5 ilustra o esquema da ponte de micro-ondas utilizada. Na figura, o ponto A representa a fonte de micro-ondas. A potência desta fonte não é facilmente variada diretamente, e por isso é usado um atenuador (ponto B) para controlar com maior precisão a potência recebida pela amostra na cavidade. Como estamos interessados apenas na potência refletida pela cavidade (ponto D), é necessário o uso de um circulador (ponto C). Este dispositivo tem 3 portas, e a radiação vinda

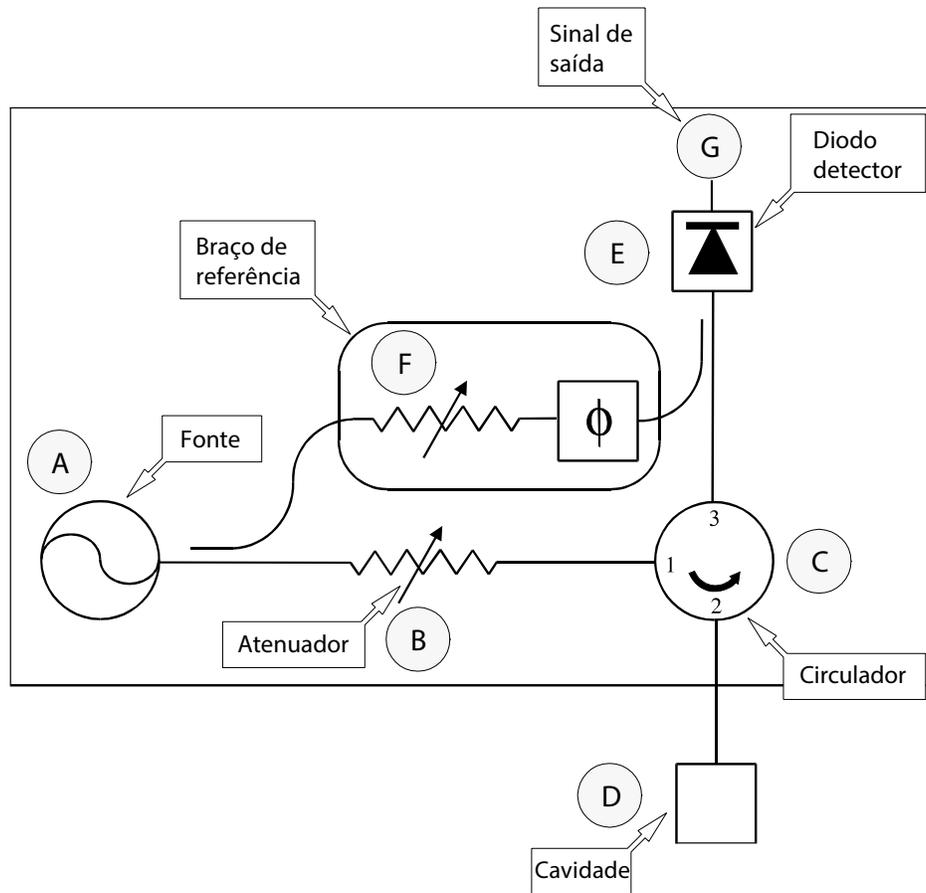


Figura 3.5.: Esquema da ponte de micro-ondas utilizada em experimentos de RPE. Figura adaptada do manual do equipamento.

da fonte entra pela porta 1 e somente consegue deixar o circulator pela porta 2, em direção à cavidade. Da mesma forma, radiação refletida pela cavidade entra na porta 2 e só sai em direção ao detector pela porta 3.

Para a detecção, é utilizado um diodo detector (ponto E), que converte potência de micro-ondas em corrente elétrica. A baixas potências (tipicamente menores que $1 \mu\text{W}$), a corrente no diodo é proporcional à potência da micro-onda, e o detector é dito um detector quadrático. Em altas potências (mais de 1 mW), a corrente é proporcional à raiz quadrada da potência, e o detector é chamado linear. A transição entre estes dois regimes é muito gradual. Para se ter uma medida quantitativa confiável, o diodo deve funcionar no regime linear, e os melhores resultados são obtidos quando a corrente no diodo é $\approx 200 \text{ mA}$. Para atingir esta condição, é utilizado um

braço de referência (ponto F) para alimentar o diodo com potência extra da fonte, de forma a levar o diodo ao regime desejado. Há no braço de referência também um defasador que controla a fase da onda de forma a chegar em fase com a radiação refletida pela cavidade no detector. É dito que a cavidade está criticamente acoplada quando a potência transferida do guia para a cavidade é máxima.

Para maximizar o sinal, é preciso casar as impedâncias da cavidade e da guia de onda, que leva a micro-onda da fonte para a cavidade. Para isso, uma íris é colocada entre a cavidade e a guia para fazer esse acoplamento crítico. A íris é uma lâmina de cobre que obstrui parcialmente a passagem da micro-onda, e é controlado por um parafuso que regula a sua penetração no guia de onda. Uma vez acoplada criticamente, a cavidade é imersa em um campo magnético homogêneo e contínuo, cujo propósito é induzir o efeito Zeeman na amostra estudada. O magneto usado é capaz de produzir campos $|H_0| \leq 2$ T. Durante o experimento de RPE, o campo H_0 é variado linear e lentamente para garantir que o sistema estudado está em equilíbrio. Para diminuir o ruído eletrônico do experimento, é utilizada uma técnica de medida de modulação sensível à fase (“*lock-in*”) para amplificar o sinal. Com essa técnica, um pequeno campo magnético oscilante paralelo a H_0 é aplicado sobre a amostra, e apenas a resposta da cavidade com mesma frequência e em fase com essa modulação é detectada. A frequência dessa modulação é tipicamente 100 kHz e sua amplitude varia até 20 G.

Nesta montagem, o sinal medido é proporcional à primeira derivada do sinal de absorção, como ilustra a figura 3.6. Para pequenas amplitudes de modulação comparadas com a variação da absorção numa faixa de campo igual à amplitude da modulação, o sinal varia de forma aproximadamente linear, e por isso obtemos um sinal proporcional à derivada.

Medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas no National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) em Tallahassee, Flórida. As amostras foram envoltas por solenóides feitos de fios de cobre e montadas em um porta-amostras (“*probe*”) equipado com um goniômetro. O solenóide é utilizado tanto para aplicar os pulsos de radio-frequência (RF) quanto para captar a resposta da amostra. A probe foi inserida em um criostato onde era possível atingir temperaturas

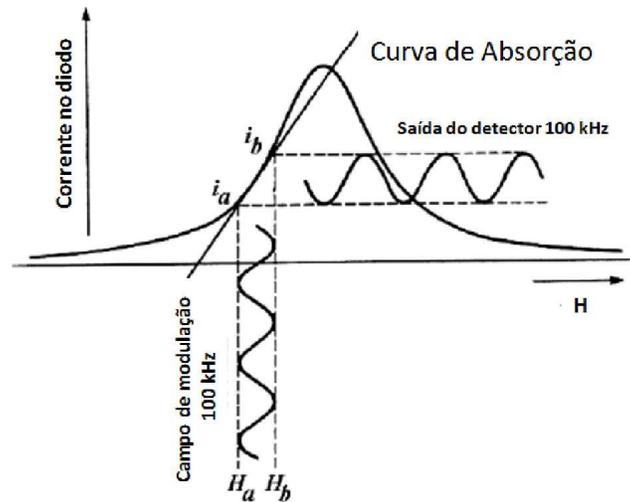


Figura 3.6.: Ilustração da técnica de modulação aplicada à RPE. Figura extraída de [60] .

até 1,6 K e 17 T de campo magnético constante aplicado. Para realizar as medidas, foi utilizada a técnica de Hahn echo para poder observar o sinal das nossas amostras.

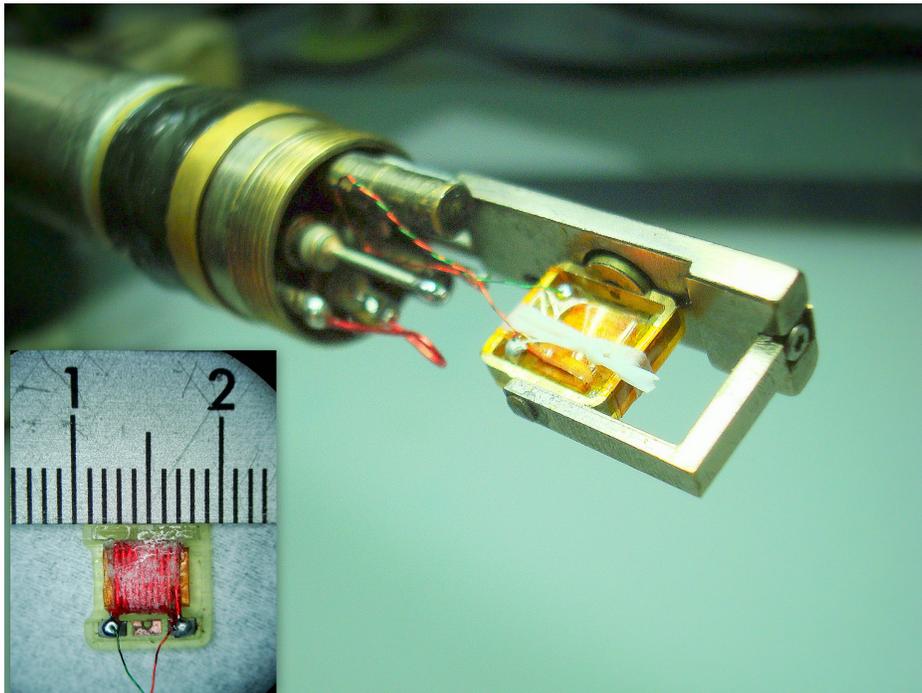


Figura 3.7.: Foto da *probe* utilizada em medidas de RMN. No caixilho é mostrada a amostra enrolada no solenóide de aplicação de pulsos e detecção do sinal.

A amostra já fixada no solenóide é montada em uma probe cilíndrica (fig. 3.7), e o solenóide é

acoplado a um circuito com capacitores variáveis que servem para sintonizar o circuito (fig. 3.8a). O capacitor chamado *tune* serve para sintonizar a frequência de ressonância do circuito para casar com a frequência de RF que será aplicada, e esta por sua vez deverá se igualar à frequência de Larmor dos núcleos estudados. A frequência ressonante do sistema pode variar com a temperatura, daí a importância do circuito poder ser sintonizado continuamente durante o experimento. O capacitor chamado *match* serve para ajustar o fator Q do circuito e maximizar a potência aplicada à amostra. Esta condição de ótimo Q também pode variar com a temperatura.

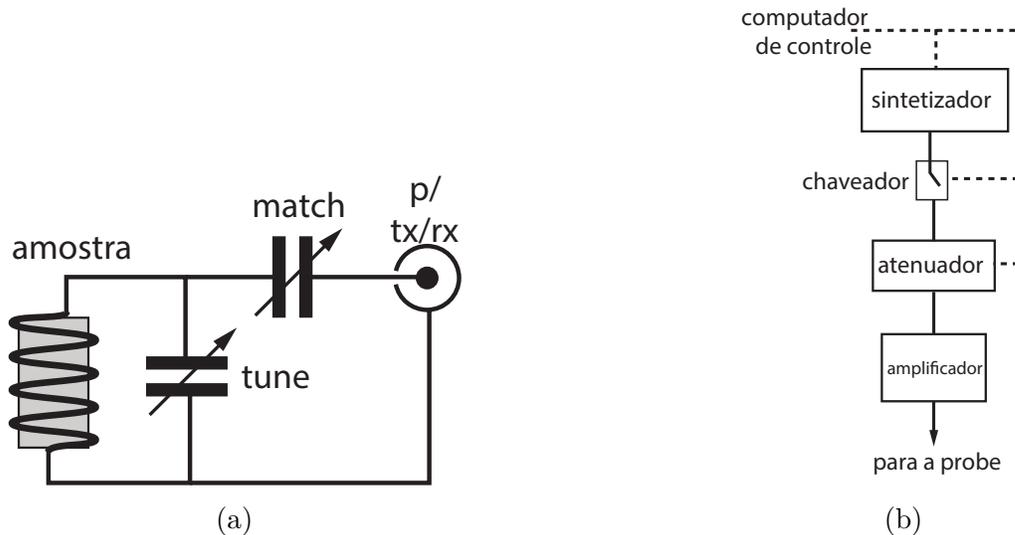


Figura 3.8.: (a) Ilustração do circuito ressonante utilizado nos experimentos de RMN. Tx e Rx representam o transmissor e o receptor de RF, respectivamente. (b) Ilustração da montagem típica utilizada no transmissor de RF. Figuras adaptadas de [92].

Para gerar a RF, é necessária uma fonte onde seja possível produzir uma frequência estável e selecionável com precisão. Para isto, é utilizado um sintetizador de frequências, que possui tais propriedades e também permite um controle direto por uma interface com computador. É também relativamente simples alterar a fase da saída do sintetizador para se obter pulsos deslocados em fase. Como estamos interessados em pulsos de RF, a saída do sintetizador deve ser chaveada para criar pulsos de curta duração. Para isto é utilizado um chaveador cuja operação é controlada e sincronizada pelo computador de controle. Como o sinal de saída do sintetizador é em geral de baixa potência (poucos mW), é necessário utilizar um amplificador para podermos ter um campo

pulsado H_1 de intensidade apreciável. Os amplificadores convencionalmente utilizados podem amplificar o sinal até uma potência típica de 100 mW ou mais. Tais potências elevadas aliadas a pulsos de muito curta duração podem induzir voltagens altíssimas no capacitor *tune* que causam um arco entre os terminais do mesmo. Este *arcing* tem potencial para danificar o capacitor e a probe, bem como gerar um campo H_1 imprevisível e fazer desaparecer o sinal medido. Para controlar a potência, então, é utilizado um atenuador entre o sintetizador e o amplificador. O esquema geral desta montagem é ilustrada na fig. 3.8b.

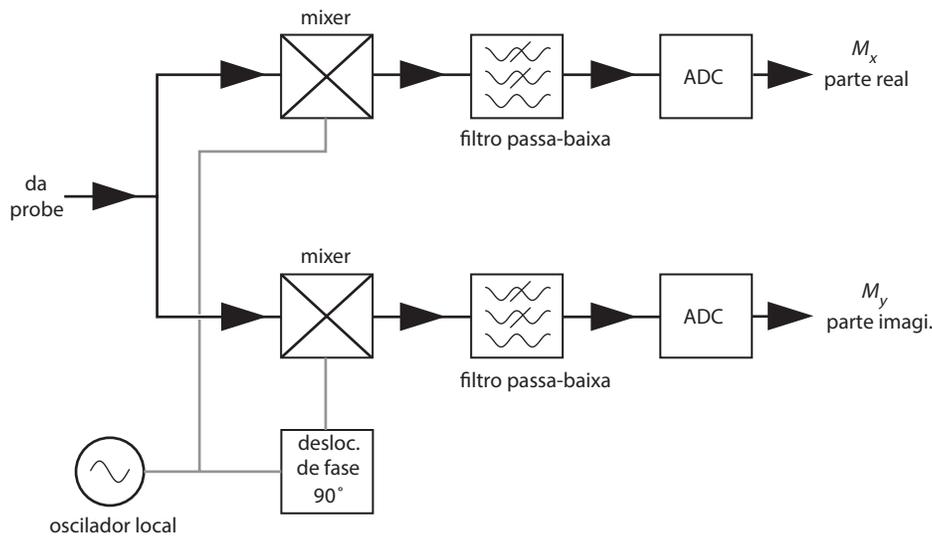


Figura 3.9.: Ilustração da medida utilizando detecção em quadratura. Figura adaptada de [92].

O sinal da amostra é em geral bem fraco, da ordem de poucos μV , e é medido pelo mesmo solenóide que aplica os pulsos de RF de alta potência. Para separar o receptor sensível do transmissor potente, é utilizado um componente chamado *diplexer* que realiza esse chaveamento entre a probe e o transmissor/receptor. O sinal analógico captado é então convertido para um sinal digital que pode ser interpretado pelo computador utilizando um conversor analógico-digital (ADC, em inglês). Devido ao processo de digitalização, componentes de frequência muito altas do sinal têm uma limitação de detecção, que é a taxa de aquisição do ADC. Como a frequência da resposta das amostras é relativamente alta (da ordem de dezenas ou centenas de MHz), os ADCs disponíveis não são capazes de adquirir dados em uma resolução adequada, e portanto é utilizada uma técnica de *mixagem* do sinal, onde é utilizado um componente eletrônico chamado *mixer* que toma

como entrada o sinal da amostra e uma frequência gerada localmente, que em geral é a saída do sintetizador. Este *mixer* toma as duas entradas e tem como saída sinais com frequências que são a soma e a diferença das frequências de entrada. Como a frequência do sintetizador é muito próxima da frequência de Larmor, o sinal da diferença tem baixa frequência e é facilmente medido pelo ADC. Outra consequência da digitalização e da mixagem é que podem surgir frequências positivas e negativas no sinal, em relação à frequência de referência. Para distinguir entre frequências que se diferenciam apenas pelo seu sinal, é necessário medir as duas componentes da magnetização da amostra perpendiculares ao campo externo \vec{H}_0 . Para isto, é utilizada a técnica de detecção em quadratura, que consiste em deslocar a fase entre o transmissor e o receptor. Isto é ilustrado na fig. 3.9.

Para cancelar efeitos de defasagem espúrios e presentes na montagem experimental, é utilizada a técnica de ciclagem de fases (CYCLOPS)^[92]. Por exemplo, se o solenóide utilizado aplica o pulso de RF com $\vec{H}_1 \parallel \hat{x}$, então a técnica de CYCLOPS consiste em aplicar pulsos com fases diferentes de forma a rotacionar o campo \vec{H}_1 nas direções \hat{x} , \hat{y} , $-\hat{x}$ e $-\hat{y}$, mantendo a diferença de fase com o receptor para realizar a medida em quadratura. Isto leva a um cancelamento das fases espúrias quando os sinais das 4 medidas são somadas.

4. Resultados

4.1. Amostras à base de FeAs

4.1.1. Aperfeiçoamento da técnica de crescimento

Esta seção descreve a continuação do meu trabalho de mestrado visando melhorar a qualidade de monocristais de BaFe_2As_2 (Ba122) utilizando o fluxo de In. As substituições químicas Co, Cu, Ni e Ru foram estudadas. As amostras foram crescidas com tratamentos térmicos baseados nos tratamentos já utilizados pelo Grupo para amostras crescidas com fluxo de In, e a quantidade de átomos incorporada foi verificada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, no inglês), e as rampas foram variadas de forma a tentar maximizar esta incorporação. De forma geral, átomos que são mais difíceis de incorporar precisam de mais tempo t_{sin} na temperatura de síntese T_{sin} , que é importante para a homogeneização do material dissolvido no fluxo. Para estes materiais, é interessante que a taxa de resfriamento r seja mais lenta para que se obtenha cristais maiores. A temperatura de remoção do forno T_{rem} também pode ser variada quando se percebe que há formação de um composto binário indesejado. A figura 4.1 mostra uma ilustração de uma rampa genérica para amostras de Ba122. A tabela 4.1 mostra os valores de T_{sin} , t_{sin} , r e T_{rem} ótimos encontrados para as substituições estudadas.

Para avaliar a eficácia do fluxo de In, foram crescidas também amostras com substituições de Co, Cu, Ni e Ru. Tentou-se obter as amostras otimamente dopadas para estes átomos, com base em diagramas publicados para amostras crescidas com auto-fluxo^[93–96], para comparar as máximas T_c s obtidas. Os resultados obtidos podem ser vistos na Fig. 4.2. Pode-se ver que as amostras foram

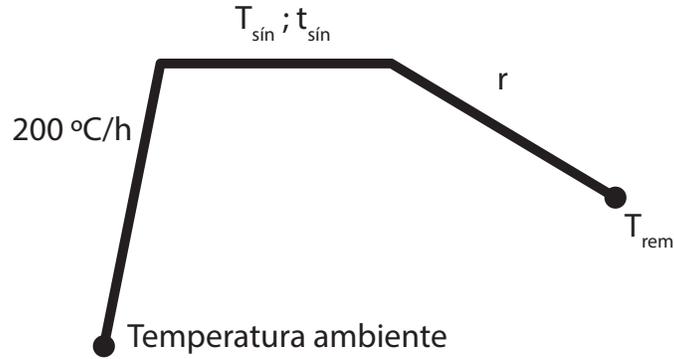


Figura 4.1.: Ilustração da rampa térmica geral usada no crescimento de amostras de Ba122.

Átomo substituinte	$T_{sín}$ (°C)	$t_{sín}$ (h)	r (°C/h)	T_{rem} (°C)
Puro	1100	18	10	400
Co	1100	18	10	400
Cu	1100	21	3	550
Ni	1100	18.5	10	400
Ru	1150	12	2	550

Tabela 4.1.: Parâmetros das rampas térmicas utilizadas no crescimento de $BaFe_2As_2$ com diferentes substituições (vide texto).

crescidas com sucesso, e que as T_c s máximas obtidas para as amostras crescidas por fluxo de In são maiores em todos os casos (exceto Ru) do que as por auto-fluxo^[93–96]. No caso do Ru, é provável que mais tentativas de adaptar o tratamento térmico para este átomo irão aumentar a T_c também, visto que é difícil o mesmo ser incorporado no cristal. A maior T_c das amostras crescidas por fluxo de In indica um maior nível de homogeneidade e pureza, o que diminui a quebra de pares por um potencial aleatório.

A qualidade das amostras também é atestada pela largura de linha dos espectros de ressonância magnética nuclear, como mostrado na seção 4.1.4. A largura de linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$ é mais larga conforme a desordem do sistema aumenta. Para as amostras puras, obtivemos larguras de 5 kHz na fase paramagnética (PM). Esta largura é próxima da resolução do espectrômetro ($\approx 3kHz$), o que indica uma ótima qualidade das amostras. Amostras dopadas com aproximadamente 1% de Co e Cu mostraram larguras de linha de 10 e 15 kHz na fase PM, respectivamente. Na figura 4.3 é mostrado o diagrama de fases para a série $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ crescida por fluxo de In. Esta série foi escolhida para explorar a técnica de fluxo de In devido à facilidade em crescer bons

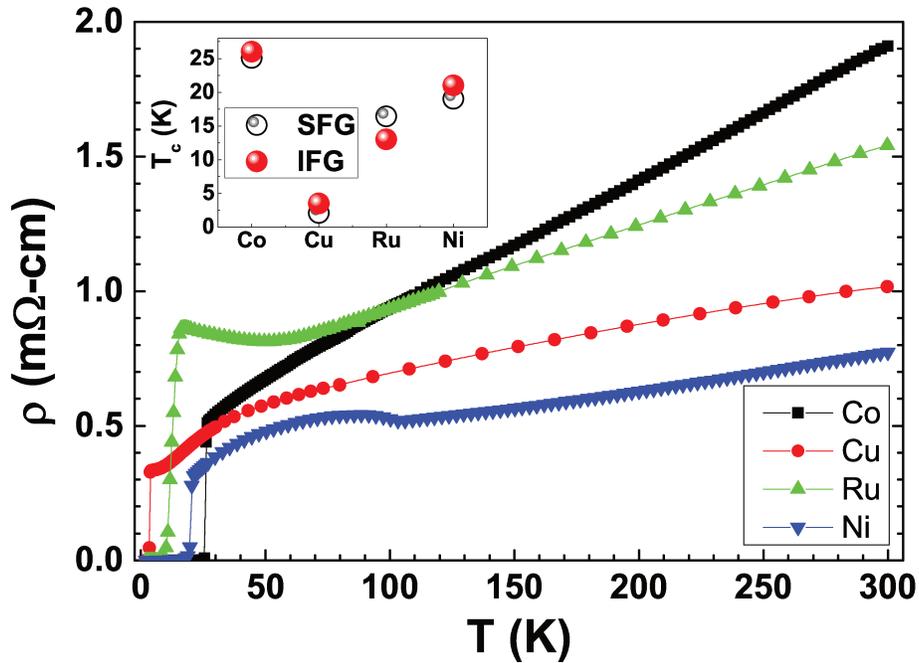


Figura 4.2.: Resistividade em função da temperatura para amostras de Ba122 otimamente substituídas com Co, Cu, Ni e Ru crescidas com fluxo de In. O caixilho mostra a máxima T_c obtida para cada substituinte em comparação com amostras crescidas por auto-fluxo^[93–96].

cristais com este substituinte e pela T_c relativamente alta que é possível atingir nesta série.

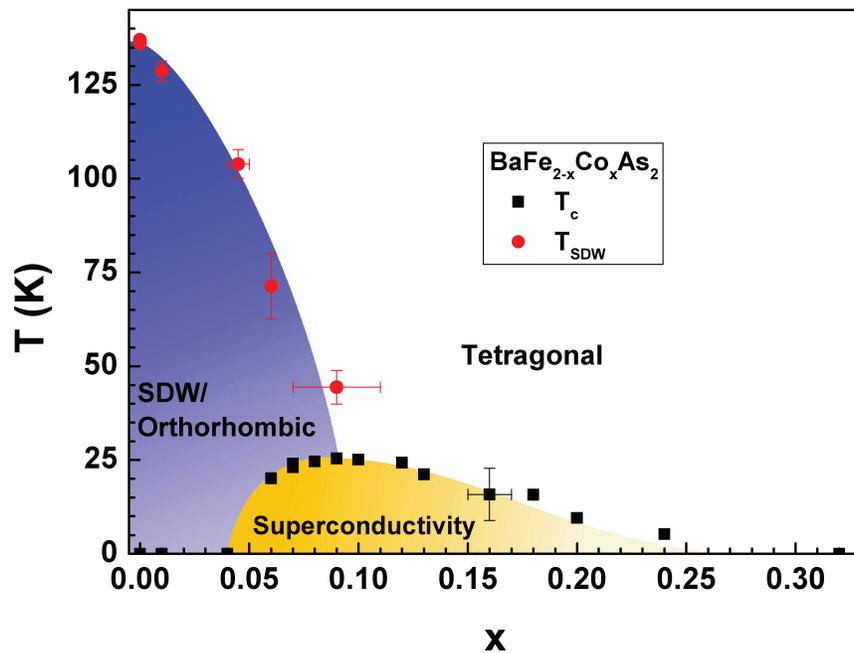


Figura 4.3.: Diagrama de fases de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ crescido por fluxo de In.

Os resultados do aperfeiçoamento da técnica de crescimento por fluxo de In iniciada no meu Mestrado e melhorada ao longo do Doutorado foram compilados e publicados na referência [88].

4.1.2. Estudos do Grupo de Propriedades Óticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) sobre o papel da dimensionalidade das interações

Para investigar o papel da dimensionalidade das interações nos compostos à base de FeAs, foram feitos estudos focados em relacionar as propriedades supercondutoras e magnéticas com parâmetros como a distância Fe–As e o grau de ocupação dos orbitais do Fe. Apesar dos estudos aqui descritos terem minha participação direta, não tornaram-se foco desta Tese. Parte desses estudos se distribuem em teses de outros alunos do grupo e em artigos publicados em colaboração. Não obstante, os principais resultados destes trabalhos são brevemente descritos aqui por terem também reflexos nas interpretações dos resultados principais da Tese e na visão geral do problema da supercondutividade nos compostos 122.

