



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

KARCIANO JOSÉ SANTOS SILVA

Preparação e caracterização estrutural, magnética e supercondutora dos  
ferro-calcogenetos  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$

Recife

2017

KARCIANO JOSÉ SANTOS SILVA

**Preparação e caracterização estrutural, magnética e supercondutora dos  
ferro-calcogenetos  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar

Recife

2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4- 1758

S586p Silva, Karciano José Santos.  
Preparação e caracterização estrutural, magnética e supercondutora dos ferro-calcogenetos  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  e  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_{0,88}$ . / Karciano José Santos Silva. – 2017  
99 f. fig., tab.

Orientador: José Albino Oliveira de Aguiar.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de materiais. Recife, 2017.  
Inclui referências.

1. Supercondutividade. 2. Calcogenetos. 3. Magnetismo. I. Aguiar, José Albino Oliveira de. (Orientador) II. Título

621.35                      CDD (22. ed.)                      UFPE-FQ 2017-59

KARCIANO JOSÉ SANTOS SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MAGNÉTICA E  
SUPERCONDUTORA DOS FERRO-CALCOGENETOS  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  E  
 $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 22/06/2017

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar**

Orientador

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández**

Examinador Interno

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida**

Examinadora Interna

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho**

Examinador Externo

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Dra. Laura Teresa Corredor Bohórquez**

Examinadora Externa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

## Agradecimentos

Ao longo dos quase 5 anos de trabalho que resultaram nesta tese, várias pessoas me ajudaram de diversas maneiras, contribuindo para a conclusão deste projeto. Portanto, gostaria aqui de expressar o meu agradecimento e reconhecimento às pessoas que participaram desta etapa importante na minha vida.

Agradeço primeiro a Deus, pois é do Senhor que vem minha inspiração, inteligência e sobretudo força para continuar e nunca desistir.

Agradeço especialmente a minha esposa, pela dedicação, compreensão, amor, apoio e paciência durante a jornada. Com certeza você foi fundamental nesta caminhada. Te amo muito!!!

Aos meus filhos Benjamin e Benício, pelos momentos mais especiais da minha vida.

A minha mãe, que com muita força e garra continuou a luta, depois da morte de nosso pai, para que meus irmãos e eu nos tornássemos pessoas responsáveis e de bem. Muito obrigado também pelas orações minha querida mãezinha!

Ao sr. José Carlos e dona Ana Lúcia; meus sogros, mas me adotaram como o filho mais velho. Serei eternamente grato! Não somente porque vocês me deram a mulher da minha vida, mais pelo suporte que sempre nos dão quando mais precisamos. Vocês são exemplos de vida!!!

Ao meu pai, em memória, pela dedicação, apoio e paciência em toda a sua vida. Apesar de te-lô perdido cedo, sua lembrança levarei para o resto da minha vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. José Albino, pela sua confiança, dedicação e amizade.

Ao professor David, pela dedicação e o excelente curso de raios-x que ministrou durante seu trabalho na Pós-Graduação.

Ao professor Carlos Parra, pela colaboração durante seu trabalho na Pós-Graduação.

Ao professor Carlos Passos e à Universidade Federal do Espírito Santo pela valiosa ajuda na fabricação das amostras.

Ao professor Petrucio Barrozo e à Universidade Federal de Sergipe pela valiosa ajuda na obtenção de alguns resultados de magnetização de algumas amostras.

Ao meu caro Gilvan, técnico do Departamento de Engenharia Química, responsável pelo selamento das amostras abordadas nesta tese.

Ao CETENE, pela sua grande ajuda nas medidas de difração de raios-x.

Ao corpo técnico do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, que nos ajudaram diretamente nas medidas necessárias para o trabalho e se mostraram sempre prestativos: Tarcyla Gomes (raios-x), Maria Virgínia Barbosa (Laboratório de Química), Sérgio dos Santos (Microscópio Eletrônico), Gustavo Rogério Barbosa e Rogério Pontes (Criogenia), Marcos Aurélio do Nascimento (Eletrônica).

Aos meus colegas: Wilmer, Ariday, Flávia e Daniela. Mas, em especial, ao meu colega Davian. Aprendi muitas coisas com você. Muito obrigado!!!

Finalmente, aos órgãos financiadores CAPES, FACEPE e CNPq, pelo apoio financeiro.

*"Que darei eu ao SENHOR, por todos os benefícios que me tem feito?"*

***Salmos 116:12.***

## Resumo

A descoberta dos supercondutores pnictídeos ( $LaFeAsO_{1-x}F_x$  e  $SmFeAsO_{1-x}F_x$ ) em 2008, contribuiu para o surgimento de novos supercondutores contendo os elementos calcogênios  $S$ ,  $Se$  e  $Te$  na sua composição. Estes sistemas são interessantes por que apresentam interações entre supercondutividade e magnetismo a nível atômico. Tal fenômeno tem chamado a atenção dos pesquisadores, uma vez que isto confronta diretamente a concepção tradicional da supercondutividade. Este trabalho apresenta um estudo das propriedades estruturais, magnéticas e supercondutoras do ferro-calcogeneto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . No caso do  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , as amostras foram obtidas em diferentes rotas de tratamento térmico, e pôde-se comprovar a importância do uso de uma baixa taxa de resfriamento durante o processo de síntese. Verificou-se que uma dessas amostras apresentam uma estrutura do tipo lamelar altamente orientada. No estudo das propriedades de transporte foi possível relacionar a disposição das lamelas com o alargamento do intervalo de temperatura da transição supercondutora. As propriedades magnéticas em altas temperaturas foram estudadas e verificou-se uma transição (FM-PM) em  $T = 843$  K. A caracterização morfológica, estrutural e magnética foi realizada no sistema policristalino  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . A análise morfológica revelou que as amostras são formadas por grãos constituídos de lamelas distorcidas. Todas as amostras apresentam estrutura tetragonal e os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  não sofreram mudanças significativas com o aumento da porcentagem de  $Cr$ . As medidas magnéticas mostram uma discreta melhora na temperatura de transição supercondutora, com relação ao incremento de  $Cr$ , onde o seu valor máximo ocorreu para  $x = 0,03$ . As medidas magnéticas em altas temperaturas também mostraram uma transição FM-PM em todas as amostras da série.

**Palavras-chave:** Supercondutividade. Calcogenetos. Magnetismo.

## Abstract

The discovery of superconducting pnictides ( $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  e  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ) in 2008, contributed to the emergence of new superconductors containing the elements S, Se and Te in its composition. These systems are interesting because they show interactions between superconductivity and magnetism on an atomic scale. This phenomenon has called attention from researchers, since it directly confronts the traditional conception of superconductivity. This work presents a study of the structural, magnetic and superconducting properties of iron-chalcogenides  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  and  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_{0.88}$ . The  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  samples were obtained at different thermal treatment routes and it was able to prove the importance of using a low cooling rate during the synthesis process. It was found that one of these samples have a highly oriented lamellar structure. From the transport properties study it was possible to relate the arrangement of lamellae to the superconducting transition temperature range. The magnetic properties at high temperature have been studied and it has been verified a transition at  $T = 843$  K. The morphological, structural and magnetic characterization was performed on polycrystalline system  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_{0.88}$ . Morphological analysis revealed that samples are formed by grains consisting of distorted lamellae. All samples have tetragonal structure and lattice parameters  $a$  and  $c$  did not show significant changes with percentage increase of  $\text{Cr}$ . The magnetic measurements show a slight improvement in the superconducting transition temperature, with respect to an increase of  $\text{Cr}$ , where the maximum value occurred for  $x = 0,03$ . The magnetic measurements at high temperatures also show an FM-PM transition in all samples.

**keywords:** Superconductivity. Chalcogenides. Magnetism.

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b> . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Supercondutividade e os Supercondutores a Base de Ferro</b> . .	12
2.1	<i>Introdução</i>	
2.2	<i>Supercondutores a Base de Ferro</i> . . . . .	16
2.3	<i>Supercondutores Ferrocalcogenetos</i> . . . . .	18
2.3.1	Família 11 - $Fe(Se,Te)$ . . . . .	18
2.3.2	Família 122 - $A_xFe_{2-y}Se_2$ . . . . .	24
2.3.3	Outros Supercondutores a base de ferro . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais de Análises</b> . . . . .	30
3.1	<i>Técnicas usadas para o crescimento das amostras</i> . . . . .	30
3.1.1	Crescimento de amostras policristalinas . . . . .	30
3.1.2	Crescimento de amostras monocristalinas . . . . .	31
3.2	<i>Técnicas de Caracterização</i> . . . . .	32
3.2.1	Difração de raios-x . . . . .	32
3.2.2	Método de Scherrer . . . . .	33
3.2.3	Método de Refinamento Rietveld . . . . .	34
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	35
3.2.5	Medidas de Resistividade . . . . .	37
3.2.6	Medidas de Magnetização . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Supercondutor Ferrocalcogeneto <math>FeSe_{0,5}Te_{0,5}</math></b> . . . . .	41
4.1	<i>Preparação das amostras</i> . . . . .	41
4.1.1	Rotas de Tratamentos Térmicos . . . . .	42
4.2	<i>Caracterização Microestrutural</i> . . . . .	44
4.3	<i>Caracterização Estrutural</i> . . . . .	46
4.4	<i>Caracterização Elétrica</i> . . . . .	49
4.5	<i>Caracterização Magnética</i> . . . . .	50
4.5.1	Resultados do $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ produzido pelo 2º Tratamento Térmico . . .	50
4.5.2	Resultados do $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ produzido pelo 3º Tratamento Térmico . . .	53

<b>5</b>	<b>Ferrocogenetos <math>Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}</math></b> . . . . .	<b>58</b>
5.1	<i>Série <math>Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}</math></i> . . . . .	58
5.1.1	Preparação das amostras . . . . .	59
5.2	<i>Caracterização Microestrutural</i> . . . . .	61
5.3	<i>Caracterização Estrutural</i> . . . . .	68
5.4	<i>Caracterização Elétrica</i> . . . . .	73
5.5	<i>Caracterização Magnética</i> . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b> . . . . .	<b>85</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>88</b>

## 1 Introdução

Em 1911 surgia um dos fenômenos mais intrigantes já descobertos, a supercondutividade. A supercondutividade é uma propriedade física intrínseca de certos materiais, que, quando resfriados à temperaturas baixas, conduzem corrente elétrica sem perdas. Mesmo depois de todos esses anos, ela continua a despertar o interesse de muitos pesquisadores, e, alguns desafios ainda não foram superados. Um dos pontos que tem chamado atenção são os sistemas envolvendo correlações entre supercondutividade e magnetismo. A principal questão envolvendo esta problemática consiste em determinar como estas ordens, supercondutora e magnética, podem coexistir a nível atômico, uma vez que isto confronta diretamente a concepção tradicional da supercondutividade. Em geral, a possibilidade de coexistência de um estado supercondutor estável com um ordenamento magnético é descartada, uma vez que a interação eletromagnética propicia a quebra dos pares de Cooper.

A interação entre supercondutividade e ordenamento antiferromagnético ou com ondas de densidade de spins (spin density waves -SDW, em Inglês) tem sido intensamente estudada nos cupratos, pois acredita-se estar relacionada com a origem da supercondutividade nestes sistemas de alta temperatura crítica ( $T_c$ ). A descoberta em 2008 dos mais novos supercondutores ferropnictídeos,  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  ( $T_c = 26K$ ),  $SmFeAsO_{1-x}F_x$  ( $T_c = 55K$ ) e  $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$  ( $T_c = 56K$ ) veio a corroborar neste estudo, principalmente devido a confirmação da coexistência de supercondutividade com ordenamento antiferromagnético. Por causa disto, os ferropnictídeos tem sido comparados aos cupratos. Acredita-se que eles possam ter a mesma origem de supercondutividade que estes. No entanto, nenhum consenso foi alcançado sobre esta questão até o momento.

A posterior descoberta dos supercondutores ferrocalcogenetos  $Fe_{1+y}(Te_{1-x}Se_x)$ , que se tornaram membros importantes da família de supercondutores baseados em ferro, deu mais força ao estudo das interações magnéticas e supercondutoras [1, 2]. Embora eles exibam supercondutividade não-convencional, que é semelhante aos ferropnictídeos, estes sistemas apresentam muitas propriedades particulares, tais como: (a) uma estrutura cristalina mais simples; (b) Apesar da temperatura de transição supercondutora  $T_c$  de  $Fe_{1+y}(Te_{1-x}Se_x)$  ser relativamente baixa (8 – 15 K), este sistema apresenta um aumento de  $T_c$  (26, 2 – 37K) sob pressão hidrostática; (c)  $Fe_{1+y}(Te_{1-x}Se_x)$  não contém As, sendo mais seguro o seu manuseio.

Este trabalho tem como objetivo ampliar o grau de conhecimento sobre a preparação e caracterização estrutural e magnética das amostras  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-x com refinamento Rietveld, microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura e magneticamente através de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura. Foi possível relacionar a resposta supercondutora com o tipo de estrutura apresentada pelos compostos.

Esta tese está assim dividida:

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão das propriedades físicas dos sistemas ferrocálcogenetos, dando ênfase principalmente ao sistema  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ . O sistema  $M_xFe_{1-x}Se_{0,85}$  ( $M$  = metal de transição) também é abordado.

No capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais usadas nas caracterizações das amostras estudadas. Descreve-se também os principais equipamentos utilizados para obtenção dos resultados.

No Capítulo 4 é descrito os procedimentos de confecção e caracterização das amostras do supercondutor  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ . São apresentados e discutidos os resultados experimentais de difração raios-x com aplicação do método Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, transporte e magnetização dc, referente aos estudos realizados.

No capítulo 5 é descrita a preparação e caracterização das amostras do sistema  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . São apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos de difração de raios-x com aplicação do método Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e de magnetização dc.

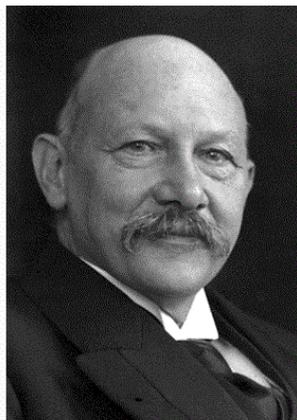
No capítulo 6 é apresentada as conclusões e as perspectivas para a continuidade da pesquisa desenvolvida nesse trabalho.

## 2 Supercondutividade e os Supercondutores a Base de Ferro

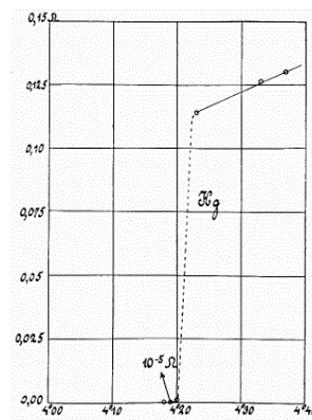
Neste capítulo é apresentado um breve histórico da descoberta da supercondutividade bem como dos materiais supercondutores a base de ferro. Algumas características importantes como estrutura, morfologia, medidas elétricas e magnéticas de alguns ferrocálcogenetos são discutidos, principalmente dos compostos  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $M_xFe_{1-x}Se_{0,85}$ , alvos de estudo deste trabalho.

### 2.1 Introdução

A supercondutividade foi descoberta em 1911 na Holanda, pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (Figura 2.1(a)), três anos após ter conseguido liquefazer, pela primeira vez na história, o gás hélio [3]. O hélio líquido permitiu a possibilidade de se alcançar temperaturas próximas ao zero absoluto (0 Kelvin). Seu interesse era saber o que poderia acontecer com os elétrons quando um metal era esfriado. Então, Onnes e o seu estudante Gilles Holst mediram a resistência do mercúrio diminuindo a temperatura. Eles observaram o surpreendente desaparecimento descontínuo da resistência elétrica na amostra de mercúrio, quando foi atingida a temperatura de  $T = 4,2$  K [4] (ver Figura 2.1(b)). Esta temperatura recebeu o nome de temperatura crítica ( $T_c$ ). Por esta descoberta, Onnes foi laureado com o prêmio Nobel de Física em 1913 [3].



(a)



(b)

Figura 2.1 – (a) Heike Kamerlingh Onnes. (b) A curva original  $R$  vs  $T$  de Kamerlingh Onnes mostrando a transição normal-supercondutora do mercúrio [4].

Em 1933, Walter Meissner e Robert Ochsenfeld descobriram o diamagnetismo perfeito [4]. Eles perceberam que um material supercondutor, quando resfriado até  $T < T_c$  na presença de um campo magnético, expulsa o fluxo magnético de seu interior (ver Figura 2.2). Este fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner-Ochsenfeld. Quando a temperatura era maior que  $T_c$ , o material se comportava como um condutor normal.

Portanto, a supercondutividade possui duas características fundamentais: (a) ausência de resistência elétrica abaixo de uma temperatura crítica e (b) expulsão do campo magnético aplicado (efeito Meissner-Ochsenfeld), também abaixo de uma temperatura crítica.

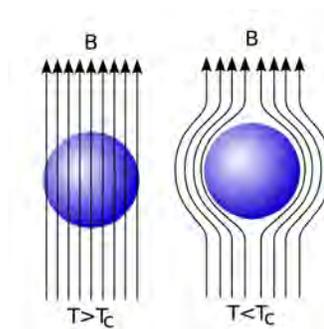


Figura 2.2 – Diagrama esquemático do campo magnético sendo expulso do interior de um material supercondutor [Figura extraída da internet: <http://dragaosemchama.com.br/2014/03/levitacao-quantica-como-funciona/>].

A primeira teoria desenvolvida capaz de descrever as duas propriedades principais da supercondutividade, foi proposta pelos irmãos Fritz e Heinz London em 1934. Eles formularam duas equações, que descrevem os campos magnético e elétrico microscópicos [4].

Em 1950 Vitaly Ginzburg e Lev Landau desenvolveram a segunda teoria fenomenológica da supercondutividade. Eles introduziram o conceito de comprimento de coerência, que está relacionado com a variação espacial do parâmetro de ordem (função de onda  $\Psi(\vec{r})$  que descreve o comportamento quântico dos elétrons supercondutores). Eles também definiram um parâmetro ( $\kappa$ ), conhecido como parametro de Ginzburg-Landau, que é a razão entre o comprimento de penetração e o comprimento de coerência,  $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$ .

Em 1954, Alexei Abrikosov demonstrou que o campo magnético pode penetrar na amostra supercondutora como tubos de fluxo quantizado, que tomam a forma de linhas de vórtice [3]. A minimização da energia de interação entre os vórtices origina um estado de

equilíbrio em forma de uma rede triangular (ou hexagonal) denominada *rede de vórtices de Abrikosov*. Esses novos supercondutores foram chamados de supercondutores do tipo II. Três anos depois, em 1957, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer formularam uma teoria microscópica capaz de explicar a supercondutividade de materiais submetidos a baixa temperatura [4]. Esta teoria (que lhes renderam o prêmio nobel em 1972), conhecida como teoria BCS, rapidamente alcançou aceitação na comunidade científica, já que descrevia de modo satisfatório dados experimentais observados nos supercondutores. A teoria BCS tem como ponto principal a formação de pares de elétrons mediada por fônons, chamados de pares de Cooper. Vale ressaltar que foi o alemão Herbert Fröhlich quem primeiro sugeriu a atração de elétrons via fônons e que essa atração produzia um gap (banda proibida) de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado [3].

Em geral, a teoria BCS limita as temperaturas de transição supercondutora para um valor abaixo de 30 K. O valor limite de  $T_c$  foi calculada em função de constantes de acoplamento elétron-fonon e elétron-elétron no âmbito da teoria de forte acoplamento [5]. Na verdade, nenhum composto supercondutor com valor de  $T_c$  maior do que 30 K foi descoberto durante muito tempo. Neste contexto, os compostos supercondutores de baixa temperatura mais importantes eram os compostos metálicos  $A15$  ( $Nb_3Ge$ ,  $T_c = 22$  K) [6] e as Fases Chevrel ( $PbMo_6Se_8$ ,  $T_c = 18$  K) [7].

Os compostos conhecidos como fases Chevrel, ou seja, uma série de sulfuretos de molibdênio ternários foi relatado por Chevrel *et al.* em 1971 [8]. Estes compostos podem ser escritos pela fórmula geral  $M_xMo_6S_8$ , em que  $M$  é um átomo metálico e  $x$  assume os valores entre 1 e 4, dependendo do elemento  $M$ . A supercondutividade em muitas destas novas fases foi observada somente um ano depois por Matthias e seus colaboradores [9], e a maior temperatura crítica alcançada foi de  $T_c \approx 13,7$  K, para o composto  $PbMo_6S_8$ . A descoberta das fases Chevrel supercondutoras trouxe à tona uma situação completamente nova. Nunca antes tinha sido observada a existência de supercondutividade em uma rede regular de íons magnéticos. McCallum *et al.* relatou uma possível indicação de uma transição de fase magnética no estado supercondutor em uma medida de calor específico no composto  $GdMo_6Se_8$  [10]. Os supercondutores nos quais verifica-se a coexistência de supercondutividade e magnetismo é chamado de supercondutores magnéticos.

Até 1986 não se conhecia um material que possuísse uma temperatura crítica superior a 23 K. Neste mesmo ano, o alemão Johannes Georg Bednorz e o suíço Karl Alexander Müller, ambos da IBM, superaram esta marca com a obtenção de um sistema cerâmico que possuía temperatura crítica superior a 30 K [3]. O sistema em questão foi o  $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-\gamma)}$  (LBCO). A descoberta deste sistema cerâmico causou grandes abalos à teoria BCS, visto que a mesma era incapaz de descrever corretamente o comportamento destes materiais, conhecidos como supercondutores de alta temperatura crítica. Na verdade, não existe uma teoria que descreva satisfatoriamente estes sistemas e os supercondutores magnéticos. Bednorz e Müller receberam o prêmio Nobel de Física em 1987.

Após a descoberta de Bednorz e Müller, uma corrida teve início na busca de novos materiais à base de óxidos de cobre (cupratos) com temperaturas críticas maiores. Em 1987, o chinês Paul Ching-Wu Chu e sua equipe, sintetizaram uma cerâmica com  $T_c = 93$  K [11]. Trata-se da famosa cerâmica  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , conhecida por YBCO (Fig. 2.3), de estrutura cristalina ortorrômbica. Paul Chu não foi o único a verificar a supercondutividade no sistema YBCO. O americano Robert J. Cava [12] e colaboradores, naquele mesmo ano, também publicaram um artigo confirmando as propriedades supercondutoras do YBCO, equivalentes àsquelas vistas por Chu.

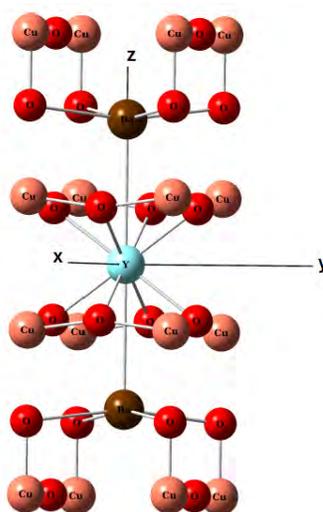


Figura 2.3 – Estrutura cristalina do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [3].

Após as fases Chevrel, muitos outros materiais onde a supercondutividade e ordenamento magnética parece coexistir surgiram, como o sistema  $RNi_2B_2C$  (onde  $R$  são

os terras raras  $Tm$ ,  $Er$ ,  $Ho$  e  $Dy$ ) [13] e os compostos ternários  $ReRh_4B_4$  (onde  $Re$  é um terra rara) [14]. Neste mundo dos supercondutores magnéticos, vale lembrar também dos rutenocupratos. O  $RuGd-1212$  possui estrutura anisotrópica, constituída por uma sucessão de planos atômicos  $Ru-O_2$  e  $Cu-O_2$ , intercalados por camadas de  $Sr-O$  e  $Gd$  [15]. A supercondutividade destes sistemas deve-se ao plano  $Cu-O$ , enquanto que as propriedades magnéticas estão basicamente relacionados aos planos  $Ru-O$ . Verificou-se neste sistema uma transição magnética com temperatura de Neél de  $T = 133$  K, que influencia a ordem supercondutora estabilizada a partir de  $T_c \sim 40 - 50$  K.

Ainda no estudo das interações entre o magnetismo e a supercondutividade, a ocorrência de supercondutividade em alta temperatura nos cupratos, próximo da fase antiferromagnética, tem levado muitos pesquisadores especular que a supercondutividade e o magnetismo estão intimamente relacionados. Para muitos, têm-se assumido que essas duas formas de ordem competem e não coexistem [16]. Por outro lado, há relato da existência de antiferromagnetismo em baixas temperaturas na fase supercondutora [17].

Nos últimos anos os ferros-pnictídeos e os ferros-calcogenetos têm sido objeto de intenso estudo por causa de suas propriedades físicas interessantes. A coexistência de antiferromagnetismo e supercondutividade também foi confirmada nestes compostos [18]. Outra característica importante destes sistemas é o fato deles apresentarem alta temperatura de transição supercondutora, chegando até 56 K, para o composto  $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$  [19]. O fato do ferroseleneto ter uma estrutura mais simples, tem estimulado muitas pesquisas para tentar entender a supercondutividade de alta  $T_c$ .

## 2.2 Supercondutores a Base de Ferro

A descoberta dos supercondutores magnéticos, tais como as fases Chevrel [20] ( $M_xMo_6S_8$ , onde  $M$  é um átomo metálico e  $x$  assume valores entre 1 e 4), despertou um enorme interesse na pesquisa de materiais com propriedades semelhantes, o que resultou na descoberta de vários outros grupos de supercondutores, entre os quais podem ser citados: os ferropnictídeos  $LnFeAs(O, F)$  (1,1,1,1) ( $Ln = La, Sm$ ) [21, 22, 23] e  $(Ba, K)Fe_2As_2$  [24]; e os ferrocalcogenetos  $A_xFe_{2-y}Se_2$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl/K$  e  $Tl/Rb$ ) [25, 26, 27] e  $Fe_{1+y}(Te_{1-x}Se_x)$  [28, 29]. Os ferropnictídeos e os ferrocalcogenetos possuem características estruturais comuns (ver Figura 2.4). Eles consistem de camadas  $FePn$  ou

$FeCh$  ( $Pn =$  pnictogênio e  $Ch =$  calcogênio), que produzem a corrente supercondutora [24], nas quais os átomos de  $Fe$  estão rodeados por quatro átomos de  $Pn/Ch$ , formando tetraedros  $Fe(Pn/Ch)_4$ . A forma de um tetraedro  $Fe(Pn/Ch)_4$  pode ser definida através de dois tipos de ângulos de ligação ( $Pn/Ch$ )- $Fe$ -( $Pn/Ch$ )  $\alpha$  e  $\beta$ , como mostra a Figura 2.5. Em um tetraedro regular,  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais e valem  $109,47^\circ$  [24].

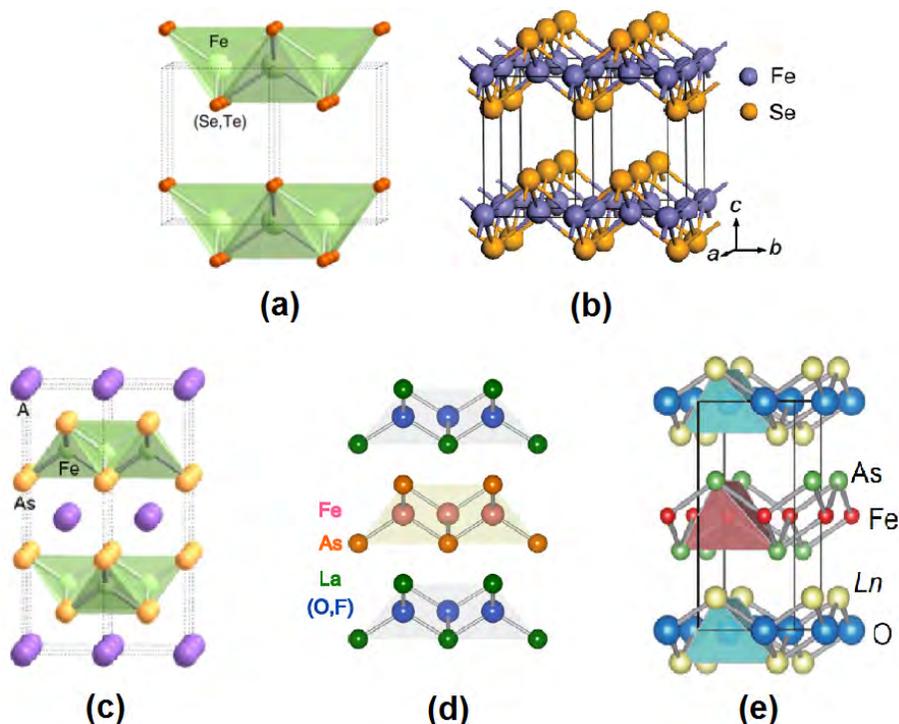


Figura 2.4 – Estruturas cristalinas de supercondutores a base de ferro. (a) Sistema  $Fe(Se,Te)$  [24], (b) Sistema  $FeSe$  [30], (c) Sistema  $AFe_2As_2$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ), (d) Sistema  $LaFeAs(O,F)$  [31] e (e) Sistema  $LnFeAsO$ . No caso do sistema  $AFe_2As_2$ , a supercondutividade é induzida quando o sítio  $A$  é dopado com um metal alcalino. A temperatura de transição supercondutora máxima é alcançada para  $(Ba,K)Fe_2As_2$  ( $T_c = 38K$ ) [24].

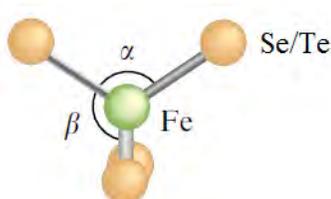


Figura 2.5 – Geometria do tetraedro  $Fe(Se,Te)_4$  do sistema  $FeSe_{1-x}Te_x$ .  $\alpha$  e  $\beta$  representam os ângulos de ligação  $Ch-Fe-Ch$ .