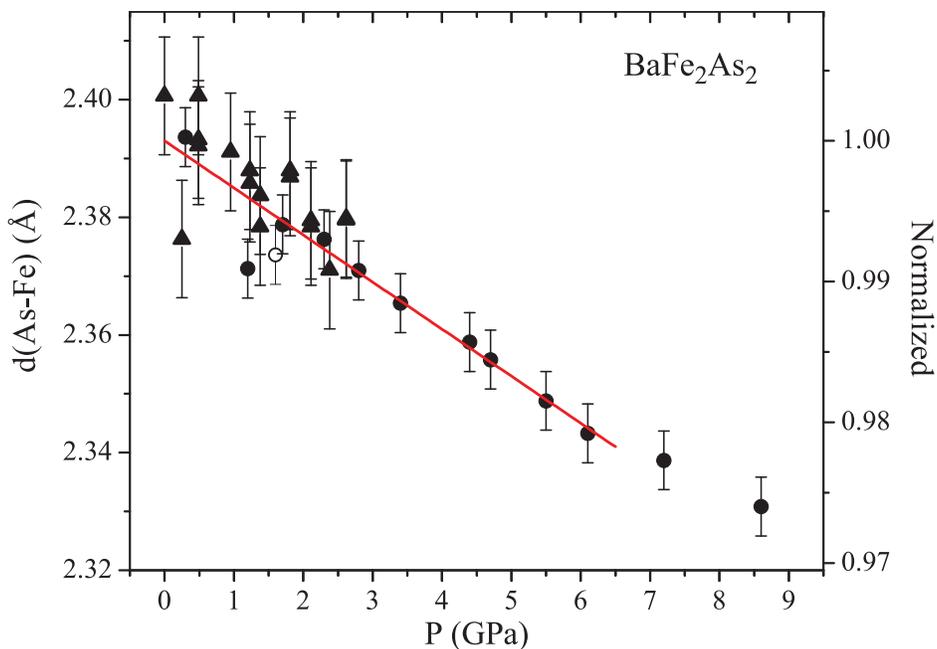


Figura 4.4.: Variação da distância Fe–As com a pressão aplicada medida por EXAFS.

Modelos teóricos que tentam descrever a transição estrutural/magnética nestes compostos variam parâmetros abstratos para tentar encontrar o que dá origem a essas fases. Estes parâmetros

muitas vezes não são práticos do ponto de vista experimental, na busca por novos materiais ou possíveis substituições químicas. Inicialmente, pensou-se que a distância Fe–As não era um parâmetro relevante para determinar a ordem magnética/estrutural nestes compostos^[97], e que apenas o ângulo Fe–As–Fe era relevante. Tal estudo utilizou medidas de nêutrons e amostras crescidas por auto-fluxo, e comparou o efeito de dopagem com K com efeitos de pressão aplicada. Observaram que a pressão e a dopagem não mudavam d_{FeAs} . Porém, estudando amostras crescidas pelo método de fluxo de In, verificamos^[25] que tanto a dopagem com Co e K quanto pressão hidrostática mudam de maneira significativa a distância Fe–As, indicando que este pode ser sim um parâmetro importante para a supressão do magnetismo nesta família de materiais (figura 4.4). Além disso, o fator de Debye-Waller medido para essas amostras era razoavelmente pequeno, o que indica pouca desordem estrutural nesses cristais. É interessante notar que, tanto substituição por átomos que deveriam introduzir buracos (K em Ba) quanto elétrons (Co em Fe) produzem o mesmo efeito estrutural nos planos de FeAs: uma diminuição de d_{FeAs} , e o mesmo ocorre ao aplicarmos pressão no composto puro. E, ao aplicarmos pressão ou fazermos substituições químicas, as temperaturas estrutural e magnética sempre são suprimidas. Ou seja, dos nossos resultados aqui já é possível ver que a redução de d_{FeAs} promove uma supressão da transição estrutural e do magnetismo nesta família de materiais, de forma que d_{FeAs} mostra-se um importante fator sintonizante das propriedades do material.

Outra informação muito relevante para modelos teóricos e para o entendimento experimental da supercondutividade na família 122 é se os portadores introduzidos por substituições químicas de fato tornam-se elétrons de condução não-localizados ou se eles permanecem localizados no átomo substituinte. Nosso estudo^[18] por XANES de amostras de $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ para diferentes concentrações de Co mostrou que o elétron extra que cada Co deveria introduzir comparado ao Fe não altera a valência do Fe, indicando que ele fica localizado no átomo substituinte. Acompanhando a energia de absorção do Fe para as diferentes concentrações de Co, como ilustrado na fig. 4.5, observamos que esta energia não se altera para nenhuma concentração, indicando que a carga extra do Co não hibridiza com a banda de condução, como poderia esperar-se num cenário de dopagem

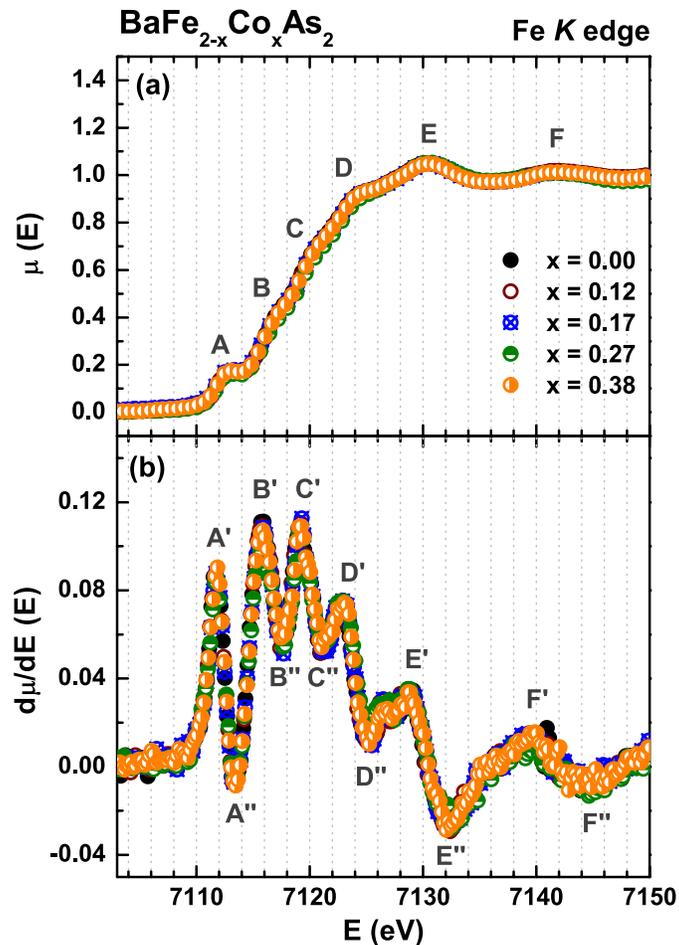


Figura 4.5.: Espectros de absorção (XANES) para $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, mostrando que não há dopagem efetiva no sítio do Fe para qualquer concentração de Co.

convencional. Este resultado também confirma previsões de cálculos *ab initio* de que os elétrons excedentes ficam localizados no sítio substituído^[22;23].

Também há disputas de se os graus de liberdade de spin e/ou se a componente orbital dos elétrons têm um papel importante na transição magnética e também na supercondutividade nesta família de materiais^[33;34;36]. Nesse âmbito, utilizamos a técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR) combinada com medidas de resistividade para estudar a relação da ocupação dos orbitais do Fe e as propriedades magnéticas e supercondutoras dos cristais^[26;27;98]. Os cristais puros de BaFe_2As_2 não apresentam ressonância a nenhuma temperatura. Isso é indicativo da deslocalização dos momentos magnéticos do Fe, os únicos candidatos a apresentar ressonância nestes compostos. Assim, é necessário substituir um dos sítios com átomos que resultem em momentos localizados.

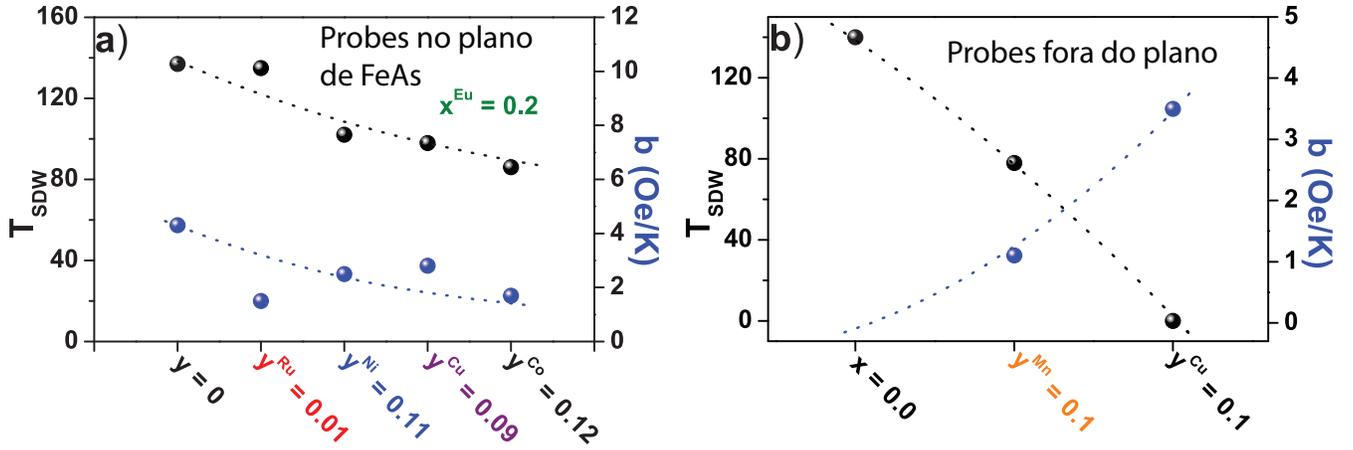


Figura 4.6.: Evolução da taxa de relaxação Korringa e da temperatura T_{SDW} em função do composto estudado $Ba_{1-x}Eu_xFe_{2-y}M_yAs_2$ para os átomos substituintes (*probes*) (a) dentro e (b) fora do plano de FeAs.

Observamos que alguns exemplos são Cu, Mn e Eu. Além disso, substituindo os diferentes sítios (do Ba e do Fe), podemos provar diferenças microscópicas dentro e fora do plano de FeAs, revelando informações importantes para esta família de materiais. Quando colocamos o átomo de prova (“*probe*”) fora do plano de FeAs (no caso Eu^{3+}) e suprimimos T_{SDW} , observamos uma queda na taxa de relaxação Korringa, b , e ao mesmo não há variação do fator g para nenhuma concentração e nem da susceptibilidade de Pauli. Lembrando que b é proporcional à interação de troca média $\langle J_{fs}(\vec{q}) \rangle$, e esta é proporcional à superposição das funções de onda dos elétrons f do Eu^{3+} com os elétrons de condução provenientes dos orbitais d do Fe, obtemos que há uma diminuição dessa superposição, indicando que os elétrons de condução estão se tornando mais localizados no plano de FeAs. Entendemos isto como um aumento da ocupação das bandas derivadas de orbitais tipo xy do ferro, que têm caráter mais planar e compõem as bandas de simetria t_{2g} , que está em maior energia na fase magnética. Ao mesmo tempo, a densidade eletrônica total não é alterada pela substituição química, como nossos resultados de XANES demonstraram. Ou seja, há uma transferência de peso de bandas mais tridimensionais para bandas derivadas dos orbitais xy do Fe. Isto é ilustrado no cartum da figura 4.7. Tal fato é confirmado quando colocamos o íon de prova no plano de FeAs. Neste caso, T_{SDW} é suprimida pela substituição, porém desta vez a taxa Korringa cresce, indicando uma maior sobreposição dos orbitais da impureza magnética com os orbitais do

Fe, que estão tornando-se mais localizados no plano. Estes resultados estão resumidos na figura 4.6.

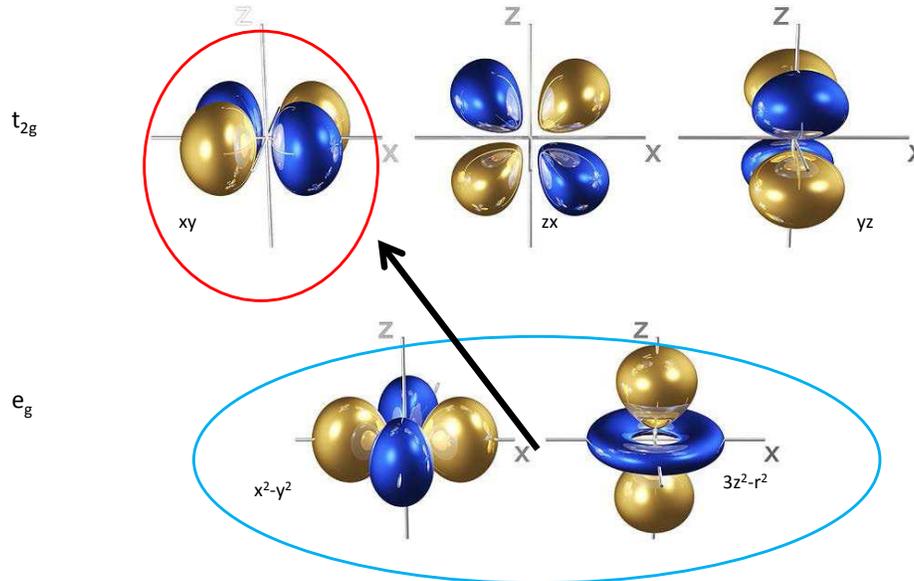


Figura 4.7.: Cartum ilustrativo do processo de transferência de ocupação entre bandas tridimensionais e bidimensionais com a supressão do magnetismo. A seta indica o sentido de transferência de ocupação com o aumento da supressão do magnetismo nos compostos 122.

Combinando os resultados destes experimentos de RSE com os nossos resultados de EXAFS descritos no início desta seção, podemos tirar algumas conclusões importantes para a família 122. Concluimos que pressão e substituição química afetam o plano de FeAs causando uma retração de d_{FeAs} , e que ao substituir/aplicar pressão estamos sempre suprimindo o magnetismo nas amostras (observado via EXAFS), e suprimir o magnetismo implica em aumentar a ocupação de bandas com simetria xy (observado via RSE) sem alterar a densidade eletrônica total (como mostrado por XANES). Com isto, concluimos que um estado fundamental mais bidimensional, que reflete a simetria xy , inibe o magnetismo nestes materiais. Ao mesmo tempo, uma supressão suficiente do magnetismo leva ao surgimento da supercondutividade. Com isto, nossos resultados combinados indicam que a simetria eletrônica mais adequada para a supercondutividade não convencional, nesta família 122, é um estado mais bidimensional confinado aos planos de FeAs. Nossos resultados experimentais são confirmados por estudos teóricos de cálculos avançados de estrutura de bandas

Amostra	c (%)	g_{ESR}	$ \Delta T_c $ (K)	$T_{c,0}$ (K)	$\langle J^2(q) \rangle_{ESR}^{1/2}$ (meV)	$\langle J^2(q) \rangle_{AG}^{1/2}$ (meV)
BaFe _{1,9} Cu _{0,1} As ₂	5	2,08(3)	22	26	1,2(5)	111(10)
BaFe _{1,88} Mn _{0,12} As ₂	6	2,05(2)	≥ 26	26	0,7(5)	$\geq 32(3)$
BaFe _{1,895} Co _{0,100} Mn _{0,005} As ₂	0,25	2,06(2)	10	26	0,8(5)	98(9)
Lu _{1-x} Gd _x Ni ₂ B ₂ C	0,5	2,035(7)	$\approx 0,3$	15,9	10(4)	11(1)
Y _{1-x} Gd _x Ni ₂ B ₂ C	2,1	2,03(3)	$\approx 0,9$	14,6	9(3)	10(1)
La _{1-x} Gd _x Sn ₃	0,4	2,010(10)	$\approx 0,5$	6,4	20(2)	$\approx 20(2)$

Tabela 4.2.: Tabela com os parâmetros medidos e calculados para amostras à base de FeAs e para supercondutores convencionais, para os quais a teoria de Abrikosov-Gor'kov é adequada.

feitos para diversos materiais à base de FeAs^[24]. O grupo de pesquisa da referência [24] chegou a conclusão que a diminuição da distância FeAs está associada a um aumento da ocupação das bandas tipo xy , e a uma diminuição da ocupação média das demais, em concordância com nossas observações experimentais.

Dos experimentos de ESR, também pudemos tirar informações a respeito da natureza do pareamento supercondutor na família Ba122. A substituição em cristais supercondutores com átomos que tenham momentos magnéticos localizados leva ao efeito de quebra de pares por impurezas magnéticas (MIPB, no inglês), que resulta em uma supressão da temperatura crítica. Dependendo da simetria do gap supercondutor, isto é, se o gap tem simetria s_{++} , s_{+-} , p , d , etc., temos diferentes taxas com que T_c é suprimida pela concentração e pelo módulo do momento das impurezas. Em particular, a teoria de Abrikosov-Gor'kov^[99;100] (AG) descreve muito bem a interação de troca média entre os momentos localizados e os elétrons supercondutores em supercondutores convencionais, que têm simetria tipo s_{++} . Porém, quando tentamos aplicar tal teoria aos nossos dados para cristais supercondutores de Ba122 substituídos com Cu e Mn, as interações de troca experimentais, extraídas da evolução da largura de linha com a temperatura (taxa Korrington^[64]), são completamente diferentes daquelas calculadas pela teoria AG, que considera apenas a concentração de impurezas e a variação de T_c . Como dito, esta teoria pressupõe um supercondutor com simetria de gap s_{++} , e a grande disparidade entre os dados calculados e os reais evidencia que o gap SC nestes compostos necessariamente não possui a simetria de um *gap* supercondutor convencional. Os resultados obtidos para amostras de Ba122 substituídas com Co, Mn e Cu são mostradas na

tabela 4.2, bem como os resultados para supercondutores convencionais para comparação (três últimas linhas). Nota-se claramente que as interações de troca médias $\langle J^2(q) \rangle^{1/2}$ experimentais para as amostras de FeAs são muito díspares comparadas com as calculadas pela teoria AG, o que é indicativo que estes sistemas possuem um mecanismo de MIPB não convencional e não possuem uma simetria s_{++} no estado SC. Já para os 3 últimos compostos da lista, que são conhecidos por serem SC convencionais, as interações experimentais e calculadas estão em ótimo acordo^[101;102].

4.1.3. Estudos de pressão e corrente crítica

Glossário de amostras utilizadas em medidas com pressão

- **Cu-** BaFe_{1,93}Cu_{0,07}As₂
- **Cu+** BaFe_{1,87}Cu_{0,13}As₂
- **Eu+** Ba_{0,8}Eu_{0,2}Fe_{1,9}Co_{0,1}As₂
- **Eu-** Ba_{0,99}Eu_{0,01}Fe_{1,9}Co_{0,1}As₂
- **Mn122** BaFe_{1,89}Co_{0,10}Mn_{0,005}As₂

Nesta seção, são mostrados os resultados de medidas de corrente crítica J_c em amostras de Ba122 com diferentes substituições. Medidas em função do campo magnético, pressão e temperatura são mostradas e discutidas. Estas medidas tiveram como objetivo explorar o potencial de aprisionamento (*pinning*, no inglês) de vórtices nestes compostos, e a possibilidade de *pinning* magnético devido aos spins do Fe.

Para exemplificar a análise dos dados de corrente crítica, são mostrados na Figura 4.8 os dados brutos obtidos para um campo e pressões fixos, que consistem de curvas $I \times V$, e os valores de J_c obtidos após derivar-se cada curva $I \times V$ e determinar-se o ponto de máximo da derivada, como descrito na seção 2.1.3. Cada curva $J_c \times T$, para campo e pressão fixos, deve ser obtida realizando experimentos como os da esquerda da Fig. 4.8.

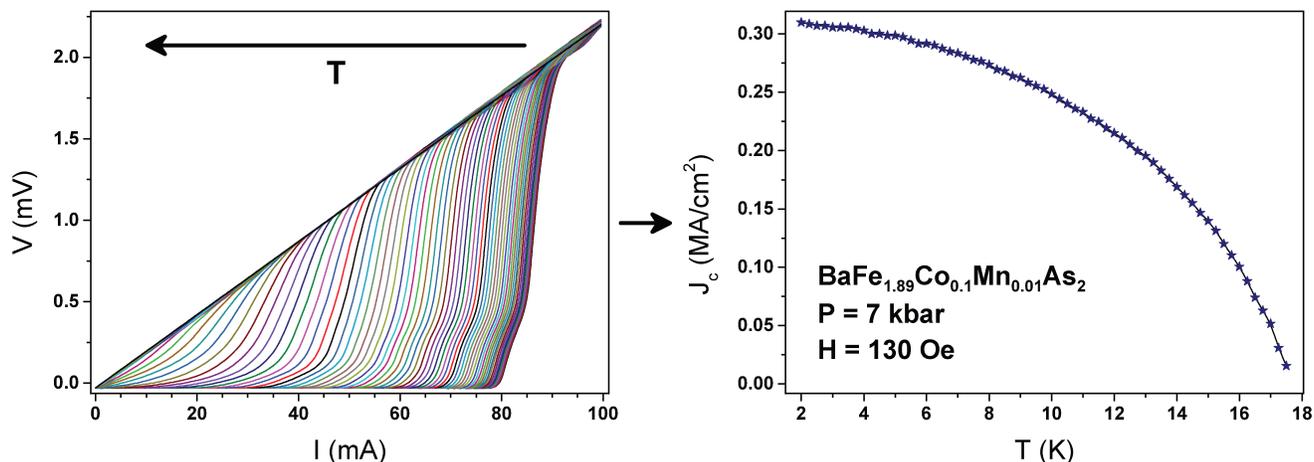


Figura 4.8.: Ilustração da extração de J_c para a amostra Mn122. O lado esquerdo mostra as curvas $I \times V$ para diversas temperaturas a campo nulo e pressão 7 kbar. O lado direito mostra J_c em função da temperatura obtida após análise das derivadas dos dados obtidos.

A figura 4.9 mostra J_c e T_c em função da pressão para as amostras Cu− ($\text{BaFe}_{1.93}\text{Cu}_{0.07}\text{As}_2$) e Cu+ ($\text{BaFe}_{1.87}\text{Cu}_{0.13}\text{As}_2$). A primeira observação a ser feita é que J_c é dominada pelo comportamento qualitativo de T_c : ambas sobem com o aumento de pressão. A amostra Cu− está ligeiramente sub-“dopada”, isto é, sua posição no diagrama de fases em função da concentração coloca-a em concentrações logo antes da máxima T_c do domo SC. Já a amostra Cu+ é ligeiramente sobre-“dopada”, o que significa que esta está aproximadamente no lado oposto do domo em relação a Cu−. Em função da concentração, a máxima T_c possível para substituição com Cu é cerca de 4 K (sem pressão aplicada)^[88]. Logo, desprezando efeitos de MPB, ao aplicarmos pressão esperaríamos que a Cu− teria um aumento de T_c até 4 K e um posterior decréscimo, e na Cu+ T_c simplesmente cairia. Porém, como pode ser visto, há um aumento de quase três vezes em T_c , atingindo cerca de 8 K na Cu−, mais que o dobro do possível por substituição química. Isto mostra que o efeito de MPB dos spins do Cu está sendo fortemente suprimido pela sua hibridização com os elétrons de condução, permitindo um grande aumento de T_c mesmo na amostra Cu+. Quanto à J_c , se o efeito de pinning magnético dominasse seu comportamento, esperaríamos que na amostra Cu− J_c cairia apesar de T_c subir, e na amostra Cu+ apenas esperaríamos que J_c seguisse T_c de fato, pois naquela haveriam os momentos do Fe presentes e nesta não mais. Porém, nestas amostras e nas que serão apresentadas a seguir, não temos evidências diretas da existência do pinning magnético,

e claramente o comportamento de T_c controla o comportamento de J_c .

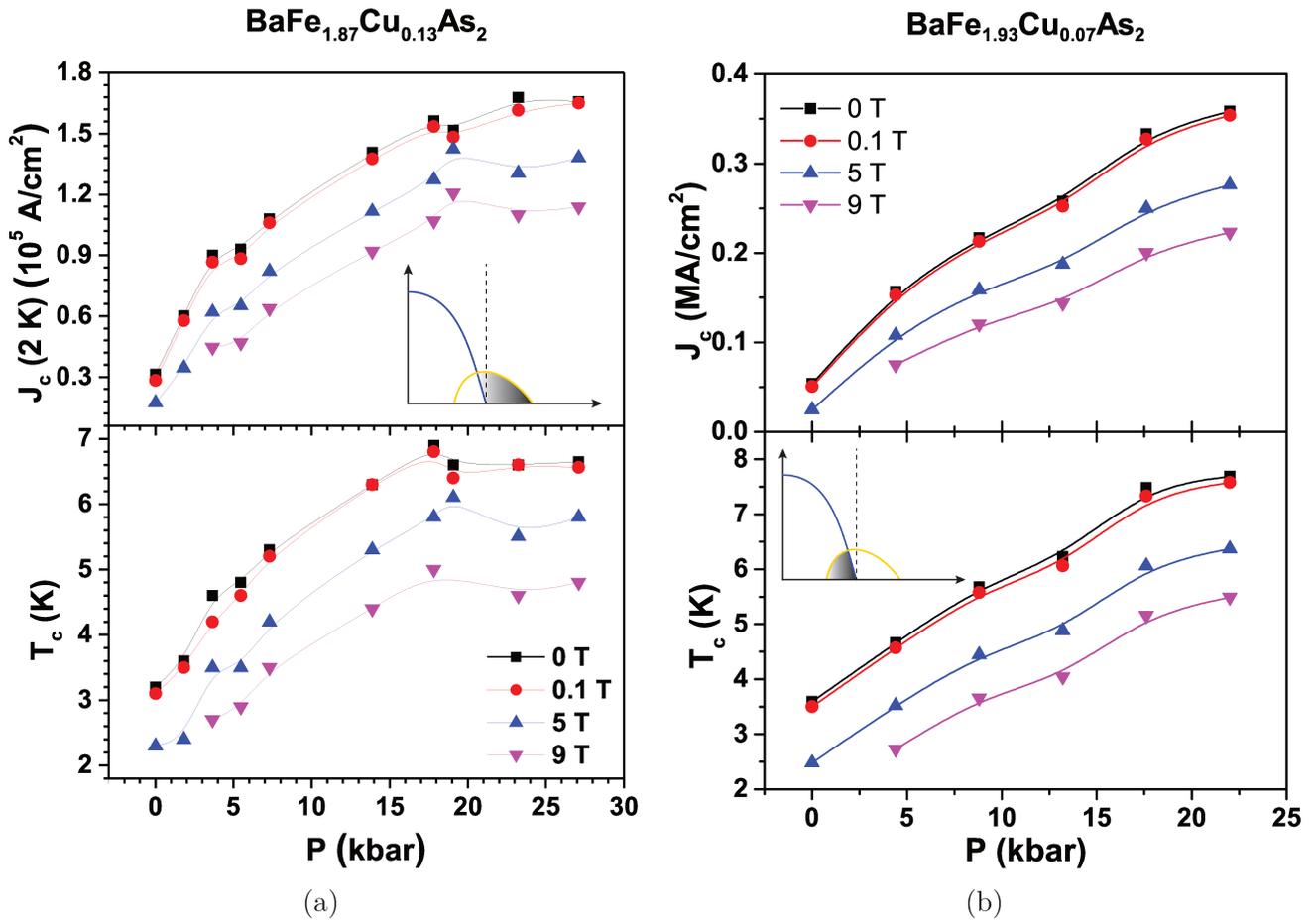


Figura 4.9.: Evolução de J_c e T_c com a pressão para as amostras (a) Cu+ e (b) Cu-. As linhas sólidas são guias para o comportamento qualitativo de J_c e T_c . Os diagramas de fase esquemáticos em cada figura realça as posições das amostras no diagrama de fases associado, sendo a amostra Cu+ sobredopada e a Cu- subdopada.