Os supercondutores a base de ferro com maior temperatura de transição supercondutora ( $T_c$ ) são os que possuem  $LnFeAsO$  ( $Ln =$  Terra Rara) como composto de origem,

e o  $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$  com  $T_c = 56$  K é o composto com maior  $T_c$  entre todos os supercondutores volumétricos a base de Ferro [19]. Mas o fato dos sistemas FeSe possuírem uma estrutura cristalina mais simples, tornam estes sistemas um candidato em potencial para o entendimento da supercondutividade em altas temperaturas.

Novas descobertas têm conduzido as pesquisas em materiais supercondutores a novos caminhos. Experimentos recentes em filmes de  $FeSe$  depositados em um substrato de  $SrTiO_3$  revelaram que o efeito da interface pode ser usado para explicar a supercondutividade nesses materiais, com  $T_c$  podendo chegar a 109 K [32], um recorde entre todos os supercondutores a base de ferro.

Nas seções seguintes serão abordados alguns supercondutores pertencentes ao sistema  $FeSe$ .

### 2.3 Supercondutores Ferrocalcogenetos

#### 2.3.1 Família 11 - $Fe(Se,Te)$

Estudos de magnetismo e supercondutividade em sistemas a base de arsênio levaram à descoberta de novos sistemas supercondutores. Recentemente, foram publicados artigos que relatam que o sistema  $FeSe$  é supercondutor, com  $T_c \simeq 8$  K [33, 34]. A fase  $\beta$ - $FeSe$  possui estrutura tetragonal do tipo PbO (grupo espacial  $P4/nmm$ ) [35], a mais simples entre os supercondutores a base de  $Fe$  (Figura 2.4). McQueen *et al.* tem chamado atenção ao fato de que algumas publicações tem referido, impropriamente, a fase  $\beta$ - $FeSe$  como  $\alpha$ - $FeSe$  [33]. O mesmo relata que é a fase  $\beta$ - $FeSe$  que é tetragonal e supercondutora, de acordo com o diagrama de fase [36].

A Figura 2.6 mostra o difratograma de raios-x de uma amostra  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  altamente orientada [37], onde são observados apenas picos da família  $(00l)$ . A Figura 2.7 mostra a morfologia desse mesmo composto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ , ao longo do plano  $ab$  (Figura 2.7(a)) e do eixo  $c$  (Figura 2.7(b)) [38]. Grandes regiões planas podem ser vistas ao longo do plano  $ab$ , sem domínios distintos, e com orientações diferentes. A estrutura das amostras ao longo do eixo  $c$  é constituído por um conjunto de folhas extremamente finas com espessura estimada de 100 nm.

Uma característica importante que tem sido observada nos supercondutores a base de ferro é a forte correlação entre a estrutura cristalina e a supercondutividade. A super-

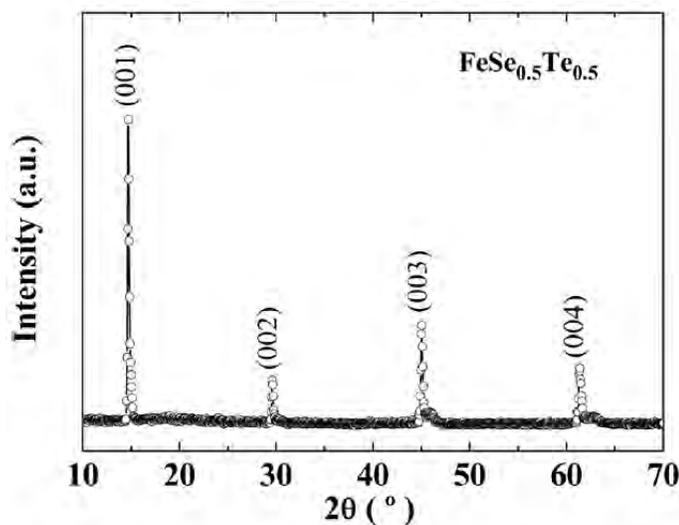


Figura 2.6 – Difratoograma de raio-x da amostra  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  [37].

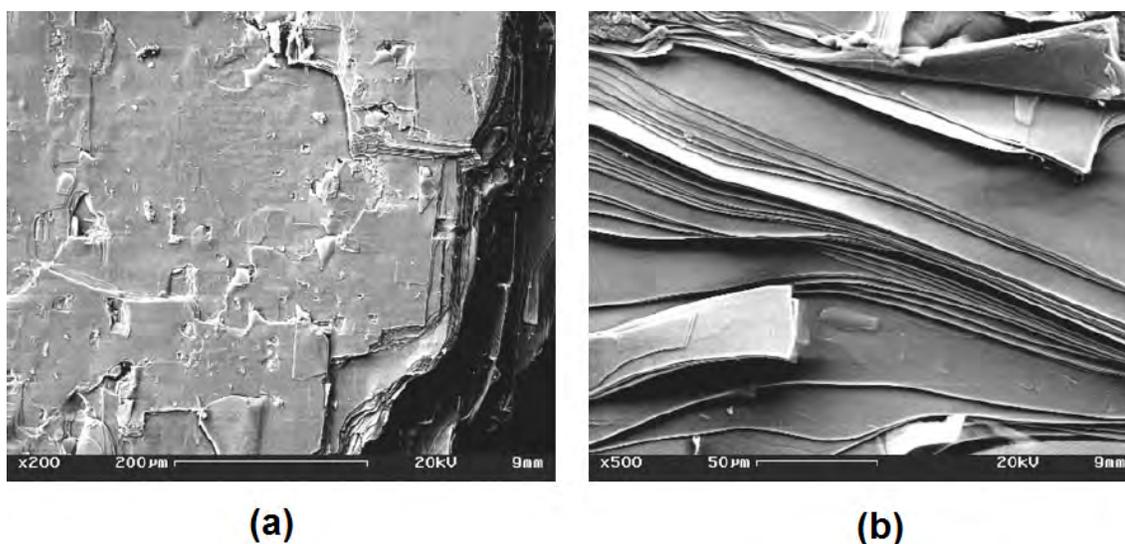


Figura 2.7 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  (a) ao longo do plano  $ab$  e (b) ao longo do eixo  $c$  [38].

condutividade pode ser induzida tanto pela aplicação de pressão hidrostática [39] quanto pela substituição de átomos isovalentes ( $P$  por  $As$  no caso dos pnictídeos [40]). No caso dos compostos mistos com  $Se$  e  $Te$ , quando dopamos o composto  $FeSe$  com  $Te$ , de forma a obter  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ , os átomos de telúrio ocupam os sítios do selênio e criam uma pressão química na rede, devido a diferença dos raios atômicos ( $r_{Se} = 103$  pm e  $r_{Te} = 123$  pm). Este composto pode apresentar uma temperatura de transição supercondutora de  $13,5 - 15$  K, que é maior que a do composto  $FeSe$  (8 K), como mostram as Figuras 2.8 e 2.9 [41, 42]. O ferrocálcogeneto  $Fe(Se,Te)$  também possui uma estrutura em

camadas, consistindo de um empilhamento de redes tetraédricas ferro-calcogênio  $Fe-X$  ( $X = Se$  e  $Te$ ), ao longo do eixo  $c$ . Estes sistemas cristalizam-se na estrutura tetragonal do tipo  $PbO$  e possuem grupo espacial  $P4/nmm$  (ver Figura 2.4). A tabela 2.1 mostra os parâmetros de rede reportados na literatura para o composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , obtidos através de difratogramas de raios-x em três temperaturas diferentes.

Temperatura	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Referência
4, 5K	3,8003	5,9540	[43]
6K	3,8010	5,9500	[42]
300K	3,8090	5,9950	[42]

Tabela 2.1 – Parâmetros de rede reportados para o composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ .

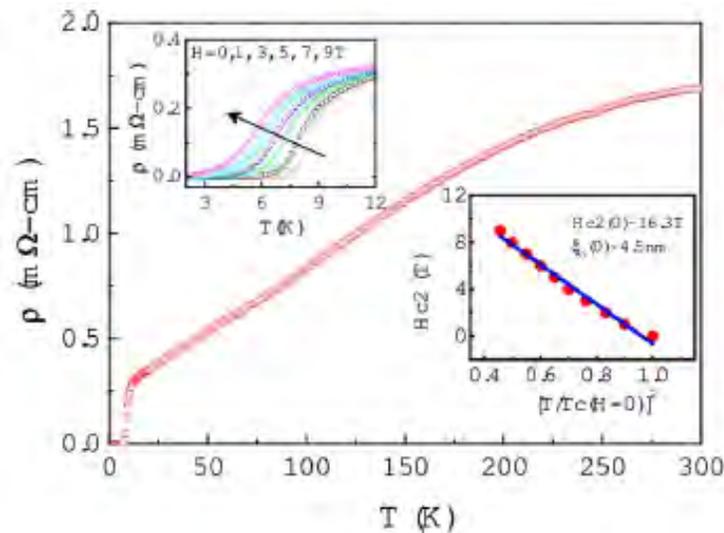


Figura 2.8 – Transição resistiva do  $FeSe$ . No inserto superior é mostrada uma ampliação da região próxima a  $T_c$  da resistividade na presença de campos magnéticos. No inserto inferior mostra-se  $H_{c2}(T)$  deduzido das medidas de resistividade na presença de campo [44].

A Figura 2.8 mostra a transição resistiva de uma amostra típica de  $FeSe$  [44]. No inserto superior pode ser observado o efeito causado na resistividade pela aplicação do campo magnético. No inserto inferior mostra-se  $H_{c2}(T)$  deduzido das medidas de resistividade na presença de campo. Na Figura 2.9(a) pode ser visto a resistividade na fase normal e a transição supercondutora para amostras da série  $FeTe_{1-x}Se_x$ . A Figura 2.9(b) mostra a magnetização do composto  $FeTe_{0,5}Se_{0,5}$ . O valor de  $T_c$ , que é o valor da temperatura na qual ocorre o desvio (queda) na medida de magnetização, é próximo do valor observado na Figura 2.9(a).

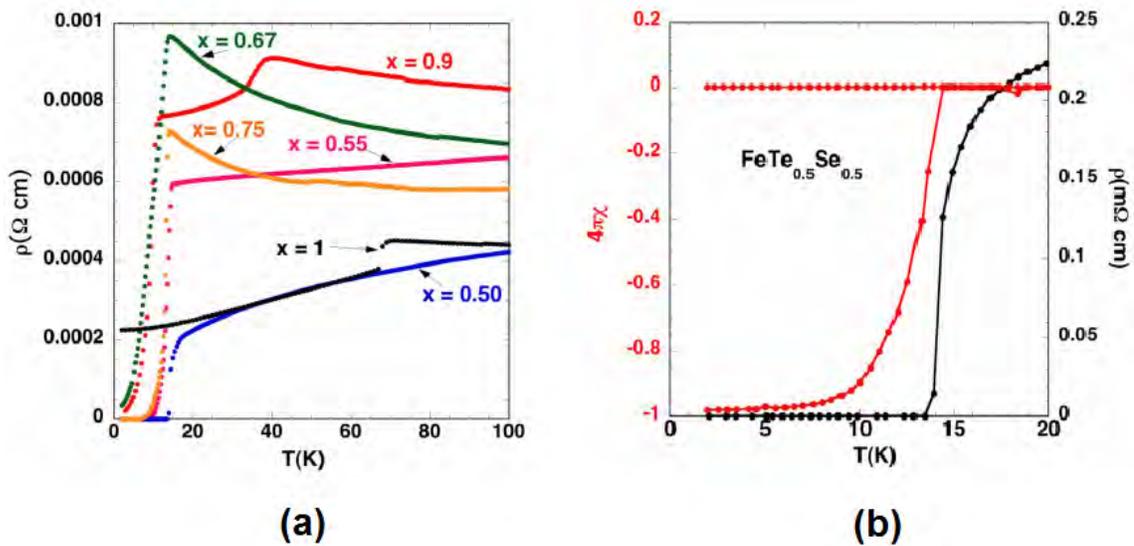


Figura 2.9 – (a) Transição resistiva de amostras do sistema  $FeTe_{1-x}Se_x$ . (b) Susceptibilidade magnética e resistividade de uma amostra  $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$  no intervalo de temperatura próximo da transição supercondutora ( $H = 20$  Oe) [28].

As pesquisas tem mostrado que nos supercondutores baseados em ferro, o aumento de  $T_c$  não somente pode estar relacionado com alterações na estrutura cristalina, como também pode ter algum tipo de relação com as propriedades magnéticas do material. Quando submetidos a altas pressões,  $FeSe$  tem sua temperatura de transição supercondutora aumentada drasticamente para até 37 K, com uma taxa  $dT_c/dP \sim 9.1 \text{ K GPa}^{-1}$ , a mais alta entre todos os supercondutores a base de ferro [45, 46]. Adicionalmente, foi observado que uma pressão aplicada modifica o diagrama de fase eletrônico e induz ordenamento magnético, que pode coexistir com a supercondutividade em escala atômica [18], como mostra a Figura 2.10(a). Neste estudo, Bendele *et al.* verificaram que a fração volumétrica supercondutora é de aproximadamente 100 % para todas as pressões investigadas, e a fração volumétrica magnética atinge 100 % para pressões acima de 1,2 GPa. Ele concluiu que ambos os estados coexistem em todo o volume da amostra.

O sistema  $FeTe$  possui estrutura análoga à fase  $\beta\text{-FeSe}$  [47], mas suas propriedades físicas são diferentes. Bendele *et al.* também estudaram o efeito da pressão nestas fases. A supercondutividade não foi observada para pressões aplicadas de até 6 GPa, como mostra a Figura 2.10(b).

Na Figura 2.11 são mostradas várias curvas da resistividade em função da temperatura, de uma amostra de  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  submetida a pressões hidrostáticas. Nessas amostras, verifica-se também que  $T_c$  é afetado da mesma forma que nas amostras de

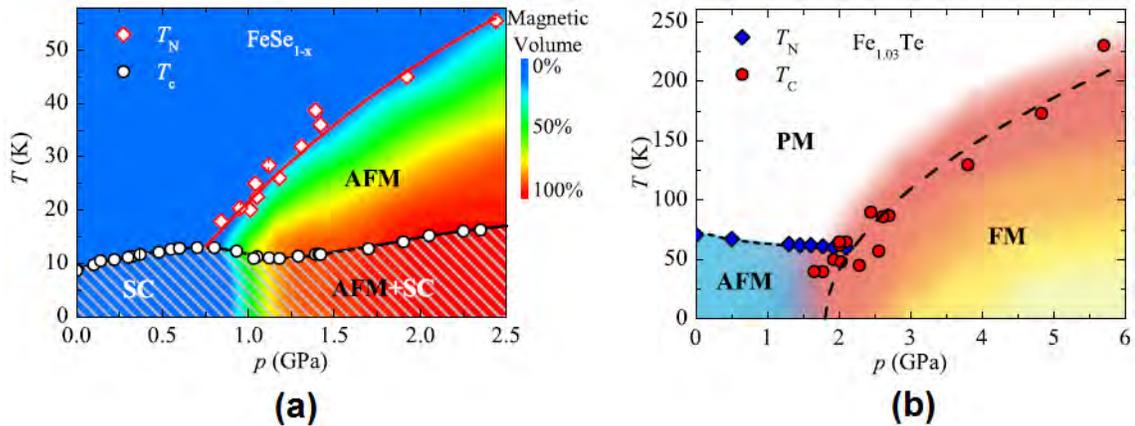


Figura 2.10 – (a) Dependência da temperatura de transição supercondutora  $T_c$ , da temperatura de ordenamento magnético  $T_N$ , e da fração do volume magnético com a pressão para  $FeSe_{1-x}$ . (b) Dependência da temperatura de Curie ( $T_C$ ) e da temperatura de ordenamento magnético com a pressão para o composto  $FeTe$ . SC, AFM, FM e PM denotam os estados supercondutores, antiferromagnético, ferromagnético e paramagnético, respectivamente [18].

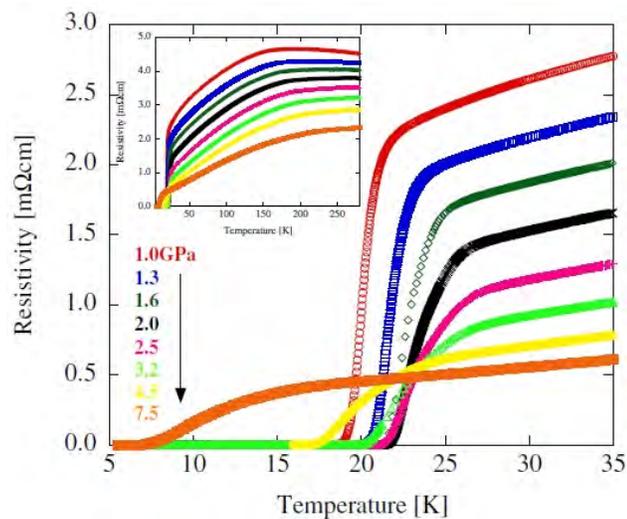


Figura 2.11 – Transição supercondutora da amostra  $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$  submetida a altas pressões. No inserto, é considerado todo o intervalo de temperatura medido. [41].

*FeSe*. A temperatura de transição supercondutora do composto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  aumenta rapidamente de 13,5 K para 26,2 K quando submetido a uma pressão de 2 GPa (curva preta) [41]. Acima de 2 GPa,  $T_c$  diminui linearmente.

A Figura 2.12 mostra o diagrama de fases do sistema  $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ . Este diagrama é semelhante aos reportados pelos cupratos [48, 49] e pelos supercondutores ferropnictídeos [50, 51]. O sistema  $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$  não dopado ( $x = 0$ ) é antiferromagnético. A

dopagem reduz  $T_N$  até que a supercondutividade se estabiliza a partir de  $x = 0,1$  [52]. Alguns aspectos desse diagrama merecem ser destacados:

- Diferentemente de outros sistemas supercondutores de alta temperatura crítica, onde a dopagem é feita através da substituição de elementos de diferentes valências, no  $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ , a troca de  $Te$  por  $Se$  é isovalente.
- A supercondutividade perdura até a substituição total de  $Te$  por  $Se$ , ao contrário de outros sistemas onde a supercondutividade desaparece a partir de um determinado valor de dopagem;
- As propriedades do material podem ser ajustadas não somente pela dopagem de  $Se$ , mas também através do incremento de pequenas quantidades de  $Fe$ . Por exemplo, estudo da série  $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ , com  $x = 0,5$ , mostrou que a presença de  $Fe$  intersticial está correlacionado com a redução da fração do volume supercondutor [53].

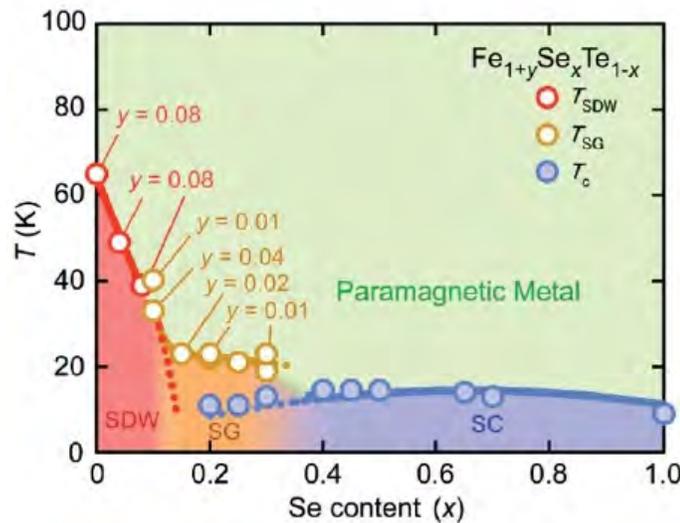


Figura 2.12 – Diagrama de fases do  $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ . A quantidade nominal de  $Fe$ , quando não for indicada, corresponde a  $y=0$ . As siglas SDW, SG e SC correspondem, respectivamente, às ordens antiferromagnética (onda de densidade de spin), vidro-de-spin (spin-glass) e supercondutora. [54].

### 2.3.2 Família 122 - $A_xFe_{2-y}Se_2$

O primeiro supercondutor ferrocalcogeneto ternário reportado na literatura foi o composto  $K_{0,8}Fe_2Se_2$  [55, 56]. Esta descoberta deu origem a uma nova família de supercondutores ferrocalcogenetos ternários (também chamados de supercondutores 122) [55, 27, 57] de alta temperatura crítica ( $T_c \sim 28 - 32$  K). As fases ternárias possuem composição nominal  $AFe_2Ch_2$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$  ou  $Tl$ ;  $Ch = S, Se, Te$ ), cristalizam-se na estrutura tetragonal e pertencem ao grupo espacial  $I4/mmm$  (n.º. 139). Estes compostos são isoestruturais aos ferropnictídeos do tipo-122, tal como o  $BaFe_2As_2$  [58], mas em vez de metais alcalinos terrosos, uma camada de íons alcalinos estão intercalados entre as camadas de tetraedros  $FeSe_4$ . Por causa da intercalação do íon potássio entre as camadas  $FeSe$  nas fases  $K_{0,8}Fe_2Se_2$ , a distância entre as camadas de  $Fe$  aumenta para  $7,0184 \text{ \AA}$ , em comparação com  $5,5234 \text{ \AA}$  nas fases  $FeSe$  [34]. Os átomos de  $Fe$  formam uma rede quadrada, da mesma forma que os compostos descritos anteriormente, com os átomos  $Ch$  alocados nos sítios (denominados apical) dos tetraedros  $\{FeCh_4\}$ . Em geral, a estrutura  $AFe_2Ch_2$  pode ser esquematicamente descrita como um empilhamento de folhas atômicas  $A$  e blocos  $[FeCh_4]$  (ordenado na sequência:  $\dots[FeCh_4]/A/[FeCh_4]/A\dots$ ), de acordo com a Figura 2.13 (onde  $A = K$ ).  $\Theta_{1,2}$  são os ângulos de ligação  $Ch-Fe-Ch$  e  $\Delta z$  é a distância dos átomos  $Ch$  com relação ao plano formado pelos átomos de  $Fe$  ( $\Delta z$  é chamado de altura do ânion (anion height, em Inglês) [59]). O que difere esta estrutura das estruturas definidas na seção anterior é a presença de uma nova camada formada pelos átomos  $A$ .

Os compostos  $AFe_2Ch_2$  revelam alta flexibilidade estrutural para uma grande variedade de elementos constituintes e substituições químicas. Inúmeros esforços no intuito de estabelecer correlações entre os parâmetros estruturais e várias propriedades físicas foram realizadas [59].

Para os ferropnictídeos, as correlações entre as propriedades eletrônicas e  $T_c$  versus: (a) o comprimento do eixo  $a$ , ou seja, a distância entre os átomos de  $Fe$  na rede quadrada; (b) os ângulos de ligação  $Pn-Fe-Pn$ ; (c) a altura  $\Delta z_a$ , que é a distância medida do átomo  $Pn$  com relação ao plano formado pelos átomos  $Fe$  (ver Figura 2.14); (d) o eixo  $c$  do parâmetro de rede, tem sido intensivamente discutido [60, 61, 62].

Algumas dessas correlações (entre  $T_c$  e  $\Delta z_a$  e  $T_c$  e o ângulo ligação As-Fe-As) foram usadas recentemente por Krzton-Maziopa *et al.* para a discussão das propriedades

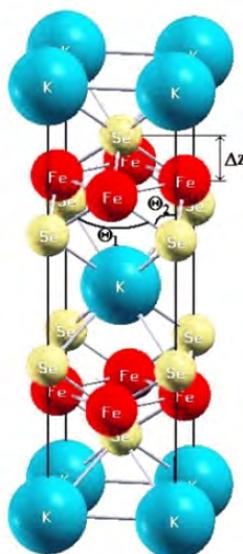


Figura 2.13 – Estrutura cristalina do  $KFe_2Se_2$  que possui simetria cristalina tetragonal e pertence ao grupo espacial  $I4/mmm$  [59].

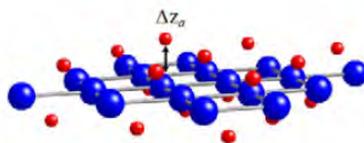


Figura 2.14 – Altura do átomo  $Pn$  ( $\Delta z_a$ ) com relação ao plano formado pelos átomos de  $Fe$  [55].

dos mais novos supercondutores  $AFe_2Se_2$  [45]. Além disso, exclusivamente para as fases  $AFe_2Se_2$ , uma possível correlação entre supercondutividade e parâmetros de rede eixo  $c$  foi proposta por Luo *et al.* [63].

Esperava-se que, com a inserção de íons alcalinos entre os blocos ( $FeCh_4$ ), um grande número de elétrons fosse introduzido nos sistemas 122- $FeSe$ . No caso dos sistemas  $FeAs$  dopados com elétrons [64, 65, 66], verificou-se uma supressão ou desaparecimento da supercondutividade. Portanto, não era esperado nenhuma supercondutividade nos materiais  $FeSe$  dopados com altos níveis de elétrons.

Na Figura 2.15 é mostrada a resistividade no estado normal do composto  $K_{0,8}Fe_2Se_2$ , onde uma protuberância larga em torno de 140 – 150 K está presente. Esta amostra apresenta características semicondutoras num intervalo de temperaturas mais elevada. Abaixo de 140 K o composto apresenta um comportamento metálico, com uma queda abrupta para zero em aproximadamente 31 K, o que é um indicativo da supercondutividade. A resis-

tividade depende fortemente da estequiometria das amostras examinadas. De fato, quando a concentração de  $Fe$  aumenta, a protuberância diminui, deslocando gradualmente para temperaturas mais elevadas, e finalmente desaparece na amostra com composição nominal  $K_{0,8}Fe_{2,3}Se_2$ . Aliás, esta protuberância na resistividade (no intervalo de 110 – 250 K) parece ser uma característica das fases 122- $FeSe$  [25, 27, 55]. Esta anomalia na resistividade pode ser causada por uma possível transição semicondutor-metal [27], ou por transição estrutural ou magnética [67], que são típicos dos supercondutores 122- $FeAs$  [64, 65, 66].

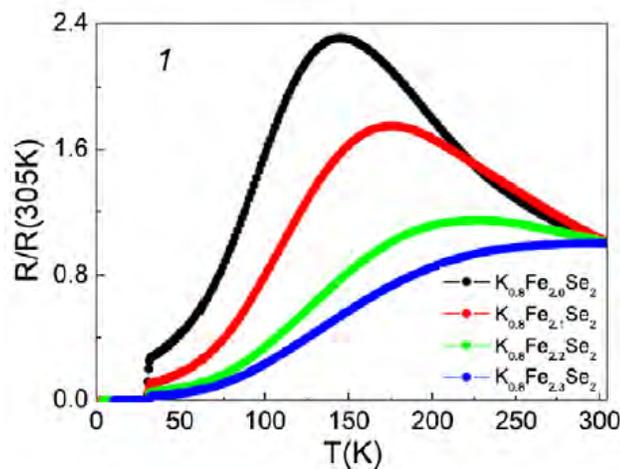


Figura 2.15 – Dependência da resistência com a temperatura para amostras de  $K_{0,8}Fe_ySe_2$  [55].

Medidas de susceptibilidade magnética compreendendo uma faixa de temperaturas de até 600 K para os monocristais  $K_{0,8}Fe_{2-x}Se_2$ ,  $Rb_{0,8}Fe_{2-x}Se_2$ ,  $Cs_{0,8}Fe_{2-x}Se_2$ ,  $Tl_{0,4}K_{0,3}Fe_{2-x}Se_2$  e  $Tl_{0,4}Rb_{0,4}Fe_{2-x}Se_2$ , indicaram transições antiferromagnéticas com altos valores de temperaturas de Néel ( $T_N$ ), sendo  $T_N = 540$  K do composto  $K_{0,8}Fe_{2-x}Se_2$  a mais alta entre esses compostos [25]. Dados interessantes sobre a coexistência de ordenamento magnético de longo alcance e supercondutividade foram obtidos recentemente através de experimentos de difração de nêutron. Os momentos magnéticos do  $Fe$  formam uma estrutura antiferromagnética colinear com o eixo  $c$  (ver Figura 2.16), e esse ordenamento magnético coexiste com a supercondutividade [56].

Baseado em medidas de resistividade e de susceptibilidade magnética para  $(Tl, K)Fe_xSe_2$  ( $1,50 \leq x \leq 1,85$ ), um diagrama de fase deste sistema foi proposto (Figura 2.17), onde três regiões com propriedades físicas distintas são visíveis [55]. Assim, na região de  $1,3 \leq x < 1,7$ , esta fase é antiferromagnética com característica isolante, provavelmente devido à existência de vacâncias de  $Fe$ . A temperatura de Néel ( $T_N$ ) diminui com

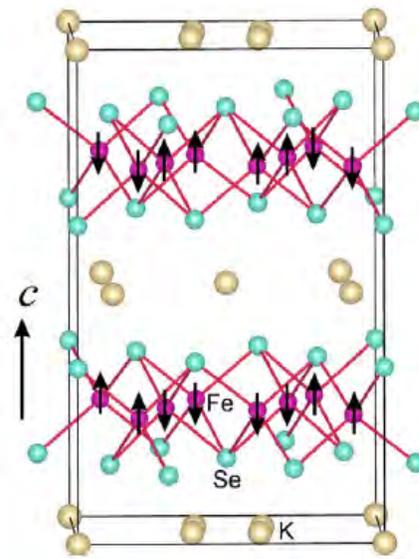


Figura 2.16 – Estrutura antiferromagnética colinear com o eixo  $c$  do supercondutor  $K_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$ , obtido através de experimentos de nêutron [56].

o aumento do teor de  $Fe$ . Na região  $1,70 \leq x < 1,78$  uma transição supercondutora é observada, mas a fração supercondutora é pequena. Na região  $1,78 \leq x \leq 1,88$  uma supercondutividade volumétrica é observada.