A figura 4.10 mostra J_c e T_c em função da pressão para amostras de $\text{Ba}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Fe}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{As}_2$ (Eu+) e $\text{Ba}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Fe}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{As}_2$ (Eu-). Ambas são amostras próximas da substituição ótima de Co, ou seja, no topo do domo SC no diagrama de fases correspondente. Logo, seria esperado uma diminuição de T_c com o aumento de pressão e, como os momentos do Fe estariam praticamente suprimidos, J_c deveria seguir T_c e cair. Deve-se lembrar que, em virtude da presença dos momentos localizados dos Eu^{2+} , existe um efeito de MPB que faz T_c ser suprimida de seu valor máximo nestas amostras.

Em ambas amostras, vemos novamente que J_c segue o comportamento qualitativo de T_c . Os

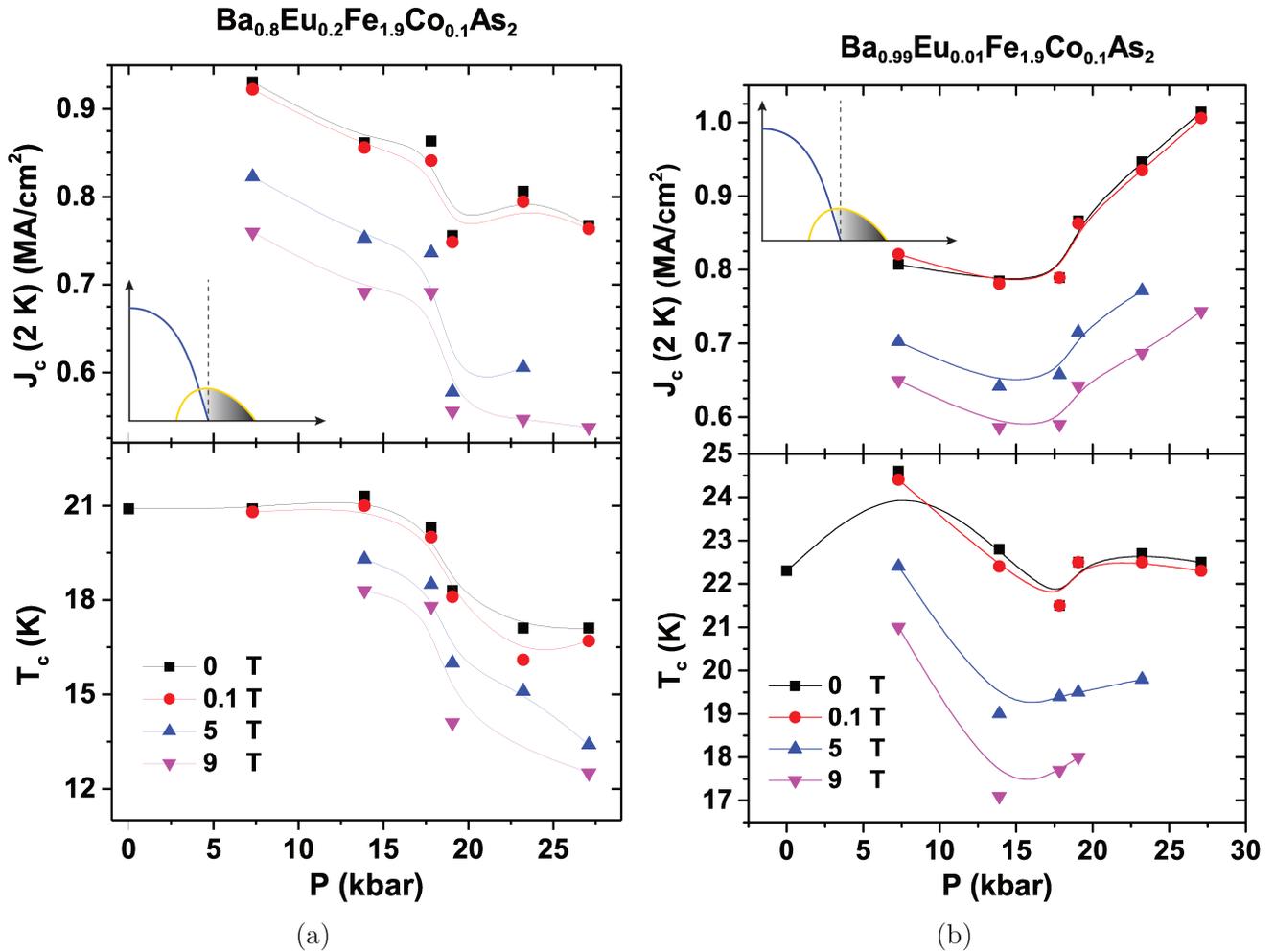


Figura 4.10.: Evolução de J_c e T_c com a pressão para as amostras (a) Eu+ e (b) Eu-. As linhas sólidas são guias para o comportamento qualitativo de J_c e T_c . Os diagramas de fase esquemáticos em cada figura realça a posição das amostras no diagrama de fases associado, sendo ambas Eu+ e Eu- otimamente substituídas.

comportamentos levemente diferentes entre as amostras Eu+ e Eu- devem-se às concentrações diferentes de Eu em ambas. Por um lado, a pressão externa tende a aumentar a hibridização de momentos localizados com os elétrons de condução^[56-59], sendo que esta evolução ocorre mais rapidamente com a pressão quanto menor a concentração de momentos localizados. Por outro lado, momentos localizados agem como quebradores de pares^[26;27], sendo este efeito mais intenso quanto maior o momento localizado^[99;100]. Sendo assim, como Eu+ possui uma concentração maior de átomos de Eu, a hibridização de seus momentos com os elétrons de condução ocorre a pressões mais altas, acima das disponíveis na nossa célula de pressão. Assim, o que vemos é que a amostra

Eu+ se aproxima inicialmente da condição geométrica ótima para a SC nos planos de FeAs, e em seguida se afasta desta condição em função da pressão aplicada. Por ser muito alta a concentração de Eu nesta amostra, até 27 kbar não vemos sinal de hibridização dos momentos localizados, pois tanto T_c quanto J_c continuam decrescendo com o aumento de pressão. Já a amostra Eu− possui 1/20 da concentração da Eu+, e com isso já vemos o efeito da hibridização, que blinda os momentos localizados do Eu^[26]. Acima de 17 kbar, ainda que a amostra continue se afastando da condição geométrica ótima dos planos de FeAs para a SC, o efeito da blindagem dos momentos do Eu começa a ser mais relevante, promovendo um aumento reentrante de T_c e de J_c .

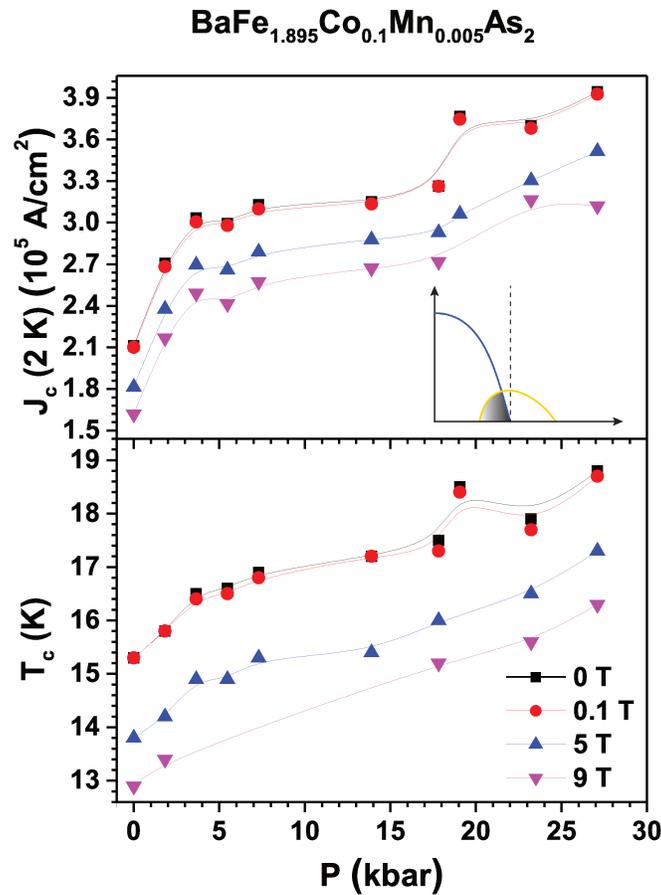


Figura 4.11.: Densidade de corrente J_c e temperatura crítica T_c em função da pressão aplicada P para Mn122. As linhas sólidas são guias para o comportamento qualitativo de J_c e T_c . O diagrama de fase esquemático na figura realça a posição da amostra no diagrama de fases associado, sendo a amostra Mn122 levemente subdopada.

Foram também feitas medidas em cristais de Ba122 substituídas com Co/Mn. Os resultados

obtidos para a amostra $\text{BaFe}_{1,89}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,005}\text{As}_2$ (Mn122) são mostrados na fig. 4.11. Podemos observar, mais uma vez, que o comportamento de J_c é dominada pelo comportamento de T_c . A amostra Mn122 ainda apresenta magnetismo e é ligeiramente sub-dopada ($T_{SDW} \approx 75 \text{ K}^{[102]}$), portanto tem potencial para subir um pouco sua T_c em função da pressão, como observado. Apesar do Mn^{2+} possuir momentos localizados, não atribuímos o efeito de supressão do MPB devido aos íons de Mn^{2+} , pois em todo o diagrama de fases desse substituinte os momentos do Mn^{2+} estão fortemente localizados^[103], como observado por experimentos de ressonância de spin eletrônico também^[27]. Além do mais, o aumento observado nos experimentos de pressão não é expressivo ($\approx 25\%$) comparado ao das amostras de Cu ($\approx 300\%$). Neste caso temos um aumento de T_c simplesmente pela sintonização dos parâmetros geométricos no plano de FeAs.

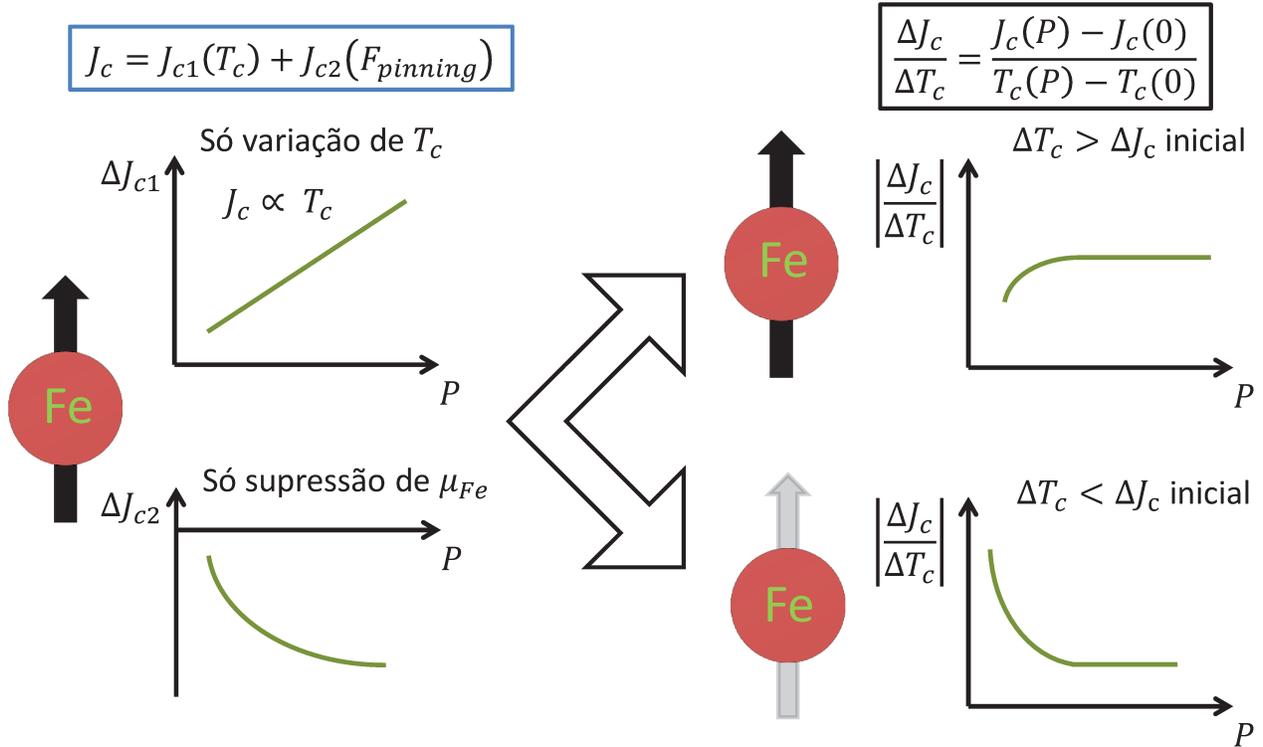


Figura 4.12.: Cartum ilustrativo para os comportamentos esperados da razão $|\Delta J_c/\Delta T_c|$ (vide texto).

Como não foi possível observar um efeito direto do pinning magnético nas medidas realizadas, tentamos buscar evidências indiretas dele estudando a dependência de J_c com T_c . Para exemplificar, vamos decompor a densidade de corrente crítica em uma componente que depende apenas

de T_c e uma que depende apenas do pinning dos momentos do Fe: $J_c = J_{c1}(T_c) + J_{c2}(\mu_{Fe})$. Para $J_{c1}(T_c)$, esperaríamos que esta corrente deveria crescer linearmente com T_c . Já J_{c2} deveria ser suprimido rapidamente com a pressão, pois os momentos μ_{Fe} hibridizam e enfraquecem o pinning magnético. Assim, ao acompanhar a razão $|\frac{\Delta J_c}{\Delta T_c}| \equiv \left| \frac{J_c(2\text{ K}, P) - J_c(2\text{ K}, 0)}{T_c(P) - T_c(0)} \right|$ em função da pressão, deveríamos esperar uma constante quando o termo J_{c1} domina e uma variação diferente em baixas pressões quando J_{c2} domina. Por um lado, se os momentos μ_{Fe} no plano de fato enfraquecerem rapidamente com as pressões mais baixas, a variação rápida da força de pinning deveria promover uma variação relativa de J_c maior do que de T_c no mesmo intervalo de pressões, e $|\Delta J_c / \Delta T_c|$ deveria cair rapidamente e tender a um valor de saturação, correspondente ao regime onde J_{c1} domina. Por outro lado, se por algum motivo os momentos μ_{Fe} tiverem uma resistência a hibridizarem (devido ao campo magnético, por exemplo), T_c deveria variar mais do que J_c , fazendo $|\Delta J_c / \Delta T_c|$ crescer até que J_{c1} volte a dominar e sature seu valor. A figura 4.12 ilustra estes caminhos para a evolução de $|\Delta J_c / \Delta T_c|$.

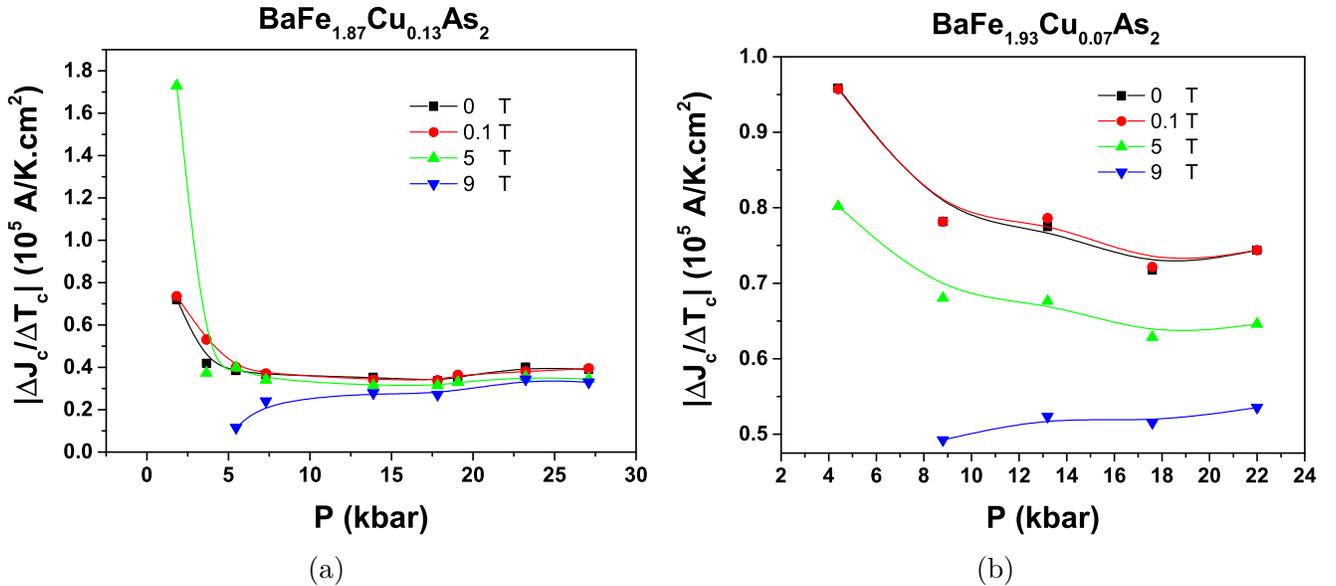


Figura 4.13.: Variação da razão $|\Delta J_c / \Delta T_c|$ versus pressão para (a) Cu+ e (b) Cu-, em diversos campos magnéticos. As linhas sólidas são guias para o comportamento qualitativo de $|\Delta J_c / \Delta T_c|$.

Na figura 4.13 são mostradas as evoluções de $|\Delta J_c / \Delta T_c|$ com a pressão para diferentes campos

magnéticos para as amostras Cu⁻ e Cu⁺. Pode-se ver que nos dois casos, para campos até 5 T, temos o comportamento esperado para uma variação predominante de J_{c2} : a razão cai rapidamente com a pressão e tende para um valor de saturação. No caso das amostras com Cu, não só há os momentos do Fe no plano FeAs como os momentos magnéticos μ_{Cu} do Cu²⁺ ($S = 1/2$) atuando também como centros de pinning. Como observado, a pressão também proporciona a blindagem dos μ_{Cu} , levando ao mesmo efeito de $|\Delta J_c/\Delta T_c|$. Porém, a variação desta razão com o campo indica que o campo magnético influencia na hibridização dos μ_{Cu} , possivelmente polarizando estes momentos e dificultando a blindagem por pressão. Ou seja, pressão e campo magnético atuam de formas opostas nos momentos do Cu. Isto fica evidente pela inversão de comportamento para as curvas de 9 T em ambas amostras. Neste campo, os momentos estão mais polarizados e a variação de J_{c2} com a pressão é relativamente menor do que a variação em T_c , e apenas a mais pressões a contribuição de J_{c2} é suprimida e chega-se novamente ao regime de saturação de $|\Delta J_c/\Delta T_c|$.

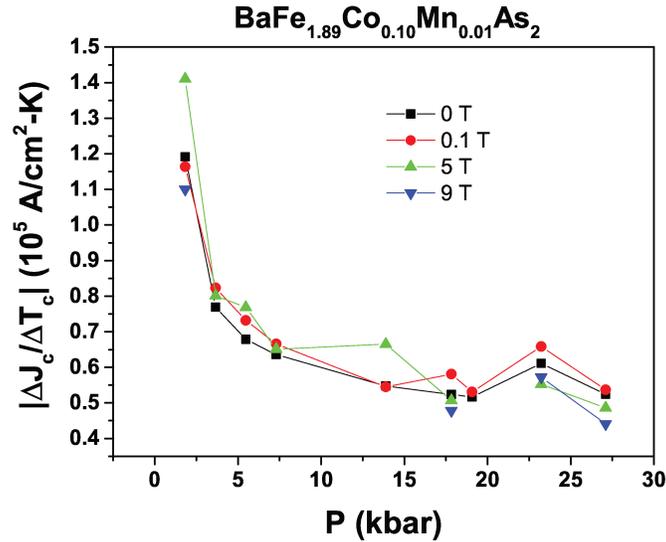


Figura 4.14.: Variação da razão $|\Delta J_c/\Delta T_c|$ versus pressão para Mn122. As linhas sólidas são guias para o comportamento qualitativo de $|\Delta J_c/\Delta T_c|$.

Quando consideramos a mesma evolução de $|\Delta J_c/\Delta T_c|$ para a amostra Mn122, obtemos o comportamento mostrado na fig. 4.14. Neste caso, fica evidente que o campo magnético não afeta os momentos μ_{Mn} do Mn²⁺, pois todas as curvas caem uma sobre as outras. Como os μ_{Mn} não são afetados nem por pressão nem por campo magnético, o efeito que vemos em $|\Delta J_c/\Delta T_c|$ é devido

somente aos μ_{Fe} sendo hibridizados, e estes também não são afetados pelo campo magnético. Logo, vemos novamente o comportamento de J_{c2} sendo suprimido rapidamente e fazendo J_c variar mais do que T_c proporcionaria, assim como nas amostras de Cu a baixos campos.

4.1.4. Estudos sobre as transições estrutural e magnética

Nesta seção são descritos os resultados dos estudos sobre as transições estrutural e magnética nos compostos 122. As principais técnicas utilizadas foram ressonância magnética nuclear (RMN), calor específico (C_P) e difração de raios-X. Resultados de calor específico foram estudados em colaboração com o prof. Dr. Rafael Fernandes da Universidade de Minnesota e seu aluno Xiaoyu Wang através de um modelo de campo médio, com o intuito de se explorar o acoplamento entre essas transições de um ponto de vista microscópico.

A Figura 4.15 mostra difração de raios-X de alta resolução realizada em um monocristal de Ba122 feito no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em colaboração com o prof. Dr. Eduardo Granado. Acompanhando o pico (2 2 12), vemos que a quebra deste em dois outros picos é consistente com a transição estrutural de tetragonal (grupo espacial $I4/mmm$) para ortorrômbico ($Fmmm$) abaixo de ~ 139 K. Assim como nos resultados de NMR (seção 4.1.4), pode-se ver uma coexistência entre as fases tetragonal e ortorrômbica numa faixa de ~ 4 K. Acompanhando a evolução dos parâmetros a , b e c extraídos das reflexões observadas (não mostradas), vemos uma descontinuidade no volume da célula unitária na transição estrutural. Isto sugere que a transição seja de primeira ordem, embora nenhum calor latente foi observado por experimentos de calor específico.

Como já havíamos observado anteriormente em nosso estudo via RMN em um cristal de 122 substituído com K^[39], existe uma faixa de coexistência entre as fases tetragonal/paramagnética (tetra/PM) e ortorrômbica/SDW (orto/SDW). Deste estudo, concluímos também que não ocorre uma fase que seja ortorrômbica e PM, como alguns grupos afirmaram^[5;38;40]. Para estender este estudo para outros substituintes e também para investigar quais parâmetros podem ser os sintonizantes das propriedades da família 122, crescemos diversas fornadas de cristais de 122 substituídos com

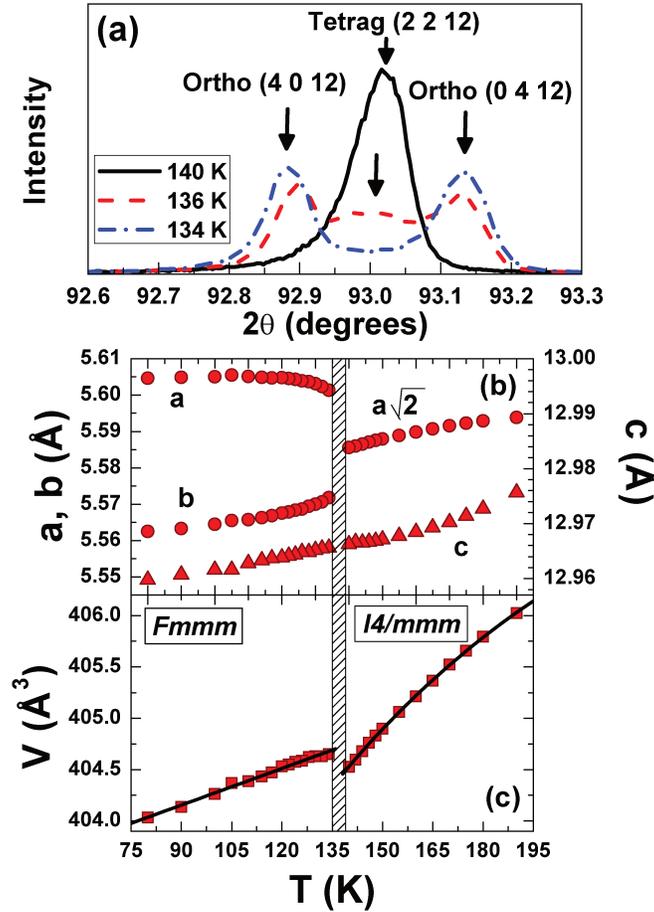


Figura 4.15.: Difratoograma de raios-X de alta resolução feito em monocristal de BaFe_2As_2 . (a) Detalhe do pico (2212) ao longo da transição estrutural/magnética. Também foi obtida a dependência com a temperatura (b) dos parâmetros a , b e c e (c) do volume da célula unitária.

Co e Cu. Os monocristais crescidos foram triados de forma a obtermos amostras com as mesmas temperaturas T_0 (definida como a T média entre T_s e T_{SDW}), de forma que, independentemente do mecanismo de sintonização no sistema, teríamos as mesmas condições e, portanto, as mesmas propriedades físicas. Com isto, selecionamos dois cristais que serão doravante identificados como Co122 e Cu122, de composições $\text{BaFe}_{1,99}\text{Co}_{0,01}\text{As}_2$ e $\text{BaFe}_{1,99}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_2$, respectivamente. Note que estas amostras não são as mesmas utilizadas nos estudos de J_c descritos anteriormente, apesar da nomenclatura similar. Ambos cristais apresentaram $T_s \approx 130$ K e $T_{SDW} \approx 125$ K. Um primeiro ponto a ser notado nestas amostras é que elas apresentam as mesmas T_s e T_{SDW} , e portanto as mesmas condições de sintonia, e também possuem as mesmas concentrações de substituintes: 0,5%

de Co/Cu em Fe. Ao substituir o Fe, que tem em sua camada de valência a configuração eletrônica $3d^6$, pelo Co ($3d^7$) e pelo Cu ($3d^9$), à primeira vista, deveríamos introduzir 1 e 3 elétrons por Fe na densidade eletrônica do composto, respectivamente. Caso a dopagem eletrônica fosse o ingrediente mais decisivo nos 122, qualquer efeito que a concentração de Co tivesse sobre as transições no material deveria ser três vezes maior para o Cu. Mas, neste contexto de dopagem, como podemos entender a observação de que substituições isovalentes, como Ru por Fe ou P por As, podem produzir a mesma evolução dos diagramas de fase^[94;104]? Ou ainda tão surpreendente: como pressão aplicada pode realizar evolução similar, produzindo temperaturas supercondutoras da mesma ordem? Logo, ao termos as mesmas temperaturas de transição para as mesmas concentrações de substituintes, temos uma primeira importante evidência de que dopagem eletrônica não é o fator determinante nas propriedades dos compostos da família 122. Os resultados que demonstram isto para Co122 são mostrados nas figuras 4.16 e 4.17, e para Cu122 nas figs. 4.18 e 4.19.

Vale ressaltar que, em ambas amostras Co122 e Cu122, o comportamento observado por RMN é idêntico, como mostrado nas figuras 4.17 e 4.19. Acompanhando as intensidades das linhas paramagnética (PM, linha fina em campos mais altos e presente em altas temperaturas) e anti-ferromagnética (SDW, linha larga em campos menores), vemos que em 130 K a linha PM começa a perder intensidade ao mesmo tempo a linha SDW surge e desenvolve-se rapidamente. Esta temperatura coincide com o surgimento de reflexões originadas pela fase ortorrômbica medidas por difração de raios-X realizadas no LNLS (não mostradas) e com o pico de alta temperatura do C_P (figs. 4.17a e 4.19a). Em $T_{SDW} = 125$ K, a linha PM desaparece e resta apenas a linha SDW, quando a ordem magnética de longo alcance é atingida. Esta temperatura também coincide com o pico de temperatura mais baixa no C_P da amostra Co122 (fig. 4.17a), mas na amostra Cu122 não vemos um segundo pico resolvido em T_{SDW} (fig. 4.19a). Esta diferença deve-se provavelmente à transferência de graus de liberdade entre as transições devido a alterações na desordem ou no grau de anisotropia nos planos de FeAs, como será discutido mais adiante. A coexistência de ambas fases nessa faixa de temperatura de 5 K mostra que assim que ocorre a transição estrutural já existem correlações anti-ferromagnéticas que dão origem a um campo interno naqueles sítios do ^{75}As

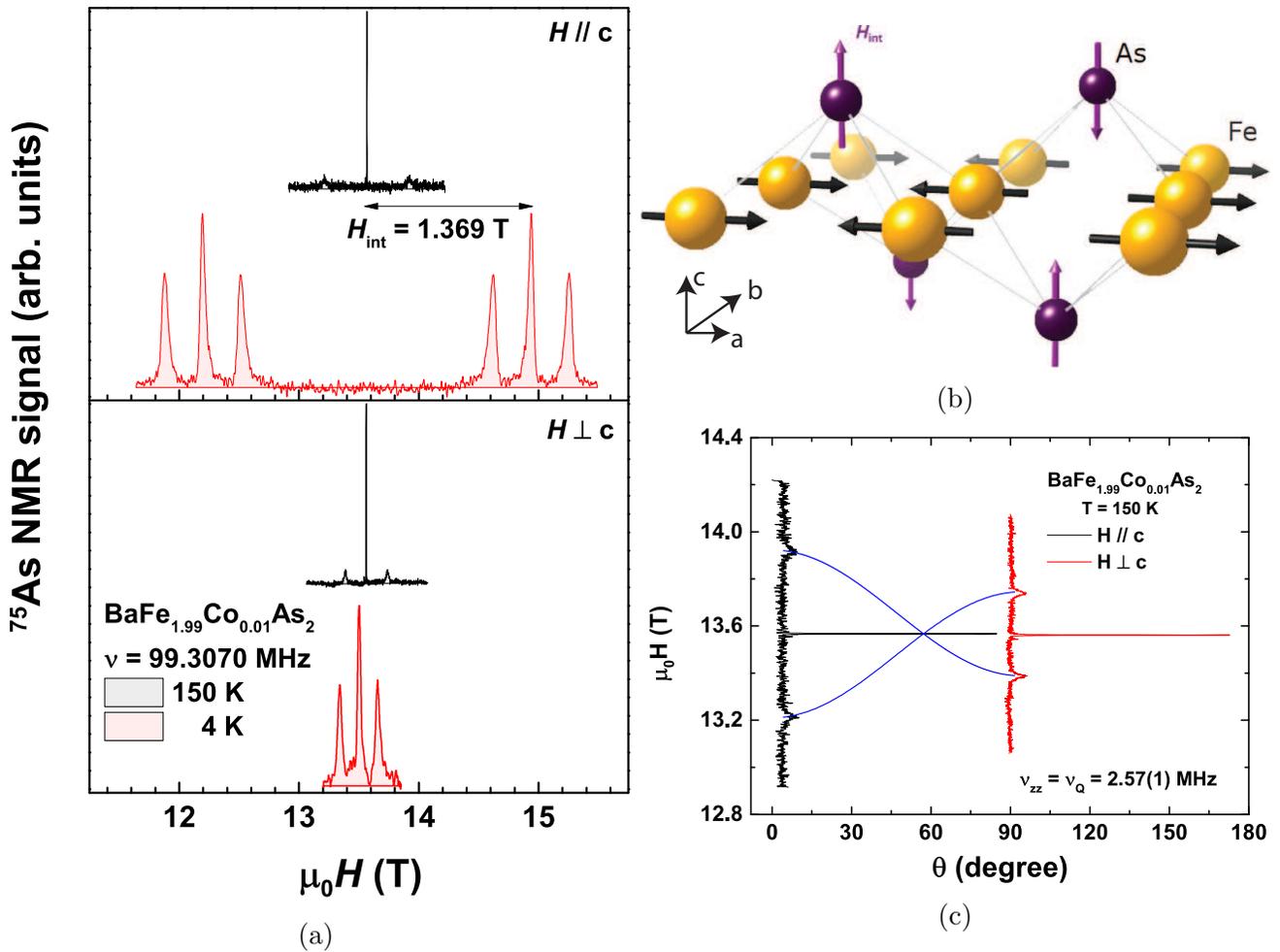


Figura 4.16.: (a) Sinal de RMN do ^{75}As em 150 K e 4 K para Co122 com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelo ao eixo cristalino c . (b) Ilustração do campo interno comensurável sentido pelos núcleos de ^{75}As na fase SDW. As setas pretas ilustram os momentos quase-localizados dos átomos de Fe. (c) Espectros a 150 K nas duas orientações de campo magnético mostrando o valor do *splitting* quadrupolar ν_{Q} . As linhas são ajustes para a dependência angular das linhas satélites usando a eq. (2.29).

que encontram-se na fase ortorrômbica. Observamos que não há deslocamento apreciável do pico central fino correspondente à fase tetragonal/PM, o que indica que esta fase não está sentindo nem um campo interno diferente e nem uma decorrente distribuição apreciável do mesmo. A coerência entre essas correlações ocorre quando a fase SDW de longo alcance é atingida em 125 K, que coincide com o centro do pico intenso do calor específico. Combinando este resultado com o da ref. [39], onde mostramos a mesma coexistência porém para um “dopante” distinto (buracos) e fora do plano de FeAs, é possível argumentar que essa coexistência é intrínseca

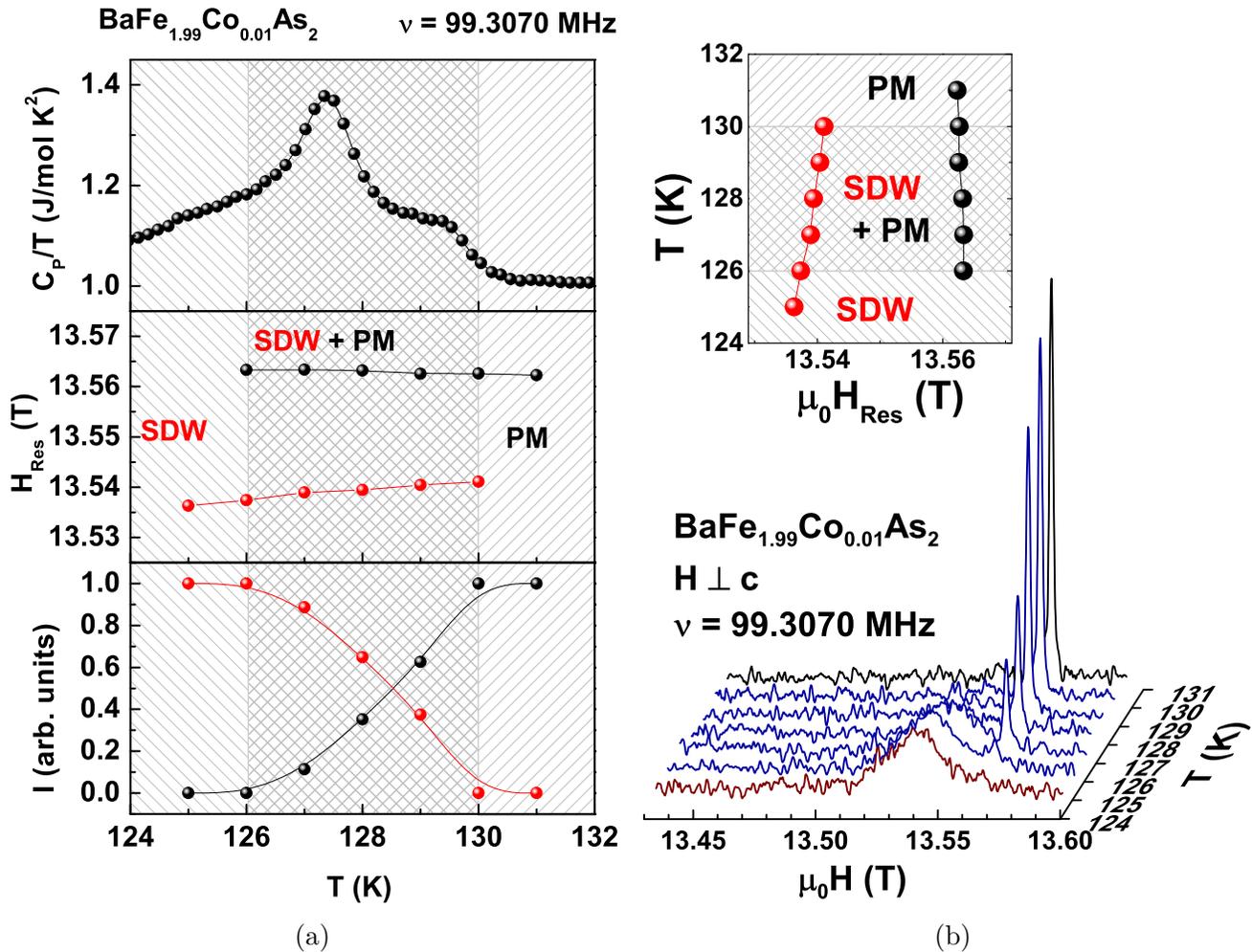


Figura 4.17.: (a) Calor específico dividido pela temperatura C_P/T , campo de ressonância H_{res} e intensidade do sinal de RMN do ^{75}As em função da temperatura para as fases paramagnética e anti-ferromagnética de Co122 com campo magnético aplicado perpendicular ao eixo cristalino c . São mostrados também em (b) os espectros em diferentes temperaturas, evidenciando a coexistência das linhas paramagnética e anti-ferromagnética.

ao sistema Ba122, e independe do substituinte utilizado.

Nas figuras 4.16a e 4.18a são mostrados os espectros das amostras Co122 e Cu122 em 150 K e em 4 K com orientações de campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo cristalino c . Em 150 K, ambas estão na fase paramagnética e tetragonal, apresentando um único espectro isotrópico. Quando a temperatura $T_{SDW} \approx 125 \text{ K}$ é cruzada, os espectros com $\vec{H} \parallel \vec{c}$ separam-se em dois conjuntos de 3 linhas, e estes conjuntos deslocam-se simetricamente em relação à posição da linha paramagnética central em 150 K. Nesta configuração, temos que o campo efetivo sentido

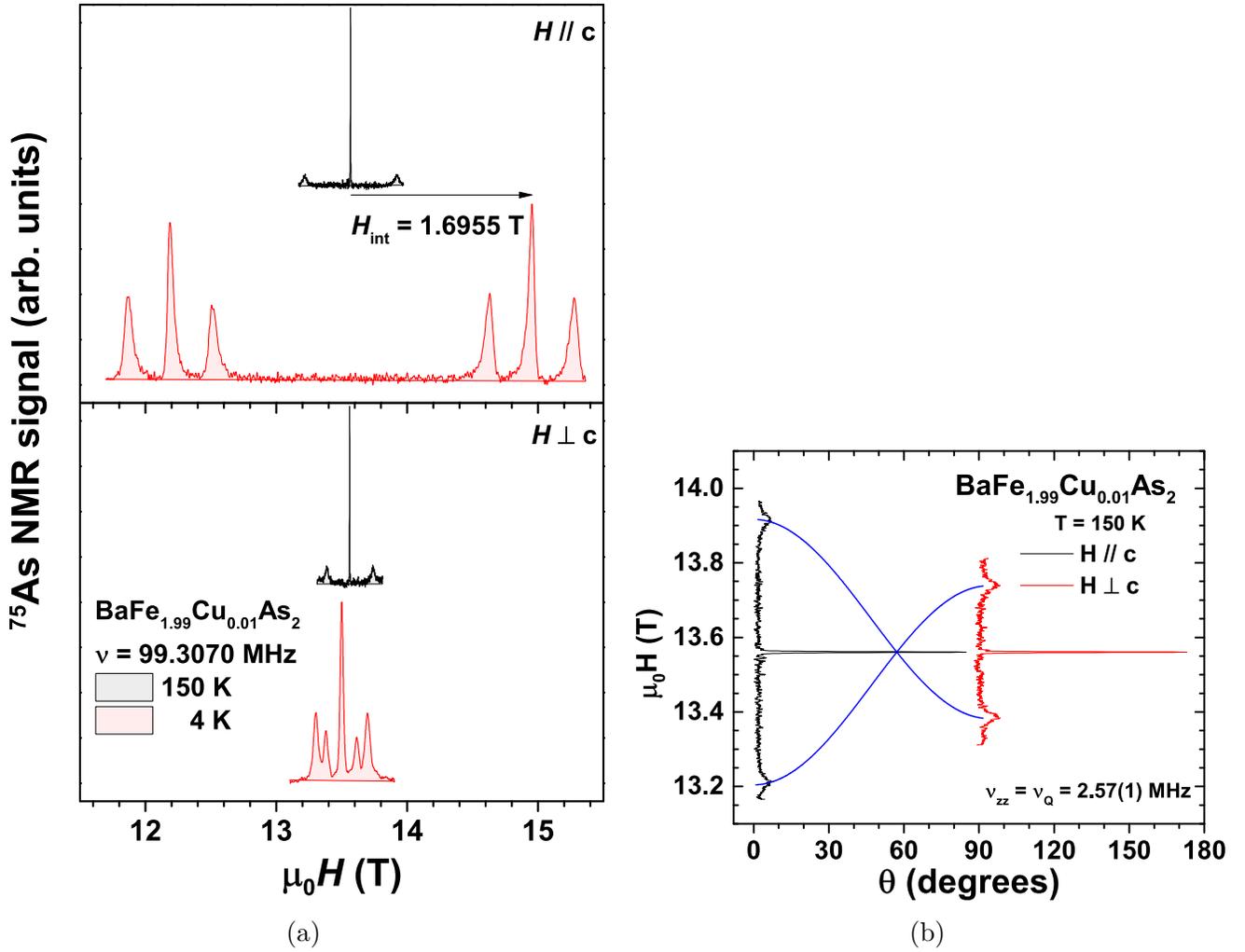


Figura 4.18.: (a) Sinal de RMN do ^{75}As em 150 K e 4 K para $\text{BaFe}_{1.99}\text{Cu}_{0.01}\text{As}_2$ com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelo ao eixo cristalino c . (b) Espectros a 150 K nas duas orientações de campo magnético mostrando o valor do *splitting* quadrupolar ν_Q . As linhas são um ajuste para a dependência angular das linhas satélites.

pelos núcleos de ^{75}As é $H_{\text{efetivo}} = H_0 \pm H_{\text{interno}}$, de forma que temos apenas dois conjuntos de linhas. Já no caso $\vec{H} \perp \vec{c}$, temos um único espectro em 4,2 K cuja linha central também é deslocada em relação à posição da linha paramagnética. Neste caso, $H_{\text{efetivo}} = \sqrt{H_0^2 + H_{\text{interno}}^2}$ e os dois conjuntos, que são separados na configuração $\vec{H} \parallel \vec{c}$, estão sobrepostos nesta última. Desta forma, entendemos que o campo interno sentido pelos núcleos de ^{75}As é comensurável e tem uma disposição como ilustrada na fig. 4.16b. O fato de não observarmos nenhum sinal entre as ressonâncias das figuras 4.16a e 4.18a também é prova * de que a ordem magnética é comensurável.

*Caso o campo interno não fosse comensurável, o padrão magnético não se repetiria com a mesma periodicidade

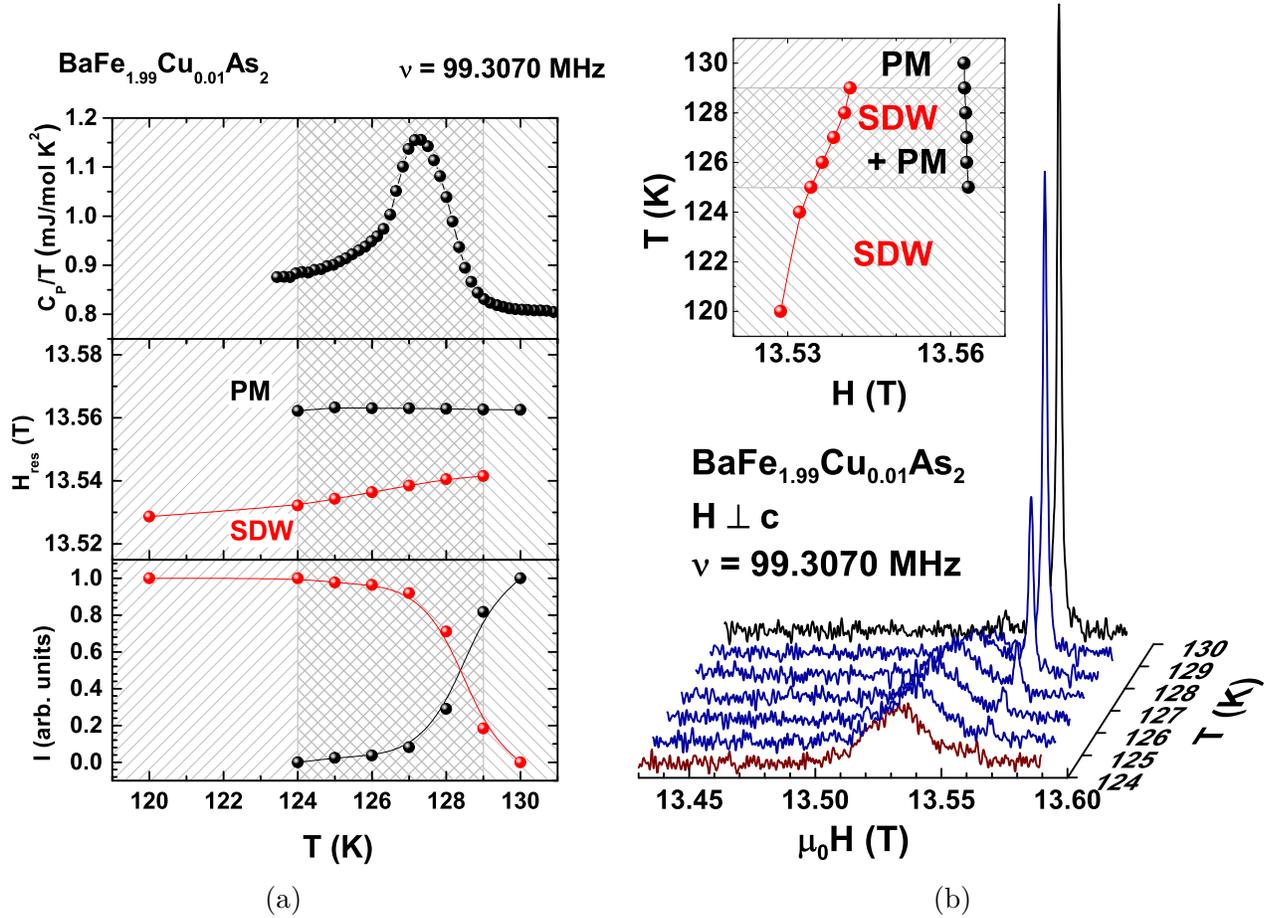


Figura 4.19.: (a) Calor específico dividido pela temperatura C_P/T , campo de ressonância H_{res} e intensidade do sinal de RMN do ^{75}As em função da temperatura para as fases paramagnética e anti-ferromagnética de $\text{BaFe}_{1.99}\text{Cu}_{0.01}\text{As}_2$ com campo magnético aplicado perpendicular ao eixo cristalino c . São mostrados também em (b) os espectros em diferentes temperaturas, evidenciando a coexistência das linhas paramagnética e anti-ferromagnética.

Pelo deslocamento das linhas centrais com $\vec{H} \parallel \vec{c}$, extraímos que os campos internos em 4,2 K nas amostras Co122 e Cu122 são 1,369 T e 1,6955 T, respectivamente, para este \vec{H}_0 .

Outra observação relevante é que, mesmo que os átomos substituintes sejam diferentes, o valor do *splitting* quadrupolar $\nu_Q = 2.57(1)\text{MHz}$ é o mesmo para as duas amostras, como extraído dos dados das figuras 4.16c e 4.18b utilizando a eq. (2.29). Novamente, assumir um cenário de

que a rede cristalina, e dois átomos de ^{75}As não veriam o mesmo campo interno. Assim, o que seria observado seria um espectro extremamente largo e bem evidente na configuração $H \parallel c$. Tal espectro é coloquialmente chamado de “batman” devido à semelhança do espectro incomensurável com o símbolo do personagem homônimo dos quadrinhos.

dopagem eletrônica levar-nos-ia a acreditar que os efeitos dos substituintes de Cu teriam um efeito três vezes maior do que o de Co sobre as propriedades do material, visto que os átomos de Co têm configuração eletrônica $3d^7$ e os de Cu $3d^9$. Assim, Co e Cu introduziriam 1 e 3 elétrons a mais que o Fe $3d^6$ em BaFe_2As_2 , respectivamente. Porém, como encontramos o mesmo valor de ν_Q para estas amostras, pode-se concluir que a vizinhança eletrônica sentida pelos núcleos de ^{75}As é idêntica nos dois casos. Além disso, o fato de termos a mesma concentração de substituintes nas duas amostras dando origem à mesma supressão de T_{SDW} dá indícios mais uma vez de que dopagem eletrônica neste sistema não é o efeito fundamental. Como ν_Q é um parâmetro que depende do gradiente de campo elétrico sentido pelo núcleo, o fato de que as amostras apresentam as mesmas temperaturas de transição e de ν_Q ser igual tanto para Co122 quanto para Cu122 mostra que o magnetismo é regulado por parâmetros geométricos dos átomos nos planos de Fe–As dos compostos 122, como por exemplo a distância Fe–As ou o ângulo Fe–As–Fe^[25].

Em um primeiro momento, houve a suspeita de que a coexistência de fases PM e SDW fosse causada por inomogeneidades das amostras, ou ainda fatores extrínsecos ao sistema. Porém, convencemo-nos do contrário com o fato de que a largura da linha paramagnética, que é sensível à presença de desordem, é extremamente fina mesmo para as amostras dopadas. As amostras Cu122 e Co122 apresentaram larguras de linha de 15 kHz e 9 kHz, respectivamente, em 150 K com $H_{\perp c} \approx 13,56$ T. No entanto, estas larguras de linha, já indicam a incorporação dos substituintes em relação à amostra pura, a qual apresentou largura de linha de 5 kHz^[88].

Ainda sobre as duas transições T_s e T_{SDW} , realizamos também estudos sobre a entropia associada a elas. Observamos, por medidas de calor específico, que parece haver uma transferência de entropia entre as transições estrutural (em T_s) e magnética (em $T_{SDW} < T_s$) dependendo da qualidade da amostra. Na figura 4.20 são mostrados as curvas de C_P para amostras de BaFe_2As_2 pura e substituída com Co, que são os cristais de melhor qualidade que podem ser crescidos até o momento. Vemos que, conforme a amostra é resfriada, temos um pequeno “ombro” em T_s e um pico mais intenso em T_{SDW} , como mostrado na figura 4.20. Porém, quando consideramos amostras mais desordenadas, como é o caso de cristais substituídos com Cu e K, temos os comportamentos

4. Resultados

variados mostrados na figura 4.21. Para as diferentes amostras é visto que podemos ter curvas qualitativamente bem distintas. Dependendo da amostra, podemos ter na curva de C_P : um único pico; um pico intenso em T_s e um “ombro” em T_{SDW} ; ou um pico pouco intenso em T_s e um pico largo e mais intenso em T_{SDW} . Isto demonstra um forte acoplamento entre os graus de liberdade elásticos e magnéticos neste sistema.