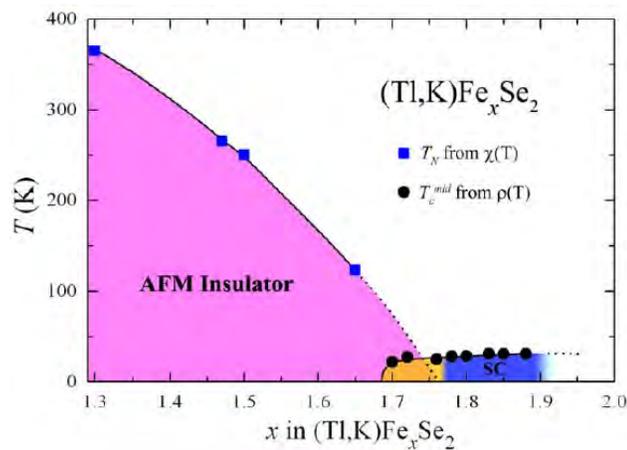


Figura 2.17 – Diagrama de fase para  $(Tl, K)Fe_xSe_2$  [55].

A dependência da resistividade com a temperatura para os compostos  $K_{0,86}Fe_2Se_{1,82}$  e  $Cs_{0,86}Fe_{1,66}Se_2$ , submetidos a campos magnéticos ( $H$ ) tanto paralelo quanto perpendicular ao eixo  $c$ , é apresentada na Figura 2.18. A temperatura crítica  $T_c$  é suprimida gradualmente com o aumento do campo magnético. Dentro da teoria de Werthamer-Helfand-Hohenberg ( $WHH$ ), o campo crítico superior em  $T = 0$  K ( $H_{c2}(0)$ ) foi estimado em 208

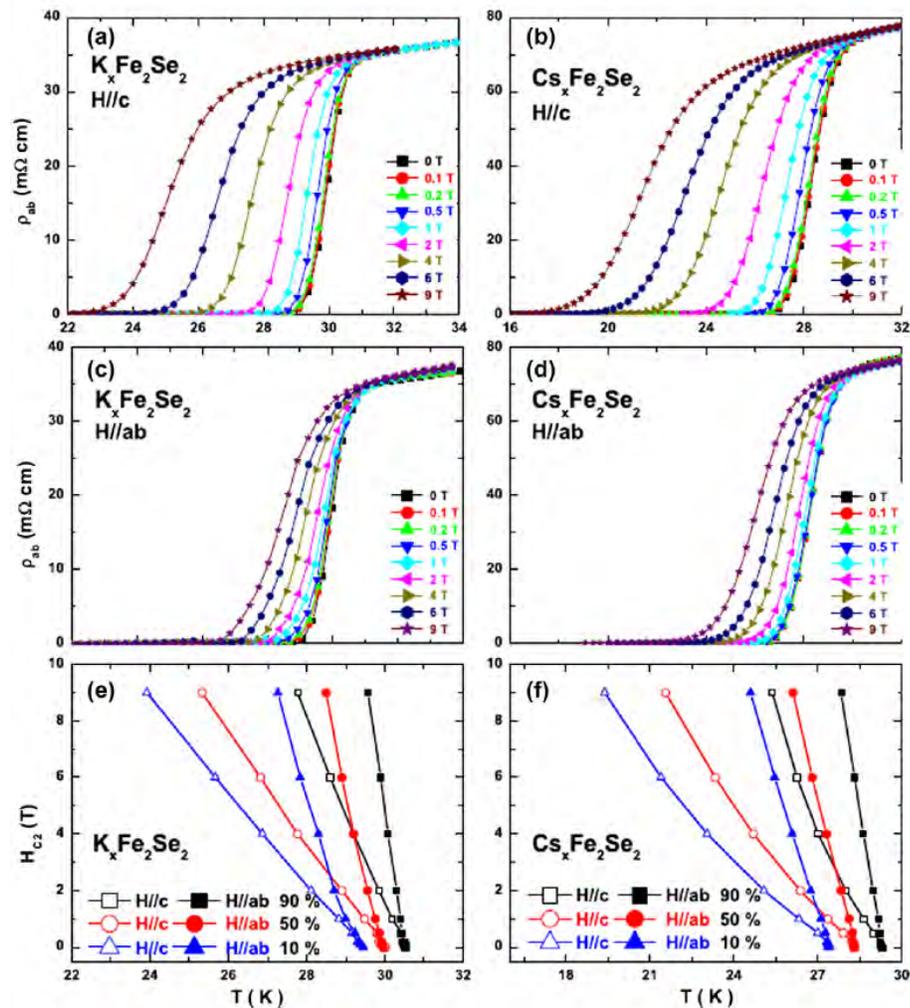


Figura 2.18 – Dependência da resistividade com a temperatura para os compostos  $K_{0,86}Fe_2Se_{1,82}$  (a e c) e  $Cs_{0,86}Fe_{1,66}Se_2$  (b e d) submetidos a campos magnéticos ( $H$ ) paralelo (a e b) quanto perpendicular (c e d) ao eixo  $c$ . (e) e (f) mostram a dependência de  $H_{c2}(T)$  com a temperatura para  $K_{0,86}Fe_2Se_{1,82}$  e  $Cs_{0,86}Fe_{1,66}Se_2$ , respectivamente. Aqui,  $T_c$  é definido como a temperatura onde a resistividade cai para 90%, 50% e 10% de seu valor no início da transição supercondutora [26].

T e 67 T para  $K_{0,86}Fe_2Se_{1,82}$  e 126 T e 43 T para  $Cs_{0,86}Fe_{1,66}Se_2$ , quando  $H$  é paralelo e perpendicular ao plano  $ab$ , respectivamente. A relação de anisotropia de campo magnético  $H_{c2}^{ab}(0)/H_{c2}^c(0)$  é aproximadamente 3,1 para  $K_{0,86}Fe_2Se_{1,82}$  e 2,9 para  $Cs_{0,86}Fe_{1,66}Se_2$ .

### 2.3.3 Outros Supercondutores a base de ferro

Estudos abrangentes de substituições no sítio do ferro em compostos  $M_xFe_{1-x}Se_{0,85}$ , com os metais  $M = \{Al, Ga, In, Sm, Ba\}$  [68] e os metais de transição  $M = \{Mn, Co, Cu\}$  [69, 70, 71], foram realizados. No primeiro caso, foi confirmado que a leve mudança observada nos valores de  $T_c$  ( $\pm 2$  K) depende do tamanho dos íons substituintes e do nível de dopagem, sugerindo a importância da deformação da rede nas propriedades supercondutoras. No segundo caso foi verificado que uma substituição de  $Fe$  por 2,5% de  $Co$  reduz a temperatura crítica para  $T_c \sim 4$  K, e que a supercondutividade é destruída para concentrações superiores a 5% de  $Co$ . Dopagem por  $Cu$  também produz uma forte redução de  $T_c$ . Apenas 1,5% de  $Cu$  já é suficiente para destruir o estado supercondutor nesse sistema.

Metais de transição também foram utilizados como dopantes no caso do sistema  $Fe_{1-x}M_xSe_{0,5}Te_{0,5}$ , onde  $M = \{Co, Ni\}$ . Dopando com  $Co$  ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ ) e  $Ni$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ), ambos suprimiram  $T_c$  e levaram a uma transição metal-isolante [72]. Dopando com  $Cu$  ( $x = 0,05$ ), verifica-se a destruição da supercondutividade, enquanto que com  $Mn$  magnético ( $x = 0,05$ ), verifica-se um pequeno aumento do  $T_c$  [73].

A tabela 2.2 mostra os valores de  $T_c$  para alguns supercondutores a base de ferro reportados na literatura.

Composto	$T_c$ (K)	Referência
$FeSe$	8	[33]
$FeTe_{0,8}S_{0,2}$	9	[74]
$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	13,5 – 15	[42, 2]
$Cs_{0,8}(FeSe_{0,98})_2$	27	[45]
$Tl_{0,4}K_{0,3}Fe_{2-y}Se_2$	27,7	[25]
$K_{0,8}Fe_2Se_2$	$\sim 30$	[27]
$Rb_{0,8}Fe_{2-y}Se_2$	32	[25]
$(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$	38	[58]
$Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$	55	[23]
$Gd_{1-x}Th_xFeAsO$	56	[19]
$FeSe/SrTiO_3$	109	[32]

Tabela 2.2 – Temperatura crítica de alguns supercondutores a base de ferro.

### 3 Técnicas Experimentais de Análises

Este capítulo tem como objetivo descrever os métodos usados para obtenção das amostras estudadas neste trabalho, de composição  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ , usando o método de auto-fluxo, e das amostras cerâmicas de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_{0,88}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,10$ ), usando o método de reação de estado sólido. Também são descritos os fundamentos teóricos das técnicas experimentais usadas para a caracterização estrutural, morfológica, elétrica e magnética das amostras.

#### 3.1 Técnicas usadas para o crescimento das amostras

##### 3.1.1 Crescimento de amostras policristalinas

Para crescer um novo material, geralmente, é dado ênfase primeiro ao crescimento de uma amostra policristalina. Para crescer um monocristal, é essencial crescer uma amostra policristalina de boa qualidade para o material inicial. Dois métodos utilizados para o crescimento de amostras policristalinas são: o método de reação de estado sólido e o método de fusão. O método de reação de estado sólido é descrito brevemente abaixo.

##### Método de Reação de Estado Sólido

Um dos métodos mais utilizados para o crescimento de amostras policristalinas é o método de reação de estado sólido. Neste método, o crescimento da amostra é efetuada através da mistura e moagem de todos os materiais elementares em pó, necessários, e em quantidades estequiométricas apropriadas. Em seguida, o pó é prensado, sob alta pressão, formando pequenas pastilhas, o que favorecerá a reação química entre os elementos. Depois as pastilhas são aquecidas em um forno com uma temperatura controlada. As pastilhas são seladas em um tubo de quartzo, sob alto vácuo, para reduzir qualquer reação com o ar, especialmente com o oxigênio. Tipicamente, o processo de moagem e o aquecimento é repetido várias vezes para se certificar de que a amostra é homogênea.

### 3.1.2 Crescimento de amostras monocristalinas

Em materiais policristalinos, as propriedades de contorno de grão muitas vezes se manifestam mais fortemente do que as propriedades do material em si. Por isso, às vezes é crucial obter um monocristal de boa qualidade para estudar precisamente as propriedades de um material. É também muito útil estudar qualquer comportamento anisotrópico de um material, e isto só pode ser realizado em monocristais. Além disso, para o estudo de espalhamento de nêutrons, monocristais grandes são necessários. Dois métodos muito usados na literatura para o crescimento de monocristais são: o método de fluxo e o método Bridgman. Abaixo é descrito o método de crescimento por fluxo.

#### Método de Fluxo

No método de crescimento por fluxo, o material que se encontra inicialmente na forma policristalina, é misturado com um solvente adequado e fundido. Esta fase líquida é usada como agente que irá mediar o gradiente de temperatura e controlar o crescimento, evitando que este seja desordenado. Em seguida, a solução é lentamente esfriada e o material cristaliza com nucleação espontânea num processo de quase equilíbrio ou também chamado de quase-estático. No entanto, existem algumas desvantagens no crescimento de um cristal usando este método. Os cristais que são obtidos por este método são geralmente muito pequenos e muitas vezes é difícil separar os cristais do solvente. É também muito importante evitar a contaminação do material e do solvente.

Os cristais podem ser crescidos mesmo que não haja fluxo externo, onde parte dos materiais funciona como um auto-fluxo. Este método é chamado de método de crescimento por auto-fluxo. Em princípio, tinha-se como objetivo crescer monocristais de  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  usando este método. Mas, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que essas amostras não eram monocristalinas, mas amostras altamente orientadas. Resultados similares também foram obtidos por Ge *et al.* em amostras de  $\text{Fe}_{1,03}\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45}$  [75].

## 3.2 Técnicas de Caracterização

### 3.2.1 Difração de raios-x

Desde a descoberta do raios-x em 1895, feita pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, a sua aplicação mais comum é a radiografia, processo através do qual é possível visualizar o interior de objetos (ou de pessoas) quando colocado entre uma fonte de raios-x e uma chapa fotográfica.

Devido ao fenômeno da difração de raios-x, é possível estudar materiais a nível atômico, descobrindo e estudando sua estrutura. Em 1914, o físico alemão Max Von Laue verificou que um sólido cristalino serve como uma rede natural de difração para os raios-x, já que a distância entre os átomos em uma estrutura cristalina é comparável com o comprimento de onda desta radiação. A Figura 3.1 mostra planos cristalinos igualmente espaçados de uma distância  $d$ . Feixes de raios-x, de comprimento de onda  $\lambda$  e formando um ângulo  $\theta$  com o plano dos átomos (ângulo de Bragg), incidem sobre esses planos e sofrem espalhamentos gerando um padrão de interferência. A interferência será construtiva se o critério para a difração de raios-x, dada pela lei de Bragg (equação 1), for respeitada.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (1)$$

onde  $n$  é um inteiro.

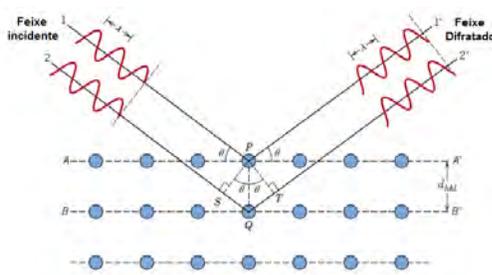


Figura 3.1 – Difração de raio-x por planos de átomos [76].

Através dos dados obtidos da difração de raios-x podemos identificar as fases cristalinas presentes no sólido, realizar cálculos dos parâmetros da rede, fazer estimativas de tamanhos de domínio cristalino e desordem, etc.

Um dos métodos de difratometria de raios-x mais utilizado é a geometria de Bragg-Brentano, também conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ . Este método é usado para caracterizar amostras com uma orientação preferencial ou orientadas aleatoriamente.

As medidas deste trabalho foram realizadas por um difratômetro de raios-x, modelo Bruker D8 Advance com radiação Ka do Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de  $10^\circ$ - $70^\circ$  com variação  $0,02^\circ$  e tempo de exposição de 2 s por ponto para as amostras de  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $10^\circ$ - $90^\circ$  com variação  $0,01^\circ$  e  $0,02^\circ$  e tempo de exposição de 2 e 5 s por ponto para as amostras da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ .

### 3.2.2 Método de Scherrer

Um cristal perfeito se estenderia infinitamente em todas as direções; no entanto, como os cristais reais possuem tamanhos finitos, não existe um cristal perfeito. Esse desvio da perfeita cristalinidade leva a um alargamento dos picos da difração. As duas propriedades principais extraídas a partir da análise da largura de pico são o tamanho de cristalito e a deformação (tensão) da estrutura [77]. O tamanho de cristalito e a deformação na estrutura afetam os picos de Bragg, aumentando a largura do pico, a intensidade, e muda a posição do pico  $2\theta$  no difratograma.

A difração de raios-x pode ser utilizada para relacionar o alargamento dos picos com o tamanho de cristalito e a tensão na estrutura do material. O tamanho de partículas pode ser determinado usando a equação de Scherrer:

$$D = 0,94 \frac{\lambda}{\beta_D \cos \theta}, \quad (2)$$

onde,  $D$  é o tamanho da partícula em nanômetros,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $1,54056 \text{ \AA}$  para radiação  $CuK_\alpha$ ),  $\beta_D$  é a largura a meia altura do pico de máxima intensidade e  $\theta$  é a posição deste pico. A largura do pico de Bragg também sofre efeitos do próprio equipamento (difratômetro) [78]. Uma forma de desacoplar essas contribuições, da amostra e do equipamento, seria obter um padrão de difração de um material padrão, tal como silício, para determinar o alargamento no pico de Bragg causado pelo instrumento. Portanto,  $\beta_D$  é o valor da abertura (em radianos) a meia altura do pico mais intenso, considerando os efeitos do equipamento. Para obter o seu valor usa-se a equação abaixo.

$$\beta_D^2 = [(\beta^2)_{medido} - (\beta^2)_{instrumento}]. \quad (3)$$

### 3.2.3 Método de Refinamento Rietveld

O método de refinamento de estrutura chamado Rietveld (mais conhecido como Método Rietveld) é um método desenvolvido por Hugo Rietveld [79, 80] que faz uso da difração de raios-x ou de nêutrons na caracterização de materiais cristalinos. Os padrões de difração de nêutrons e raios-x são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares  $2\theta$ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de forma precisa a estrutura do material.

O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis apresentem muito próximos dos perfis medidos. Através do refinamento de um difratograma, este método permite obter: refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial[81].

Parâmetros estatísticos numéricos são utilizados para verificação da convergência do refinamento durante os ciclos do processo. Estes parâmetros são usados para julgar a qualidade do ajuste, e são descritos de acordo com as equações abaixo:

$$R_p = \frac{\sum_j |y_{oj} - y_j|}{\sum_j y_{oj}} \quad (4)$$

$$R_{wp} = 100 \left( \frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

$$R_{exp} = 100 \left( \frac{N - P}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_j |I_{oj} - I_j|}{\sum_j I_{oj}} \quad (8)$$

$$R_F = \frac{\sum_j |I_{oj}^{1/2} - I_j^{1/2}|}{\sum_j I_{oj}^{1/2}} \quad (9)$$

onde,  $y_{oj}$  é a intensidade obtida no  $i$ -ésimo passo,  $y_j$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo e  $w_j = 1/y_{oj}$ ;  $N$  é o número de observações e  $P$  é o número de parâmetros

ajustados;  $I_{oj}$  e  $I_{cj}$  são as intensidades integradas dos picos correspondentes às  $j$ -ésimas reflexões observada e calculada.

Os valores para  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  para bons resultados devem estar entre 2% e 10%, embora os valores aceitos variem de 10% – 20%. Ao final do refinamento o valor de  $\chi^2$  deve estar próximo de 1.0.

O refinamento pelo método Rietveld foi utilizado com o objetivo de identificar e quantificar as fases presentes nas amostras. Informações iniciais referentes aos parâmetros de rede e as posições atômicas ( $x, y, z$ ) foram retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)[82], para a realização do refinamento, no intuito de obter o perfil do difratograma calculado. O programa utilizado foi o General Structure Analysis System (GSAS) com a interface EXPGUI.

#### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até  $\times 300.000$ ) e resolução, e pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra. Ele é amplamente usado em diversas áreas tais como: biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro (emitidos por um filamento capilar de tungstênio) para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente [83].

Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, muitos sinais diferentes são produzidos, dos quais nem todos são necessários para a formação das imagens. Dentre os sinais emitidos pela amostra, os mais utilizados para obtenção das imagens são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (SE - Secondary electrons) são originados devido as interações inelásticas entre os elétrons provenientes do feixe (elétrons primários) e os átomos

da amostra. Estes elétrons possuem baixa energia (inferior a 50 eV) e sua origem se dá pelo seu desligamento com os átomos próximos a superfície da amostra (menor que 10 nm de profundidade). Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia de superfície da amostra e são responsáveis pelas imagens de alta resolução.

Os elétrons retroespalhados (BSE - Backscattered electrons) são resultados de choques aproximadamente elásticos entre o feixe de elétrons e o núcleo dos átomos da amostra. Estes elétrons possuem alta energia  $> 50$  eV, podendo chegar a ter a mesma energia dos elétrons primários. A imagem gerada pelos elétrons retroespalhados fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

O estudo de morfologia para a observação da superfície da amostra foi realizado por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio produzido pela SHIMADZU modelo SS-550, pertencente ao Departamento de Química da UFPE e do microscópio produzido pela TESCAN modelo Mira3, pertencente ao Departamento de Física da UFPE (Figura 3.2). Para a análise, as amostras foram coladas em suportes de alumínio usando fitas de material carbono, e recobertas com uma fina camada de ouro.



Figura 3.2 – Microscópio eletrônico de varredura pertencente ao Departamento de Física da UFPE.

### 3.2.5 Medidas de Resistividade

As medições de resistividade foram realizadas na plataforma PPMS EverCool II (Physical Property Measurement System) da Quantum Design, equipamento instalado no Departamento de Física da UFPE (ver Figura 3.3). O intervalo de temperatura possível para as medidas encontra-se entre 2 K e 350 K. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de  $-90000$  Oe a  $90000$  Oe. A plataforma do PPMS possui as opções de resistividade através do uso de fontes de corrente *ac* e *dc*. Neste trabalho, as medidas de resistividade foram realizadas utilizando-se corrente contínua, que atravessa a amostra e mede-se a queda de tensão. As amostras foram preparadas na configuração de quatro pontas, que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos na medida da resistividade da amostra, com os contatos de corrente nas extremidades e os de tensão internamente. Os contatos criados com o fio de cobre de 0,1 mm de diâmetro foram fixados com massa Epox de prata. As condições de medição de cada uma das amostras são definidas em detalhes em capítulos posteriores.

As distâncias entre os contatos foram mantidas razoavelmente as mesmas, de tal forma que, para determinar a resistividade da amostra, basta calcular o fator geométrico, que nesse caso é simplesmente a distância entre os contatos de tensão ( $l$ ) e a área seccional ( $A$ ), por onde passa a corrente ( $I$ ). A resistividade ( $\rho$ ) é determinada por:

$$\rho = \frac{V A}{I l}, \quad (10)$$

onde  $V$  é a queda de potencial medida e  $I$  é a corrente através da amostra.

### 3.2.6 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização *dc* foram obtidas usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM - Vibrating Sample Magnetometer), Versalab, fabricado pela Quantum Design (ver Figura 3.4). Este equipamento atinge campos magnéticos de até 3 T, abrange intervalos de temperaturas entre 50 K e 1000 K e possui sensibilidade de  $10^{-6} \text{ emu} = \text{erg/Oe}$  ou  $10^{-8} \text{ A/m}^2$ .

O VSM é um sistema de instrumentação de alta tecnologia projetado para o estudo de propriedades magnéticas de amostras. Este equipamento é capaz de medir diversas pro-



Figura 3.3 – PPMS (Physical Properties Measurement System) - Equipamento utilizado para a realização de medidas de transporte.

priedades físicas de uma amostra, incluindo magnéticas, transporte elétrico e térmico. A detecção dos momentos ocorre através do método indutivo baseado na Lei de Faraday, isto é, um campo magnético variável induz a geração de uma força eletromotriz. A Figura 3.5 mostra, esquematicamente, o funcionamento do VSM. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal a direção de vibração. Quando a amostra é colocada para vibrar a uma frequência  $f$ , induz uma força eletromotriz ( $fem$ ) no núcleo de detecção do sistema que é proporcional ao momento magnético  $\sigma$  da amostra, de acordo com a relação:

$$\varepsilon = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (11)$$

onde  $G$  é função da geometria das bobinas de detecção, e  $A$  é a amplitude de vibração.

Conforme pode ser observado, a voltagem induzida  $\varepsilon$  é proporcional ao momento magnético  $\sigma$ . É interessante atentar para o fato de que o arranjo de bobinas deve ser tal que maximize o sinal induzido, e que este seja pouco sensível a posição da amostra.



Figura 3.4 – Versalab - Equipamento utilizado para a realização de medidas magnéticas.

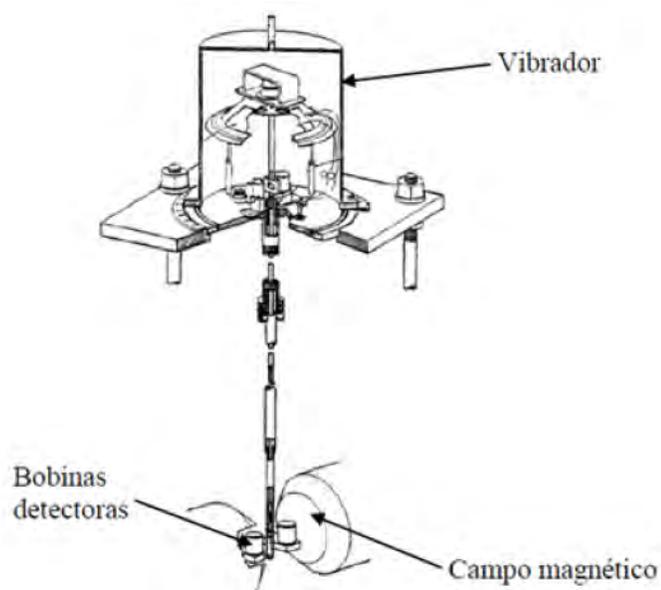


Figura 3.5 – Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante [84].

As amostras utilizadas para as medidas magnéticas estavam na forma de pó no caso das amostras  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , e na forma de pequenas placas no caso do  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , e foram colocadas em um canudo e presas com fitas teflon. Tomou-se o cuidado para que as amostras ficassem bem fixadas, em relação ao canudo, para que as mesmas não se deslocassem durante a medida. Os canudos foram colocados no porta amostra fornecido pelo fabricante, usando uma fita kapton e cilindros de quartzo. Testes foram realizados e verificou-se que o canudo, a fita teflon, a fita kapton e os cilindros de quartzo não influenciaram nas medidas magnéticas. Para medições de magnetização com temperaturas

acima de 400 K, utilizou-se o forno do VSM. A amostra foi fixada na vara de aquecimento usando alumina.

## 4 Supercondutor Ferrocalcogeneto $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$

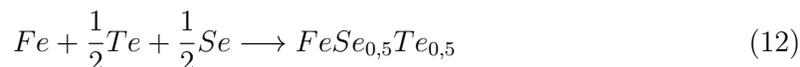
Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi realizado pela primeira vez o refinamento Rietveld num padrão de raios-x de uma amostra  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  altamente orientada. Além disso, foi também possível descrever uma relação entre o comportamento da medida de transporte elétrico com a morfologia, e, determinou-se também pela primeira vez, a temperatura de Curie para este composto, ampliando a visão com relação a resposta magnética da mesma.

Neste capítulo inicialmente descreve-se a preparação de amostras do ferrocalcogeneto  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ . A seguir são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e morfológica, obtidos por meio das técnicas de difração de raios-x (DRX), com a aplicação do método Rietveld, e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. Por último, é apresentado um estudo das propriedades elétricas e magnéticas.

### 4.1 Preparação das amostras

Diversas formas de síntese podem ser usadas para produzir a fase  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ . As mais usadas são: reação do estado sólido, método Bridgman e método de auto-fluxo[1, 85, 86]. Tem-se observado que nos materiais sintetizados usando o método de reação de estado sólido, a transição supercondutora ocorre numa faixa mais larga de temperatura.

As amostras  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ , objetos de estudo neste capítulo, foram sintetizadas usando o método de auto-fluxo, no qual ocorre uma reação entre os componentes em estado líquido produzido pela fusão parcial dos elementos constituintes do composto. Após o cálculo das quantidades estequiométricas dos elementos necessários para a obtenção do material, estes foram pesados e misturados em um almofariz de ágata. A síntese teve como base a equação química:



A Tabela 4.1 mostra a quantidade (em gramas) de cada elemento necessário para obtenção de uma pastilha de 1 grama do composto  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ .

Composto (1 g)	Fe (g)	Se (g)	Te (g)
$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	0,3510	0,2481	0,4009

Tabela 4.1 – Quantidades (em gramas) de cada elemento para obtenção de uma pastilha de 1 grama do composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ .

Na próxima seção é descrito o procedimento experimental usado na síntese e caracterização dos compostos  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ . Três rotas de tratamento térmico diferentes foram usadas no sentido de verificar a importância da taxa de resfriamento na produção das respectivas amostras, e a máxima temperatura adequada para o método utilizado nesta produção.

#### 4.1.1 Rotas de Tratamentos Térmicos

##### 1° *Tratamento Térmico*

O pó resultante da mistura dos elementos foi prensado na forma de pastilhas. A pastilha foi selada em uma ampola de quartzo sob vácuo na tentativa de evitar a contaminação com o oxigênio, o que resulta na formação de  $Fe_3O_4$  [87]. Em seguida, a ampola foi aquecida até uma temperatura de 600° C e mantida nesta temperatura por 12 horas, para permitir a reação inicial de Se e os outros elementos. A seguir, a temperatura foi elevada até 950° C e manteve-se nesta por 24 horas para que a reação ocorresse completamente. Em seguida, o material foi resfriado até a temperatura ambiente a uma taxa de 60° C/h. Nestas condições, foi produzido o composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , o qual foi caracterizado estruturalmente, a fim de confirmar a formação da estrutura.

##### 2° *Tratamento Térmico*

A ampola foi submetida a uma temperatura de 1000° C, por 15 minutos. Após esta etapa, o material resultante foi resfriado até 400° C com uma taxa de 5° C/h, e, finalmente, foi submetido a um resfriamento rápido em água à temperatura ambiente. Nesta segunda preparação, também foi produzido o composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , e foram realizadas análises estrutural, morfológica e magnética. Este tratamento foi o mesmo utilizado por Pimentel Júnior *et al.* [37]. Apesar de ter sido seguida a rota de tratamento térmico proposta por este autor, não conseguimos alcançar o mesmo sucesso.

##### 3° *Tratamento Térmico*

A ampola foi aquecida até uma temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 12 horas. Depois, elevou-se a temperatura até  $930^{\circ}\text{C}$ , permanecendo por 24 horas. Em seguida, o material foi resfriado até  $400^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $5^{\circ}\text{C/h}$ , e depois, foi submetido a um resfriamento rápido em água à temperatura ambiente. O composto  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  obtido através desta síntese foi caracterizado por difração de raios-x, com refinamento de Rietveld, por MEV, e também foram feitas medidas elétricas e magnéticas dc.

Os gráficos da figura 4.1 mostram as três rotas de tratamento térmico mencionadas anteriormente.