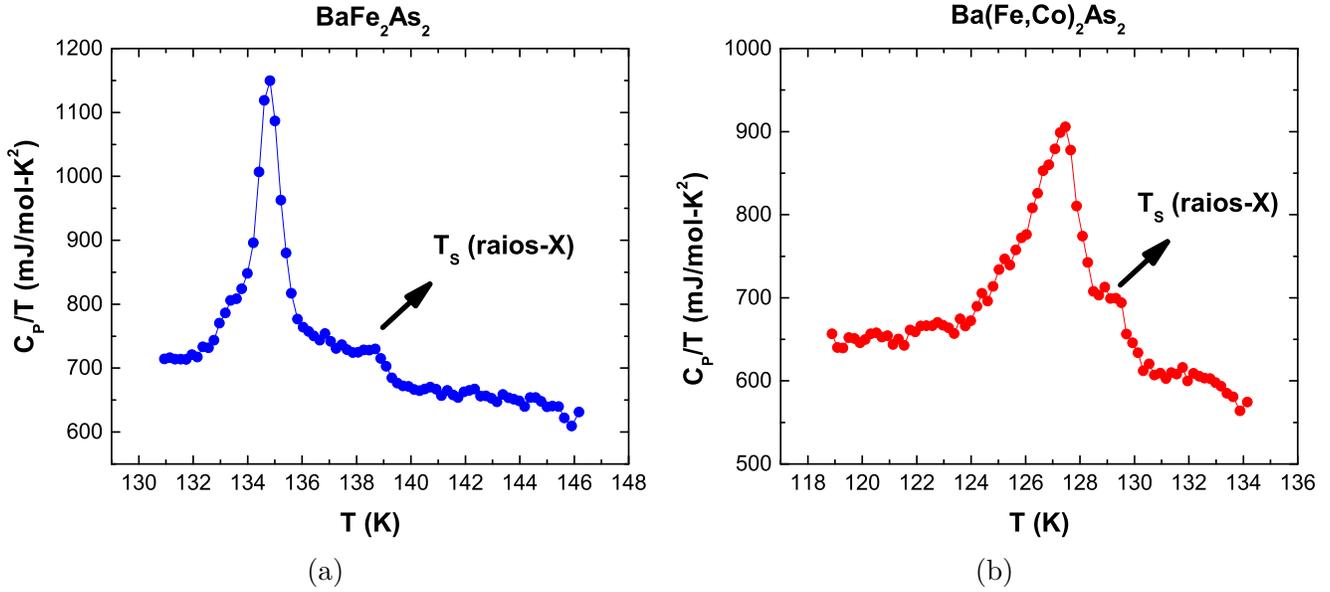


Figura 4.20.: Calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para cristais de 122 (a) puros e (b) substituídos com Co.

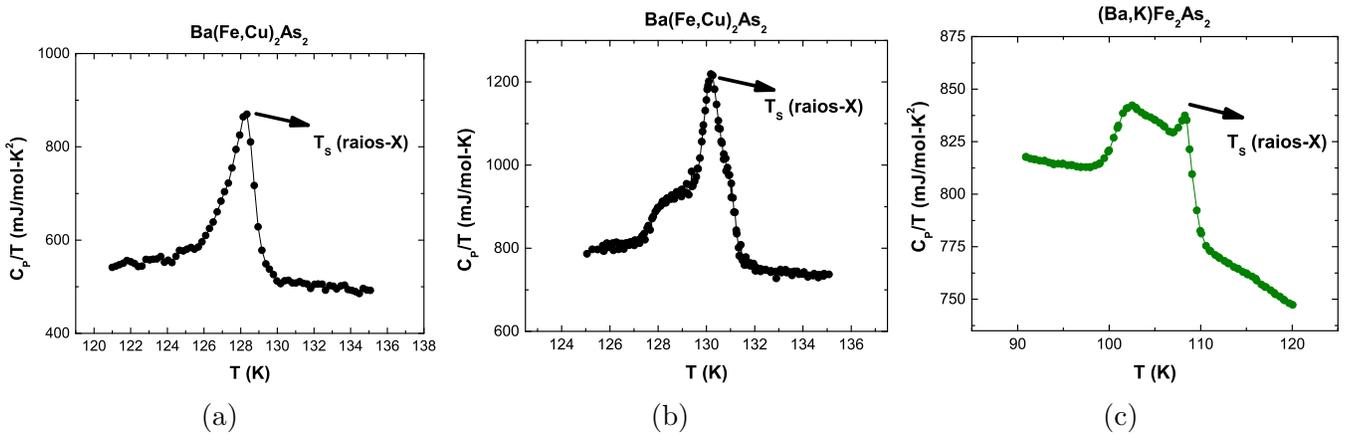


Figura 4.21.: Calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura para cristais de 122 (a),(b) substituídos com Cu e (c) com K.

Realizando cálculos de campo médio envolvendo as transições estrutural e magnética, o prof. Rafael Fernandes e seu aluno Xiaoyu Wang tentaram reproduzir as características dos nossos resultados e relacioná-las com parâmetros microscópicos. Através desta análise teórica, foi possível reproduzir estes comportamentos de forma qualitativa até o momento. Atualmente, esforços estão sendo feitos para tratarmos de maneira mais quantitativa nossos resultados. Na fig. 4.22a são mostrados cálculos de C_P em função da temperatura para diversos valores do parâmetro g [†]. Vemos que quanto menor o valor de g , maior a separação entre as duas transições e menor a intensidade do pico magnético em relação ao pico/ombro estrutural. O parâmetro g pode depender de uma variedade de fatores, entre eles: concentração de portadores, desordem, morfologia da superfície de Fermi, pressão e acoplamento magneto-elástico. Quanto maior a desordem, menor o g ; quanto maior o acoplamento magneto-elástico, maior o g ; e pressão pode aumentar ou diminuir o valor deste parâmetro.

Há outro parâmetro que pode ser variado nas simulações, que é η , que aqui está relacionado com o grau de anisotropia fora do plano das flutuações magnéticas. Note novamente que este parâmetro não é o mesmo parâmetro de anisotropia introduzido na seq. 2.3. Mantendo g constante e variando η , o gráfico da fig. 4.22b é obtido. Vemos que este parâmetro é capaz de inverter as intensidades relativas de cada pico do C_P , bem como afastá-los em temperatura e atenuar o pico da transição magnética. O parâmetro η depende de maneira complexa dos pesos orbitais na superfície de Fermi, sendo portanto fortemente dependente da diferenciação orbital que pode ocorrer nesses sistemas.

Para investigar o efeito de desordem nas curvas de C_P , foi considerada uma distribuição gaussiana de T_{SDW} e feita uma média sobre as contribuições de desordem. Os resultados são mostrados na figura 4.23 para diferentes larguras da distribuição, em unidades da separação entre as transições, $T_s - T_{SDW}$. Vemos que a introdução de desordem é capaz de alargar os picos de forma a suprimir aparentemente o ombro em T_s , dando a impressão de uma única transição larga em T_0 (ponto médio). Concluímos, também, que apenas desordem não é capaz de trocar os pesos entre as duas transições, diferentemente de g e η .

[†]Não confundir este fator com o fator g espectroscópico utilizado em RMN e RSE. No presente contexto, g é um parâmetro do modelo teórico que descreve a energia livre do sistema.

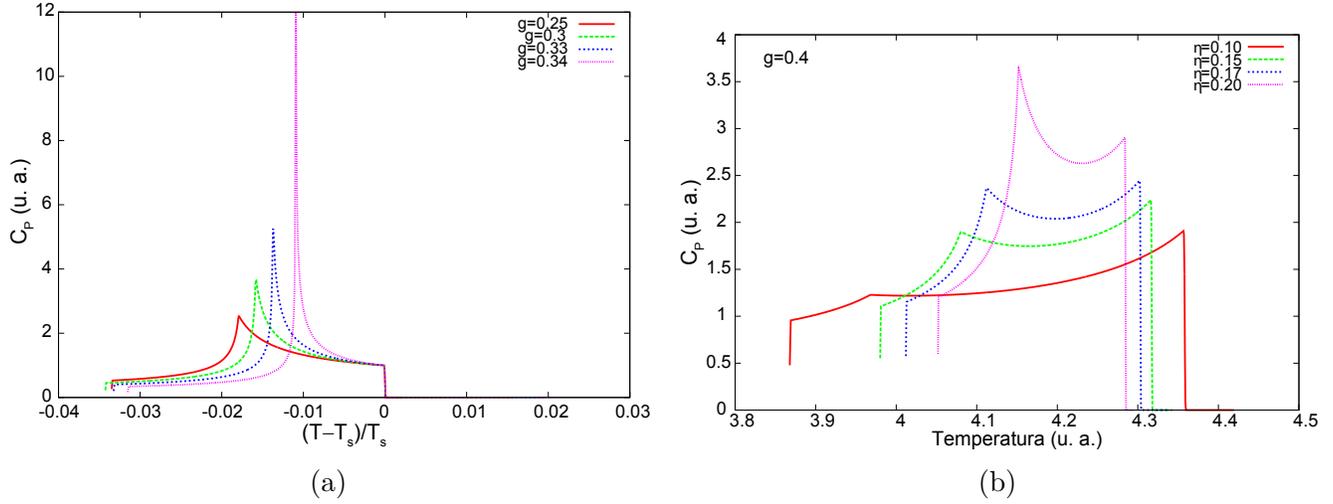


Figura 4.22.: Calor específico calculado em função da temperatura para sistemas 122 (a) mantendo η fixo e variando g e (b) mantendo g fixo e variando η .

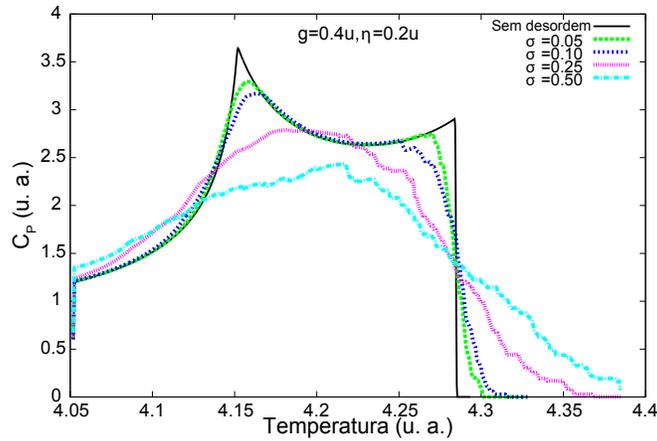


Figura 4.23.: Calor específico calculado em função da temperatura para sistemas 122 para diferentes distribuições de desordem. A unidade de σ é a separação entre as transições, $T_s - T_{SDW}$.

Podemos agora combinar os nossos resultados experimentais e as simulações teóricas para discutirmos os parâmetros sintonizantes relevantes neste sistema. Dentre os fatores que podem influenciar g , desconsideraremos a pressão pois não temos experimentos de C_p em função deste parâmetro. Utilizando nossos resultados de RMN e de XANES^[18], descartamos também os efeitos de dopagem eletrônica, que não se manifestam experimentalmente mesmo com substituições de Co e Cu. Resta-nos, então, 3 fatores principais: desordem, superfície de Fermi e acoplamento

magneto-elástico. Utilizando agora nossos resultados de experimento de RSE onde estudamos a mudança de peso orbital causada pela supressão do magnetismo^[26], sabemos que há uma forte influência das distorções estruturais sobre a diferenciação orbital na superfície de Fermi causada pela supressão do magnetismo. Ou seja, acreditamos que o acoplamento magneto-elástico neste sistema está influenciando a superfície de Fermi e regulando tanto o parâmetro g quanto o η na análise teórica do C_P . Experimentos de expansão térmica também poderiam complementar os resultados de C_P e de RMN para tentar distinguir se as transições são de primeira ou segunda ordem, além de ser uma maneira de investigar mais diretamente o acoplamento magneto-elástico, ao aplicarmos campos magnéticos em tais medidas. Tais experimentos de expansão térmica são, então, perspectivas futuras para continuação deste trabalho.

4.2. Isolantes Topológicos

4.2.1. Crescimento dos compostos

Quando foi notada a baixa cristalinidade dos compostos da família 23 crescidos estequiometricamente na proporção 2 : 3, foi feito um estudo por fluorescência de raios-X (“*wavelength dispersive spectroscopy*” (WDS) e “*energy dispersive spectroscopy*”) para determinar a concentração real de cada elemento, e com base nesses resultados ajustar os parâmetros de crescimento, como a estequiometria relativa. A rampa de crescimento destes materiais é bem similar à dos materiais à base de FeAs, e para a família 23 está ilustrada na fig. 4.24. Adicionando cerca de 10% a mais de Bi e Sb melhorou a qualidade mecânica dos cristais, que tornaram-se mais duros, porém ainda não se tem uma distinção clara entre cada monocristal resultante da massa total. Mais tentativas devem ser feitas para se melhorar o crescimento da família 23 de maneira satisfatória.

Para crescer os cristais de YBiPt, foi utilizada uma rampa da mesma forma que as amostras de FeAs (fig. 4.1), com parâmetros: $T_{\text{sin}} = 1170$ °C, $t_{\text{sin}} = 20$ h, $r = 3, 5$ °C, e $T_{\text{rem}} = 450$ °C.

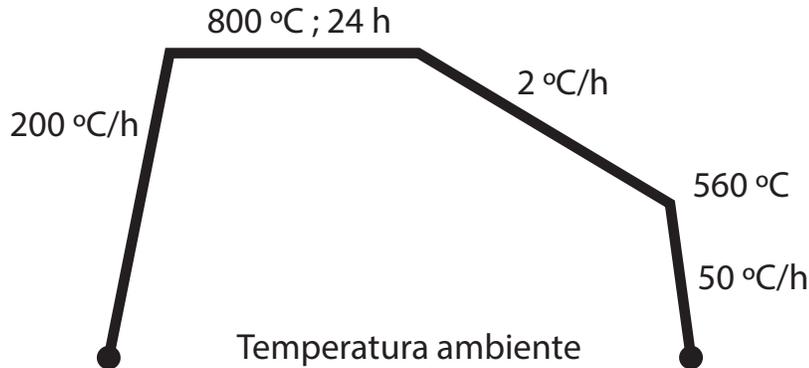


Figura 4.24.: Rampa de crescimento para $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$.

4.2.2. Ressonância de spin eletrônico em YBiPt

Foram feitos experimentos de ressonância de spin eletrônico (RSE) em monocristais e pó de YBiPt dopados com Nd e/ou Gd. No caso do Nd em um sítio de simetria cúbica, seu estado fundamental possui $J = 1/2$ e portanto é um dubleto Γ_6 com uma única linha de ressonância isotrópica^[105;106]. Por possuir componente de momento angular orbital, este íon interage fortemente com a matriz cristalina e com os fônons, fazendo com que relaxe rapidamente a energia absorvida por RSE em temperaturas mais altas. Isto faz com que a sua ressonância seja observada experimentalmente apenas em $T \lesssim 30$ K. Já o Gd possui $J = 7/2$ e não possui componentes de momento angular orbital, o que, a princípio, corresponde a 7 linhas de ressonância. Por não possuir componente de momento angular orbital, os efeitos de separação de níveis por campo cristalino e de relaxação são muito menos intensos. Particularmente para este composto, é observada uma única ressonância, onde as 7 transições estão praticamente degeneradas e não são separáveis experimentalmente.

Experimentos de RSE são potencialmente interessantes para se estudar supostos ITs pois podem provar localmente as propriedades metálicas ou isolantes de um material, através de efeitos como taxa Kórringa, saturação ou a forma de linha (vide seções 2.2.4 e 2.2.2). Na figura 4.25 é mostrada a ressonância de uma amostra de $\text{Y}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{BiPt}$ em pó ($\lambda \equiv d/\delta \approx 132$, onde δ é o *skin-depth*) em 1,6 K a uma potência de micro-ondas de $P = 5$ mW. Nesta figura, pode-se notar uma forma de linha anômala, que não corresponde a uma linha lorentziana nem a uma dysoniana (seç. 2.2.2),

sendo o que mais se aproxima deste formato uma linha da forma da eq. 2.13 com $\alpha = 1$, isto é, completamente dispersiva. No mesmo espectro, pode-se ver a ressonância do Gd^{3+} que ocorre como impureza natural ($\approx 0,01\%$), que tem forma dysoniana apesar de estar na mesma amostra sob as mesmas condições. Nota-se que a linha do Nd^{3+} , que num regime isolante ou de pequenas partículas deveria ter $A/B = 1$ e num metálico $A/B \approx 2,55$, possui uma razão A/B muito superior a 2,55.

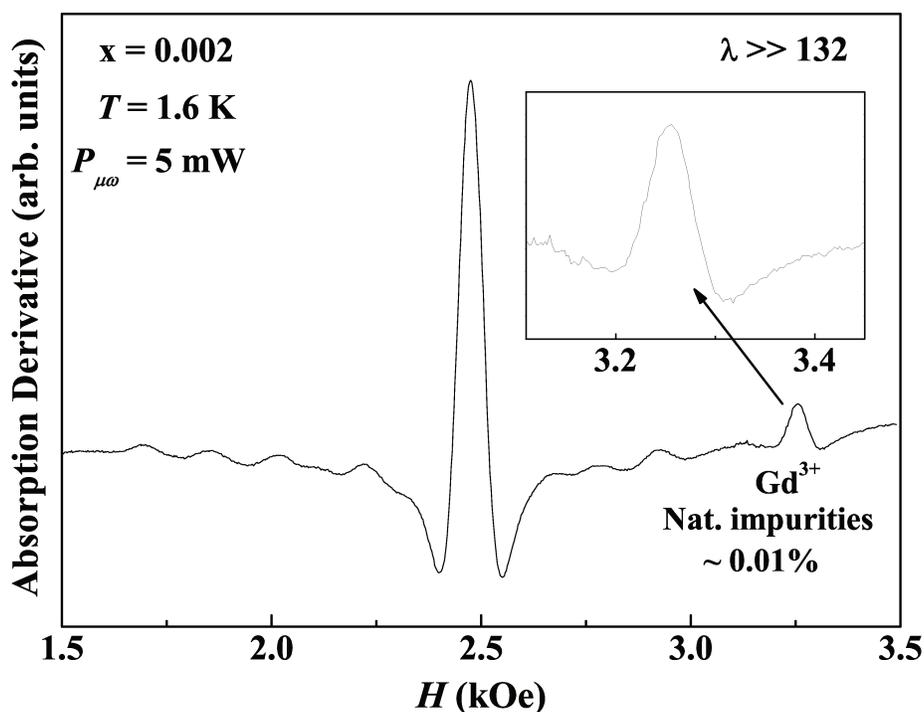


Figura 4.25.: Ressonância do Nd^{3+} em $\text{Y}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{BiPt}$ com impurezas naturais de Gd_{3+} em 1,6 K e com $P = 5 \text{ mW}$, evidenciando o caráter anômalo da linha do Nd^{3+} contrastando com o do Gd_{3+} na mesma amostra sob as mesmas condições.

Podemos acompanhar o comportamento da linha de RSE do Nd^{3+} para uma temperatura, potência e concentração fixas em função do tamanho do grão (representado por $\lambda \equiv d/\delta$), como mostra a figura 4.26a. Vemos que para as maiores partículas, temos uma forma de linha com $A/B \approx 3$, próxima de uma dysoniana. Porém, quando diminuimos o tamanho das partículas, vemos que, ao invés de obter uma linha mais lorentziana que teria $A/B = 1$, obtemos o efeito inverso: a razão aumenta ainda mais, atingindo o valor de ≈ 7 , que também não é compatível com uma dysoniana comum. Ainda mais surpreendente que este resultado é o que ocorre quando

tomamos o pó mais grosso e variamos a potência nas mesmas condições (fig. 4.26b). A baixíssimas potências ($P = 2 \mu\text{W}$), já partimos de $A/B \approx 4$ e, conforme P aumenta, a forma de linha muda, fazendo A/B crescer até atingir valores de ≈ 15 em 80 mW. Isto indica uma linha completamente dispersiva, e o espectro adquire um vale característico que definimos por C na forma de linha, ocorrendo em campos menores do que o primeiro máximo. É importante notar que essa variação de forma de linha com a potência ocorre *antes* que ela comece a saturar. No fenômeno de saturação, é esperado que ocorram mudanças na linha como um alargamento e perda de intensidade (seç. 2.2.2), mas não é esperada uma mudança na razão A/B . Ao aumentar a potência ainda mais, a forma de linha anômala e dispersiva se mantém, porém a linha satura. Estes resultados mostram um caráter anômalo neste material, onde características de isolante e metal coexistem.

Na figura 4.27 é mostrada a dependência com a potência das linhas de $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BiPt}$ para três diferentes concentrações a $T = 4,2 \text{ K}$ e nos póis mais finos que podemos fazer ($6,6 \lesssim \lambda \lesssim 30$). Vemos que na concentração mais diluída, $x = 0,002$, partimos de um comportamento claramente dysoniano com $A/B \approx 2,2$ e conforme é aumentada a potência a linha chega a $A/B \approx 2,5$, variando bem pouco com a potência. Já a próxima concentração, $x = 0,005$, apresenta o mesmo comportamento qualitativo, porém parte de $A/B \approx 2,3$ e atinge $A/B \approx 3,8$ em potências menores. Finalmente, a amostra mais concentrada que possui $x = 0,10$ já parte de uma linha completamente dispersiva com $A/B \approx 9$ em $8 \mu\text{W}$ e atinge $A/B \approx 17$ em 5 mW. Nos regimes de potência mostrados, a intensidade dos espectros varia linearmente com $P^{1/2}$, que é o comportamento característico da intensidade na ausência de efeitos de saturação. Um aumento maior que o mostrado para as amostras na figura 4.27 começa a evidenciar a saturação.

Na figura 4.28, é mostrado o comportamento com a temperatura das formas de linha para três concentrações com potência fixa e pó fino. Vê-se que em todos os casos as linhas são muito dispersivas em baixas temperaturas, com um parâmetro C bem acentuado, e gradualmente recuperam características dysonianas conforme a temperatura aumenta. O efeito é mais acentuado quanto mais concentrada é a amostra, sendo drástico para a amostra de $x = 0,10$ (fig. 4.28c).

Como comentado nas seções 2.2.4 e 2.2.3, isolantes apresentam o fenômeno de saturação em

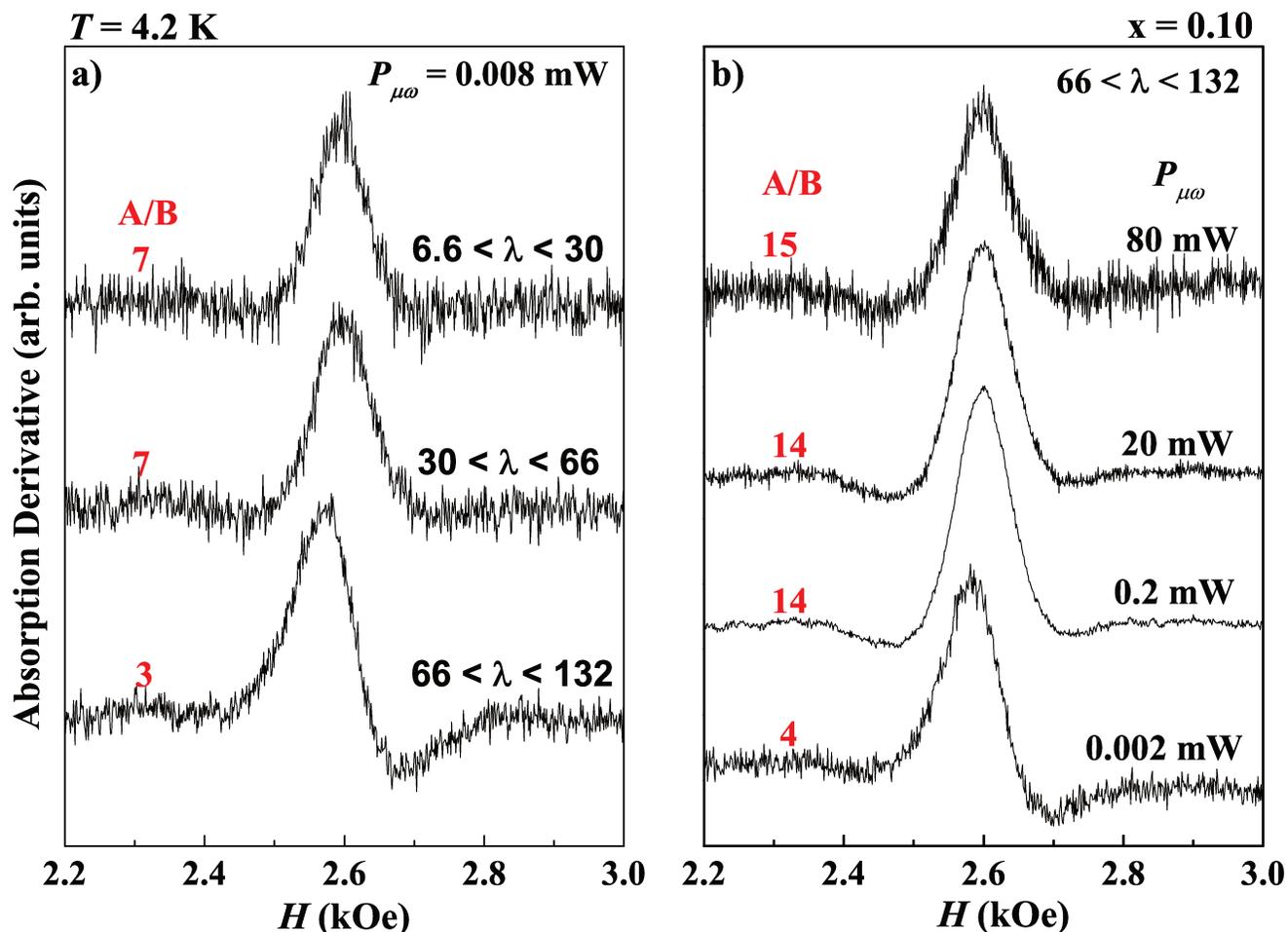


Figura 4.26.: Comportamento de um pó de $Y_{0.9}Nd_{0.1}BiPt$ a 4,2 K em função (a) do tamanho do grão a $P = 8\mu W$ e (b) da potência a um tamanho de grão $66 \lesssim \lambda \lesssim 132$.

experimentos de RSE em potências muito menores do que metais pois não possuem elétrons que facilitem a relaxação, e portanto são caracterizados por curvas de intensidade por $P^{1/2}$ que desviam da linearidade em baixas potências. Podemos ver que este é o caso dos compostos $Y_{1-x}Nd_xBiPt$, como mostram as figuras 4.29a e 4.29b, caracterizando esses materiais, pelo menos por este critério, como isolantes, independentemente da concentração x . Na figura 4.29c, temos os espectros de pó fino à 4,2 K e 5 mW de diferentes concentrações x . Para cada espectro, foi ajustada uma linha dysoniana (eq. (2.14)), e no ajuste o tempo de relaxação T_2 foi usado como variável nos distintos espectros. Vê-se que, apesar do ajuste não conseguir capturar o fenômeno que causa o parâmetro C de maneira adequada para baixas concentrações, temos um comportamento monotônico de T_2 com

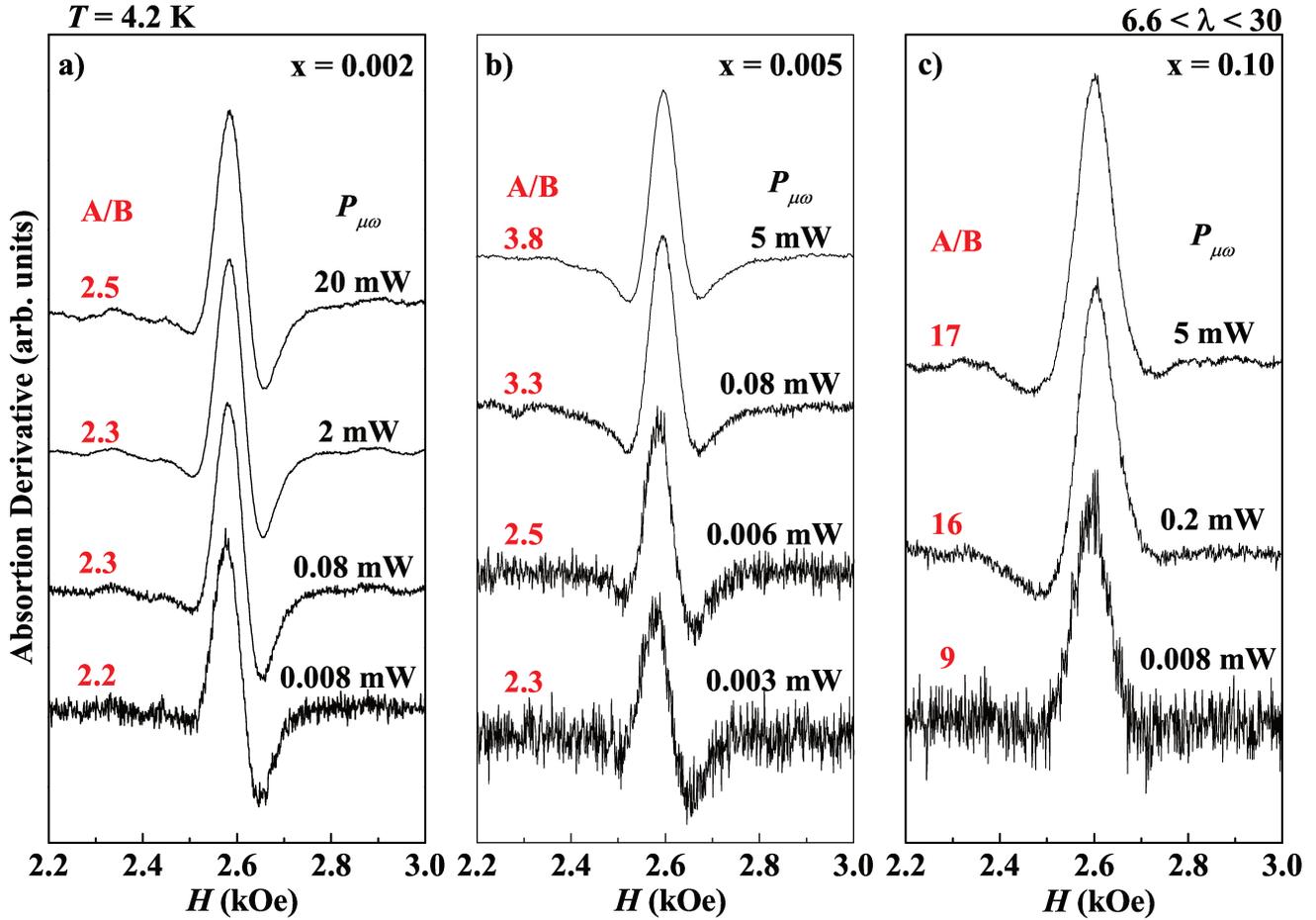


Figura 4.27.: Comportamento de pó fino ($6,6 \lesssim \lambda \lesssim 30$) de $Y_{1-x}Nd_xBiPt$ a 4,2 K em função da potência para (a) $x = 0,002$, (b) $x = 0,005$ e (c) $x = 0,10$. Em todos os casos, $T = 4,2$ K.

a concentração, como ilustrado no caixilho da mesma figura. Este aumento da taxa de relaxação spin-spin com a concentração de íons magnéticos é característico de larguras de linha inhomôneas em isolantes, lembrando que $\Delta H \propto 1/T_2$.