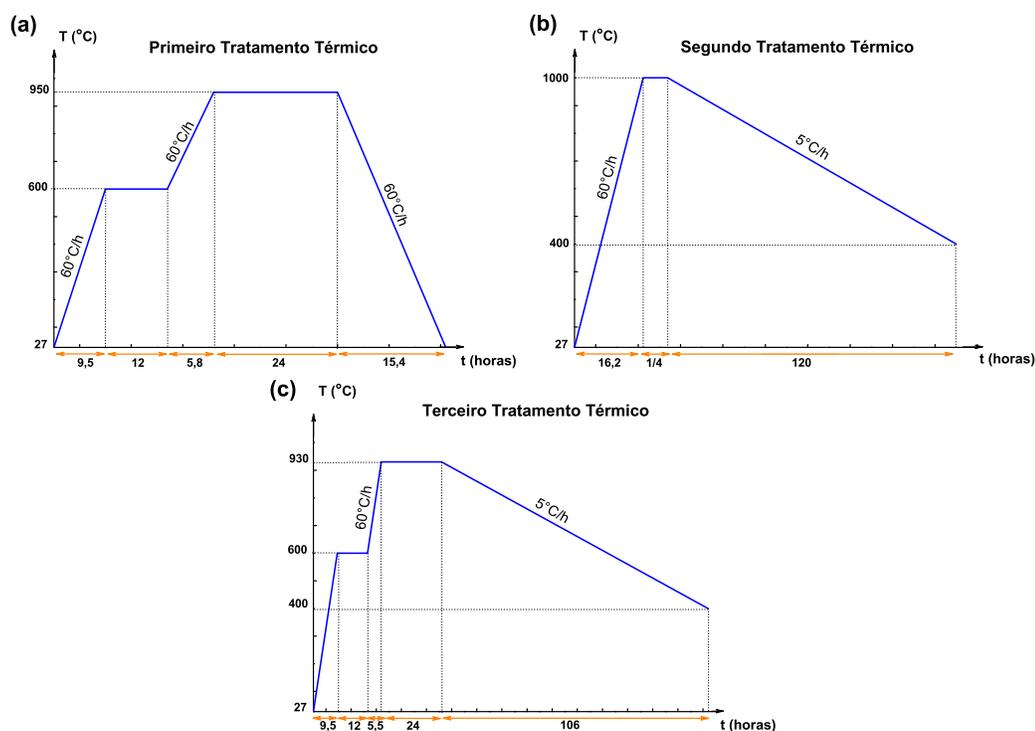


Figura 4.1 – Rotas de tratamento térmico usadas na preparação das amostras de  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ .

Nas próximas seções são abordadas a caracterização estrutural, morfológica, e as propriedades elétricas e magnéticas do composto  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ . A Tabela 4.2 mostra um resumo das técnicas de caracterização utilizadas em cada amostra  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  preparadas por uma das três rotas de tratamento térmico. Será visto na seção 4.3 que a amostra preparada pelo 1 $^{\circ}$  Tratamento Térmico possui alto teor de impurezas. Por isso, esta amostra só foi caracterizada por difração de raios-x.

	Descrição	Amostras	Caracterização
1° <i>Tratamento Térmico</i>	600° C por 12 h; 950° C por 24 h; Taxa de resf. = 60° C/h	$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	DRX
2° <i>Tratamento Térmico</i>	1000° C por 15 min; Taxa de resf. = 5° C/h	$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	DRX, MEV e Magnetização dc
3° <i>Tratamento Térmico</i>	600° C por 12 h; 930° C por 24 h; Taxa de resf. = 5° C/h	$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	DRX, MEV, Transporte e Magnetização dc

Tabela 4.2 – Resumo das rotas de tratamento térmico usadas na preparação das amostras  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , e das técnicas de caracterização utilizadas em cada uma delas.

#### 4.2 Caracterização Microestrutural

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetidas ao 2° e 3° tratamentos térmicos, são mostradas nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente; para as quais os aumentos são  $\times 1800$ ,  $\times 1000$  e  $\times 2000$ . Na Figura 4.2(a) observa-se a formação de vários cristais de algumas dezenas de micrômetros.

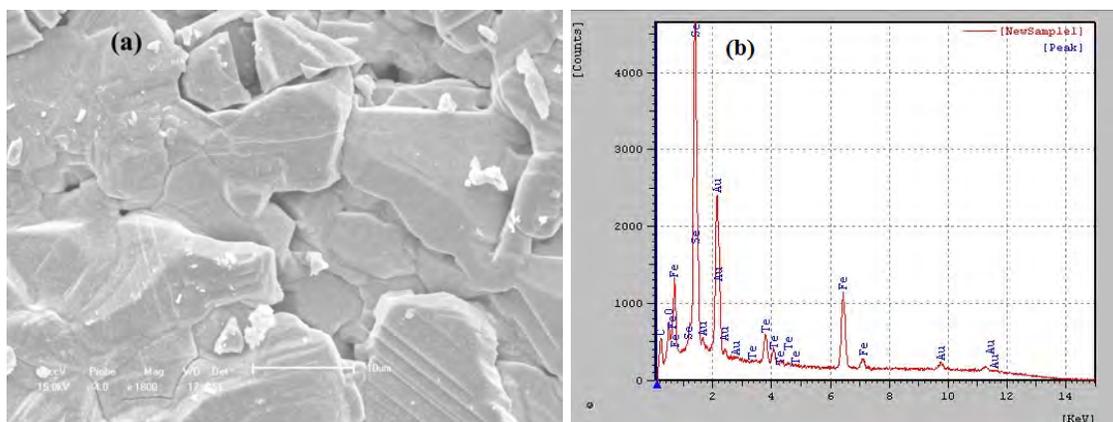


Figura 4.2 – (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetidas ao 2° tratamento térmico. (b) Gráfico de EDS de área mostrando os elementos presentes na amostra.

A Figura 4.3(a) mostra a morfologia de uma amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  altamente orientada ao longo do eixo c. Os cristais possuem a forma de placa que podem ser facilmente clivados. Na Figura 4.3(b), pode-se ver que a amostra é formada por várias lamelas empilhadas. As micrografias também revelam que as lamelas não apresentam ordenação planar, mas diferentes orientações ao longo dos eixos a e b. Estruturas similares nas amostras

$Fe_{1,03}Se_{0,55}Te_{0,45}$  e  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  também foram observadas por outros autores [75, 37]. Duas dessas imagens são apresentadas na seção 2.3.1. Geralmente tem sido observado que as amostras  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , com estrutura lamelar, apresentam uma transição supercondutora num intervalo de temperatura menor [75, 37, 38] do que as amostras preparadas pelo método de reação de estado sólido [74]. Estes últimos possuem grãos com orientações cristalográficas em muitas direções diferentes, e, portanto, muitos contornos de grãos, levando a um alargamento no intervalo de temperatura da transição supercondutora.

Os gráficos de EDS de área mostrando os elementos presentes nas amostras, também submetidas ao 2° e 3° tratamentos térmicos, estão mostradas nas Figuras 4.2(b) e 4.3(c), respectivamente. Além dos elementos componentes da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , verificou-se a presença dos elementos ouro ( $Au$ ), material usado na metalização das amostras, e carbono ( $C$ ), elemento presente na fita utilizada para fixar as amostras no porta-amostra. No gráfico de EDS da Figura 4.2(b), o elemento oxigênio ( $O$ ) é devido a fase de impureza  $Fe_3O_4$ , concordando com o difratograma de raios-x (ver Figura 4.4(b)). Já no gráfico de EDS da Figura 4.3(c), nenhum pico referente ao elemento oxigênio ( $O$ ) foi identificado, apesar do difratograma de raios-x acusar a presença da fase  $Fe_3O_4$  (ver figura 4.5). A ausência do elemento oxigênio talvez seja porque o pico do elemento  $O$  esteja sobposto ao do elemento  $Fe$  (pico com energia de aproximadamente 0,5 KeV).

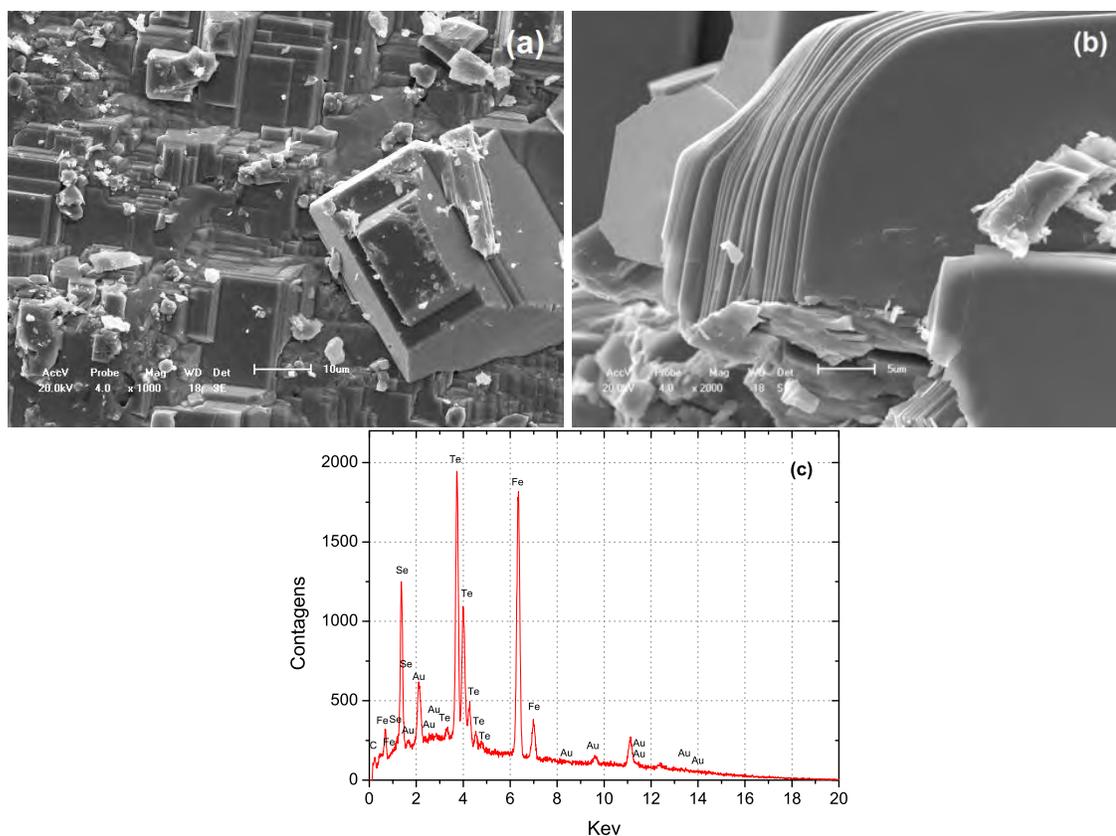


Figura 4.3 – (a) e (b) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetidas ao 3º tratamento térmico. (c) Gráfico de EDS de área mostrando os elementos presentes na amostra.

### 4.3 Caracterização Estrutural

A Figura 4.4(a) mostra o difratograma de raios-x em temperatura ambiente para o composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetido ao 1º tratamento térmico. Além da fase desejada, observa-se a formação de outras estruturas representadas por estrelas azuis e bola verde no difratograma. Os picos referentes a estas estruturas foram indexados como estruturas hexagonal  $Fe_7Se_8$  e ortorrômbica  $FeTe_2$ . A Figura 4.4(b) mostra o difratograma de raios-x em temperatura ambiente da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetida ao 2º tratamento térmico. Neste difratograma, as fases secundárias foram indexadas como hexagonal  $Fe_7Se_8$  e cúbica  $Fe_3O_4$ . Há também a presença de um fase amorfa.

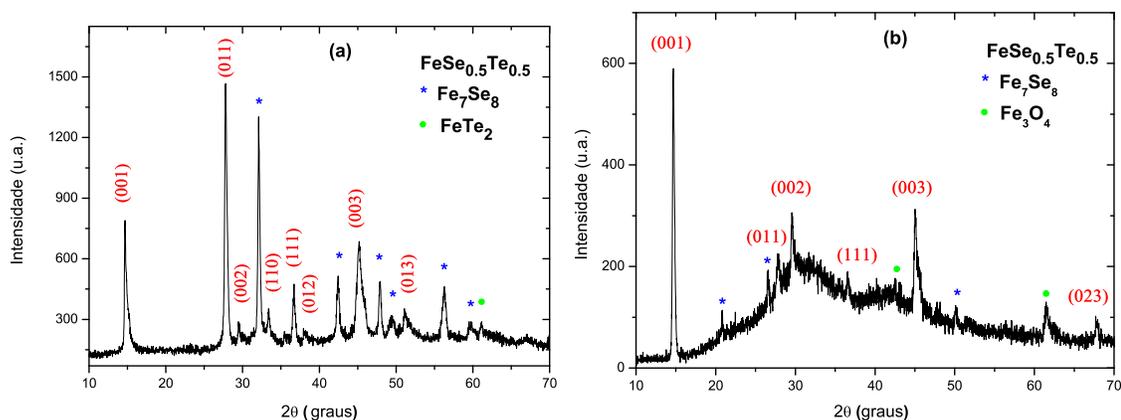


Figura 4.4 – Difratoograma de raios-x das amostras  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  submetida ao 1° e 2° tratamentos térmicos.

Na Figura 4.5 é mostrado o DRX do composto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  submetido ao 3° tratamento térmico. Além da fase principal ( $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ ), outras duas fases minoritárias ( $FeSe$ ,  $Fe_3O_4$ ) também são observadas. A fase principal  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  tem simetria cristalina descrita por uma estrutura PbO tetragonal com grupo espacial  $P4/nmm$  (129). De acordo com a figura 4.5 apenas os picos (00l) podem ser observados, o que indica que a amostra é exclusivamente orientada ao longo do eixo c. As fases de impureza  $FeSe$  e  $Fe_3O_4$  formadas na amostra são indicadas com estrelas azuis e bola verde, e elas têm simetria cristalina descrita pela estrutura ortorrômbica (grupo espacial  $Cmma$  (67)) e estrutura cúbica (grupo espacial  $Fd-3m$  (227)), respectivamente.

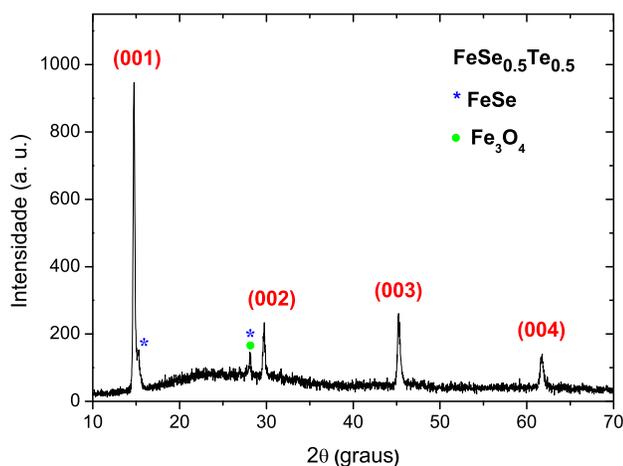


Figura 4.5 – Difratoograma de raios-x da amostra  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  submetida ao 3° tratamento térmico.

Os parâmetros estruturais das três fases foram analisados por meio de refinamento de Rietveld. O resultado do refinamento de Rietveld do padrão de raios-x da figura 4.5 é mostrado na Figura 4.6. A linha vermelha corresponde ao modelo teórico fornecido pelo software GSAS, o símbolo  $\times$  representa os dados experimentais, a linha verde é o background, e a linha azul é a diferença entre os padrões teóricos e experimentais. O inserto mostra a disposição espacial dos átomos de *Fe*, *Se* e *Te* na amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , obtido através do programa Diamond 3.0a, com os dados colhidos do refinamento de Rietveld. A Tabela 4.3 mostra os valores dos parâmetros de rede, da concentração e do volume da célula unitária das três fases presentes na amostra, obtidos do refinamento de Rietveld.

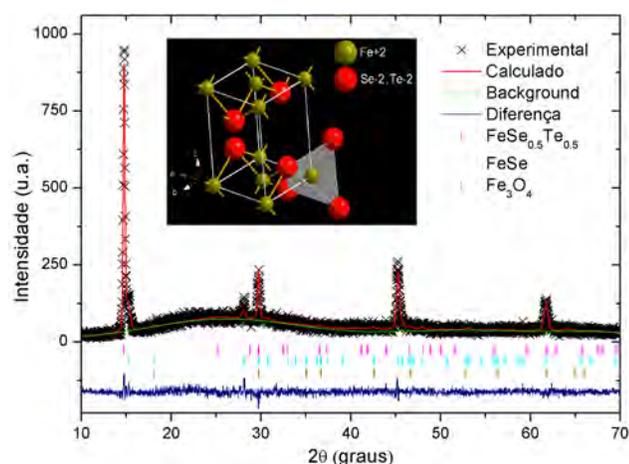


Figura 4.6 – Refinamento de Rietveld da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzida pelo 3º tratamento térmico. O inserto mostra a disposição espacial dos átomos de *Fe*, *Se* e *Te* na amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , obtido através do programa Diamond 3.0a, com os dados colhidos do refinamento de Rietveld.

Fase	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Fase (%)	Vol. Cél. unitária ( $\text{Å}^3$ )
$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	4,279(5)	4,279(5)	6,013(4)	69,8	110,1(2)
$FeSe$	5,281(3)	5,436(5)	5,805(2)	24,7	166,6(9)
$Fe_3O_4$	8,397(5)	8,397(5)	8,397(5)	5,5	592,1(4)

Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais das fases  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ ,  $FeSe$  e  $Fe_3O_4$  obtidas do refinamento de Rietveld.

A Tabela 4.4 reúne os parâmetros indicativos de um bom refinamento de Rietveld do padrão de raios-x do composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ . Note que o fator de qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) está em torno de 1,15, o que é esperado de um bom refinamento.

Composto	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$ (%)
$FeSe_{0,5}Te_{0,5}$	10, 29	13, 94	1, 15

Tabela 4.4 – Indicadores de qualidade do Refinamento de Rietveld da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$

#### 4.4 Caracterização Elétrica

A Figura 4.7 mostra a dependência da resistividade com relação à temperatura medida no plano ab da amostra submetida ao 3° tratamento térmico, para um intervalo de temperatura de 2 - 30 K. A temperatura de transição supercondutora é  $T_c \sim 14$  K, concordando com outros resultados relatados na literatura [42, 2]. A resposta supercondutora é unicamente devida à fase  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , uma vez que as fases ortorrômbica  $FeSe$  e cúbica  $Fe_3O_4$  não apresentam propriedades supercondutoras. A largura de transição,  $\Delta T$ , definido de acordo com os critérios 5 – 95% da transição resistiva, verificou-se ser 5,5 K. Esta é uma largura de transição grande para amostras supercondutores que apresentam estrutura lamelar. Este alargamento poderia ser entendido considerando dois cenários. O primeiro é a presença de muitos contornos de grãos ao longo do plano ab, como explicado anteriormente (ver figura 4.3); o segundo pode ser atribuído à presença das duas fases de impurezas ( $FeSe$  e  $Fe_3O_4$ ). Um comportamento semelhante foi observado por Tsurkan *et al.* em amostras de  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  contendo  $Fe_3O_4$  e  $Fe_7Se_8$  como impurezas [38].

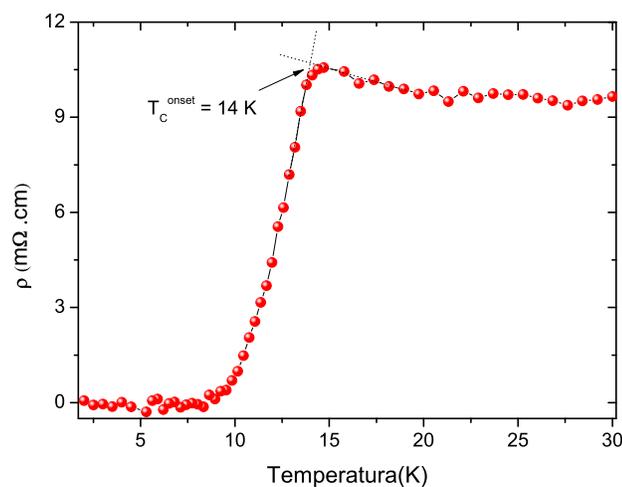


Figura 4.7 – Dependência da resistividade com relação a temperatura do supercondutor  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ .

#### 4.5 Caracterização Magnética

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado, das amostras submetidas ao 2° e 3° tratamentos térmicos. Medidas de magnetização não foram realizadas na amostra submetida ao 1° tratamento térmico devido à presença de grandes proporções de fases de impurezas. Estas fases poderiam interferir nas medidas e não mostrar o resultado correto referente à fase desejada.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas usando o protocolo *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC), numa faixa de temperatura de 50 K - 950 K, com os seguintes valores de campo considerados: 10 Oe, 1 KOe, 10 KOe e 30 KOe. Para obtenção das curvas de magnetização do tipo ZFC, as amostras foram resfriadas em campo magnético nulo até 50 K, e depois um determinado valor de campo foi aplicado. Em seguida, fez-se as medidas durante seu aquecimento até 350 K. Já nas curvas do tipo FC, a coleta de dados foi realizada durante um novo resfriamento das amostras, de 350 K até 50 K, mas neste caso considerando um campo aplicado. Para medições de magnetização com temperaturas acima de 400 K, utilizou-se o forno do VSM. Para obter as curvas de magnetização do tipo ZFC, a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 950 K, com campo magnético aplicado. Nas curvas do tipo FC, os dados foram coletados resfriando a amostra de 950 K até 300 K, também aplicando campo magnético.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas considerando os seguintes valores de temperatura: 50 K, 100 K, 135 K, 170 K, 300 K, 400 K, 800 K e 900 K.

##### 4.5.1 Resultados do $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ produzido pelo 2° Tratamento Térmico

A Figura 4.8 apresenta as curvas de magnetização dependentes da temperatura, obtidas aplicando campos magnéticos de 1 KOe, 10 KOe e 30 KOe, da amostra preparada através do 2° tratamento térmico. Nestas curvas são observadas descontinuidades abruptas em  $T \sim 119$  K. Este fenômeno pode estar relacionado com a transição de Verwey [88, 38, 89], devido à fase magnetita presente na amostra. Este fenômeno está associado à uma mudança no ordenamento dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na sub-rede octaédrica  $FeO_6$ . Isso

acontece porque a célula unitária sofre uma distorção, mudando a sua simetria de cúbica para monoclinica [90, 91]. A formação da magnetita  $Fe_3O_4$  pode ter sido favorecida pelo manuseio dos elementos constituintes da amostra no ar livre. Na medida com campo mais intenso, a transição de Verway não é observada. Acredita-se que a distorção na célula unitária da magnetita aconteça, mas a mudança no ordenamento dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  não é verificada na medida por causa do forte campo.

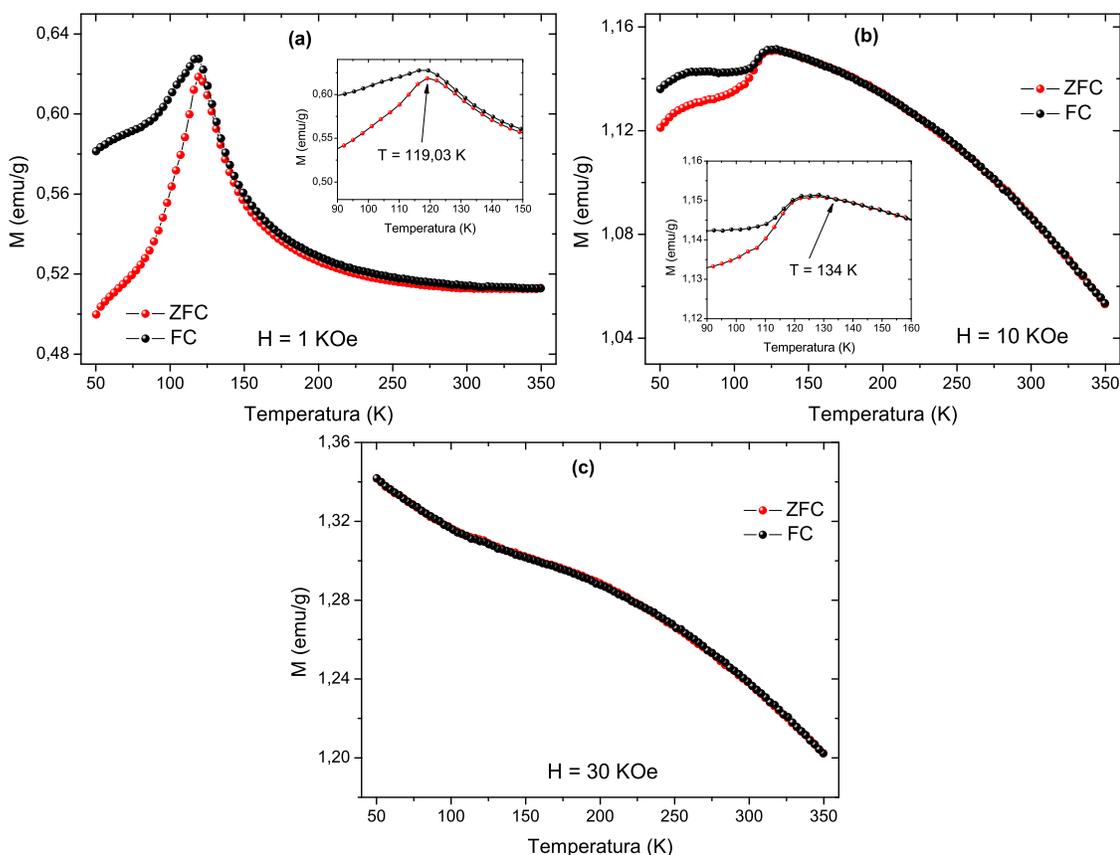


Figura 4.8 – Curvas de magnetização dc FC e ZFC em função da temperatura, considerando (a) 1 KOe, (b) 10 KOe e (c) 30 KOe, como valores de campo aplicado, do composto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  produzido pelo 2º tratamento térmico.

Na Figura 4.9 são visualizadas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. Para todas as temperaturas, pode-se concluir que a amostra apresenta comportamento ferromagnético, o mesmo comportamento observado por Awana *et al.* [88]. A Tabela 4.5 mostra os valores do campo coercitivo ( $H_c$ ) e da magnetização remanente ( $M_r$ ) extraídos dos gráficos da Figura 4.9.

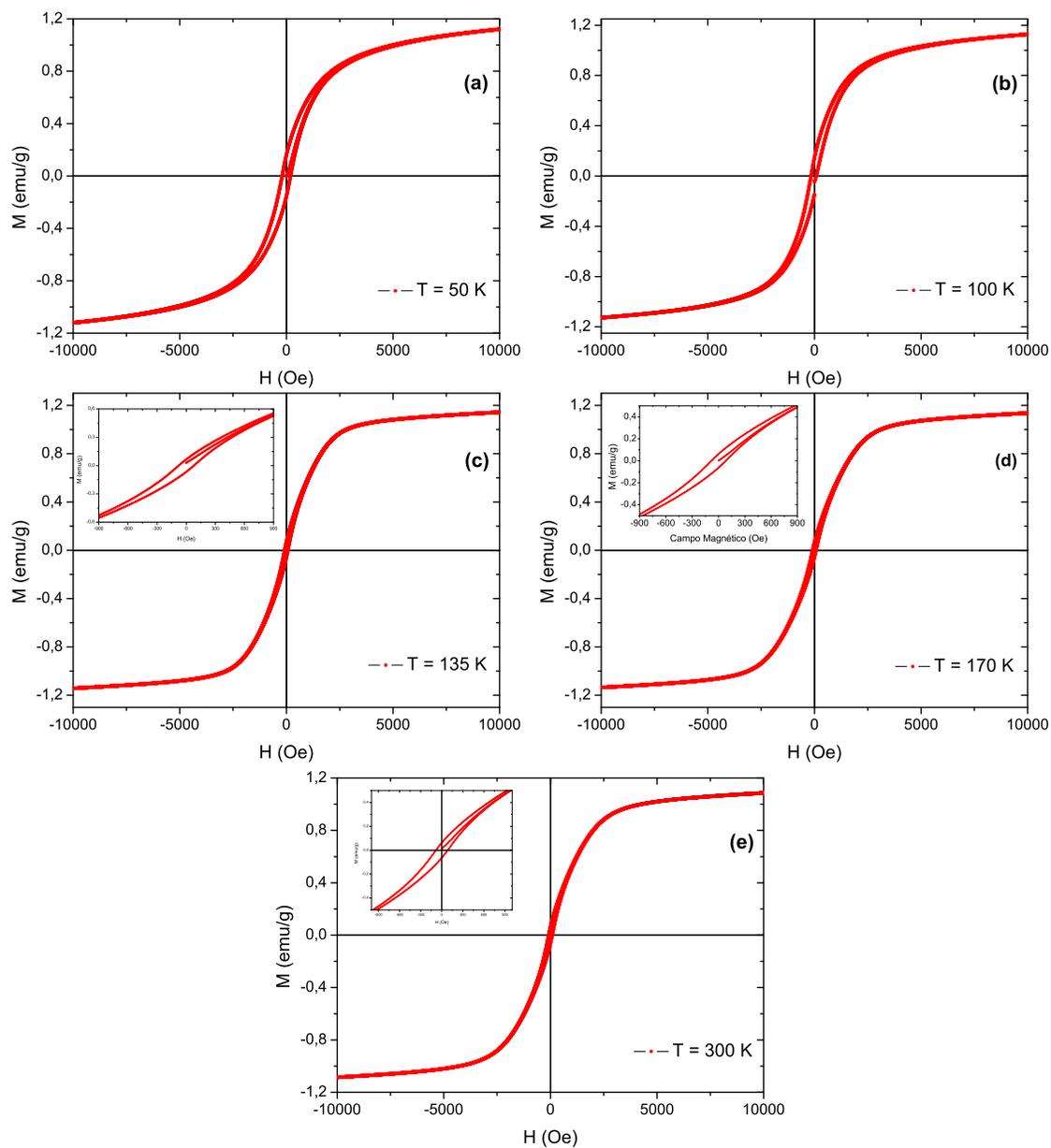


Figura 4.9 – Curvas de histerese da amostra  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  submetida ao 2º tratamento térmico em diferentes temperaturas: (a) 50 K, (b) 100 K, (c) 135 K, (d) 170 K e (e) 300 K.

Temperatura (K)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)
50	194,15	0,15
100	158,57	0,14
135	77,9	0,07
170	81,1	0,06
300	81,5	0,06

Tabela 4.5 – Valores do campo coercitivo e da magnetização remanente extraídos dos gráficos da Figura 4.9 da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetida ao 2° tratamento térmico.

#### 4.5.2 Resultados do $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ produzido pelo 3° *Tratamento Térmico*

A Figura 4.10 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  submetida ao 3° tratamento térmico. As medidas foram realizadas em campos aplicados de 10 Oe, 1 KOe e 30 KOe. Nestas curvas também são observadas descontinuidades abruptas em  $T \sim 122$  K. De modo análogo ao caso anterior, esta queda abrupta também pode estar relacionada com a transição de Verwey ( $Fe_3O_4$ ) [89]. Também não são observadas a transição de Verwey e irreversibilidades na medida com forte campo aplicado. A explicação destes fatos seguem o mesmo raciocínio descrito na seção anterior.

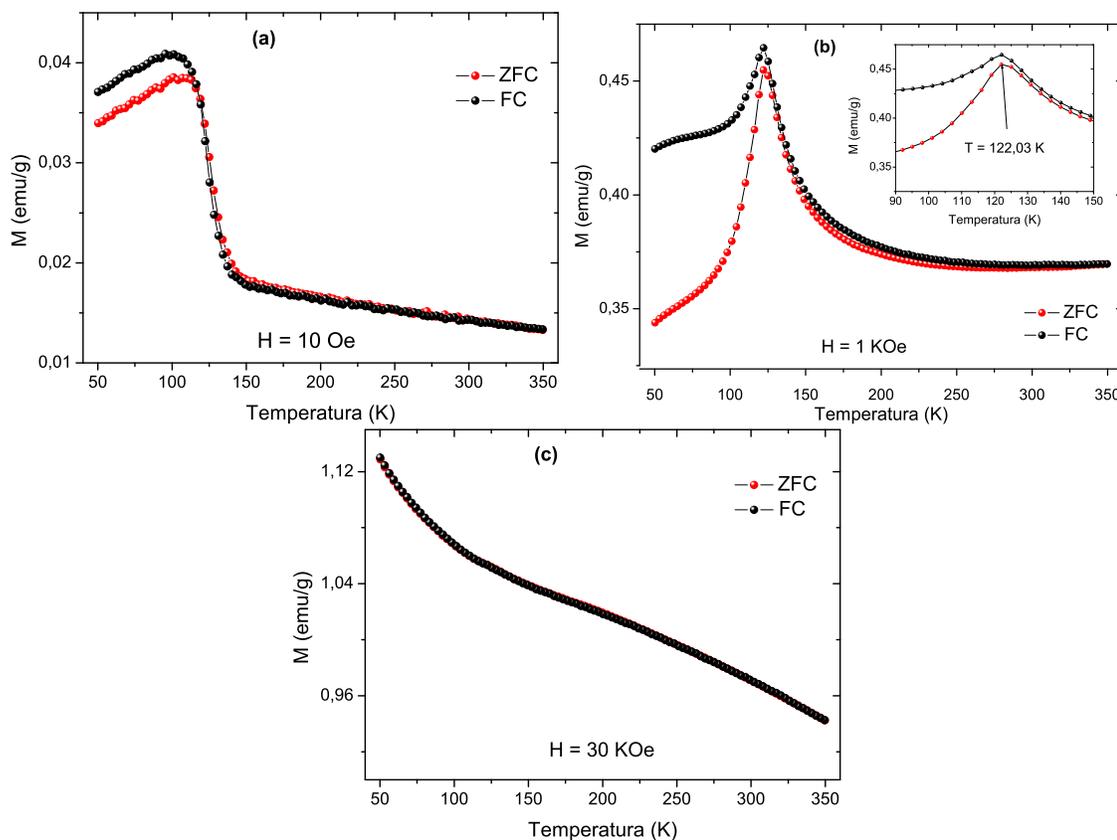


Figura 4.10 – Curvas de magnetização dc FC e ZFC em função da temperatura, considerando (a) 10 Oe, (b) 1 KOe e (c) 30 KOe, como valores de campo aplicado, para o composto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  produzido pelo 3º tratamento térmico.

A figura 4.11 mostra a magnetização em função da temperatura da amostra  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  produzida pelo 3º *Tratamento Térmico*, submetido a um campo magnético aplicado de 2 Oe. A irreversibilidade observada na temperatura de 13,8 K é um indício da transição supercondutora da fase  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ , confirmando o resultado obtido na medida de resistividade em função da temperatura (ver figura 4.7). A contribuição diamagnética observada numa temperatura abaixo daquela em que a resistividade é nula, é uma característica dos supercondutores.

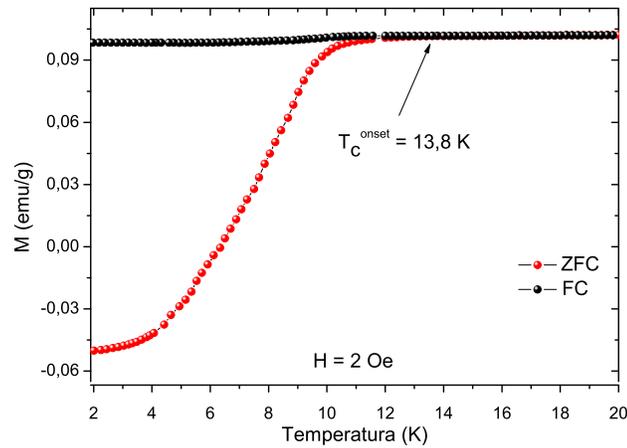


Figura 4.11 – Magnetização em função da temperatura do  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , medido com um campo aplicado de  $H = 2$  Oe.

A Figura 4.12 apresenta a dependência da magnetização com a temperatura do  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzido pelo 3º *Tratamento Térmico*, submetido a um campo magnético de 1 KOe aplicado paralelamente ao plano ab, no regime (ZFC), em um intervalo de temperatura de 50 - 950 K. Observa-se uma diminuição da magnetização com o aumento da temperatura e uma transição ferromagnética-paramagnético (FM-PM) em 843 K. A protuberância na magnetização observada em 122 K é, como já foi dito, compatível com a transição de Verwey na magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Resultado semelhante foi obtido por Tsurkan *et al.* [38] em amostras de  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  manuseadas no ar, o mesmo caso das amostras preparadas neste trabalho.

A figura 4.13 apresenta as curvas de magnetização isotérmica  $M(H)$  medido em 50 K, 170 K, 300 K, 400 K, 800 K e 900 K, com o campo aplicado paralelo ao plano ab. Os ciclos de histereses ferromagnéticos são claramente observados para temperaturas abaixo de 800 K. A magnetização isotérmica medida em 900 K é típico de um comportamento paramagnético. A magnetita pode apresentar uma temperatura de Curie num intervalo de temperatura que compõe o valor de 843 K [92]. Mas, apesar disso, acredita-se que a transição FM-PM observada na figura 4.12 não é atribuída á fase de impureza  $Fe_3O_4$ , uma vez que a mesma apresenta um campo coercitivo duas vezes maior, e uma magnetização de saturação vinte vezes maior. Também seria esperado que a magnetização alcançasse o valor de saturação num campo magnético da ordem de 10 KOe [89]. Contudo, como pode ser observado na figura 4.13, a magnetização não satura nem mesmo para um valor de 30 KOe.

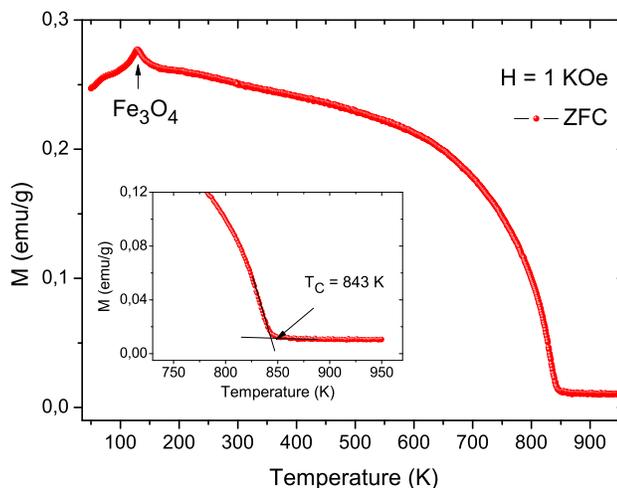


Figura 4.12 – (Esquerda) Curva da magnetização  $M(T)$  dependente da temperatura do  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  medida em um campo magnético de 1000 Oe, aplicado paralelamente ao plano ab sob o processo ZFC, no intervalo de temperatura 50 - 950 K.

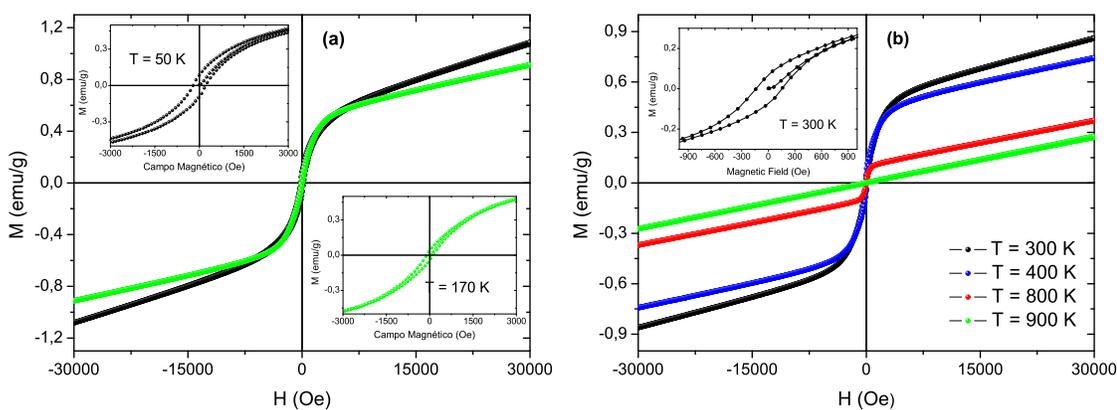


Figura 4.13 – Magnetização isotérmica  $M(H)$  do  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  medida nas temperaturas (a) 50 K e 170 K e (b) 300 K, 400 K, 800 K e 900 K, com um campo magnético aplicado paralelamente ao plano ab. O inserto mostra o alargamento das curvas  $M(H)$ . O resultado obtido à temperatura de 900 K é típico de um comportamento paramagnético.

Na figura 4.14 confirma-se que a magnetização de saturação não foi atingida, e que a mesma tende a diminuir com o aumento da temperatura, o que pode ser atribuído à perturbação térmica .

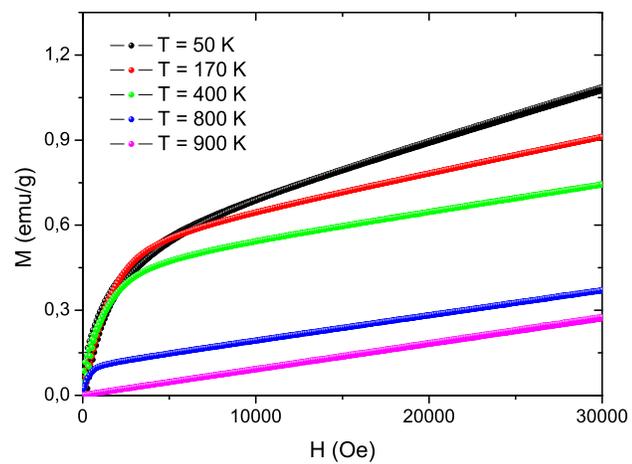


Figura 4.14 – Magnetização isotérmica do ferrocianeto  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  medido em  $T = 50, 170, 400, 800$  e  $900$  K, em função do campo magnético aplicado.

## 5 Ferrocalcogenetos $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$

Este capítulo aborda o método de preparação e caracterização dos compostos ferrocálcogenetos  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,1$ ). São apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, realizados através da técnica de difração de raios-x, com a aplicação do método Rietveld. Também foi feita a análise morfológica das amostras usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por último são apresentados os resultados das medidas de resistividade e magnética.

### 5.1 Série $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$

A introdução intencional de defeitos nas estruturas pode influenciar profundamente as características de alguns materiais. Na maioria dos casos tem-se por objetivo aumentar a temperatura de transição supercondutora ( $T_c$ ), ou obter certas propriedades específicas. Neste trabalho estudou-se a influência da dopagem com  $Cr$  no ferrocálcogeneto  $FeSe_{0,88}$ , na estrutura e nas propriedades magnéticas. Se a adição de elementos numa estrutura se tornar parte integral da fase sólida, a fase resultante é chamada solução sólida, ou seja, o metal puro (solvente) dissolve o elemento adicionado (soluto). Numa solução sólida, a estrutura cristalina do material que atua como matriz é mantida e não se formam novas estruturas. Nas soluções sólidas, as impurezas (dopantes) podem ser do tipo intersticiais, em que os átomos de soluto se localizam nos interstícios existentes entre átomos do solvente, e substitucionais, onde os átomos do soluto substituem as posições atômicas ocupadas pelos átomos do metal solvente. Neste trabalho estudamos soluções sólidas, onde o soluto Cromo substitui o Ferro na matriz. Para a formação de uma solução sólida substitucional é necessário que os componentes (solvente e soluto) apresentem, segundo a regra de Hume-Rothery [93], as seguintes características:

- Dimensões atômicas similares (diferença máxima de 15%);
- Valores próximos de eletronegatividade;
- Valores de valência próximos (Para ocorrer extensa faixa de solubilidade, as valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade);
- Mesma estrutura cristalina (CCC, CFC ou HC).

Na Tabela 5.1 estão discriminados os parâmetros dos elementos envolvidos na dopagem dos ferrocalcogenetos. A diferença dos raios atômicos é de apenas 6,4%. Portanto, podemos esperar então que o elemento *Cr* seja solúvel no *Fe*.

Íons	Raio Atômico ( <i>pm</i> )	Estrutura	Eletronegatividade	Valência
<i>Fe</i> <sup>+2</sup>	156	Cúbica de corpo centrado	1,83	+2
<i>Cr</i> <sup>+2</sup>	166	Cúbica de corpo centrado	1,66	+2

Tabela 5.1 – Dados necessários para a formação de uma solução sólida aplicados à dopagem no sítio do *Fe* no composto *FeSe*<sub>0,88</sub>.

### 5.1.1 Preparação das amostras

Para a preparação da série foi usado o método de reação de estado sólido. Pós puros de alta pureza de *Fe*, *Se* e *Cr*, foram pesados em quantidades estequiométricas apropriadas em uma balança analítica (de resolução 0,0001 grama). Em seguida, os pós foram misturados e moídos em um amofariz de ágata para obtenção de um pó fino e homogêneo.

A preparação das amostras seguiu a estequiometria da reação a seguir:



O pó resultante da mistura dos elementos foi prensado na forma de pastilhas. A pastilha foi selada em um tubo de borossilicato sob vácuo (ver Figura 5.1) para evitar a contaminação com o oxigênio, o que contribui à formação de *Fe*<sub>3</sub>*O*<sub>4</sub> [87], como já foi dito anteriormente. Em seguida, as ampolas foi aquecida até uma temperatura de 650 °C e mantida nesta temperatura por 12 horas, para permitir a reação inicial de *Se* com os outros elementos. Depois, o material foi resfriado até a temperatura ambiente a uma taxa de 60 °C/h. Os compostos da série *Fe*<sub>1-x</sub>*Cr*<sub>x</sub>*Se*<sub>0,88</sub> foram sintetizados nas concentrações *x* = 0,00; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05 e 0,1. O gráfico da Figura 5.2 mostra a rota de tratamento térmico mencionada acima.



Figura 5.1 – Pastilhas seladas em um tubos de borossilicato sob vácuo.

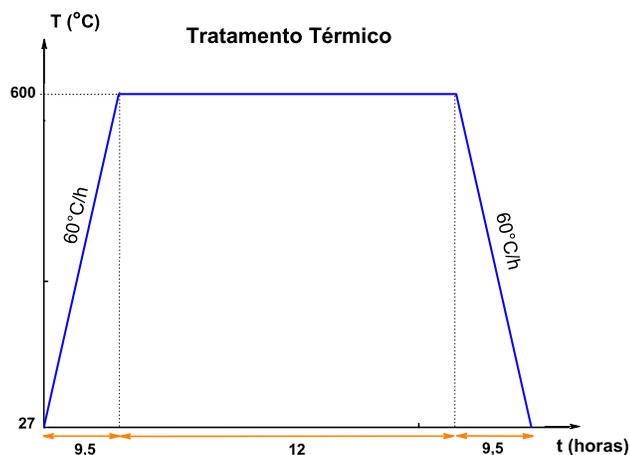


Figura 5.2 – Rota de tratamento térmico usada na preparação das amostras da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ .

O material  $FeSe$  tem sido muito explorado na literatura. Alguns artigos fazem comentários sobre dopagem deste material com os metais  $3d$  [69, 71, 70]. A série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  apresentada neste trabalho ainda não foi reportada. Também não foi reportada a produção de compostos do sistema  $Fe-Se$  pelo método utilizado neste trabalho, o qual utiliza tubos de borossilicato ao invés de quartzo, barateando a produção dessas amostras e tornando muito mais simples o seu processo de selamento.

## 5.2 Caracterização Microestrutural

As micrografias obtidas a partir de MEV das superfícies das amostras da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  estão ilustradas nas Figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8. Os aumentos nas micrografias foram  $\times 100$ ,  $\times 2400$ ,  $\times 4000$  e  $\times 5000$  para a amostra  $FeSe_{0,88}$  e  $\times 2000$ ,  $\times 5000$ ,  $\times 10000$ ,  $\times 20000$  e  $\times 50000$  para as demais. A análise das amostras foi feita usando os métodos de microscopia com elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEC).

De uma forma geral, as amostras apresentaram morfologias semelhantes no que diz respeito à forma e tamanhos dos grãos. Os grãos apresentam tamanhos variados, podendo chegar a várias unidade de micrômetros. Observa-se também que em todas as amostras os grãos estão bem unidos, criando uma amostra com boa conectividade entre eles, e não há presença de poros. Pode-se sugerir que não ocorrem alterações significativas na morfologia dos compostos ferrocálcogenetos quando o percentual de cromo é aumentado. Também pode ser observado que os grãos são formados por lamelas distorcidas (para o caso  $x = 0,02$ ), ao contrário do composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , discutido no capítulo 4, que possui uma estrutura formada por lamelas planas. Acredita-se que esta diferença na morfologia é devido a taxa de resfriamento, que é 60 vezes maior para as amostras da série preparadas.

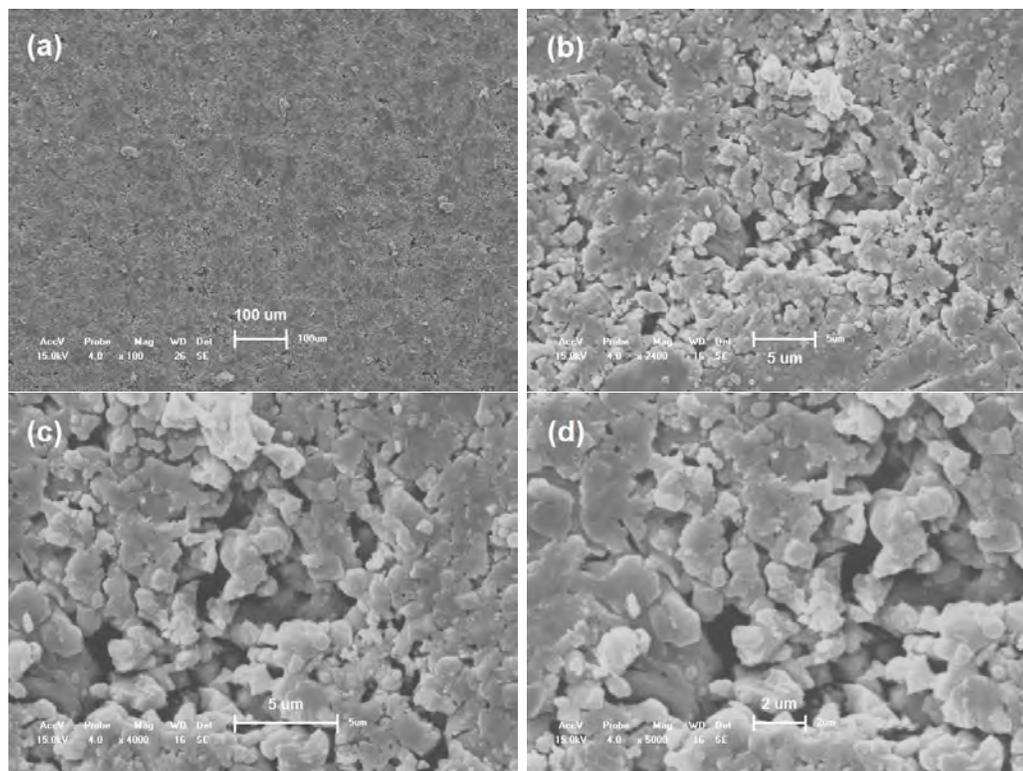


Figura 5.3 – Micrografia da superfície da amostra  $FeSe_{0.88}$ : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de  $\times 100$ , (b)  $\times 2400$ , (c)  $\times 4000$  e (d)  $\times 5000$ .

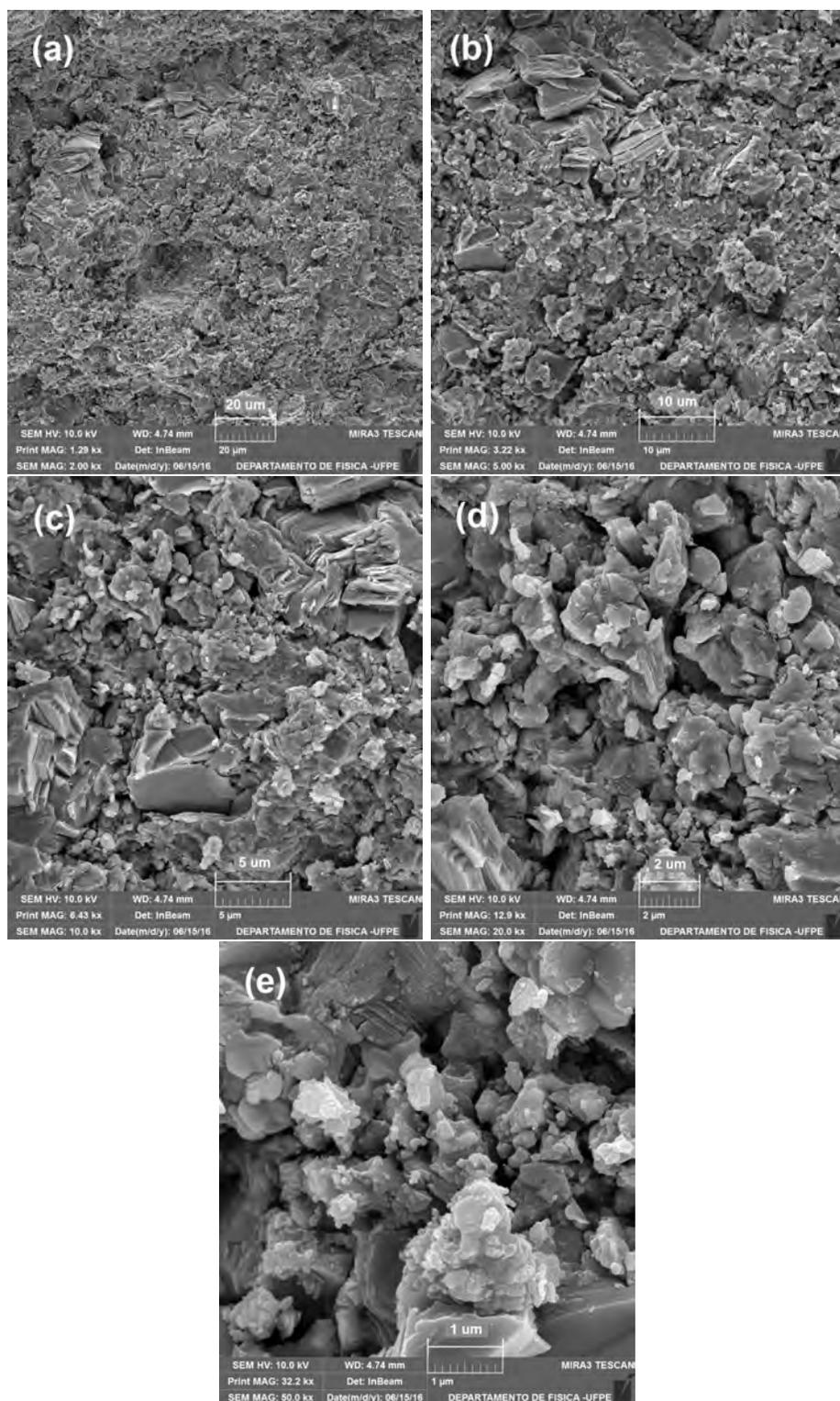


Figura 5.4 – Micrografia da superfície da amostra  $Fe_{0.99}Cr_{0.01}Se_{0.88}$ : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de  $\times 2000$ , (b)  $\times 5000$ , (c)  $\times 10000$ , (d)  $\times 20000$  e  $\times 50000$ .

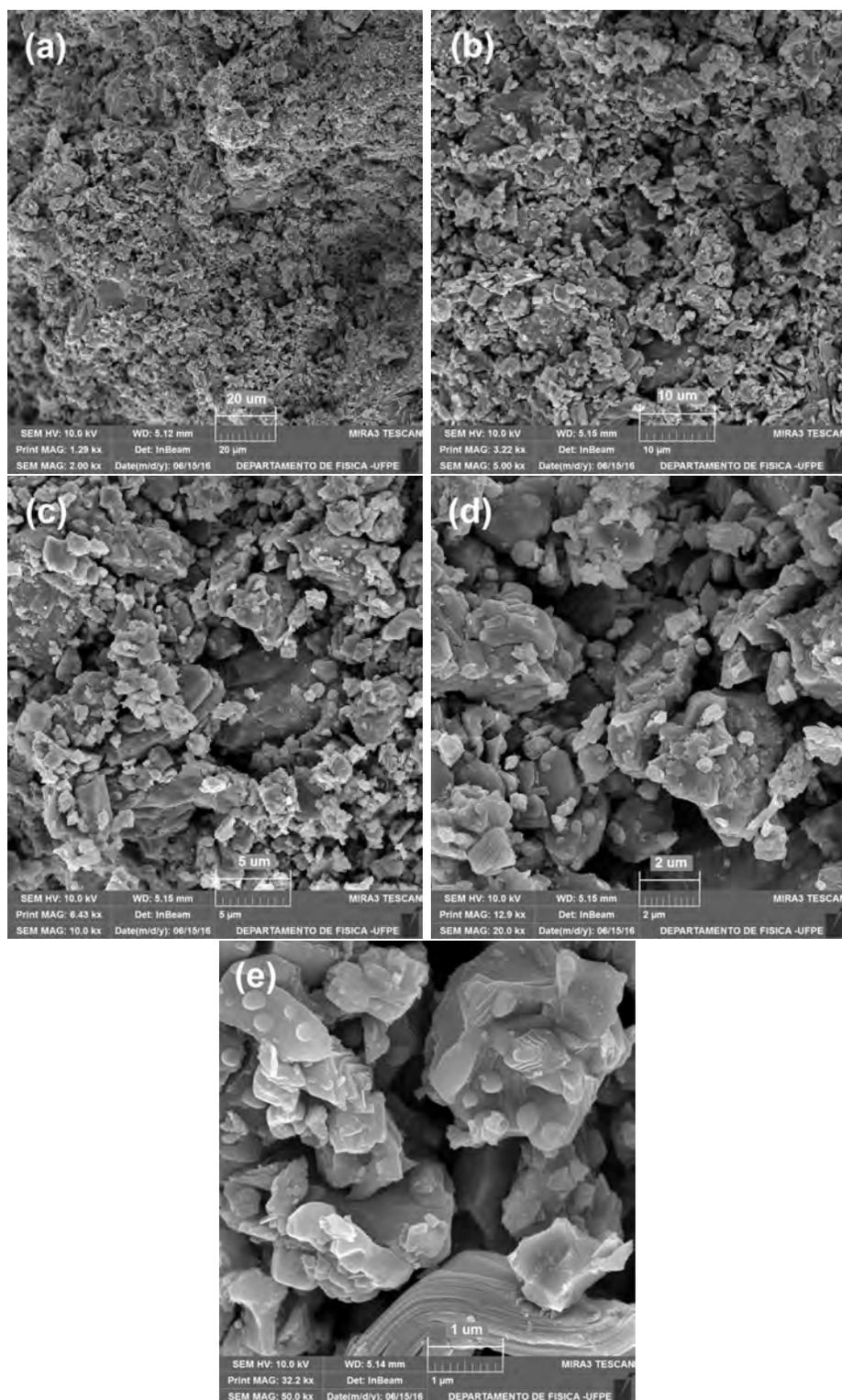


Figura 5.5 – Micrografia da superfície da amostra  $Fe_{0.98}Cr_{0.02}Se_{0.88}$ : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de  $\times 2000$ , (b)  $\times 5000$ , (c)  $\times 10000$ , (d)  $\times 20000$  e  $\times 50000$ .