Como este material satura facilmente, é possível extrair das curvas de intensidade contra $P^{1/2}$ a taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ para as diferentes concentrações, e o resultado é mostrado na figura 4.30. Vemos que a taxa $1/T_1$ cai rapidamente com o aumento de concentração. A diminuição da taxa de relaxação spin-rede com o aumento de concentração caracteriza um fenômeno de bottleneck, como descrito nas seções 2.2.4 e 2.2.6, pois implica que a energia está ficando cada vez mais aprisionada no sistema de spins. O fenômeno de bottleneck é mais comum em sistemas

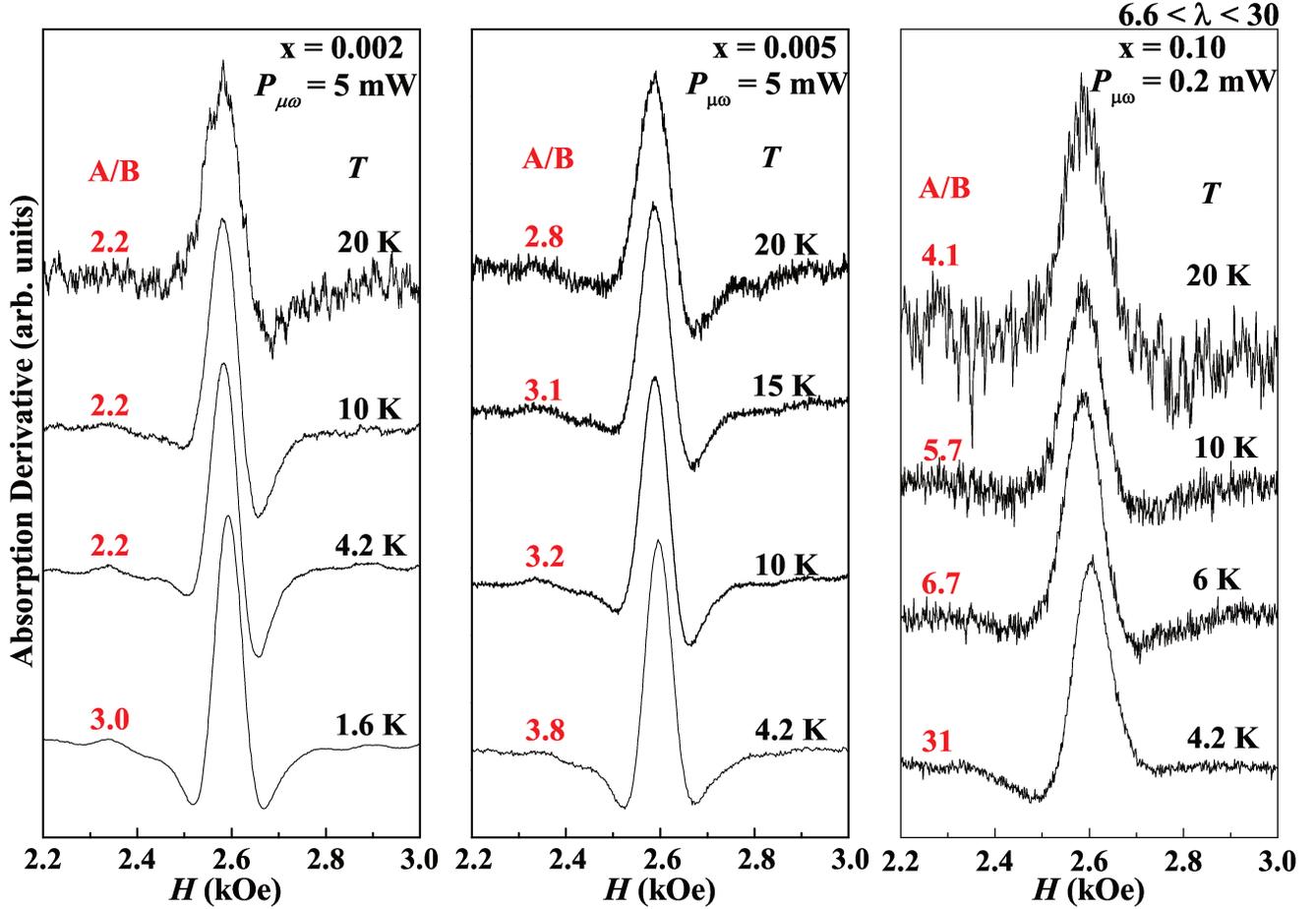


Figura 4.28.: Comportamento de pó fino ($6,6 \lesssim \lambda \lesssim 30$) de $Y_{1-x}Nd_xBiPt$ em função da temperatura para (a) $x = 0,002$ e $P = 5$ mW, (b) $x = 0,005$ e $P = 5$ mW, e (c) $x = 0,10$ e $P = 0,2$ mW.

metálicos que apresentam uma forte interação de troca do momentos ativos de RSE com os elétrons de condução. O sistema $YBiPt:Nd,Gd$ apresenta, por RSE, a característica metálica de uma forma de linha dysoniana. Porém, existem outras características que são típicas de isolantes, como a fácil saturação, o comportamento da resistividade^[107], a baixíssima ou quase inexistente densidade de estados no nível de Fermi estimada pelo susceptibilidade magnética ou pelo calor específico^[108], e também a baixíssima taxa Korringa^[108] ($b \lesssim 0,1$ Oe/K). Por estes motivos, o sistema em questão não pode apresentar o efeito de exchange bottleneck^[61;62], mas sim fônon bottleneck^[67].

Para visualizar melhor que este efeito não é devido simplesmente à saturação, simulamos linhas dysonianas com diferentes potências de micro-ondas mantendo os tempos de relaxação T_1

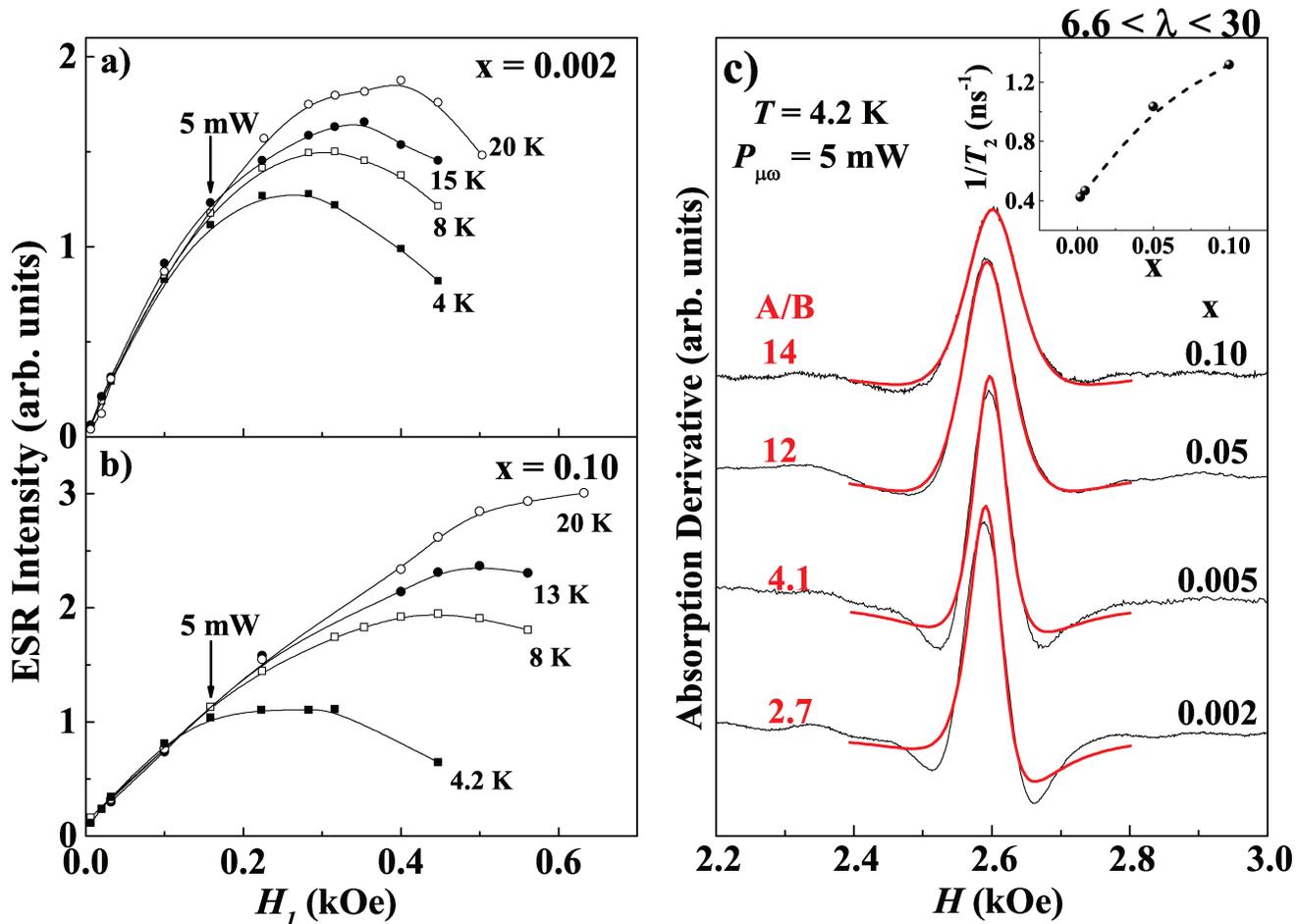


Figura 4.29.: Dependência com a raiz quadrada da potência $P^{1/2}$ da intensidades dos espectros de RSE em diferentes temperaturas para (a) $x = 0,002$ e (b) $x = 0,10$. Em ambos os casos, $6,6 \lesssim \lambda \lesssim 30$. (c) Espectros de pó fino a 4,2 K e 5 mW para diferentes x . As linhas contínuas em vermelho são ajustes de linhas dysonianas utilizando o tempo T_2 como variável. O caixilho mostra a dependência das taxas $1/T_2$ extraídas dos ajustes em função da concentração.

e T_2 constantes. Os resultados são mostrados na figura 4.31a. Vemos que conforme a potência aumenta, a linha de ressonância, apesar de adquirir características dispersivas mais acentuadas, alarga fortemente, o que não é observado nos nossos dados. Na figura 4.31b, mantivemos T_1 constante e variamos T_2 em cada ajuste seguindo a dependência mostrada no caixilho da figura. Vemos que a largura da linha é mantida enquanto o caráter fortemente dispersivo surge com o aumento da potência. Isto sugere que, para descrever os dados, a taxa de relaxação $1/T_2$ deveria decair rapidamente com o aumento da potência da micro-onda aplicada. Na figura 4.31c ajustamos li-

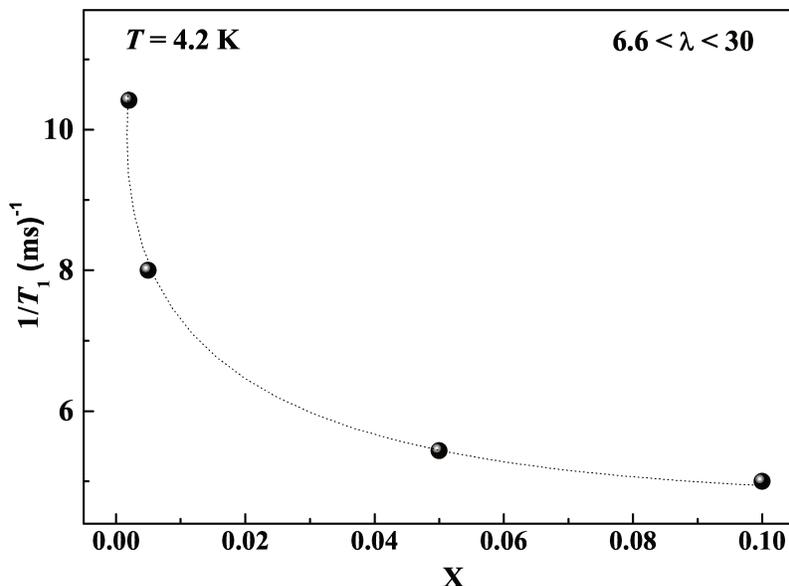


Figura 4.30.: Dependência de $1/T_1$ com a concentração x de $Y_{1-x}Nd_xBiPt$ extraída das curvas de saturação das figs. 4.29a e 4.29b.

nhas dysonianas aos dados experimentais mantendo T_1 constante e deixando T_2 variar para cada curva. Tanto o caráter de cada linha quanto a dependência de $1/T_2$ com a potência é mostrada no caixilho, e é similar à da figura anterior, que foi ajustada manualmente para manter a largura constante. Com isto, vemos que a taxa de relaxação spin-spin é gradualmente suprimida com o aumento da potência, devido ao fenômeno de engarrafamento de energia no sistema de fônons.

Na figura 4.32 mostramos um fluxograma tentativo para explicar o comportamento incomum do sistema $Y_{1-x}Nd_xBiPt$. O *ensemble* de Nd^{3+} absorve a energia da micro-onda, e a princípio poderia relaxar diretamente para os elétrons de condução dos estados de superfície (elétros de Dirac). Porém, como observado experimentalmente, a taxa Korringa é baixíssima ou inexistente (representado pela interação $J(g_j - 1)\mathbf{J}_{Nd} \cdot \mathbf{s}_{ec}$), o que significa uma baixa interação de troca entre os dois sistemas de spins, o que torna este canal de relaxação ineficiente. O outro caminho é, então, relaxar para o sistema de fônons pela interação spin-órbita $\lambda_f \mathbf{L}_{Nd} \cdot \mathbf{S}_{Nd}$. Estes fônons, que deveriam relaxar para o banho térmico, por algum motivo têm um tempo de vida muito longo, o que resulta efetivamente em uma resistência dos fônons em relaxar a energia para o banho térmico e a energia começa a ficar aprisionada no reservatório de fônons, que eventualmente devolve a

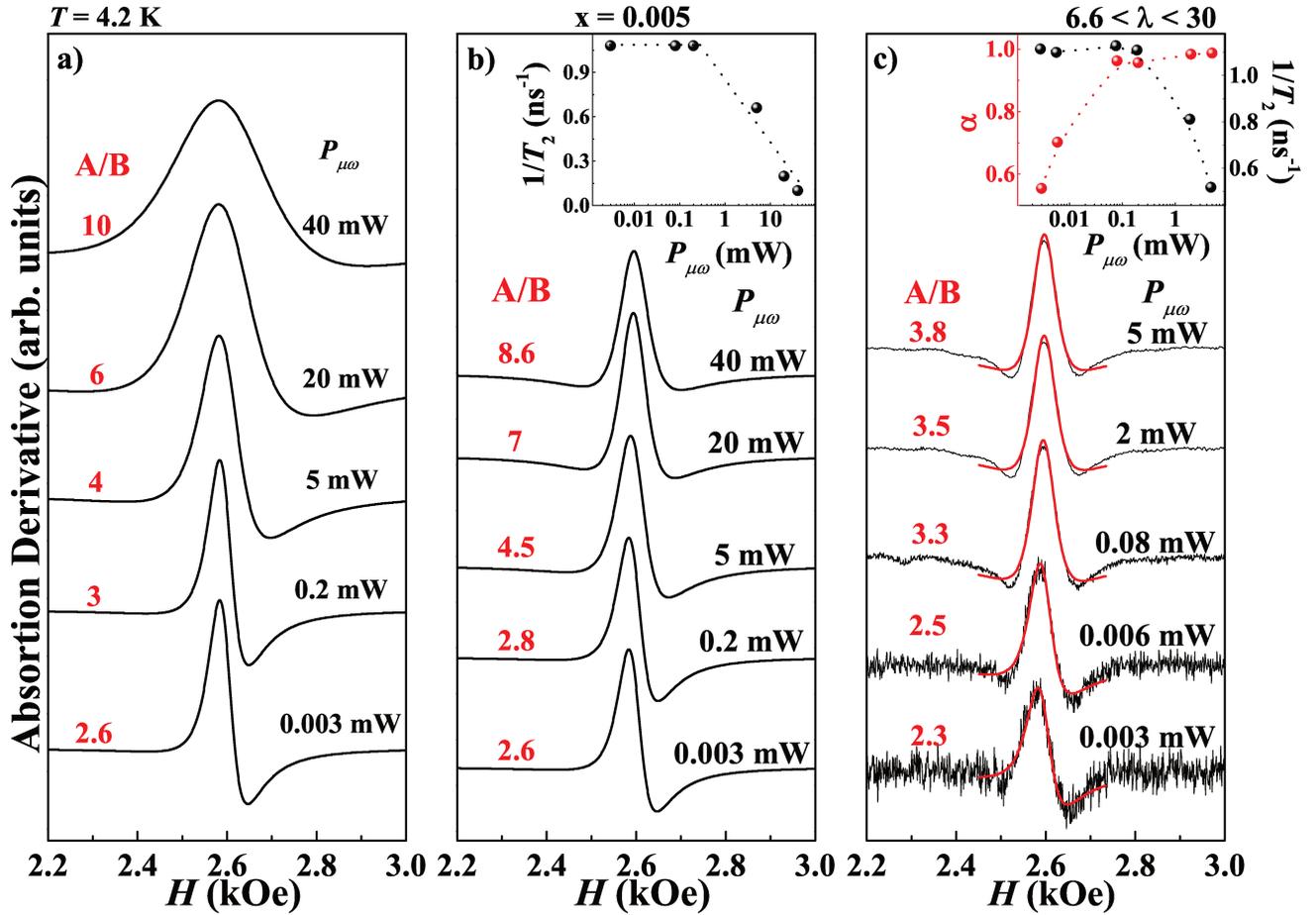


Figura 4.31.: Simulações de formas de linha dysonias (a) mantendo os tempos de relaxação T_1 e T_2 constantes e (b) com T_1 constante e T_2 seguindo a dependência com P conforme mostrado no caixilho correspondente. (c) Ajustes de linhas dysonianas aos dados experimentais mantendo T_1 constante e extraindo T_2 dos ajustes, mostrado no caixilho juntamente com o caráter das curvas α .

energia ao *ensemble* de Nd^{3+} formando o bottleneck.

O reservatório de fônons, porém, também pode interagir com os elétrons de Dirac da superfície via interação spin-órbita $\lambda_{ec} \mathbf{l}_{ec} \cdot \mathbf{s}_{ec}$. Considerando a possibilidade 1 de observação de estados de superfície via RSE (seç. 2.4.3), essa interação pode também excitar mais elétrons de condução através do *gap* criado pelo campo magnético. É esperado que esta interação spin-órbita seja forte neste sistema, pois é um dos ingredientes importantes no surgimento de ITs (seç. 2.4). Estes elétrons de superfície, por sua vez, podem relaxar para o banho térmico, contribuindo para a forma dispersiva observada, da mesma maneira que elétrons de condução comuns difundem para

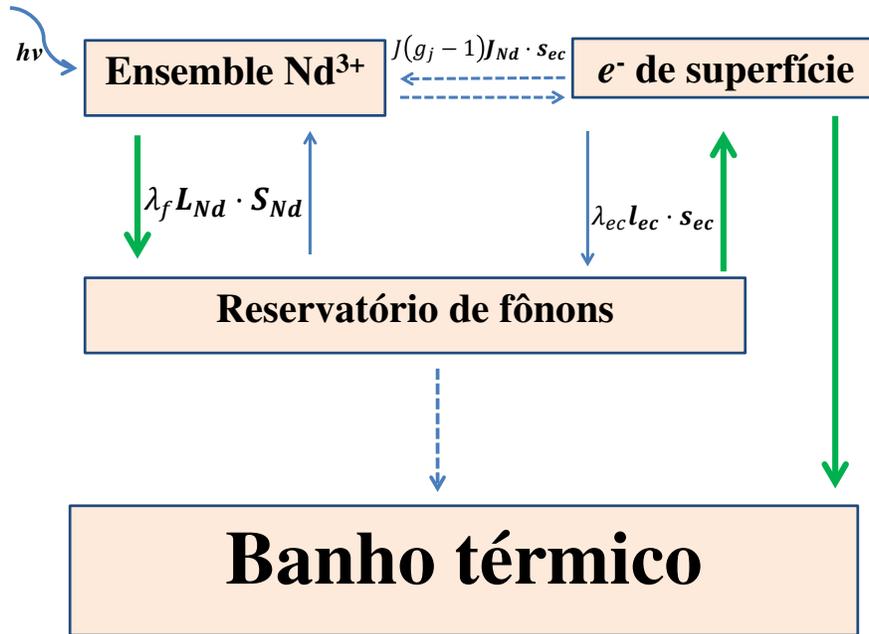


Figura 4.32.: Fluxograma tentativo da relaxação da energia absorvida em um IT com fônon bottleneck. As flechas em negrito indicam o caminho mais eficiente para a relaxação do *ensemble* de Nd^{3+} , e as tracejadas os caminhos que no sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BiPt}$ seriam eficientes mas são inibidos.

fora do skin-depth e relaxam em um metal convencional. Também foi observado recentemente^[109] em outro IT que há um forte acoplamento entre os elétrons da superfície e o volume do material via fônons, o que sugere que esta característica seja comum aos isolantes topológicos. Lembrando dos resultados ilustrados na fig. 4.26a, em que a linha é mais dispersiva quanto menor o tamanho do grão, pode-se atribuir este fenômeno ao aumento da razão superfície/volume nos pós mais finos, aumentando a interação entre os elétrons da superfície e os fônons do volume. Logo, concluímos que a presença do fônon *bottleneck* acentua a manifestação dos estados de superfície neste material em particular, interferindo no caminho de relaxação da energia e influenciando a forma de linha de maneira anômala.

4.2.3. Ressonância de spin eletrônico do Gd^{3+} em Bi_2Se_3

Nos cristais de Bi_2Se_3 sintetizados foram realizadas medidas de RSE, e foram obtidos alguns resultados preliminares. Na figura 4.33 são mostradas as susceptibilidades magnéticas para

$\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Se}_3$. Destas medidas, foi extraída a concentração de Gd real no cristal de $x = 0,008$, que é bem próxima da nominal ($x = 0,01$). Note que o composto puro apresenta diamagnetismo, como esperado de um material não magnético isolante ou com densidade eletrônica desprezível, devido à ausência de paramagnetismo observável.

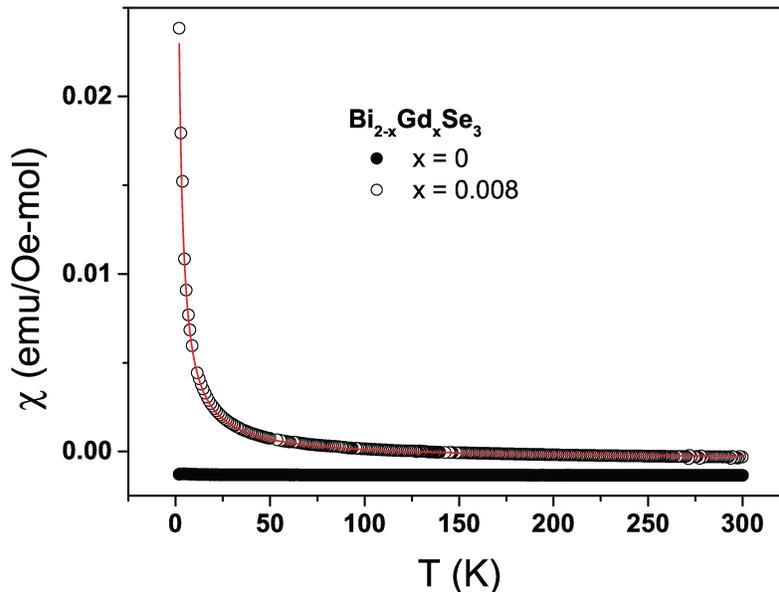


Figura 4.33.: Susceptibilidade magnética de $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Se}_3$. A linha contínua é um ajuste de Curie para os dados.

Na figura 4.34 é mostrado o espectro praticamente resolvido da amostra $\text{Bi}_{1.992}\text{Gd}_{0.008}\text{Se}_3$ em 4,2 K e em 2 mW. Apesar de podermos distinguir as 7 linhas correspondentes ao Gd^{3+} , as linhas ainda tem uma certa largura e sobreposição que impedem uma análise da variação angular apropriada, e dificultam a extração de certos parâmetros de ajustes com confiança, como o caráter de cada linha. Essa sobreposição e larguras supostamente são atribuídas às interações entre íons de Gd^{3+} , e amostras mais diluídas são necessárias para melhorar os resultados. Infelizmente, durante este trabalho de tese tentamos sintetizar essas amostras mais diluídas e observar o sinal do Gd^{3+} , mas não obtivemos sucesso. Desta forma, apresentamos os resultados nas amostras em que a ressonância do Gd^{3+} foi observada. O espectro do Gd^{3+} resolvido da fig. 4.34 permanece resolvido e observável até temperatura ambiente. Em todas as temperaturas, as linhas observadas possuíam forma dysoniana, o que é característico de sistemas metálicos. Porém, o espectro em função da

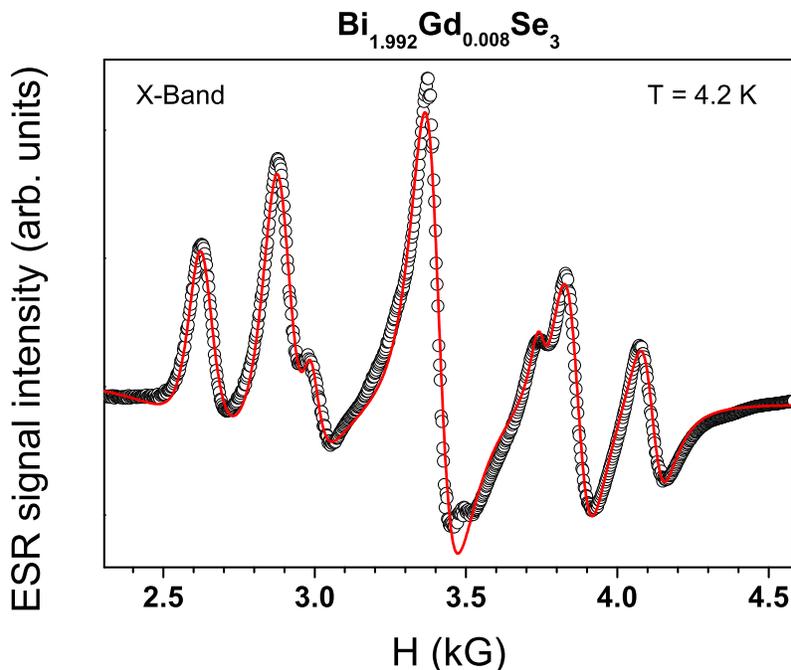


Figura 4.34.: Espectro de RSE do Gd^{3+} resolvido em 4,2 K e a 2 mW para a amostra $\text{Bi}_{1.992}\text{Gd}_{0.008}\text{Se}_3$. A linha contínua é um ajuste de 7 linhas dysonianas ao espectro.

potência de micro-onda P apresenta saturação a 4,2 K a partir de ≈ 2 mW. Essa facilidade de saturação é característico de sistemas isolantes, e novamente, como no YBiPt descrito anteriormente, este resultado sugere coexistência de características isolantes e metálicas em um único sistema.

Na configuração resolvida, foram feitos ajustes de 7 linhas dysonianas somadas, e desses ajustes foram extraídas as posições, larguras e caráter de cada linha para as diferentes temperaturas e potências estudadas. Acompanhando o comportamento da linha central (4ª linha, mais intensa), temos seu deslocamento do fator g , Δg , e sua largura de linha ΔH em função da temperatura mostrados na figura 4.35. Δg é definido pela diferença do g medido e do valor observado em um isolante tradicional: $\Delta g \equiv g_{\text{medido}} - g_{\text{isolante}}$, onde, para Gd^{3+} , $g_{\text{isolante}} = 1,993$ ^[68]. Na figura 4.35, vemos que acima de 40 K, ambas propriedades são praticamente constantes, e de ΔH é possível extrair uma taxa Korringa de 0,013(3) G/K. Esta taxa baixíssima indica que ou a densidade eletrônica é praticamente desprezível neste material e/ou a interação de troca entre os elétrons de condução e as impurezas magnéticas é muito pequena para este composto.

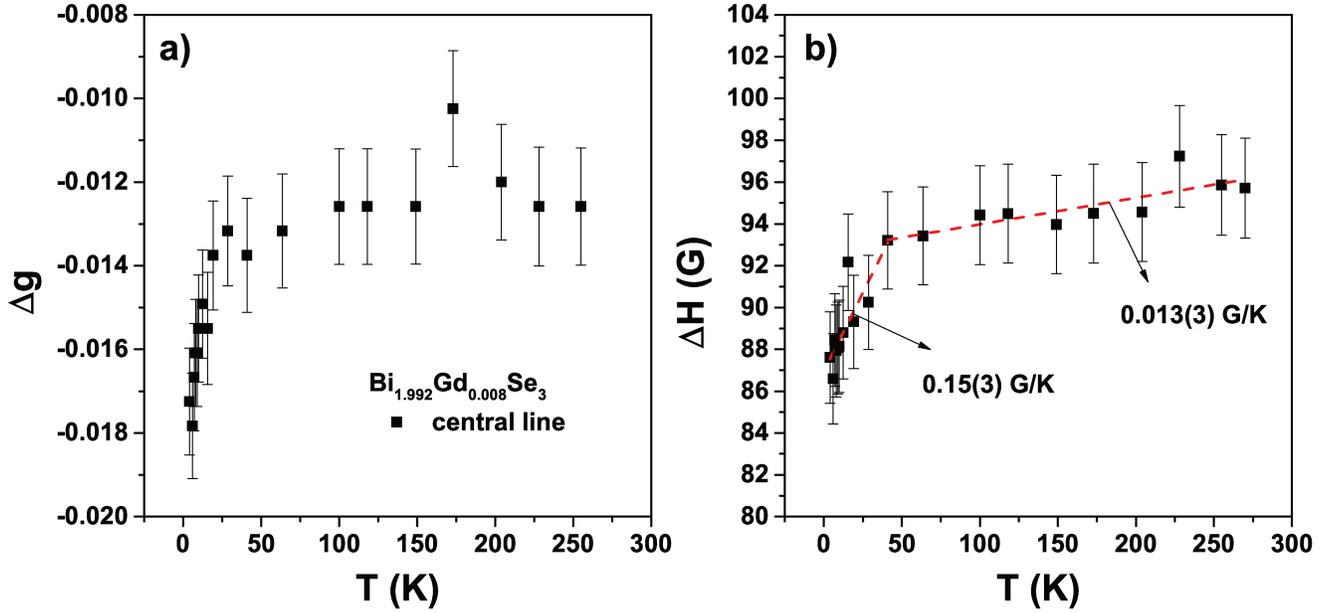


Figura 4.35.: Evolução com a temperatura (a) do deslocamento do fator g e (b) da largura de linha da ressonância central do espectro mostrado na figura 4.34.

Na figura 4.36a é mostrada a curva de saturação para esta amostra em $T = 4,2 \text{ K}$, graficando a intensidade do sinal em função da potência de micro-onda aplicada. Vemos que a amostra satura facilmente em baixas potências (abaixo de 4 mW), o que é característico de isolantes, apesar da forma de linha dysoniana. Novamente, temos este comportamento dual na mesma amostra.

Porém, abaixo de 40 K , tanto Δg quanto ΔH sofrem uma queda mais pronunciada em seus valores. A queda em ΔH nessa região nos dá uma taxa Korringa de $0,15(3) \text{ G/K}$, uma ordem de grandeza maior do que em altas temperaturas. Isto é indicativo de que os elétrons de condução deste material estão aumentando sua interação de troca com os momentos localizados, ou que a densidade eletrônica sofreu uma mudança, como pode sugerir a eq. (2.19). A mudança em Δg também reflete mudanças em uma dessas grandezas (eq. 2.18). O fato de Δg ser negativo implica que os elétrons que estão contribuindo para esse deslocamento são predominantemente do tipo p (interação tipo covalente)^[110], e, quando Δg torna-se mais negativo, temos indicativo de que esses elétrons têm o seu caráter p acentuado abaixo de 40 K . Este resultado é coerente com o cálculo de estrutura de bandas deste material, onde as bandas p do Bi e do Se se cruzam na energia de Fermi

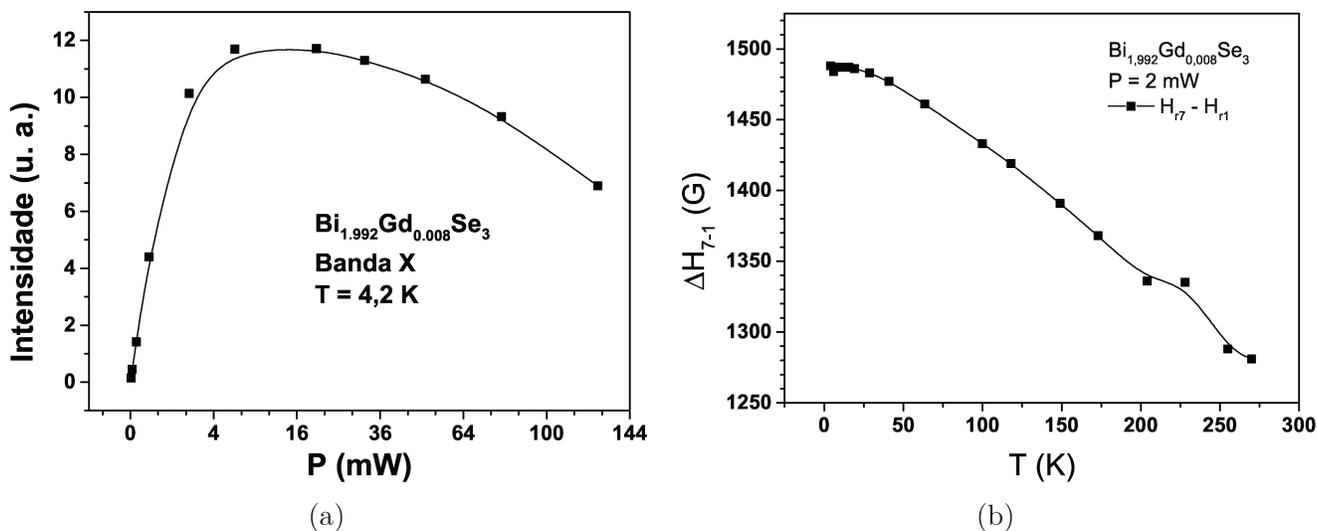


Figura 4.36.: (a) Intensidade do espectro em $T = 4,2$ K em função da potência de micro-onda aplicada para $\text{Bi}_{1.992}\text{Gd}_{0.008}\text{Se}_3$. (b) Afinamento em função da temperatura para $\text{Bi}_{1.992}\text{Gd}_{0.008}\text{Se}_3$. Os pontos representam a diferença entre os campos de ressonância da primeira linha do espectro (H_{r1}) e a última (H_{r7}). As linhas são guias para os olhos.

devido ao acoplamento spin-órbita^[49]. O aumento da interação de troca à baixas temperaturas e a existência de estados de superfície neste material indicam que estes estados têm uma contribuição dominante apenas a baixas temperaturas.

Considerando a separação entre os campos de ressonância da primeira e da última linha (1^a e 7^a linhas), $\Delta H_{7-1} \equiv H_{r7} - H_{r1}$, temos a evolução com a temperatura mostrada na fig. 4.36b. Vemos que até ≈ 25 K a separação entre as linhas quase não sofre alteração, e acima desta temperatura a separação diminui quase linearmente até temperatura ambiente. Este fenômeno de afinamento do espectro (ou “*narrowing*”) pode ser causado pela interação de troca com elétrons de condução, ou devido à mudança dos parâmetros de campo cristalino causada pela dilatação térmica, sendo este material mecanicamente muito macio. Somente estudos com amostras mais diluídas e com o espectro do Gd^{3+} totalmente resolvido é que poderão solucionar este ponto em aberto.

5. Considerações finais: conclusões e perspectivas futuras

Foram estudadas duas classes distintas de materiais nesta Tese de Doutorado: os supercondutores à base de ferro e arsênico, e os isolantes topológicos. Acerca dos supercondutores, os objetivos principais foram estudar a relação entre magnetismo e a supercondutividade nesses compostos, e a origem das transições estrutural e magnética, em particular de compostos baseados em BaFe_2As_2 . Para tanto, foram realizadas medidas de correntes críticas sob pressão e campos magnéticos aplicados, e também experimentos de ressonância magnética nuclear, calor específico e difração de raios-X em diversas amostras crescidas no Grupo. Sobre os isolantes topológicos, o objetivo foi investigar a possibilidade de manifestações dos estados de superfície nos experimentos de ressonância de spin eletrônico. Para isto, foram crescidas amostras da família $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ e da família dos half-Heuslers, em particular YBiPt .

Os supercondutores à base de FeAs foram estudados previamente pelo Grupo durante o meu Mestrado através da melhoria do método de crescimento, estudando a técnica de fluxo de In, que outros grupos na comunidade científica não conseguiram utilizar no crescimento de bons monocristais. Este trabalho naturalmente estendeu-se no início do meu Doutorado. Através de diversas técnicas de caracterização, as amostras crescidas por fluxo de In mostraram-se melhores que aquelas crescidas por auto-fluxo (excesso de Fe e As), técnica utilizada pela maioria dos grupos experimentais na comunidade científica. Em posse de amostras de ótima qualidade, uma variedade de estudos pôde ser feita.

Estudos de corrente crítica foram realizados com a esperança de observarmos um efeito que poderia surgir devido à proximidade entre o anti-ferromagnetismo tipo SDW e a SC nestes compostos: o efeito de pinning magnético. Tal efeito, em amostras no início do domo supercondutor, deveria manifestar-se em um aumento de T_c e uma queda de J_c com a pressão. Infelizmente, este efeito não foi observado diretamente, e concluímos para estas amostras que T_c domina o comportamento primário de J_c . Porém, para amostras substituídas com Cu e Eu, que introduzem momentos localizados, foi observada uma supressão destes momentos causada pela pressão, que proporcionou uma maior hibridização destes momentos com os elétrons de condução. Esta supressão, por sua vez, levou a um aumento de T_c inesperado, em particular para as amostras substituídas com Cu. Isto mostra que esta família de amostras é sensível aos efeitos de MPB, e este é suprimido pela pressão. J_c também mostrou-se um parâmetro bem sensível à supressão deste efeito. Análises mais detalhadas apontaram para evidências indiretas de pinning magnético dos momentos do Fe nas amostras, e apontam que os momentos do Cu também participam deste pinning. Os momentos do Cu mostraram-se sensíveis tanto à pressão quanto ao campo magnético, este atuando como polarizador destes momentos e inibindo sua hibridização em pressões mais baixas.

Para se estudar as transições estrutural e magnética nestes compostos, que podem ter influência direta sobre a supercondutividade neste material, foram feitos estudos de RMN, C_P e difração de raios-X em amostras selecionadas. Os estudos de RMN realizados visavam confirmar resultados prévios também nossos sobre cristais substituídos com K^[39]. Para o estudo, amostras substituídas com Co e Cu foram crescidas de forma a terem as mesmas temperaturas de transição e, portanto, as mesmas condições de sintonia. Primeiramente, observamos que a mesma concentração de substituintes foi necessária para obtermos as mesmas temperaturas, já indicando que dopagem eletrônica não é o fator dominante neste sistema, o que também é confirmado por estudos anteriores do nosso Grupo por XANES^[18]. Estudando a contribuição do campo quadrupolar nos espectros das amostras na fase tetragonal, observamos que as amostras possuíam a mesma separação ν_Q , indicando que as vizinhanças eletrônicas e estruturais provadas pelos núcleos de ⁷⁵As eram idênticas para as amostras estudadas, apesar de terem substituintes que introduziriam cargas distintas. Com

isto, concluímos que a dopagem eletrônica de fato não regula as propriedades do material, e sim as distorções geométricas no plano de FeAs que os substituintes introduzem. Acompanhando os espectros de RMN em função da temperatura através das duas transições, observamos que há uma coexistência de fases tetragonal/paramagnética e ortorrômbica/magnética em todas as amostras numa faixa de aproximadamente 5 K, contradizendo a observação de alguns grupos experimentais que afirmam que a amostra é ortorrômbica e paramagnética em $T_{SDW} < T < T_s$. Este resultado também confirma a observação para a amostra substituída com K, indicando que esta coexistência é intrínseca ao sistema 122, independente do substituinte. Em especial, combinando os resultados de experimentos de EXAFS, XANES, RSE e RMN, pudemos concluir que o arranjo geométrico dos átomos nos planos de FeAs, em especial a distância Fe–As (d_{FeAs}), é o que controla as propriedades estrutural e magnética da família 122. Desta forma, tanto pressão aplicada quanto substituição química provocam os mesmos efeitos, que resultam em uma supressão do magnetismo acarretada pela aumento da ocupação de bandas com simetria bidimensional (tipo xy), em detrimento da ocupação das demais bandas, de forma que não há efeito significativo de dopagem eletrônica neste sistema. De forma geral, os resultados contribuíram para a física da supercondutividade não convencional mostrando a importância da simetria do estado fundamental eletrônico, que pode ser regulada, nesta família de materiais, através do arranjo cristalino dos átomos no plano de FeAs.

Acerca dos isolantes topológicos, foram estudados os espectros de RSE de pó do candidato a IT YBiPt, com estrutura half-Heusler, onde concentramos nossas análises para os compostos dopados com Nd. O material apresentou uma forma de linha anômala que nunca foi observada anteriormente, dentro do que temos conhecimento, e que não é representada nem pela forma de linha usual de isolantes, nem de metais, e nem algo intermediário para impurezas localizadas na rede. Tal forma de linha anômala apresentou, surpreendentemente, uma dependência com a potência de micro-ondas aplicada, temperatura, concentração de Nd e tamanho do grão da amostra. A forma de linha apresentou forte caráter dispersivo, que indica um ambiente metálico. O caráter dispersivo nas amostras mostrou-se sistematicamente proporcional à concentração de Nd e à potência de micro-ondas, e inversamente proporcional ao tamanho médio dos grãos utilizados. Porém,

estudando as curvas de intensidade do sinal em função da potência de micro-ondas, as amostras mostraram-se facilmente saturáveis, o que é uma característica de isolantes. Com isto, observamos um caráter dual nas amostras, isolante pela saturação e metálico pela forma de linha. Extraíndo a taxa de relaxação spin-banho térmico das curvas de saturação, observamos uma dependência na forma de uma queda rápida em $1/T_1$ em função da concentração. A isto foi atribuída a ocorrência do fenômeno de bottleneck no sistema. Porém, diversas evidências experimentais apontam que o fenômenos de exchange bottleneck, forma mais comum do fenômeno, não pode ocorrer neste sistema, e com isto concluimos que há um fenômeno relativamente raro de fônon bottleneck nas amostras. Conquanto o fônon bottleneck explica a dependência de $1/T_1$ no sistema estudado, não explica a variação da forma de linha nas diversas condições estudadas. A esta variação anômala atribuímos a manifestação dos estados de superfície, que estão sendo regulados pela potência, temperatura ou tamanho de grão, e influenciando no caminho de relaxação do sistema, o que se torna muito mais evidente neste caso particular devido à presença do fônon bottleneck.

Amostras de $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ foram crescidas por fusão estequiométrica, e sua composição verificada e aprimorada por técnicas de fluorescência. Porém, ainda há espaço para melhorias no crescimento. Amostras dopadas com Gd foram crescidas e estudadas por RSE, em especial de Bi_2Se_3 . A amostra mostrou um espectro do Gd^{3+} praticamente resolvido à temperatura ambiente, porém as linhas ainda mostraram muita sobreposição entre si, o que seria remediado por amostras menos concentradas ou cristais melhores. Acompanhando o deslocamento g e a largura de linha da ressonância central, observamos uma mudança brusca nas duas propriedades abaixo de 40 K. Dessas propriedades, inferimos de maneira preliminar que os estados de superfície podem se tornar dominantes na relaxação dos momentos localizados abaixo de 40 K e que estes possuem caráter de orbitais p , o que é confirmado pelos cálculos prévios de estrutura de bandas do composto. Acompanhando a diferença entre a primeira e a última ressonância do composto com a temperatura, pudemos observar uma aproximação destas linhas com o aumento da temperatura. Enquanto isto poderia ser atribuído um fenômeno de exchange narrowing, poderia ser também uma manifestação da dilatação térmica nestes materiais, afetando o campo cristalino.

Este trabalho sugere diversos estudos como perspectivas de trabalhos futuros para estender os resultados obtidos. Para as medidas de corrente crítica: resta estudar diversos tipos de substituintes e concentrações dos mesmos, em especial na região sub-dopada dos diagramas de fase, onde o *pinning* magnético deveria ser mais intenso; utilizar uma célula de diamante, para se atingir muito mais altas pressões; e tentar uma montagem experimental alternativa que permita a aplicação de campos magnéticos no eixo c das amostras, para estudar a anisotropia de J_c . Para os estudos acerca das duas transições, resta estudar diversos outros substituintes e concentrações por RMN, em especial substituições isovalentes. Quanto aos resultados de calor específico, falta relacionar os parâmetros microscópicos g e η estudados no modelo teórico com o acoplamento magneto-elástico e com a diferenciação orbital no sistema, e ajustar os dados experimentais com tal modelo para esclarecer o que rege de fato as propriedades desta família de materiais. Sobre os isolantes topológicos, resta melhorar o método de crescimento da família 23 para se obter melhores monocristais; obter cristais mais diluídos desta família para estudos de RSE; e estudar todas as outras famílias de ITs propostos utilizando esta técnica, buscando manifestações dos estados de superfície similares aos observados em YBiPt.

A. Outras atividades realizadas

A.1. Artigos publicados

Aqui são listados os trabalhos publicados ou em preparação durante o período de doutorado.

- 1) E. Granado, L. Mendonça-Ferreira, F. Garcia, G. de M. Azevedo, G. Fabbris, E. M. Bittar, C. Adriano, **T. M. Garitezi**, P. F. S. Rosa, L. F. Bufaiçal, M. A. Avila, H. Terashita, P. G. Pagliuso. “*Pressure and chemical substitution effects in the local atomic structure of $BaFe_2As_2$* ”. Phys. Rev. B **83**, 184508 (2011)
DOI:10.1103/PhysRevB.83.184508
- 2) E. M. Bittar, C. Adriano, **T. M. Garitezi**, P. F. S. Rosa, L. Mendonça-Ferreira, F. Garcia, G. de M. Azevedo, P. G. Pagliuso, and E. Granado. “*Co-Substitution Effects on the Fe Valence in the $BaFe_2As_2$ Superconducting Compound: A Study of Hard X-Ray Absorption Spectroscopy*”. Phys. Rev. Lett. **107**, 267402 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevLett.107.267402
- 3) P. F. S. Rosa, C. Adriano, **T. M. Garitezi**, R. A. Ribeiro, Z. Fisk e P. G. Pagliuso. “*Electron spin resonance of intermetallic antiferromagnet $EuIn_2As_2$* ”. Phys. Rev. B **86**, 094408 (2012).
DOI:10.1103/PhysRevB.86.094408
- 4) P. F. S. Rosa, C. Adriano, W. Iwamoto, **T. M. Garitezi**, T. Grant, Z. Fisk e P. G. Pagliuso. “*Evolution of Eu^{2+} spin dynamics in $Ba_{1-x}Eu_xFe_2As_2$* ”. Phys. Rev. B, **86** 165131 (2012).

DOI:10.1103/PhysRevB.86.165131

- 5) O. F. de Lima, R. L. de Almeida, **T. M. Garitezi**, C. Adriano, P. F. S. Rosa, P. G. Pagliuso. “*Irreversibility Lines and Anomalous Meissner Effect in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ Superconducting Crystals*”. Physics Procedia, **36** 1661 (2012).

DOI:10.1016/j.phpro.2012.10.001

- 6) **T. M. Garitezi**, C. Adriano, P. F. S. Rosa, E. M. Bittar, L. Bufaiçal, R. L. de Almeida, E. Granado, T. Grant, Z. Fisk, M. A. Avila, R. A. Ribeiro, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, R. R. Urbano, e P. G. Pagliuso. “*Synthesis and characterization of $BaFe_2As_2$ single crystals grown by In-flux technique*”. Publicado no Brazilian Journal of Physics **43**, 223 (2013).

DOI:10.1007/s13538-013-0144-z

- 7) C. B. R. Jesus, P. F. S. Rosa, **T. M. Garitezi**, G. G. Lesseux, R. R. Urbano, C. Rettori e P. G. Pagliuso. “*Electron spin resonance of the half-Heusler antiferromagnet $GdPdBi$* ”. Publicado em Solid State Communications **177**, 95 (2013).

DOI:10.1016/j.ssc.2013.09.033

- 8) **T. M. Garitezi**, C. Adriano, P. F. S. Rosa, e P. G. Pagliuso. “*Transport Critical Current Measurements on a Cu-substituted $BaFe_2As_2$ Superconductor*”. Journal of Applied Physics **115**, 17D704 (2014).

DOI:10.1063/1.4862525

- 9) **T. M. Garitezi**, G. G. Lesseux, P. F. S. Rosa, C. Adriano, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, R. R. Urbano, e P. G. Pagliuso. “*High field NMR in transition metal substituted $BaFe_2As_2$* ”. A Journal of Applied Physics **115**, 17D711 (2014).

DOI:10.1063/1.4864442

- 10) P. F. S. Rosa, **T. M. Garitezi**, C. Adriano, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, R. M. Fernandes e P. G. Pagliuso. “*Pressure effects on magnetic pair-breaking in Mn- and Eu-substituted*

BaFe₂As₂”. Journal of Applied Physics **115**, 17D702 (2014).

DOI:10.1063/1.4861577

- 11) P. F. S. Rosa, L. A. S. de Oliveira, C. B. R. de Jesus, K. O. Moura, C. Adriano, W. Iwamoto, **T. M. Garitezi**, E. Granado, M. E. Saleta, K. R. Pirota e P. G. Pagliuso. “*Exploring the effects of dimensionality on the magnetic properties of intermetallic nanowires*”. Solid State Communications **191**, 14 (2014).

DOI:10.1016/j.ssc.2014.04.013

- 12) P. F. S. Rosa, C. Adriano, **T. M. Garitezi**, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, R. M. Fernandes e P. G. Pagliuso. “*Possible unconventional superconductivity in substituted BaFe₂As₂ revealed by magnetic pair-breaking studies*”. Submetido para Nature Scientific Reports.