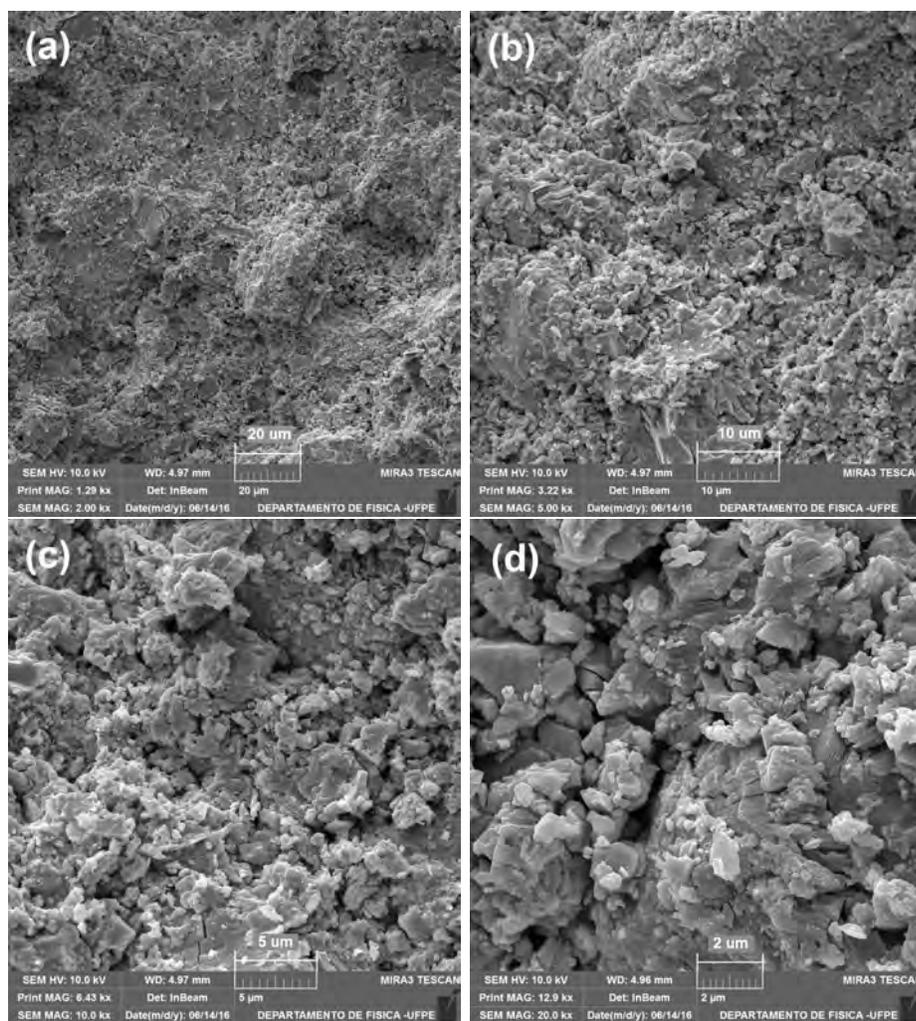


Figura 5.6 – Micrografia da superfície da amostra  $Fe_{0.97}Cr_{0.03}Se_{0.88}$ : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de  $\times 2000$ , (b)  $\times 5000$ , (c)  $\times 10000$ , (d)  $\times 20000$  e  $\times 50000$ .

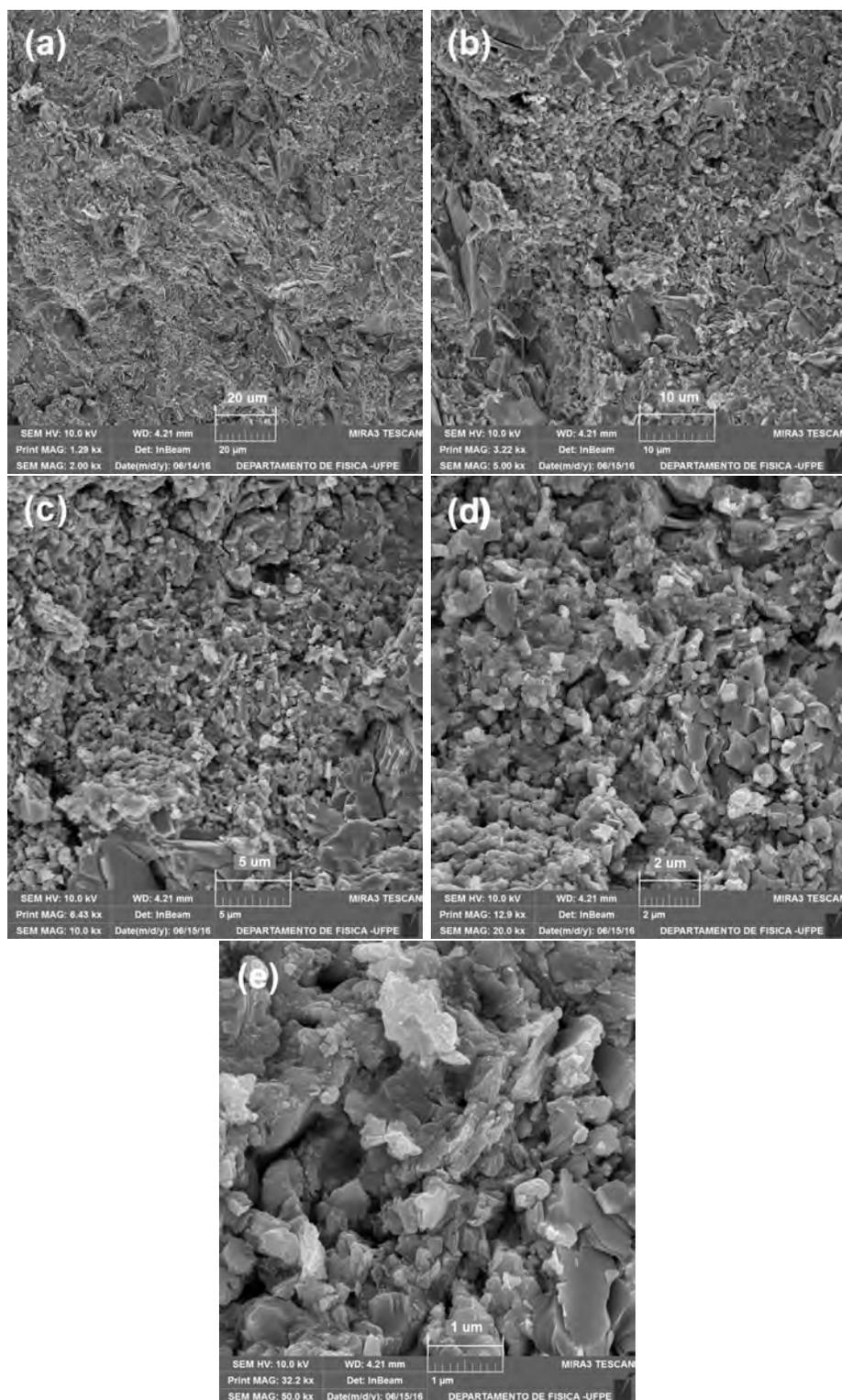


Figura 5.7 – Micrografia da superfície da amostra  $Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$ : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de  $\times 2000$ , (b)  $\times 5000$ , (c)  $\times 10000$ , (d)  $\times 20000$  e  $\times 50000$ .

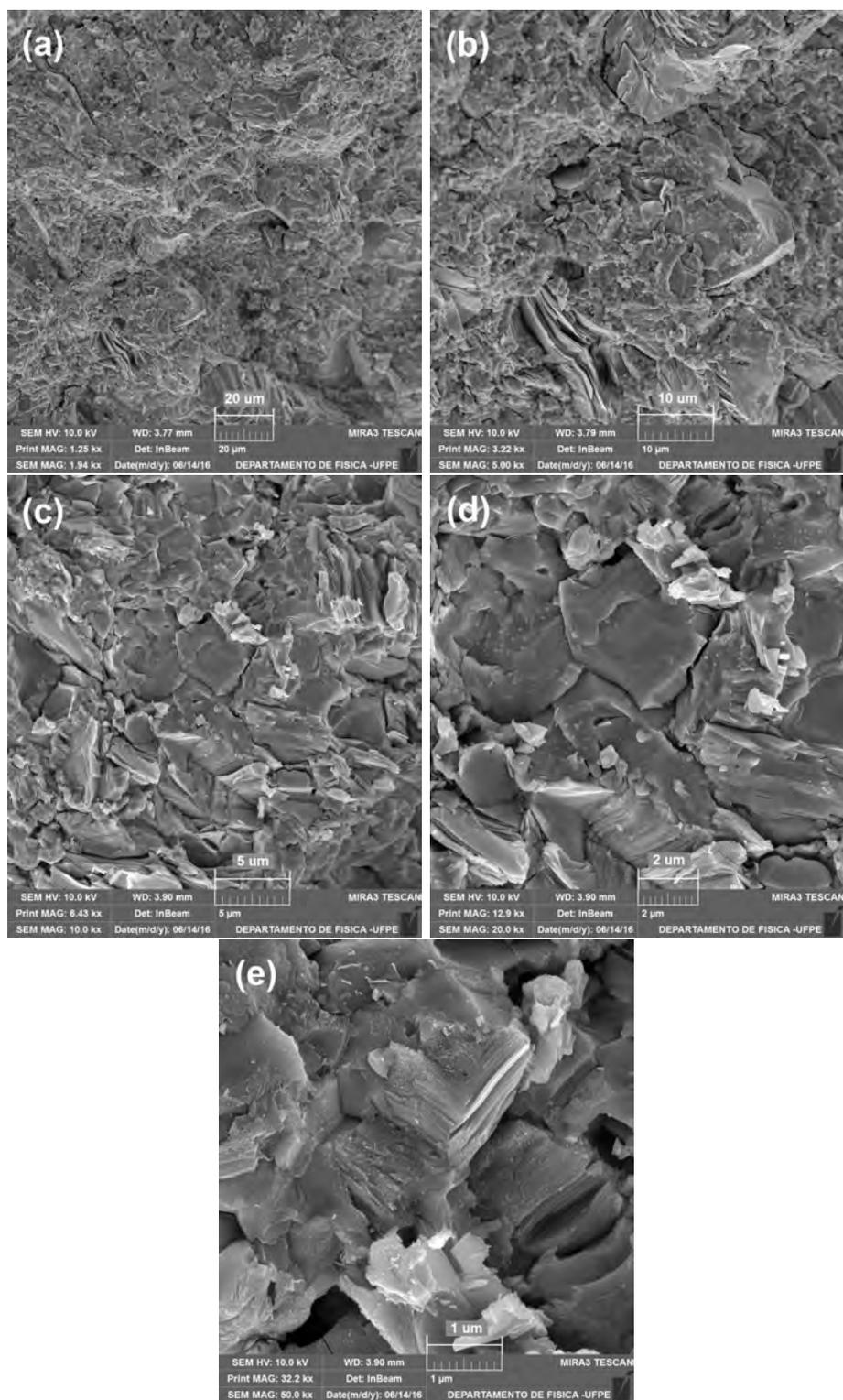


Figura 5.8 – Micrografia da superfície da amostra  $Fe_{0.9}Cr_{0.1}Se_{0.88}$ : (a) Imagem utilizando sinal SEI com uma ampliação de  $\times 1940$ , (b)  $\times 5000$ , (c)  $\times 10000$ , (d)  $\times 20000$  e (e)  $\times 50000$ .

### 5.3 Caracterização Estrutural

Para a realização do processo de caracterização estrutural da série através da técnica de difração de raios-x (DRX), as pastilhas foram moídas em um almofariz de ágata. Inicialmente, as fases foram identificadas por comparação dos difratogramas obtidos com os difratogramas da base de dados para o composto  $FeSe_{0,875}$  e para as impurezas  $Fe_3Se_4$ [94],  $Fe_7Se_8$ [38],  $FeSe$ [34],  $FeSe_2$ ,  $Fe$ [71, 34] relatadas na literatura. Os difratogramas obtidos também foram comparados com os difratogramas do  $Cr$ ,  $Cr_2Se_3$  e  $SiO_2 + B_2O_3$ , este último presente no tubo.

Os difratogramas de raios-x dos compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  ( $0,00 < x < 0,1$ ) são mostrados na Figura 5.9. Verifica-se a formação da fase principal  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , que possui uma estrutura tetragonal com espaço de grupo  $P4/nmm$  (129). Observa-se também a presença de outras fases de impurezas, representadas por estrelas vermelhas  $\star$  ( $Fe_7Se_8$ ) e asterísticos azuis  $\ast$  ( $\alpha$ - $FeSe$ ) no difratograma. Ambas as fases de impurezas  $Fe_7Se_8$ [95] e  $\alpha$ - $FeSe$  [96] formadas na amostra têm simetria cristalina descrita pela estrutura hexagonal e apresentam grupo espacial  $P31$  (144) e grupo espacial  $P63/mmc$  (194), respectivamente. A presença de  $Fe_7Se_8$  na amostra pode ser explicada observando o diagrama de fase do sistema  $Fe-Se$ . Neste, a fase  $Fe_7Se_8$  se estabiliza numa estreita faixa de percentual atômico de  $Se$  próximo da faixa supercondutora. Em muitos artigos relatados na literatura, a fase  $Fe_7Se_8$ [34, 85] tem estado presente como fase secundária. Os resultados não mostraram picos referentes ao elemento  $Cr$ , o que demonstra que todo o cromo foi absorvido pela matriz. A Figura 5.10 mostra os difratogramas de raios-x de todos os compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , no mesmo sistema de eixos. Por comparação, verifica-se que a estrutura de todos os compostos da série não mudou com o incremento do  $Cr$ , ou seja, mantiveram a estrutura típica do  $FeSe_{0,88}$ . Este resultado foi confirmado através do refinamento de Rietveld.

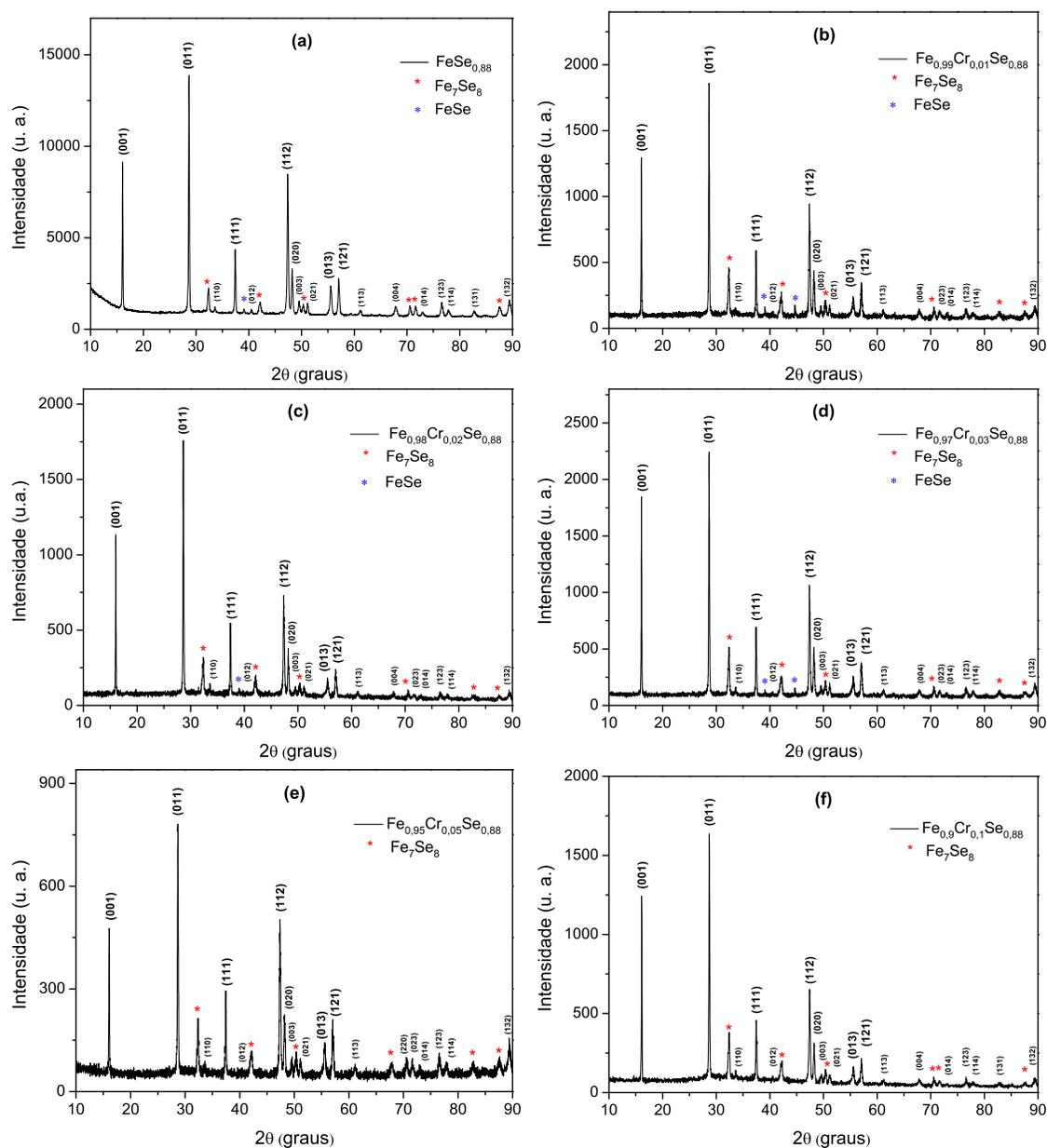


Figura 5.9 – Difratoigramas de raios-x das amostras da série  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_{0.88}$ . (a)  $\text{FeSe}_{0.88}$ ; (b)  $\text{Fe}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{Se}_{0.88}$ ; (c)  $\text{Fe}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Se}_{0.88}$ ; (d)  $\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Se}_{0.88}$ ; (e)  $\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Se}_{0.88}$ ; (f)  $\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Se}_{0.88}$ .

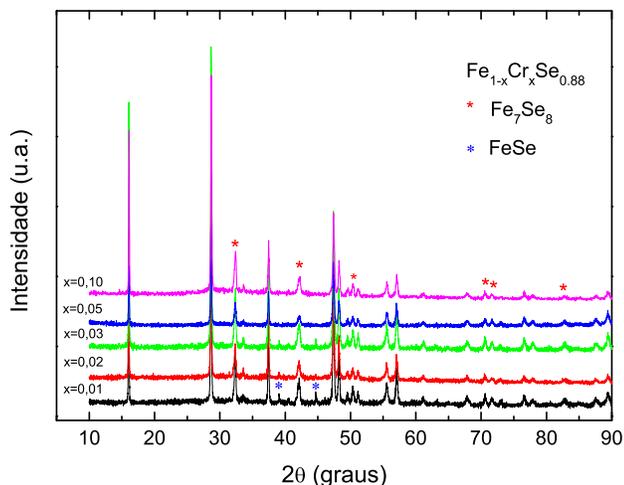


Figura 5.10 – Difratoograma de raios-x da série  $FeSe_{0.88}$  no mesmo sistema de eixos.

A Figura 5.11 exibe os resultados dos refinamentos de Rietveld realizados nos DRX da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$ . A linha vermelha corresponde ao modelo teórico fornecido pelo software GSAS, o símbolo  $\times$  representa os dados experimentais, a linha verde é o background, e a linha azul é a diferença entre os padrões teóricos e experimentais. As linhas verticais de cor margenta são referentes as posições de Bragg da fase principal ferrocogeneto. As linhas verticais azul-claras faz referência a fase secundária  $Fe_7Se_8$ , e as linhas verticais amarelo-escuras diz respeito a fase  $\alpha-FeSe$ . O refinamento Rietveld pode comprovar a formação das fases desejada (ferrocogenetos) e de impurezas, e também foi possível também quantificar cada uma delas presentes nas amostras (ver Tabela 5.2). Informações a respeito dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  foram extraídos também do refinamento, e estão bem próximos dos reportados na literatura [34]. Todas estas informações estão reunidas nas Tabelas 5.2 e 5.3.

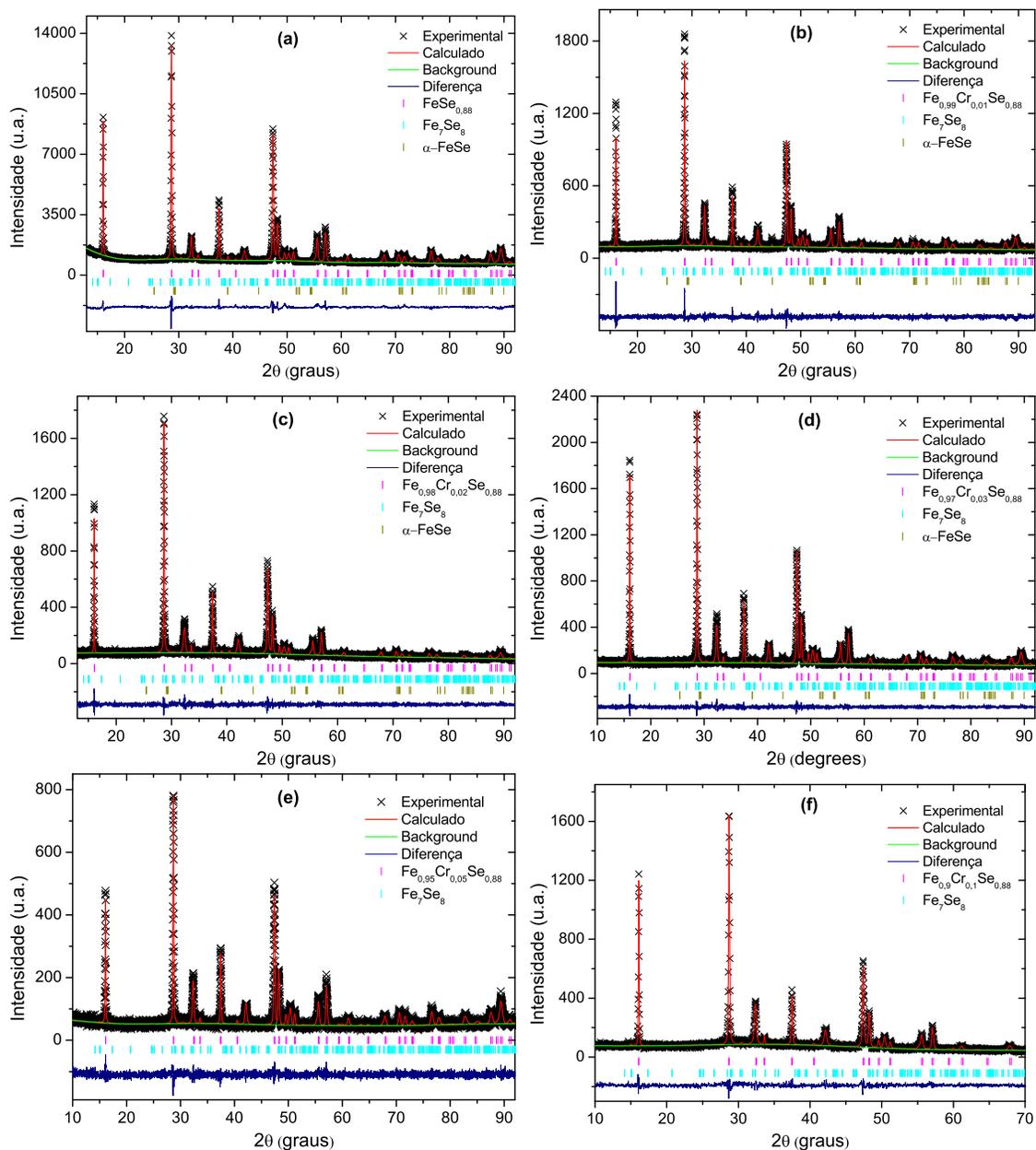


Figura 5.11 – Análise de Rietveld (linha vermelha) para a série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$ . A linha azul mostra a diferença entre os dados experimentais e seus respectivos ajustes, obtidos a partir da análise Rietveld.

Composto	Fase Principal (%)	$Fe_7Se_8$ (%)	$\alpha-FeSe$ (%)	Tam. Cristalito (nm)
$FeSe_{0,88}$	85,23	14,73	0,04	44,31
$Fe_{0,99}Cr_{0,01}Se_{0,88}$	72,05	26,52	1,43	48,12
$Fe_{0,98}Cr_{0,02}Se_{0,88}$	82,22	16,67	1,11	50,93
$Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$	76,24	23,23	0,53	49,98
$Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$	76,26	23,74	0,00	42,41
$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$	72,19	27,81	0,00	50,93

Tabela 5.2 – Parâmetros obtidos da análise de Rietveld das amostras  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . Também é mostrado uma estimativa do tamanho médio do cristalito nas amostras de  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  determinado através da fórmula de Debey-Scherrer.

Composto	Simetria	a(Å)	c(Å)	Vol. Cél. Unitária (Å <sup>3</sup> )
$FeSe_{0,88}$	Tetragonal	3,775(5)	5,523(9)	78,73(9)
$Fe_{0,99}Cr_{0,01}Se_{0,88}$	Tetragonal	3,773(0)	5,518(9)	78,56(5)
$Fe_{0,92}Cr_{0,02}Se_{0,88}$	Tetragonal	3,774(3)	5,523(2)	78,67(9)
$Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$	Tetragonal	3,775(2)	5,521(3)	78,68(9)
$Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$	Tetragonal	3,774(9)	5,519(5)	78,65(3)
$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$	Tetragonal	3,777(3)	5,525(4)	78,83(8)

Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos da análise de Rietveld das amostras da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ .

A Tabela 5.2 também mostra o tamanho médio dos cristalitos, que foi calculado usando equação de Debey-Scherrer [78] para cada composto da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . A diferença percentual entre os tamanhos dos cristalitos da série é baixa, como já era esperado, uma vez que o tamanho dos cristalitos está relacionado com o tipo de tratamento térmico adotado [97], e todos os compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  foram preparados usando o mesmo método e a mesma rota de tratamento térmico. Com isto em mente, e sabendo que a morfologia das amostras são parecidas, pode-se concluir que as propriedades magnéticas estudadas na seção a seguir, são influenciadas apenas pelo incremento de  $Cr$ .

A Tabela 5.4 reúne os parâmetros indicativos de um bom refinamento de Rietveld da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , para efeito de comparação. Note que o valor do fator de qualidade do ajuste  $\chi^2$  está próximo de 1,00 para todos os compostos.

Composto	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$\chi^2(\%)$	$R_F(\%)$
$FeSe_{0,88}$	3,46	4,54	2,17	10,68
$Fe_{0,99}Cr_{0,01}Se_{0,88}$	7,50	9,52	1,04	14,18
$Fe_{0,92}Cr_{0,02}Se_{0,88}$	8,20	10,60	1,21	14,16
$Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$	7,27	9,25	1,11	14,34
$Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$	8,64	10,96	1,22	16,64
$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$	7,96	10,19	1,16	15,04

Tabela 5.4 – Indicadores de qualidade do refinamento de Rietveld da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ .

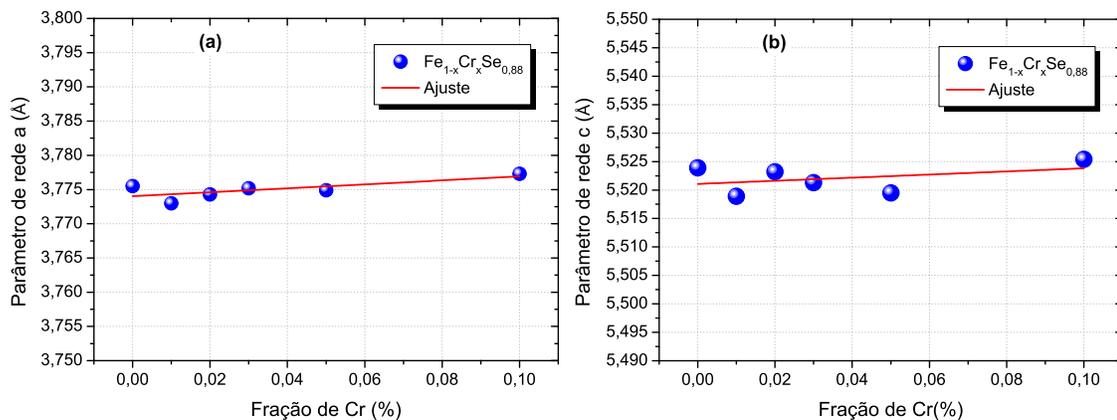


Figura 5.12 – Parâmetros de rede da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  em função da fração de  $Cr$  e o ajuste linear para os dados experimentais.

A Figura 5.12 mostra os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  em função da fração de  $Cr$  e o ajuste linear nos dados experimentais. O ajuste linear mostra que com o aumento da concentração de  $Cr$ , há um leve aumento nos parâmetros  $a$  e  $c$  da rede cristalina. Isso acontece porque o raio iônico do  $Cr$  é maior, comparável com o do  $Fe$ .

#### 5.4 Caracterização Elétrica

A Figura 5.13 mostra a dependência da resistividade com relação a temperatura da amostra  $FeSe_{0,88}$ , considerando um intervalo de temperatura de 2 - 20 K. Nota-se uma queda na resistividade em uma temperatura próxima de 8,6 K, típica de uma transição supercondutora, concordando com outros resultados relatados na literatura [30, 96, 34]. A resposta supercondutora é unicamente devido à fase  $FeSe_{0,88}$ , uma vez que as fases hexagonais  $\alpha$ - $FeSe$  e  $Fe_7Se_8$  não apresentam propriedades supercondutoras. Na Figura

5.13 também observa-se que a resistividade não se anula para as medidas de até 2 K de temperatura. A largura de transição supercondutora é grande e pode estar relacionado à sua microestrutura, que apresenta muitos contornos de grãos, formados por lamelas distorcidas. A presença das duas fases de impurezas também pode contribuir para isso. Esse comportamento também foi observado na amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , discutido no capítulo anterior.