- 13) P. F. S. Rosa, C. Adriano, **T. M. Garitezi**, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, e P. G. Pagliuso. “*Site specific spin dynamics in BaFe₂As₂: tuning the ground state by orbital differentiation*”. Submetido para Nature Scientific Reports.

- 14) G. G. Lesseux, **T. M. Garitezi**, P. F. S. Rosa, C. B. R. Jesus, R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, Z. Fisk, e C. Rettori. “*Metallic Surface States Probed Within the Microwave Skin Depth of Putative Topological Insulator YBiPt*”. Em preparação.

Referências Bibliográficas

- [1] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_C = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11):3296–3297, Feb 2008.
- [2] Marianne Rotter, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 101(10):107006, Sep 2008.
- [3] Cao Wang, Linjun Li, Shun Chi, Zengwei Zhu, Zhi Ren, Yuke Li, Yuetao Wang, Xiao Lin, Yongkang Luo, Shuai Jiang, Xiangfan Xu, Guanghan Cao, and Zhu'an Xu. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(6):67006, 2008. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/83/i=6/a=67006>.
- [4] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, Wei Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen. Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *EPL (Europhysics Letters)*, 85(1):17006, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0295-5075/85/i=1/a=17006>.
- [5] X. Chen, P. Dai, D. Feng, T. Xiang, and F.-C. Zhang. Iron based high transition temperature superconductors. *ArXiv e-prints*, March 2014, 1403.2612.
- [6] Patricia L Alireza, Y T Chris Ko, Jack Gillett, Chiara M Petrone, Jacqueline M Cole, Gilbert G Lonzarich, and Suchitra E Sebastian. Superconductivity up to 29 K in SrFe_2As_2 and BaFe_2As_2 at high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1):012208, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=1/a=012208>.

- [7] Shuai Jiang, Hui Xing, Guofang Xuan, Cao Wang, Zhi Ren, Chunmu Feng, Jianhui Dai, Zhu'an Xu, and Guanghan Cao. Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(38):382203, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=38/a=382203>.
- [8] Shilpam Sharma, A. Bharathi, Sharat Chandra, V. Raghavendra Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, Ajay Gupta, and C. S. Sundar. Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 81:174512, May 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.174512>.
- [9] Qimiao Si and Frank Steglich. Heavy Fermions and Quantum Phase Transitions. *Science*, 329(5996):1161–1166, 2010, <http://www.sciencemag.org/content/329/5996/1161.full.pdf>. URL <http://www.sciencemag.org/content/329/5996/1161.abstract>.
- [10] R. H. Liu, T. Wu, G. Wu, H. Chen, X. F. Wang, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, Q. J. Li, B. C. Shi, W. S. Chu, Z. Y. Wu, and X. H. Chen. A large iron isotope effect in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Nature*, 459(7243):64–67, May 2009. ISSN 0028-0836. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature07981>.
- [11] Wangsheng Chu, Jie Cheng, Shengqi Chu, Tiandou Hu, Augusto Marcelli, Xianhui Chen, and Ziyu Wu. Iron Isotope Effect and Local Lattice Dynamics in the (Ba, K)Fe₂As₂ Superconductor Studied by Temperature-Dependent EXAFS. *Sci. Rep.*, 3:1750, April 2013. URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep01750>.
- [12] Parasharam M Shirage, Kunihiro Kihou, Kiichi Miyazawa, Chul-Ho Lee, Hijiri Kito, Hiroshi Eisaki, Takashi Yanagisawa, Yasumoto Tanaka, and Akira Iyo. Inverse Iron Isotope Effect on the Transition Temperature of the (Ba,K)Fe₂As₂ Superconductor. *Physical review letters*, 103(25):257003, 2009.
- [13] Parasharam M. Shirage, Kiichi Miyazawa, Kunihiro Kihou, Hijiri Kito, Yoshiyuki Yoshida, Yasumoto Tanaka, Hiroshi Eisaki, and Akira Iyo. Absence of an Appreciable Iron Isotope

- Effect on the Transition Temperature of the Optimally Doped $SmFeAsO_{1-y}$ Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105(3):037004, Jul 2010.
- [14] Johnpierre Paglione and Richard L. Greene. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nat Phys*, 6(9):645–658, Sep 2010. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1759>.
- [15] G. R. Stewart. Superconductivity in iron compounds. *Rev. Mod. Phys.*, 83:1589–1652, Dec 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1589>.
- [16] J. Munevar, H. Micklitz, J. Agüero, C. L. Zhang, H. Q. Luo, C. Argüello, Y. J. Uemura, P. Dai, and E. Baggio-Saitovitch. Interplay between superconductivity and antiferromagnetism in some iron-pnictide single crystals studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *ArXiv e-prints*, November 2011, 1111.5853.
- [17] Airat Khasanov, Satish C Bhargava, John G Stevens, Jianyi Jiang, Jeremy D Weiss, Eric E Hellstrom, and Amar Nath. Mössbauer studies of the superconducting cobalt/nickel-doped BaFe_2As_2 . Whither go the injected electron(s)? *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(20):202201, 2011. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=20/a=202201>.
- [18] E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, P. F. S. Rosa, L. Mendonça Ferreira, F. Garcia, G. de M. Azevedo, P. G. Pagliuso, and E. Granado. Co-Substitution Effects on the Fe Valence in the BaFe_2As_2 Superconducting Compound: A Study of Hard X-Ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 107:267402, Dec 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.267402>.
- [19] S. Ideta, T. Yoshida, I. Nishi, A. Fujimori, Y. Kotani, K. Ono, Y. Nakashima, S. Yamaichi, T. Sasagawa, M. Nakajima, K. Kihou, Y. Tomioka, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Ito, S. Uchida, and R. Arita. Dependence of Carrier Doping on the Impurity Potential in Transition-Metal-Substituted FeAs-Based Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 110:107007, Mar 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.107007>.

- [20] S. Ideta, T. Yoshida, M. Nakajima, W. Malaeb, T. Shimojima, K. Ishizaka, A. Fujimori, H. Kimigashira, K. Ono, K. Kihou, Y. Tomioka, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Ito, and S. Uchida. Effects of Zn substitution on the electronic structure of BaFe₂As₂ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 87:201110, May 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.201110>.
- [21] R. Kraus, V. Bisogni, L. Harnagea, S. Aswartham, S. Wurmehl, G. Levy, I. S. Elfimov, B. Büchner, G. A. Sawatzky, and J. Geck. Observation of charge accumulation and onsite Coulomb repulsion at transition metal impurities in the iron pnictides. *Phys. Rev. B*, 87:134516, Apr 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.134516>.
- [22] H. Wadati, I. Elfimov, and G. A. Sawatzky. Where Are the Extra *d* Electrons in Transition-Metal-Substituted Iron Pnictides? *Phys. Rev. Lett.*, 105:157004, Oct 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.157004>.
- [23] S L Liu and Tao Zhou. Effect of transition-metal substitution in iron-based superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(22):225701, 2012. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=22/a=225701>.
- [24] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides. *Nat Mater*, 10(12):932–935, December 2011. ISSN 1476-1122. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3120>.
- [25] E. Granado, L. Mendonça Ferreira, F. Garcia, G. de M. Azevedo, G. Fabbris, E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, P. F. S. Rosa, L. F. Bufaiçal, M. A. Avila, H. Terashita, and P. G. Pagliuso. Pressure and chemical substitution effects in the local atomic structure of BaFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 83:184508, May 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.184508>.
- [26] P. F. S. Rosa, C. Adriano, W. Iwamoto, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, and P. G. Pagliuso.

Evolution of Eu^{2+} spin dynamics in $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 86:165131, Oct 2012.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.165131>.

- [27] P. F. S. Rosa, C. Adriano, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, R. M. Fernandes, and P. G. Pagliuso. Unconventional superconductivity in substituted BaFe_2As_2 revealed by pair-breaking studies. *Submetido para Nature Scientific Reports*, 2014.
- [28] P. F. S. Rosa, B. Zeng, C. Adriano, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, L. Balicas, R. R. Urbano, and P. G. Pagliuso. Quantum Oscillations in EuFe_2As_2 single crystals. *Submetido para Physical Review B Rapid Comm.*, 2014.
- [29] B. Lake, G. Aeppli, K. N. Clausen, D. F. McMorrow, K. Lefmann, N. E. Hussey, N. Mangkorntong, M. Nohara, H. Takagi, T. E. Mason, and A. Schröder. Spins in the Vortices of a High-Temperature Superconductor. *Science*, 291(5509):1759–1762, 2001, <http://www.sciencemag.org/content/291/5509/1759.full.pdf>. URL <http://www.sciencemag.org/content/291/5509/1759.abstract>.
- [30] B. Lake, H. M. Ronnow, N. B. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. F. McMorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi, and T. E. Mason. Antiferromagnetic order induced by an applied magnetic field in a high-temperature superconductor. *Nature*, 415(6869):299–302, January 2002. ISSN 0028-0836. URL <http://dx.doi.org/10.1038/415299a>.
- [31] L. N. Bulaevskii, E. M. Chudnovsky, and M. P. Maley. Magnetic pinning in superconductor-ferromagnet multilayers. *Applied Physics Letters*, 76(18):2594–2596, 2000. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/76/18/10.1063/1.126419>.
- [32] Kazuhiko Kuroki and Ryotaro Arita. Possible high- T_c superconductivity mediated by antiferromagnetic spin fluctuations in systems with Fermi surface pockets. *Phys. Rev. B*, 64:024501, Jun 2001. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.024501>.

- [33] S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, Andriy H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda. Electronic nematicity above the structural and superconducting transition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$. *Nature*, 486(7403): 382–385, June 2012. ISSN 0028-0836. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature11178>.
- [34] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nat Phys*, 10(2):97–104, February 2014. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2877>.
- [35] Yuki Yanagi, Youichi Yamakawa, Naoko Adachi, and Yoshiaki Ono. Orbital Order, Structural Transition, and Superconductivity in Iron Pnictides. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(12):123707, 2010, <http://journals.jps.jp/doi/pdf/10.1143/JPSJ.79.123707>. URL <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.79.123707>.
- [36] Shuhua Liang, Adriana Moreo, and Elbio Dagotto. Nematic State of Pnictides Stabilized by Interplay between Spin, Orbital, and Lattice Degrees of Freedom. *Phys. Rev. Lett.*, 111: 047004, Jul 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.047004>.
- [37] Ming Yi, Donghui Lu, Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Adam P. Sorini, Alexander F. Kemper, Brian Moritz, Sung-Kwan Mo, Rob G. Moore, Makoto Hashimoto, Wei-Sheng Lee, Zahid Hussain, Thomas P. Devereaux, Ian R. Fisher, and Zhi-Xun Shen. Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ above the spin density wave transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(17):6878–6883, 2011, <http://www.pnas.org/content/108/17/6878.full.pdf+html>. URL <http://www.pnas.org/content/108/17/6878.abstract>.
- [38] M. G. Kim, R. M. Fernandes, A. Kreyssig, J. W. Kim, A. Thaler, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, J. Schmalian, and A. I. Goldman. Character of the structural and magnetic phase transitions in the parent and electron-doped BaFe_2As_2 compounds. *Phys. Rev. B*, 83: 134522, Apr 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.134522>.

- [39] R. R. Urbano, E. L. Green, W. G. Moulton, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, L. Bufaiçal, and P. G. Pagliuso. Distinct High- T Transitions in Underdoped $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 105(10):107001, Aug 2010.
- [40] Pengcheng Dai, Jiangping Hu, and Elbio Dagotto. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors. *Nat Phys*, 8(10):709–718, October 2012. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2438>.
- [41] J. Munevar, H. Micklitz, J. Agüero, Guotai Tan, Chenglin Zhang, Pengcheng Dai, and E. Baggio-Saitovitch. Superconductivity and antiferromagnetism in $Ba_{0.75}K_{0.25}Fe_2As_2$ single crystals as seen by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 88:184514, Nov 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.184514>.
- [42] J. Munevar, H. Micklitz, M. Alzamora, C. Argüello, T. Goko, F.L. Ning, T. Munsie, T.J. Williams, A.A. Aczel, G.M. Luke, G.F. Chen, W. Yu, Y.J. Uemura, and E. Baggio-Saitovitch. Magnetism in superconducting $EuFe_2As_{1.4}P_{0.6}$ single crystals studied by local probes. *Solid State Communications*, 187(0):18 – 22, 2014. ISSN 0038-1098. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810981400060X>.
- [43] M Alzamora, J Munevar, E Baggio-Saitovitch, S L Bud'ko, Ni Ni, P C Canfield, and D R Sánchez. First-order phase transitions in $CaFe_2As_2$ single crystal: a local probe study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(14):145701, 2011. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=14/a=145701>.
- [44] Hsin Lin, L. Andrew Wray, Yuqi Xia, Suyang Xu, Shuang Jia, Robert J. Cava, Arun Bansil, and M. Zahid Hasan. Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nat Mater*, 9(7):546–549, July 2010. ISSN 1476-1122. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2771>.
- [45] B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science*, 314(5806):

- 1757–1761, 2006, <http://www.sciencemag.org/content/314/5806/1757.full.pdf>. URL <http://www.sciencemag.org/content/314/5806/1757.abstract>.
- [46] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science*, 318(5851):766–770, 2007, <http://www.sciencemag.org/content/318/5851/766.full.pdf>. URL <http://www.sciencemag.org/content/318/5851/766.abstract>.
- [47] Liang Fu and C. L. Kane. Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump. *Phys. Rev. B*, 74:195312, Nov 2006. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.195312>.
- [48] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of topologically protected Dirac spin-textures and π Berry’s phase in pure Antimony (Sb) and topological insulator BiSb. *ArXiv e-prints*, September 2009, 0909.5509.
- [49] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat Phys*, 5(6):438–442, June 2009. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1270>.
- [50] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nat Phys*, 5(6):398–402, June 2009. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1274>.
- [51] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045>.

- [52] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5):1175–1204, Dec 1957.
- [53] C.P. Bean. Magnetization of Hard Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 8(6):250, Mar 1962.
- [54] Michael Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, 2^a edition, 1996.
- [55] Charles P. Poole, Horacio A. Farach, and Richard J. Creswick. *Superconductivity*. Academic Press, 2^a edition, 1996.
- [56] C. Nirmala Louis and K. Iyakutti. Electronic Band Structure and Metallization of KI and RbI under High Pressure. *physica status solidi (b)*, 233(2):339–350, 2002. ISSN 1521-3951. URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951\(200209\)233:2<339::AID-PSSB339>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951(200209)233:2<339::AID-PSSB339>3.0.CO;2-6).
- [57] Y.-f. Yang and D. Pines. Quantum critical behavior in heavy electron materials. *ArXiv e-prints*, April 2014, 1404.4672.
- [58] C Nirmala Louis and A Amalraj. High Pressure Band Structure, Metallization and Superconductivity of ZnSe and CdSe. 2013.
- [59] RJ Hemley. Effects of high pressure on molecules. *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 51:763+, 2000. ISSN 0066-426X.
- [60] Wellington Akira Iwamoto. Ressonância de spin eletrônico (ESR) em sistemas de dimensões reduzidas. Tese de Doutorado. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Endereço para versão digital: <http://webbif.ifi.unicamp.br/teses/apresentacao.php?filename=IF1514>.
- [61] Hiroshi Hasegawa. Dynamical Properties of $s-d$ Interaction. *Progress of Theoretical Physics*, 21(4):483–500, 1959, <http://ptp.oxfordjournals.org/content/21/4/483.full.pdf+html>. URL <http://ptp.oxfordjournals.org/content/21/4/483.abstract>.

- [62] Albert W Overhauser. Paramagnetic relaxation in metals. *Physical Review*, 89(4):689, 1953.
- [63] S. E. Barnes. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals. *Advances in Physics*, 30:801–938, November 1981.
- [64] J. Korringa. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. *Physica*, 16 (7-8):601 – 610, 1950. ISSN 0031-8914. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891450901054>.
- [65] D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori, and E.P. Chock. Electron spin resonance of Gd in the intermetallic compounds YCu, YAg, and LaAg: Wave vector dependence of the exchange interaction. *Solid State Communications*, 12(7):621 – 625, 1973. ISSN 0038-1098. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109873902998>.
- [66] N. W. Ashcroft and N. D. I. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [67] K. J Standley and (joint author.) Vaughan, R. A. (Robin Antony). *Electron spin relaxation phenomena in solids / [by] K. J. Standley [and] R. A. Vaughan*. London : Hilger, 1969. ISBN 0852740921.
- [68] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1961. URL <http://books.google.com.br/books?id=dyJRAAAAMAAJ>.
- [69] Jerry C. C. Chan. Spin echoes in half-integer quadrupole systems. *Concepts in Magnetic Resonance*, 11(6):363–377, 1999. ISSN 1099-0534. URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0534\(1999\)11:6<363::AID-CMR2>3.0.CO;2-A](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0534(1999)11:6<363::AID-CMR2>3.0.CO;2-A).
- [70] Bertrand I. Halperin. The quantized Hall effect. *Scientific American*, 254:52, 1986.
- [71] C. L. Kane. Windsor Summer School lectures on Topological Insulators and Superconductors. Endereço para versão digital: <http://www.physics.upenn.edu/~kane/>.

- [72] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.*, 49:405–408, Aug 1982. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.405>.
- [73] Rahul Roy. Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B*, 79:195322, May 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195322>.
- [74] Liang Fu and C. L. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, 76:045302, Jul 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.045302>.
- [75] Timothy H. Hsieh, Hsin Lin, Junwei Liu, Wenhui Duan, Arun Bansil, and Liang Fu. Topological crystalline insulators in the SnTe material class. *Nat Commun*, 3:982–, July 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1969>.
- [76] Hsin Lin, L. Andrew Wray, Yuqi Xia, Suyang Xu, Shuang Jia, Robert J. Cava, Arun Bansil, and M. Zahid Hasan. Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nat Mater*, 9(7):546–549, July 2010. ISSN 1476-1122. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2771>.
- [77] L. Andrew Wray, Su-Yang Xu, Yuqi Xia, David Hsieh, Alexei V. Fedorov, Yew San Hor, Robert J. Cava, Arun Bansil, Hsin Lin, and M. Zahid Hasan. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations. *Nat Phys*, 7(1):32–37, January 2011. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1838>.
- [78] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature*, 460(7259):1101–1105, August 2009. ISSN 0028-0836. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature08234>.

- [79] Pedram Roushan, Jungpil Seo, Colin V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, Dong Qian, Anthony Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, and Ali Yazdani. Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. *Nature*, 460(7259):1106–1109, August 2009. ISSN 0028-0836. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature08308>.
- [80] Peng Cheng, Tong Zhang, Ke He, Xi Chen, Xucun Ma, and Qikun Xue. Scanning tunneling microscopy studies of topological insulators. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(5):912 – 916, 2012. ISSN 1386-9477. <ce:title>SI:Topological Insulators</ce:title>.
- [81] J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, M.-H. Liu, D.-X. Qu, R. J. Cava, and N. P. Ong. Quantum Interference in Macroscopic Crystals of Nonmetallic Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 103:246601, Dec 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.246601>.
- [82] D. J. Kim, S. Thomas, T. Grant, J. Botimer, Z. Fisk, and Jing Xia. Surface Hall Effect and Nonlocal Transport in SmB_6 : Evidence for Surface Conduction. *Sci. Rep.*, 3:–, November 2013. URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep03150>.
- [83] D. J. Kim, T. Grant, and Z. Fisk. Limit Cycle and Anomalous Capacitance in the Kondo Insulator SmB_6 . *Phys. Rev. Lett.*, 109:096601, Aug 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.096601>.
- [84] Netanel H. Lindner, Gil Refael, and Victor Galitski. Floquet topological insulator in semiconductor quantum wells. *Nat Phys*, 7(6):490–495, June 2011. ISSN 1745-2473. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1926>.
- [85] Netanel H. Lindner, Doron L. Bergman, Gil Refael, and Victor Galitski. Topological Floquet spectrum in three dimensions via a two-photon resonance. *Phys. Rev. B*, 87:235131, Jun 2013. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.235131>.
- [86] Z. Fisk and J. P. Remeika. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 12. Elsevier Science Publishers, 1989.

- [87] Thales Macedo Garitezi. Magnetismo e supercondutividade em novos compostos intermetálicos à base de FeAs. Tese de Mestrado. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Endereço para versão digital: <http://webbif.ifi.unicamp.br/teses/apresentacao.php?filename=IF1503>.
- [88] T.M. Garitezi, C. Adriano, P.F.S. Rosa, E.M. Bittar, L. Bufaiçal, R.L. Almeida, E. Granado, T. Grant, Z. Fisk, M.A. Avila, R.A. Ribeiro, P.L. Kuhns, A.P. Reyes, R.R. Urbano, and P.G. Pagliuso. Synthesis and Characterization of BaFe₂As₂ Single Crystals Grown by Influx Technique. *Brazilian Journal of Physics*, 43(4):223–229, 2013. ISSN 0103-9733. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s13538-013-0144-z>.
- [89] Tamas Varga, Angus P. Wilkinson, and Ross J. Angel. Fluorinert as a pressure-transmitting medium for high-pressure diffraction studies. *Review of Scientific Instruments*, 74(10):4564–4566, 2003. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/74/10/10.1063/1.1611993>.
- [90] N. Suresh and J. L. Tallon. Thermodynamic properties of Pb determined from pressure-dependent critical-field measurements. *Phys. Rev. B*, 75:174502, May 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.174502>.
- [91] A Eiling and J S Schilling. Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300K and 0-10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn and In. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 11(3):623, 1981. URL <http://stacks.iop.org/0305-4608/11/i=3/a=010>.
- [92] James Keeler. Understanding NMR Spectroscopy. Endereço para versão digital: <http://www-keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/Irvine/>.
- [93] H. Xiao, T. Hu, S. K. He, B. Shen, W. J. Zhang, B. Xu, K. F. He, J. Han, Y. P. Singh, H. H. Wen, X. G. Qiu, C. Panagopoulos, and C. C. Almasan. Filamentary superconductivity

- across the phase diagram of $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 86:064521, Aug 2012. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.064521>.
- [94] A. Thaler, N. Ni, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. Physical and magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 82:014534, Jul 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.014534>.
- [95] N. Ni, A. Thaler, J. Q. Yan, A. Kracher, E. Colombier, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and S. T. Hannahs. Temperature versus doping phase diagrams for $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ ($\text{TM} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cu/Co}$) single crystals. *Phys. Rev. B*, 82(2):024519, Jul 2010.
- [96] Zhuan Xu, Qian Tao, Linjun Li, Jingqin Shen, Xiao Lin, and Guanghan Cao. Ni doping effect and phase diagram of Ni-doped. *Physica C: Superconductivity*, 470, Supplement 1(0):S447 – S448, 2010. ISSN 0921-4534. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453409006121>. Proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.
- [97] Simon A. J. Kimber, Andreas Kreyssig, Yu-Zhong Zhang, Harald O. Jeschke, Roser Valenti, Fabiano Yokaichiya, Estelle Colombier, Jiaqiang Yan, Thomas C. Hansen, Tapan Chatterji, Robert J. McQueeney, Paul C. Canfield, Alan I. Goldman, and Dimitri N. Argyriou. Similarities between structural distortions under pressure and chemical doping in superconducting BaFe_2As_2 . *Nat Mater*, 8(6):471–475, Jun 2009. ISSN 1476-1122. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2443>.
- [98] P. F. S. Rosa, C. Adriano, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, and P. G. Pagliuso. Site specific spin dynamics in BaFe_2As_2 : tuning the ground state by orbital differentiation. *Submetido para Nature Scientific Reports*, 2014.
- [99] A.A. Abrikosov and L.P. Gor'kov. *Sov. Phys. — JETP*, 12:1243, 1961.
- [100] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet, and P. R. Weiss. Properties of Superconducting Alloys

- Containing Paramagnetic Impurities. *Phys. Rev.*, 136:A1500–A1518, Dec 1964. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A1500>.
- [101] P. F. S. Rosa, C. Adriano, T. M. Garitezi, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, R. M. Fernandes, and P. G. Pagliuso. Possible unconventional superconductivity in substituted BaFe_2As_2 revealed by magnetic pair-breaking studies. *Submetido para Nature Scientific Reports*, 2014.
- [102] P. F. S. Rosa, T. M. Garitezi, C. Adriano, T. Grant, Z. Fisk, R. R. Urbano, R. M. Fernandes, and P. G. Pagliuso. Pressure effects on magnetic pair-breaking in Mn- and Eu-substituted BaFe_2As_2 . *Journal of Applied Physics*, 115(17):–, 2014. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/115/17/10.1063/1.4861577>.
- [103] A. Thaler, H. Hodovanets, M. S. Torikachvili, S. Ran, A. Kracher, W. Straszheim, J. Q. Yan, E. Mun, and P. C. Canfield. Physical and magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 84:144528, Oct 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.144528>.
- [104] Shuai Jiang, Hui Xing, Guofang Xuan, Cao Wang, Zhi Ren, Chunmu Feng, Jianhui Dai, Zhu'an Xu, and Guanghan Cao. Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(38):382203, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=38/a=382203>.
- [105] K.R. Lea, M.J.M. Leask, and W.P. Wolf. The raising of angular momentum degeneracy of f-Electron terms by cubic crystal fields. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(10):1381 – 1405, 1962. ISSN 0022-3697. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369762901920>.
- [106] U. Walter. Treating crystal field parameters in lower than cubic symmetries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 45(4):401 – 408, 1984. ISSN 0022-3697. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369784901471>.

- [107] N. P. Butch, P. Syers, K. Kirshenbaum, A. P. Hope, and J. Paglione. Superconductivity in the topological semimetal YPtBi. *Phys. Rev. B*, 84:220504, Dec 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.220504>.
- [108] P. G. Pagliuso, C. Rettori, M. E. Torelli, G. B. Martins, Z. Fisk, J. L. Sarrao, M. F. Hundley, and S. B. Oseroff. Crystal-field study in rare-earth-doped semiconducting YBiPt. *Phys. Rev. B*, 60:4176–4180, Aug 1999. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.4176>.
- [109] Anjan A. Reijnders, Y. Tian, L. J. Sandilands, G. Pohl, I. D. Kivlichan, S. Y. Frank Zhao, S. Jia, M. E. Charles, R. J. Cava, Nasser Alidoust, Suyang Xu, Madhab Neupane, M. Zahid Hasan, X. Wang, S. W. Cheong, and K. S. Burch. Optical evidence of surface state suppression in Bi-based topological insulators. *Phys. Rev. B*, 89:075138, Feb 2014. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.075138>.
- [110] R. R. Urbano, E. M. Bittar, M. A. Pires, L. Mendonça Ferreira, L. Bufaiçal, C. Rettori, P. G. Pagliuso, B. Magill, S. B. Oseroff, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao. Multiband effects in the electron spin resonance of Gd³⁺ in the intermediate-valence compound YbAl₃ and its reference compound LuAl₃. *Phys. Rev. B*, 75:045107, Jan 2007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.045107>.