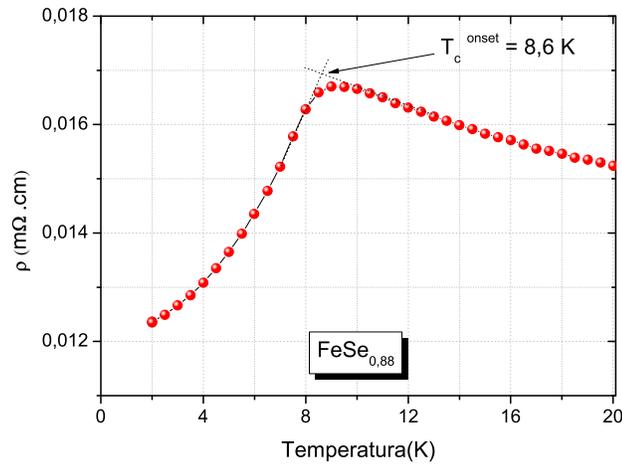


Figura 5.13 – Dependência da resistividade com relação a temperatura do supercondutor  $FeSe_{0,88}$ .

### 5.5 Caracterização Magnética

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado, das amostras da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas usando também o protocolo FC e ZFC, numa faixa de temperatura que varia entre 2 K e 950 K, com campo magnético aplicado de 10 Oe, 100 Oe e 1000 Oe. As medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas considerando as temperatura 50 K e 300 K.

A Figura 5.14 mostra as curvas de magnetização em função da temperatura, considerando um campo magnético aplicado de 1000 Oe e intervalo de temperatura 50 - 370 K, dos compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . Nos gráficos podem ser observados uma saliência na temperatura próxima de 295 K para todos as amostras da série, menos para os compostos  $Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$  e  $Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$ . Esta saliência pode ser atribuída à fase de impureza  $\alpha-FeSe$ , uma vez que esta fase não aparece nas amostras  $Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$  e

$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$ , onde não é observada esta saliência. Este comportamento também não foi observado no composto  $FeCr_{0,05}Se$  por Li *et al.* [98], onde neste caso, as fases de impurezas formadas foram o  $Fe_7Se_8$  e o  $Fe_3O_4$ .

A Figura 5.15 apresenta a dependência da magnetização com a temperatura (linha vermelha) e também a dependência da derivada da magnetização  $dM/dT$  com a temperatura (linha azul) dos ferrocálcogenetos da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , submetido a um campo magnético de 100 Oe no regime FC, em um intervalo de temperatura de 300 - 950 K. Transições ferromagnética-paramagnético (FM-PM) são observados nos gráficos e estão representadas por  $T_{Curie}$  (temperatura de Curie). O valor da temperatura de Curie de cada composto da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  pode ser observado na Tabela 5.5. Ainda nos gráficos da Figura 5.15,  $T_N$  representa a temperatura de Néel, na qual ocorre uma transição antiferromagnética da fase de impureza  $Fe_7Se_8$  [99], e, os picos ou saliências observados na linha azul, representados por  $T_S$ , pode estar relacionado à uma transição estrutural do  $Fe_7Se_8$  [100, 101]. Os valores de  $T_{Curie}$ ,  $T_N$  e  $T_S$  de cada amostra da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  estão resumidos na Tabela 5.5.

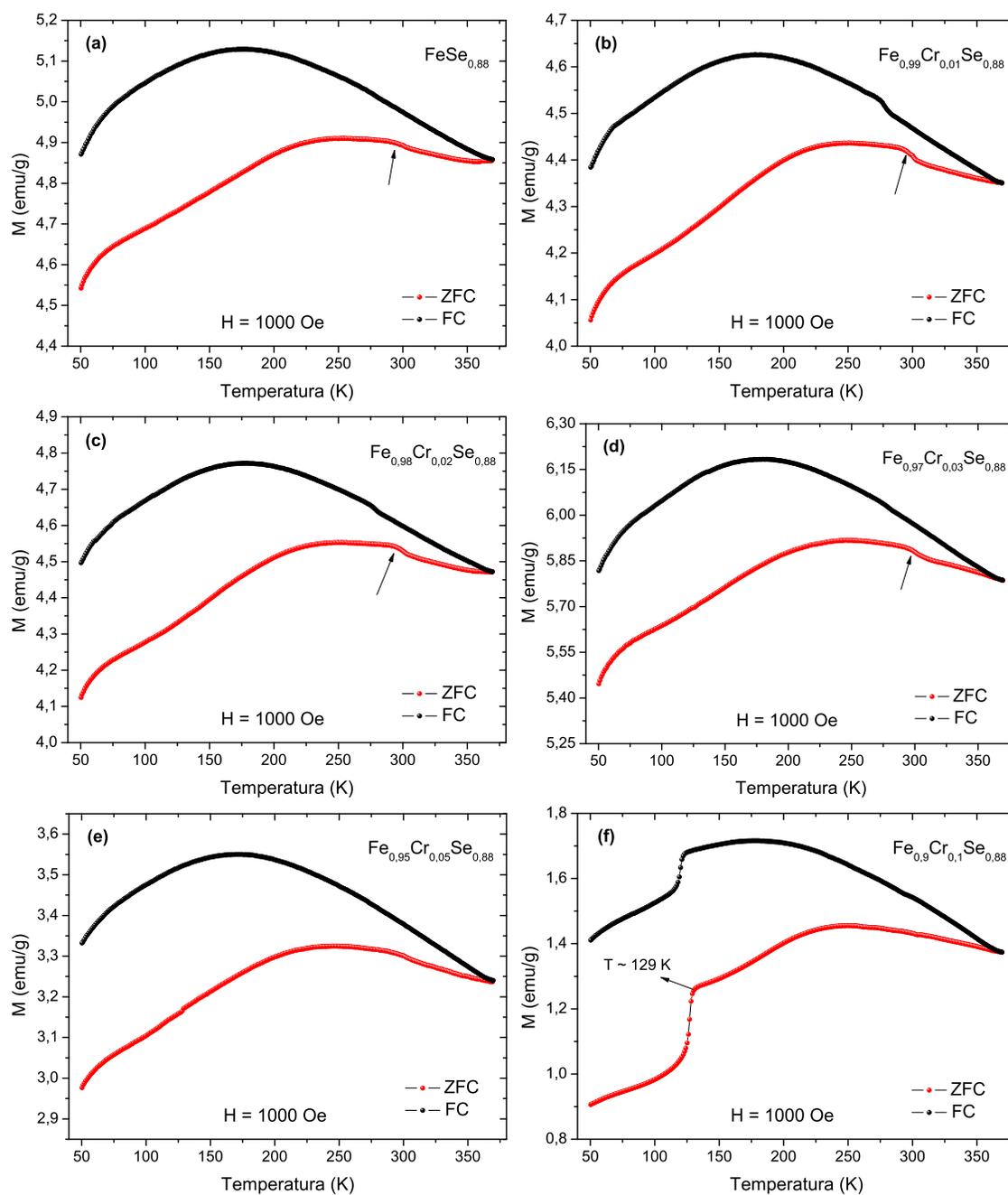


Figura 5.14 – Curvas de magnetização de FC e ZFC em função da temperatura, considerando um campo magnético aplicado de 1000 Oe, para os compostos  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$ . A saliência indicada pela seta pode ser atribuído a presença da fase de impureza  $\alpha$ -FeSe.

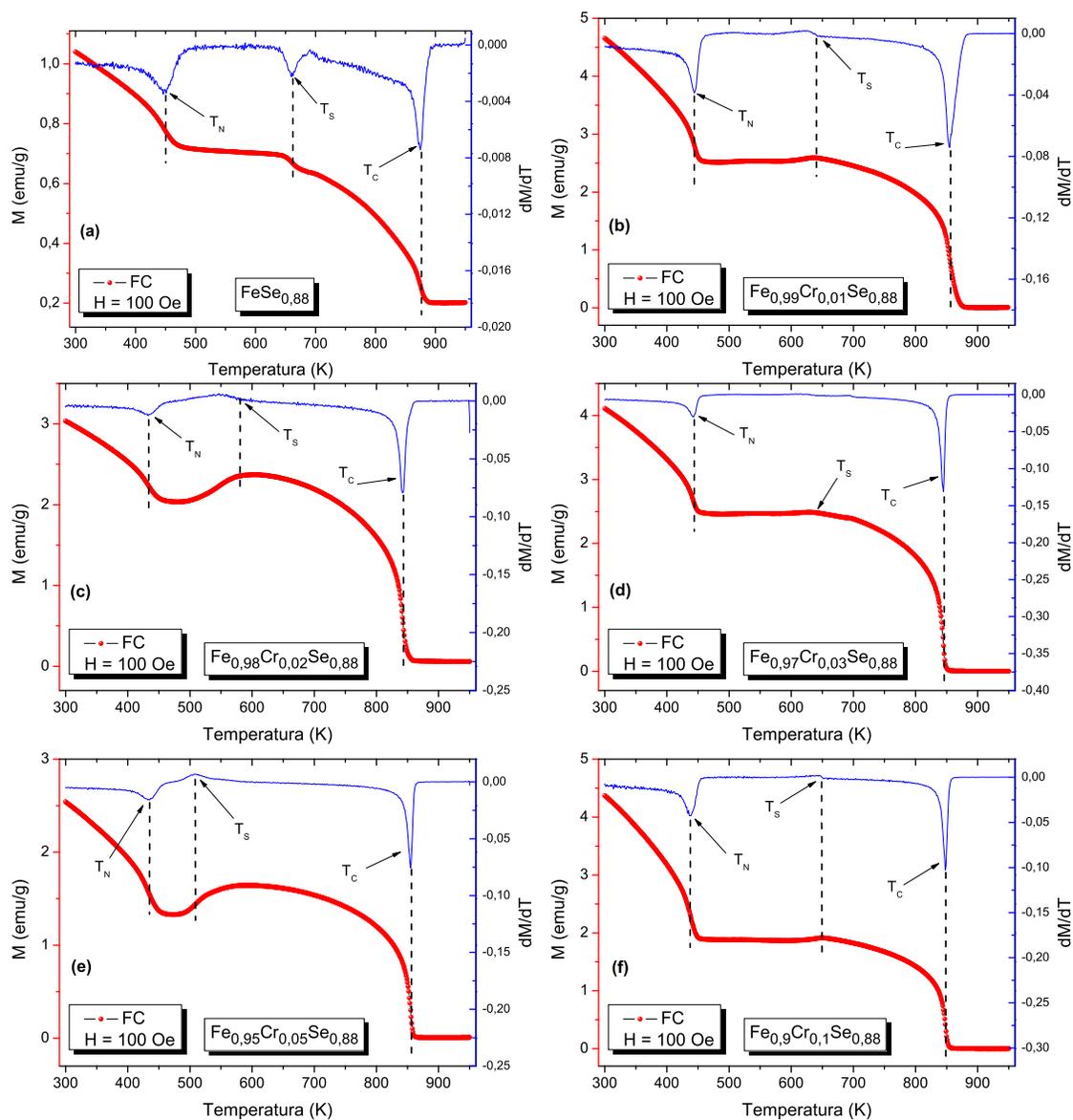


Figura 5.15 – Curvas de magnetização  $M(T)$  dependente da temperatura (linha vermelha) da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$  medida em um campo magnético de 100 Oe sob o processo FC, no intervalo de temperatura 300 - 950 K. A linha azul representa a derivada da magnetização em função da temperatura ( $dM/dT$ ).

Composto	$T_{Curie}$ (K)	$T_N$ (K)	$T_S$ (K)
$FeSe_{0,88}$	875	450	662
$Fe_{0,99}Cr_{0,01}Se_{0,88}$	855	443	640
$Fe_{0,98}Cr_{0,02}Se_{0,88}$	842	433	580
$Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$	844	442	643
$Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$	854	434	508
$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$	847	437	649

Tabela 5.5 – Resumo dos valores da temperatura de Curie ( $T_{Curie}$ ) de cada composto da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . Também mostra a temperatura de Néel ( $T_N$ ) e a temperatura de transição estrutural ( $T_S$ ), ambas referente a fase  $Fe_7Se_8$ .

A Figura 5.16 mostra os resultados das medidas de magnetização em baixas temperaturas, considerando o regime FC e ZFC, com campo aplicado de 10 Oe, para todas as amostras pertencentes à família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  ( $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$  e  $0,10$ ), menos para o composto  $Fe_{0,98}Cr_{0,02}Se_{0,88}$ . Uma transição supercondutora pode ser sugerida a partir dessas medidas, nas amostras  $x = 0,00; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ . Para  $x = 0,1$  não verifica-se transição supercondutora. De acordo com os gráficos (ver também a Figura 5.17) observa-se que  $T_c$  atinge seu valor máximo  $T_c = 7$  K quando  $Cr = 0,03$ . Os resultados apontam para o papel da pressão química (introduzida através da variação do raio iônico, quando o sítio do  $Fe$  é ocupado por átomos de  $Cr$ ) nas propriedades supercondutoras. Um comportamento similar foi observado por Yadav *et al.* em suas amostras  $FeCr_xSe$  ( $x = 0,00; 0,01; 0,03$ ) [102]. Neste caso o valor de  $T_c$  atingiu seu máximo para  $Cr = 0,02$ .

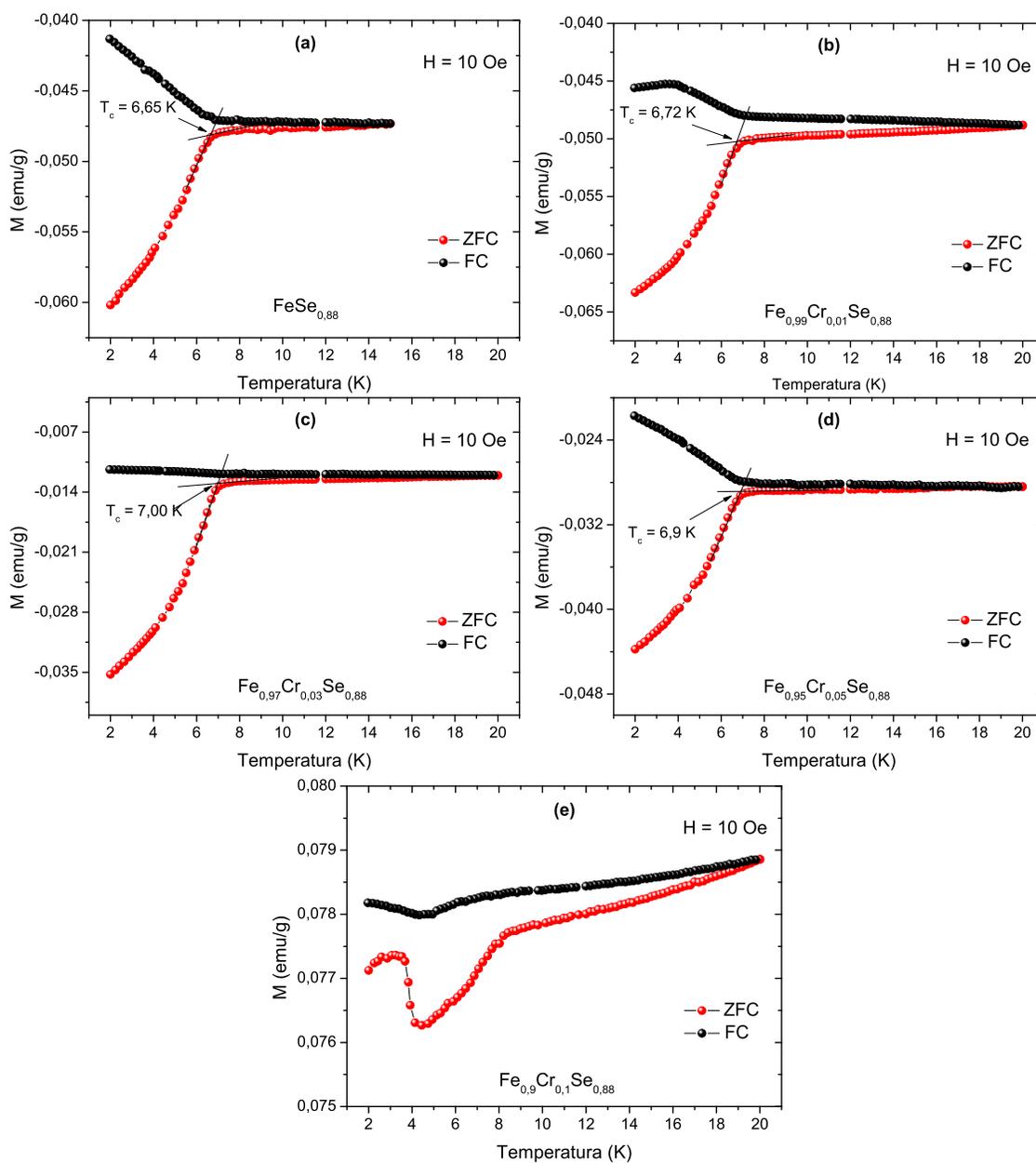


Figura 5.16 – Curvas de magnetização dc FC e ZFC em função da temperatura, considerando um campo magnético aplicado de 10 K, para os compostos  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ .

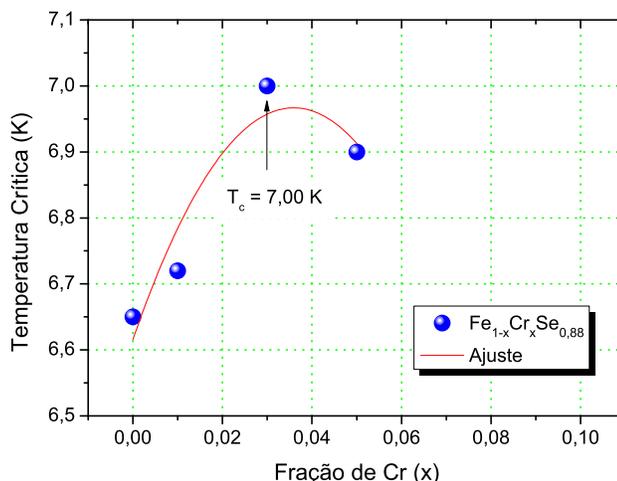


Figura 5.17 – Comportamento da temperatura crítica supercondutora nos compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  em função da concentração de  $Cr$ .

A Figura 5.18 mostra as curvas de magnetização versus campo magnético de todos os compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , medidas em temperaturas de 50 K e 300 K. As curvas são típicas de um comportamento ferromagnético. A Tabela 5.6 mostra os valores da magnetização de saturação extraídos dos gráficos da Figura 5.18. A diminuição de  $M_s$  pode ser devida a um enfraquecimento da interação de troca entre os íons  $Fe^{2+}$ , causada pela incorporação dos íons  $Cr^{2+}$ . A Tabela 5.7 mostra os valores do campo coercitivo ( $H_c$ ) e da magnetização remanente ( $M_r$ ) extraídos dos gráficos da Figura 5.18 para a temperatura de 50 K.

Composto	$M_s(T = 50 \text{ K})$ (emu/g)	$M_s(T = 300 \text{ K})$ (emu/g)
$FeSe_{0,88}$	15,36	15,15
$Fe_{0,99}Cr_{0,01}Se_{0,88}$	14,50	14,18
$Fe_{0,98}Cr_{0,02}Se_{0,88}$	14,54	14,37
$Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$	11,81	11,67
$Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$	9,75	9,55
$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$	3,65	3,37

Tabela 5.6 – Valores da magnetização de saturação  $M_s$  obtidos das curvas  $M \times H$  da figura 5.18.

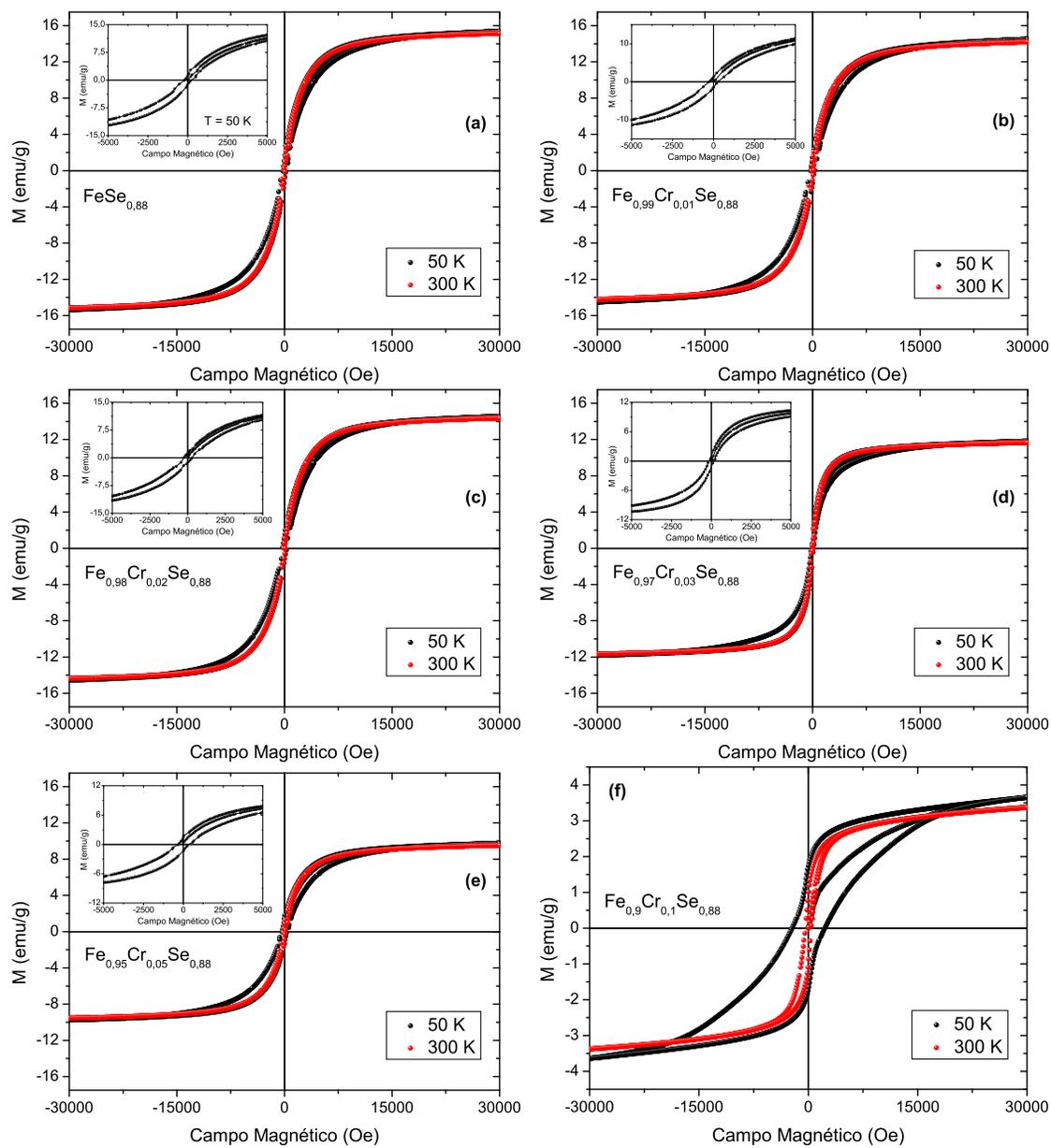


Figura 5.18 – Magnetização isotérmica  $M(H)$  da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$  medida nas temperaturas 50 K e 300 K.

Composto	$H_c(T = 50 \text{ K})$ (Oe)	$M_r(T = 50 \text{ K})$ (emu/g)
$FeSe_{0,88}$	210, 32	1, 17
$Fe_{0,99}Cr_{0,01}Se_{0,88}$	274, 99	1, 29
$Fe_{0,98}Cr_{0,02}Se_{0,88}$	256, 37	1, 24
$Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$	153, 54	1, 07
$Fe_{0,95}Cr_{0,05}Se_{0,88}$	326, 72	1, 41
$Fe_{0,9}Cr_{0,1}Se_{0,88}$	2240, 68	1, 73

Tabela 5.7 – Valores do campo coercitivo e da magnetização remanente extraídos dos gráficos da Figura 5.18 da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  para a temperatura de 50 K.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de magnetização isotérmica  $M(H)$  medido em 300 K, 400 K, 550 K, 650 K, 800 K e 900 K, com o campo aplicado. Os ciclos de histereses são claramente observados para temperaturas abaixo de 800 K. A magnetização isotérmica medida em 900 K é típica de um comportamento paramagnético. Acredita-se que o caráter paramagnético apresentado na curva  $M(H)$  em  $T = 900 \text{ K}$  é atribuído à fase  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , uma vez que a fase  $Fe_7Se_8$  apresenta uma transição antiferromagnética com  $T_N$  próxima de 450 K [99].

A Figura 5.20(a) mostra a magnetização do sistema  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  medida em  $T = 50 \text{ K}$  em função do campo aplicado, em um mesmo sistema de eixos. A Figura 5.20(b) exhibe a magnetização de saturação do  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  em função da concentração de  $Cr$ , medida nas temperaturas de 50 K e 300 K. Verifica-se que o valor da magnetização de saturação medida na temperatura de 50 K é um pouco maior do que o valor medido em 300 K. Isso pode ser atribuído a perturbação térmica sofrida pelos íons  $Fe^{2+}$  e  $Cr^{2+}$  na matriz. Também pode ser observada a diminuição da magnetização de saturação com o aumento da dopagem de  $Cr$ , explicado anteriormente.

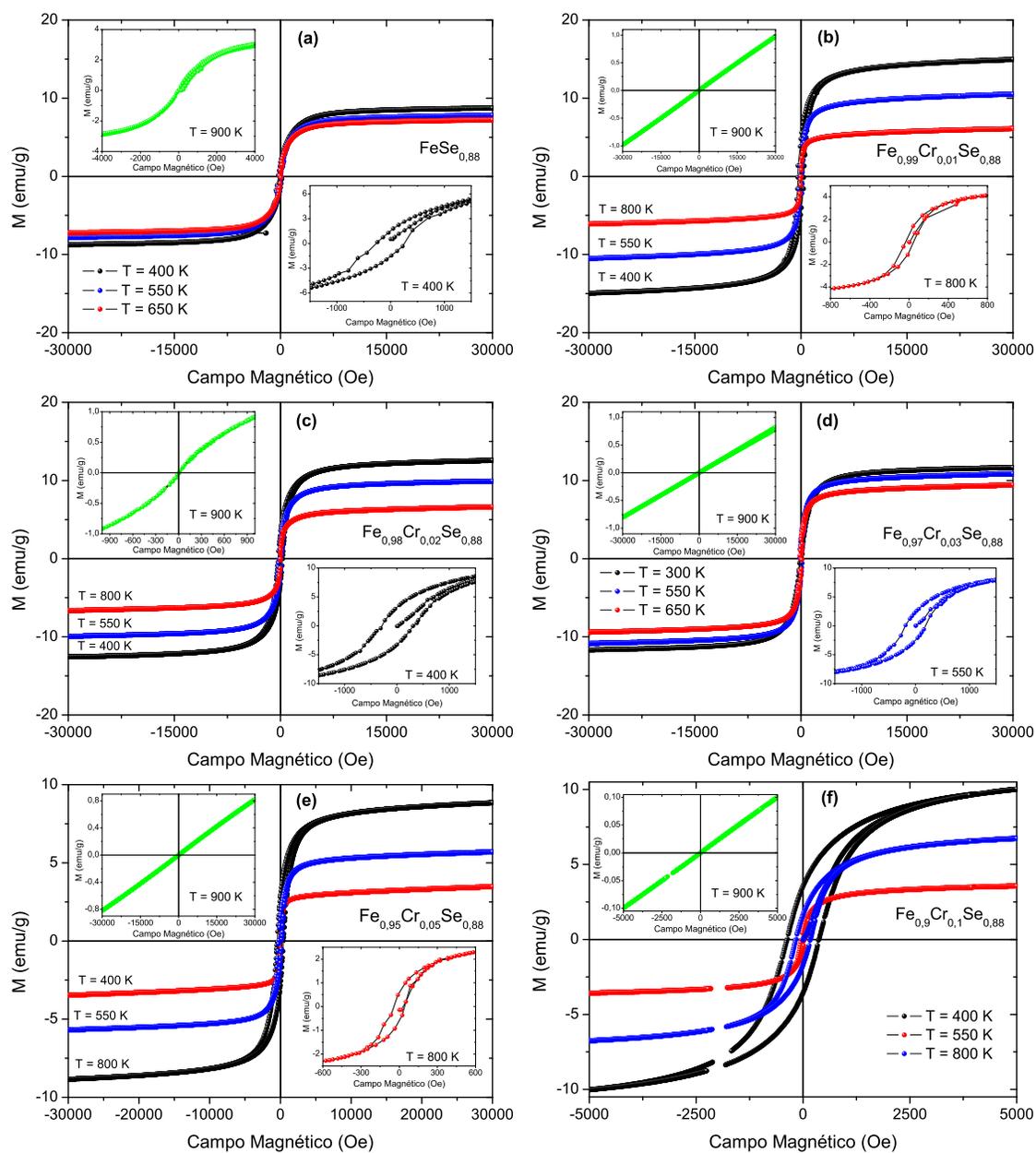


Figura 5.19 – Magnetização isotérmica  $M(H)$  do ferrocianeto  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$  medida em  $T = 300, 400, 550, 650, 800$  e  $900$  K.

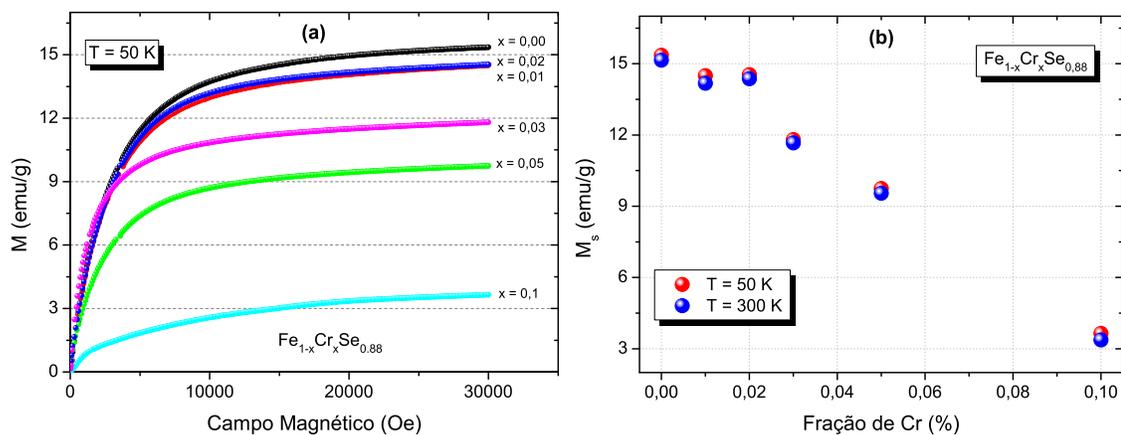


Figura 5.20 – (a) Magnetização do  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$  medida em  $T = 50$  K em função do campo aplicado. (b) Magnetização de saturação do  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0.88}$  em função da concentração de  $Cr$ , medida nas temperaturas de 50 K e 300 K.

## 6 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e magnéticas do ferrocálcogeneto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ .

As amostras de  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  foram obtidas usando o método de auto-fluxo com três rotas de tratamentos térmicos diferentes. Já as amostras de  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  foram obtidas usando o método de reação de estado sólido. Os estudos estrutural e microestrutural foram realizados por medidas de raios-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades elétricas e magnéticas foram investigadas por medidas de transporte elétrico, utilizando-se um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS), e medidas de magnetização via magnetômetro de amostra vibrante (VSM), esta última realizada em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

Medidas de difração de raios-x confirmaram que a baixa taxa de resfriamento contribui para a formação de uma fase altamente orientada. No difratograma de raios-x da amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzida pelo 3º *Tratamento Térmico* foi observado somente picos (00 $l$ ), sugerindo que a fase  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  é orientado exclusivamente ao longo do eixo  $c$ . Os difratogramas das amostras produzidas pelo 2º e 3º *Tratamentos Térmicos* revelaram a formação da fase  $Fe_3O_4$ . O fato das amostras terem sido preparadas ao ar livre, pode ter contribuído para a formação da fase magnetita. Uma solução para evitar a formação desta fase, seria manusear as amostras dentro de uma caixa de luva (ou glove-box em inglês) com gás argônio. Os difratogramas de raios-x das três amostras também confirmaram que a fase  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  formada possui estrutura tetragonal com grupo espacial P4/nmm.

Imagens obtidas por MEV revelaram que a amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzida pelo 3º *Tratamento Térmico*, altamente orientada, apresenta uma morfologia na forma de placas, constituída por várias lamelas empilhadas. Estas lamelas não apresentam ordenação planar, mas diferentes orientações ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ .

Medidas de resistividade mostraram que a amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzida pelo 3º *Tratamento Térmico* é supercondutora, com  $T_c$  igual a 14 K, e sua transição supercondutora acontece em uma faixa grande de temperaturas ( $\Delta T$ ). Geralmente, amostras de  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , com estrutura lamelar, apresentam uma transição supercondutora num intervalo de temperatura estreito. Diante disso, sugeriu-se que os grãos, com orientações cristalográficas em muitas direções diferentes (muitos limites de grãos), pode ter con-

tribuído para o alargamento da transição supercondutora. O alto valor de  $\Delta T$  pode estar relacionado também com a presença das fases de impureza  $Fe_3O_4$  e  $FeSe$ .

Medidas de magnetização mostraram que amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzida pelo 2° *Tratamento Térmico* apresenta uma irreversibilidade com  $T_{irr} = 134$  K. Essa amostra também apresenta uma transição de Verway próximo de 119 K, que está associada a uma leve distorção na estrutura cúbica do  $Fe_3O_4$ . Além da medida de resistividade, a medida magnética também confirmou que a amostra  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  produzida pelo 3° *Tratamento Térmico* é supercondutora, com temperatura de transição próxima de 14 K. As medidas de magnetização também revelaram que  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  sofre uma transição FM-PM, com alta temperatura de Curie ( $T_C = 843$  K), um comportamento desconhecido até o momento.

As medidas de difração de raios-x da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  mostraram que todas as amostras cristalizaram com o mesmo sistema tetragonal, ou seja, a estrutura não foi afetada com a dopagem de cromo no sítio de ferro. Foi visto através do refinamento de Rietveld que as dopagens com átomos de Cromo provocam um leve aumento dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  da estrutura. Esta pequena variação acontece porque o raio iônico do Cromo é maior do que o do Ferro.

As micrografias de todas as amostras revelaram a formação de grãos de até 100 nm. Também verificou-se que os grãos são formados por lamelas distorcidas (amostra  $Fe_{0,98}Cr_{0,02}Se_{0,88}$ ), diferentes das observadas no composto  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ , uma novidade também inédita, de acordo com o nosso conhecimento.

Foi realizada medida de resistividade apenas para amostra  $FeSe_{0,88}$  e observou-se uma queda na resistividade em uma temperatura próxima de 8,6 K, típica de uma transição supercondutora, concordando com outros resultados relatados na literatura. A resistividade não se anula para medidas de até 2 K de temperatura. Verificou-se que a largura de transição supercondutora também é grande e que pode estar relacionado à sua microestrutura.

Medidas de magnetização em baixas temperaturas mostram que uma transição supercondutora pode ser sugerida nas amostras  $x = 0,00; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ . Com o aumento da concentração de  $Cr$ ,  $T_c$  aumenta atingindo um valor máximo de 7,0 K para a amostra  $Fe_{0,97}Cr_{0,03}Se_{0,88}$ . As medidas de magnetização também mostraram que todas as amostras da família  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  também apresentaram uma transição FM-PM em altas temperaturas ( $T_C > 800$  K).

Um artigo teórico publicado por Subedi *et al.* [103] diz que o sistema  $FeSe$  apresenta um comportamento antiferromagnético, o que contradiz alguns artigos experimentais publicados na literatura. Estes artigos mencionam que os ferrocálcogenetos  $FeSe_{1-x}$  [18] e  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  [29, 28] não apresentam comportamento magnético. No trabalho desenvolvido nesta tese, verificou-se experimentalmente, pela primeira vez, transições magnéticas (FM-PM) nos sistemas  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . Seria interessante produzir monocristais  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  e  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$  para realizar um estudo detalhado de difração de nêutron, o que permitiria comprovar, se nestes sistemas, a ordenação dos spins dos átomos de  $Fe$  são de caráter ferromagnético.

Uma segunda linha de raciocínio no entendimento do mecanismo da supercondutividade nos supercondutores de alta temperatura crítica (HTC's) seria verificar como as propriedades supercondutores são afetadas devido às mudanças na estrutura. Uma perspectiva imediata desse trabalho é investigar o comportamento da resistividade em função da temperatura, com campo magnético aplicado, nos compostos da série  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ , o que permitiria determinar tanto o campo magnético crítico superior ( $H_{c2}$ ), quanto o comprimento de coerência ( $\xi$ ). Acredita-se que seria interessante estabelecer correlações entre os parâmetros estruturais e as propriedades supercondutoras. Outra possibilidade de trabalho futuro seria realizar medidas de efeito Hall no sistema  $Fe_{1-x}Cr_xSe_{0,88}$ . Uma terceira proposta seria tentar agregar o elemento potássio  $K$  à matriz  $FeSe$  (o que permite obter um supercondutor com  $T_c > 30$  K, segundo relatos na literatura), para estudar a dopagem de novos elementos metálicos no sítio do ferro.

## Referências

- [1] D J Gawryluk, J Fink-Finowicki, A Wiśniewski, R Puźniak, V Domukhovski, R Dydusko, M Kozłowski, and M Berkowski. Growth conditions, structure and superconductivity of pure and metal-doped  $FeTe_{1-x}Se_x$  single crystals. *Superconductor Science and Technology*, 24(6):065011, 2011.
- [2] M. H. Fang, H. M. Pham, B. Qian, T. J. Liu, E. K. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, and Z. Q. Mao. Superconductivity close to magnetic instability in  $Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}$ . *Phys. Rev. B*, 78:224503, Dec 2008.
- [3] M. B. S. Costa and A. C. Pavão. Supercondutividade: um século de desafios e superação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*.
- [4] M. N. Wilson. A century of superconducting technology. *AIP Conference Proceedings*, 1435(1), 2012.
- [5] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, 167:331–344, Mar 1968.
- [6] Tetsuya Ōgushi, Takumi Watanabe, Masahiro Yuda, Yoshirō Kaneko, Yoshinori Hakuraku, and Tadashi Numata.  $nb_3Ge$  Prepared by High Rate Sputtering in a Container Cooled by Liquid  $n_2$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, 19(10):2003, 1980.
- [7] Ø. Fischer, A. Treyvaud, R. Chevrel, and M. Sergent. Superconductivity in the  $Re_xMo_6S_8$ . *Solid State Communications*, 17(6):721 – 724, 1975.
- [8] Roger Chevrel, Marcel Sergent, and Jacques Prigent. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4):515 – 519, 1971.
- [9] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, and H. E. Barz. High-temperature superconductors, the first ternary system. *Science*, 175(4029):1465–1466, 1972.

- [10] R.W. McCallum, D.C. Johnston, R.N. Shelton, and M.B. Maple. Phase transition in the superconducting state in Gd-rich pseudoternary compounds  $(La_{1-x}Gd_x)_{1.0}Mo_6Se_8$ . *Solid State Communications*, 24(5):391 – 395, 1977.
- [11] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908–910, Mar 1987.
- [12] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite  $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 58:1676–1679, Apr 1987.
- [13] H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, K. Mizuhashi, J. O. Lee, and S. Uchida. Competition between magnetism and superconductivity in rare-earth nickel boride carbides. *Phys. Rev. B*, 50:647–650, Jul 1994.
- [14] Bernd T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, and H. E. Barz. High superconducting transition temperatures of new rare earth ternary borides. *Proc Natl Acad Sci U S A.*, 74:1334 – 1335, Apr 1977.
- [15] A. C. McLaughlin, W. Zhou, J. P. Attfield, A. N. Fitch, and J. L. Tallon. Structure and microstructure of the ferromagnetic superconductor  $RuSr_2GdCu_2O_8$ . *Phys. Rev. B*, 60:7512–7516, Sep 1999.
- [16] Brian M. Andersen, P. J. Hirschfeld, Arno P. Kampf, and Markus Schmid. Disorder-Induced Static Antiferromagnetism in Cuprate Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 99:147002, Oct 2007.
- [17] C. Panagopoulos and V. Dobrosavljević. Self-generated electronic heterogeneity and quantum glassiness in the high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 72:014536, Jul 2005.
- [18] M. Bendele, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, and H. Keller. Pressure effects in the iron chalcogenides. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pages 1–4, 2013.

- [19] 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 56K in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ . *EPL (Europhysics Letters)*, 83(6):67006, 2008.
- [20] Ø. Fischer. Chevrel phases: Superconducting and normal state properties. *Applied physics*, 16(1):1–28, 1978.
- [21] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05 - 0.124$ ) with  $T_c = 26\text{K}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3296–3297, 2008.
- [22] G. F. Chen, Z. Li, G. Li, J. Zhou, D. Wu, J. Dong, W. Z. Hu, P. Zheng, Z. J. Chen, H. Q. Yuan, J. Singleton, J. L. Luo, and N. L. Wang. Superconducting properties of the Fe-based layered superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 101:057007, Jul 2008.
- [23] Ren Zhi-An, Lu Wei, Yang Jie, Yi Wei, Shen Xiao-Li, Zheng-Cai, Che Guang-Can, Dong Xiao-Li, Sun Li-Ling, Zhou Fang, and Zhao Zhong-Xian. Superconductivity at 55K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound  $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Chinese Physics Letters*, 25(6):2215, 2008.
- [24] C.H. Lee, K. Kihou, A. Iyo, H. Kito, P.M. Shirage, and H. Eisaki. Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors. *Solid State Communications*, 152(8):644 – 648, 2012. Special Issue on Iron-based Superconductors.
- [25] R. H. Liu, X. G. Luo, M. Zhang, A. F. Wang, J. J. Ying, X. F. Wang, Y. J. Yan, Z. J. Xiang, P. Cheng, G. J. Ye, Z. Y. Li, and X. H. Chen. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in single crystals  $A_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}/\text{K}$  and  $\text{Tl}/\text{Rb}$ ): Evidence from magnetization and resistivity. *EPL (Europhysics Letters)*, 94(2):27008, 2011.
- [26] J. J. Ying, X. F. Wang, X. G. Luo, A. F. Wang, M. Zhang, Y. J. Yan, Z. J. Xiang, R. H. Liu, P. Cheng, G. J. Ye, and X. H. Chen. Superconductivity and magnetic properties of single crystals of  $\text{K}_{0.75}\text{Fe}_{1.66}\text{Se}_2$  and  $\text{Cs}_{0.81}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$ . *Phys. Rev. B*, 83:212502, Jun 2011.

- [27] Jiangang Guo, Shifeng Jin, Gang Wang, Shunchong Wang, Kaixing Zhu, Tingting Zhou, Meng He, and Xiaolong Chen. Superconductivity in the iron selenide  $K_xFe_2Se_2$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). *Phys. Rev. B*, 82:180520, Nov 2010.
- [28] B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Y. Jin, D. Mandrus, and Y. Mozharivskij. Bulk superconductivity at 14K in single crystals of  $Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x}$ . *Phys. Rev. B*, 79:094521, Mar 2009.
- [29] R. Khasanov, M. Bendele, A. Amato, P. Babkevich, A. T. Boothroyd, A. Cervellino, K. Conder, S. N. Gvasaliya, H. Keller, H.-H. Klauss, H. Luetkens, V. Pomjakushin, E. Pomjakushina, and B. Roessli. Coexistence of incommensurate magnetism and superconductivity in  $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ . *Phys. Rev. B*, 80:140511, Oct 2009.
- [30] Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Philip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. Superconductivity in the  $PbO$ -type structure  $\alpha$ - $FeSe$ . 105(38):14262–14264, 2008.
- [31] Kenji Ishida, Yusuke Nakai, Shunsaku Kitagawa, and Tetsuya Iye. Nmr studies on iron-pnictide superconductors:  $LaFeAs(o_{1-x}f_x)$  and  $BaFe_2(As_{1-x}p_x)_2$ . *Comptes Rendus Physique*, 12(5):515 – 531, 2011. Superconductivity of strongly correlated systems.
- [32] Ivan Bozovic and Charles Ahn. A new frontier for superconductivity. *Nature Physics*, 10:892–895, 2014.
- [33] T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, and R. J. Cava. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in  $Fe_{1+\delta}Se$ . *Phys. Rev. B*, 79:014522, Jan 2009.
- [34] E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, M. Bendele, and R. Khasanov. Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor  $FeSe_{1-x}$ . *Phys. Rev. B*, 80:024517, Jul 2009.
- [35] K.-W. Lee, V. Pardo, and W. E. Pickett. Magnetism driven by anion vacancies in superconducting  $\alpha$ - $FeSe_{1-x}$ . *Phys. Rev. B*, 78:174502, Nov 2008.

- [36] H. Okamoto. The fese (iron-selenium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 12(3):383–389, 1991.
- [37] Jorge Luiz Pimentel Júnior, Paulo Pureur, Cristiano Santos Lopes, Francisco Carlos Serbena, Carlos Eugênio Foerster, Simone Aparecida da Silva, Alcione Roberto Jurelo, and Adilson Luiz Chinelatto. Mechanical properties of highly oriented  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  superconductor. *Journal of Applied Physics*, 111(3):033908, 2012.
- [38] V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, Ch. Kant, M. Klemm, H.-A. Krug von Nidda, F. Schrettle, and A. Loidl. Physical properties of  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  single crystals grown under different conditions. *The European Physical Journal B*, 79(3):289–299, 2011.
- [39] 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  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  at high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(1):012208, 2009.
- [40] 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.
- [41] Kazumasa Horigane, Nao Takeshita, Chul-Ho Lee, Haruhiro Hiraka, and Kazuyoshi Yamada. First investigation of pressure effects on transition from superconductive to metallic phase in  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(6):063705, 2009.
- [42] Kuo-Wei Yeh, Tzu-Wen Huang, Yi lin Huang, Ta-Kun Chen, Fong-Chi Hsu, Philip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yan-Yi Chu, Chi-Lian Chen, Jiu-Yong Luo, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. Tellurium substitution effect on superconductivity of the  $\alpha$ -phase iron selenide. *EPL (Europhysics Letters)*, 84(3):37002, 2008.
- [43] Kazumasa Horigane, Haruhiro Hiraka, and Kenji Ohoyama. Relationship between structure and superconductivity in  $\text{fese}_{1-x}\text{te}_x$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(7):074718, 2009.

- [44] Kuo-Wei Yeh Ta-Kun Chen Tzu-Wen Huang Phillip M. Wu Yong-Chi Lee Yi-Lin Huang Yan-Yi Chu Der-Chung Yan Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo and Maw-Kuen Wu. Superconductivity in the *PbO*-type structure  $\alpha$ -*FeSe*. 105(38):14262–14264, 2008.
- [45] A Krzton-Maziopa, Z Shermadini, E Pomjakushina, V Pomjakushin, M Bendele, A Amato, R Khasanov, H Luetkens, and K Conder. Synthesis and crystal growth of  $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$  : a new iron-based superconductor with  $T_c = 27\text{K}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(5):052203, 2011.
- [46] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ( $T_c = 37\text{K}$ ). *Phys. Rev. B*, 80:064506, Aug 2009.
- [47] V.P.S. Awana, A. Pal, A. Vajpayee, B. Gahtori, and H. Kishan. Superconductivity and thermal properties of sulphur doped *FeTe* with effect of oxygen post annealing. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 471(3-4):77–82, 2011.
- [48] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh. Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 70:897–928, Jul 1998.
- [49] Patrick A. Lee, Naoto Nagaosa, and Xiao-Gang Wen. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.*, 78:17–85, Jan 2006.
- [50] Y. Qiu, Wei Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. M. Simmons, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen. Crystal Structure and Antiferromagnetic Order in  $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0, 0$  and  $0, 2$ ) Superconducting Compounds from Neutron Diffraction Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 101:257002, Dec 2008.
- [51] M Kofu, Y Qiu, Wei Bao, S-H Lee, S Chang, T Wu, G Wu, and X H Chen. Neutron scattering investigation of the magnetic order in single crystalline  $\text{BaFe}_2\text{as}_2$ . *New Journal of Physics*, 11(5):055001, 2009.

- [52] P. L. Paulose, C. S. Yadav, and K. M. Subhedar. Magnetic phase diagram of  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ : A comparative study with the stoichiometric superconducting  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  system. *EPL (Europhysics Letters)*, 90(2):27011, 2010.
- [53] T. J. Liu, X. Ke, B. Qian, J. Hu, D. Fobes, E. K. Vehstedt, H. Pham, J. H. Yang, M. H. Fang, L. Spinu, P. Schiffer, Y. Liu, and Z. Q. Mao. Charge-carrier localization induced by excess Fe in the superconductor  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ . *Phys. Rev. B*, 80:174509, Nov 2009.
- [54] David C. Johnston. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics*, 59(6):803–1061, 2010.
- [55] A.L. Ivanovskii. New ternary  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -type iron-selenide superconducting materials: Synthesis, properties and simulations. *Physica C: Superconductivity*, 471(13-14):409–427, 2011.
- [56] V.V. Bannikov, I.R. Shein, and A.L. Ivanovskii. Trends in structural, electronic properties and fermi surface topology of 15 tetragonal  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -type phases  $A\text{Fe}_2\text{Ch}_2$ , where  $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb},$  and  $\text{Cs}$ ;  $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se},$  and  $\text{Te}$ , as parent systems of new ternary iron-chalcogenide superconductors. *Computational Materials Science*, 60(0):1–6, 2012.
- [57] Ming-Hu Fang, Hang-Dong Wang, Chi-Heng Dong, Zu-Juan Li, Chun-Mu Feng, Jian Chen, and H. Q. Yuan. Fe-based superconductivity with  $t_c = 31$  k bordering an antiferromagnetic insulator in  $(\text{Tl}, \text{K})\text{Fe}_x\text{Se}_2$ . *EPL (Europhysics Letters)*, 94(2):27009, 2011.
- [58] Marianne Rotter, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. Superconductivity at 38K in the iron arsenide  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 101:107006, Sep 2008.
- [59] I.R. Shein and A.L. Ivanovskii. Structural, Electronic Properties and Fermi Surface of  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Type Tetragonal  $\text{KFe}_2\text{S}_2$ ,  $\text{KFe}_2\text{Se}_2$ , and  $\text{KFe}_2\text{Te}_2$  Phases as Parent Systems of New Ternary Iron-Chalcogenide Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(8), 2011.
- [60] Alexander L Ivanovskii. New high-temperature superconductors based on rare-earth and transition metal oxyarsenides and related phases: synthesis, properties and simulations. *Physics-Uspekhi*, 51(12):1229, 2008.

- [61] Mikhail V Sadovskii. High-temperature superconductivity in iron-based layered iron compounds. *Physics-Uspekhi*, 51(12):1201, 2008.
- [62] Alexander L Ivanovskii. New superconductors based on five-component transition metal oxypnictides. *Russian Chemical Reviews*, 79(1):1, 2010.
- [63] X G Luo, X F Wang, J J Ying, Y J Yan, Z Y Li, M Zhang, A F Wang, P Cheng, Z J Xiang, G J Ye, R H Liu, and X H Chen. Crystal structure, physical properties and superconductivity in  $A_xFe_2Se_2$  single crystals. *New Journal of Physics*, 13(5):053011, 2011.
- [64] Hiraku Ogino, Kenji Machida, Akiyasu Yamamoto, Kohji Kishio, Jun ichi Shimoyama, Tetsuya Tohei, and Yuichi Ikuhara. A new homologous series of iron pnictide oxide superconductors  $(Fe_2As_2)(Ca_{n+2}(Al, Ti)_nO_y)$  ( $n = 2, 3, 4$ ). *Superconductor Science and Technology*, 23(11):115005, 2010.
- [65] F. Ronning, E.D. Bauer, T. Park, N. Kurita, T. Klimczuk, R. Movshovich, A.S. Sefat, D. Mandrus, and J.D. Thompson.  $Ni_2X_2$  ( $X =$  pnictide, chalcogenide, or B) based superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 469(9 - 12):396 – 403, 2009. Superconductivity in Iron-Pnictides.
- [66] Zhi-An Ren and Zhong-Xian Zhao. Research and prospects of iron-based superconductors. *Advanced Materials*, 21(45):4584–4592, 2009.
- [67] Z. Shermadini, A. Krzton-Maziopa, M. Bendele, R. Khasanov, H. Luetkens, K. Conder, E. Pomjakushina, S. Weyeneth, V. Pomjakushin, O. Bossen, and A. Amato. Coexistence of magnetism and superconductivity in the iron-based compound  $cs_{0.8}(fese_{0.98})_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 106:117602, Mar 2011.
- [68] M.K. Wu, F.C. Hsu, K.W. Yeh, T.W. Huang, J.Y. Luo, M.J. Wang, H.H. Chang, T.K. Chen, S.M. Rao, B.H. Mok, C.L. Chen, Y.L. Huang, C.T. Ke, P.M. Wu, A.M. Chang, C.T. Wu, and T.P. Perng. The development of the superconducting  $PbO$ -type  $\beta$ - $fese$  and related compounds. *Physica C: Superconductivity*, 469(9-12):340 – 349, 2009. Superconductivity in Iron-Pnictides.
- [69] A J Williams, T M McQueen, V Ksenofontov, C Felser, and R J Cava. The metal-insulator transition in  $Fe_{1.01-x}Cu_xSe$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(30):305701.

- [70] Evan Lyle Thomas, Winnie Wong-Ng, Daniel Phelan, and Jasmine N. Millican. Thermopower of Co-doped FeSe. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 2009.
- [71] Tzu-Wen Huang, Ta-Kun Chen, Kuo-Wei Yeh, Chung-Ting Ke, Chi Liang Chen, Yi-Lin Huang, Fong-Chi Hsu, Maw-Kuen Wu, Phillip M. Wu, Maxim Avdeev, and Andrew J. Studer. Doping-driven structural phase transition and loss of superconductivity in  $M_xFe_{1-x}Se\delta$  ( $m = mn, cu$ ). *Phys. Rev. B*, 82:104502, Sep 2010.
- [72] R. Shipra, H. Takeya, K. Hirata, and A. Sundaresan. Effects of Ni and Co doping on the physical properties of tetragonal  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 470(13-14):528 – 532, 2010.
- [73] A M Zhang, T L Xia, L R Kong, J H Xiao, and Q M Zhang. Effects on superconductivity of transition-metal doping in  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(24):245701, 2010.
- [74] A. Sklyarova, G.C. Tewari, J. Lindén, E.-L. Rautama, and M. Karppinen. Evolution of the internal magnetic field in chalcogenide superconductors  $FeTe_{1-x}S_x$  for various x values. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 357(0):82 – 86, 2014.
- [75] Shaoxi Shen Shujuan Yuan Baojuan Kang Junyi Ge, Shixun Cao and Jincang Zhang. Superconducting properties of highly oriented  $Fe_{1.03}Te_{0.55}Se_{0.45}$  with excess Fe. *Solid State Communications*, 150(35-36):1641 – 1645, 2010.
- [76] Jr. William D. Callister and David G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering an Introduction*. Wiley, 8nd. edition, 2009.
- [77] Rajeswari Yogamalar, Ramasamy Srinivasan, Ajayan Vinu, Katsuhiko Ariga, and Arumugam Chandra Bose. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, 149(43 - 44):1919 – 1923, 2009.
- [78] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, and Ramin Yousefi. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1):251 – 256, 2011.
- [79] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, Jun 1969.

- [80] Alan Hewat, William I. F. David, and Lambert van Eijck. Hugo Rietveld (1932–2016). *Journal of Applied Crystallography*, 49(4):1394–1395, Aug 2016.
- [81] C. O. PAIVA-SANTOS. Aplicações do método de rietveld e potencialidades do método de scarlet-madsen. Unesp, Instituto de Química, 2009.
- [82] Portal da pesquisa. Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites/>. Acesso em: abril de 2014.
- [83] C. I. e Machado G. Dedavid, B. A.; Gomes. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. *Porto Alegre: EDIPUCRS*, 2007.
- [84] S. Foner. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volumeter (invited). *Journal of Applied Physics*, 79:4740, 1996.
- [85] A Günther, J Deisenhofer, Ch Kant, H-A Krug von Nidda, V Tsurkan, and A Loidl. Improvement of superconducting properties of  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  single crystals by  $Mn$  substitution. *Superconductor Science and Technology*, 24(4):045009, 2011.
- [86] Yoshikazu Mizuguchi, Fumiaki Tomioka, Shunsuke Tsuda, Takahide Yamaguchi, and Yoshihiko Takano. Superconductivity at 27k in tetragonal FeSe under high pressure. *Applied Physics Letters*, 93(15).
- [87] R. Viennois, E. Giannini, D. van der Marel, and R. Černý. Phase diagram of single-crystalline tetragonal iron chalcogenides. *Physica C: Superconductivity*, 470, Supplement 1(0):S370 – S371, 2010. Proceedings of the 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity.
- [88] Anuj Kumar, Anand Pal, R.P. Tandon, and V.P.S. Awana. Role of interstitial “caged” Fe in the superconductivity of  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ . *Solid State Communications*, 151(23):1767 – 1770, 2011.
- [89] Chun-Rong Lin, Yuan-Ming Chu, and Sheng-Chang Wang. Magnetic properties of magnetite nanoparticles prepared by mechanochemical reaction. *Materials Letters*, 60(4):447 – 450, 2006.
- [90] Mark S. Senn, Jon P. Wright, and J. Paul Attfield. Charge order and three-site distortions in the verwey structure of magnetite. *Nature*, 481(73):173–176, 2012.

- [91] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, and S. Todo. Structure of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) below the Verwey transition temperature. *Acta Crystallographica Section B*, 38(8):2121–2133, Aug 1982.
- [92] R.N. Panda, N.S. Gajbhiye, and G. Balaji. Magnetic properties of interacting single domain  $Fe_3O_4$  particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 326(1-2):50 – 53, 2001. Proceedings of the International Conference on Magnetic Materials (ICMM).
- [93] C. Kittel. *Introdução à Física dos Estado Sólido*. LTC, 8th edition edition, 2006.
- [94] K. Onar and M.E. Yakinci. Solid state synthesis and characterization of bulk  $\beta$ -fese superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 620:210 – 216, 2015.
- [95] A. F. Andresen and J. Leciejewicz. A neutron diffraction study of  $Fe_7Se_8$ . *Le Journal de Physique*, 25:574–578, 1964.
- [96] Serena Margadonna, Yasuhiro Takabayashi, Martin T. McDonald, Karolina Kasperkiewicz, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Andrew N. Fitch, Emmanuelle Suard, and Kosmas Prassides. Crystal structure of the new  $FeSe_{1-x}$  superconductor. *Chem. Commun.*, pages 5607–5609, 2008.
- [97] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, and Guangtian Zou. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309(2):307 – 311, 2007.
- [98] Xiaoting Li, Yongchang Liu, Zongqing Ma, and Zhiming Gao. Characterization of low-temperature synthesized  $FeCr_{0.05}Se$  superconductors. *Cryogenics*, 55-56:68 – 72, 2013.
- [99] M. M. Abd-El Aal. Magnetic properties of  $(Fe_{1-x}M_x)_7Se_8$ . *Journal of Materials Science*, 23(10):3490–3494, 1988.
- [100] Peter Terzieff and Kurt L. Komarek. The paramagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 109(3):651–659, 1978.

- [101] Tore Ericsson, Örjan Amcoff, and Per Nordblad. Vacancy ordering in  $Fe_7Se_8-Fe_7S_8$  solid solutions studied by Mössbauer, X-ray and magnetization techniques. *Hyperfine Interactions*, 90(1):515–520, 1994.
- [102] Anil K. Yadav, Ajay D. Thakur, and C.V. Tomy. Enhanced superconducting properties in  $FeCr_xSe$ . *Solid State Communications*, 151(7):557 – 560, 2011.
- [103] Alaska Subedi, Lijun Zhang, D. J. Singh, and M. H. Du. Density functional study of  $fes$ ,  $fese$ , and  $fete$ : Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys. Rev. B*, 78:134514, Oct 2008.