

Scheilla Maria Ramos da Silva

Diagrama de fases e ponto crítico quântico no
 $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$: efeitos de pressão e
concentração

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor
em Física



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Orientador: **Dr. Mucio Amado Continentino**
Co-orientadora: **Dra. Elisa Maria Baggio Saitovitch**

Niterói - Rio de Janeiro
2007

A Walmir Freitas e Henrique Duarte

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos

Ao Prof. Mucio Continentino pela orientação segura e tranquila.

À profa. Elisa Baggio-Saitovitch pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa e pela confiança que sempre depositou em mim.

À Profa. Magda Fontes pela inestimável ajuda, especialmente no momento em que eu estive mais "perdida" no laboratório.

Ao Prof. Pascoal Pagliuso pela colaboração e discussões frutíferas.

À Profa. Ana Paula Alvarenga pelos conhecimentos transmitidos, em especial sobre o sistema de diluição.

Aos professores do IF-UFF Andrea Latgé e Jurgen Stilck pelos conhecimentos que contribuíram em minha formação.

À Claudinha pelo incentivo constante de sua amizade e pela paciência em esclarecer desde minhas mais bobas dúvidas em estado sólido até as preciosas contribuições na etapa final da tese.

Aos companheiros de laboratório Eduardo, Mariella e Edson pela parceria incansável.

Aos saudosos amigos da UFF Cinthya, Luciana, Eliel, Karen, Armando, Luis Fernando, André, Edson, Roberto, Érica, Jorge e Sérgio de quem, infelizmente, perdi a convivência diária para me dedicar aos experimentos.

Aos colegas do CPBF Julio, Jorge Luis, Alexander, Dalber, Ada, Leida, Patrícia e Xing pela nova e acolhedora convivência.

Ao técnicos da criogenia "Seu" Henrique, Ivanildo e Vicente.

A "Seu" Walmir pelas inestimáveis contribuições oriundas de sua oficina mecânica.

Ao secretário de pós-graduação da UFF João pela atenção e eficiência.

Aos secretários do CBPF Wanda, Regina, Ronaldo e Bruno pela solicitude.

Aos funcionários da biblioteca de Física do IF-UFF.

Ao CNPq pelo financiamento desse projeto.

Gostaria de agradecer também de forma especial a minha família, que me apoiou e incentivou durante esses anos em que estivemos fisicamente distantes. A meu pai, minha mãe, minha tia Zeta e minha avó, meus mais ardorosos agradecimentos. Agradeço também a minhas irmãs Walquíria, Andréa e Angélica; a tia Ia, João e Flávia; a tia Maria e a Wellington, bem como às minhas filhinhas felinas Hatasou, Annie e Golda.

Resumo

A família de compostos intermetálicos CeMIn_5 ($M = \text{Rh, Ir, Co}$) tornou-se alvo de intensa pesquisa, visto que eles exibem uma gama de fenômenos interessantes, tais como supercondutividade induzida por pressão (P), coexistência de antiferromagnetismo e supercondutividade e comportamento não-líquido de Fermi (NLF). Particularmente, o CeCoIn_5 é um férmion pesado supercondutor, que possui a mais alta temperatura crítica (T_c) em pressão ambiente para esses materiais, $T_c = 2,3$ K. Além disso, o comportamento NLF observado situando-o próximo à criticalidade quântica em $P = 0$. Fazendo um paralelo com o composto antiferromagnético CeRhIn_5 , pode-se afirmar que seu diagrama de fases $P \times T$ encontra-se deslocado para pressões positivas. O volume da célula unitária do CeRhIn_5 é cerca de 1,7 % maior do que o do CeCoIn_5 , o que justificaria essa diferença. Dessa forma, espera-se que uma leve expansão em sua célula seja capaz de alcançar a fase ordenada magneticamente e trazer novas luzes a respeito da criticalidade quântica nesse composto. O objetivo de expandir a célula unitária levou à substituição do In pelo Sn, uma vez que no composto CeIn_3 essa substituição provocou um aumento no volume. Entretanto, para o $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$, o volume permaneceu praticamente inalterado. Nesse trabalho, investigamos o efeito da dopagem com Sn nos diagramas de fases $x \times T$ e $P \times T$ do CeCoIn_5 , construídos a partir de medidas de resistividade elétrica AC em amostras monocristalinas. Nossos resultados mostram que a dopagem com Sn gerou pressão química positiva no sistema devido ao aumento da hibridização, o que impossibilitou a observação de uma fase ordenada. Além de destruir a fase magnética, o Sn também suprime rapidamente a supercondutividade por introduzir desordem no material. Ao aplicar pressão hidrostática, a temperatura crítica também cai e esta é bem descrita por um modelo de duas bandas para a supercondutividade. Esta descrição mostra que a pressão crítica na qual a supercondutividade é suprimida diminui linearmente com a concentração de Sn. Verificamos também, a partir de nossos diagramas, a existência de dois possíveis pontos críticos quânticos supercondutores alcançados por desordem e hibridização. Um amplo regime NLF é observado ao variar o parâmetro de controle composição ou pressão. Acima do domo supercondutor, observamos uma dependência sublinear da forma $T^{2/3}$ na resistência. Este expoente é uma evidência indireta da fase ordenada e só pôde ser detectada quando o véu supercondutor foi enfraquecido pela dopagem. O comportamento líquido de Fermi é encontrado além do PCQ em ambos diagramas.

Abstract

The family of CeTIn_5 materials (T=Rh,Ir,Co) has become a subject of intense research once they exhibit several interesting phenomena such as pressure-induced superconductivity, coexistence of antiferromagnetism and superconductivity and Non-Fermi Liquid behaviour (NFL). In particular, CeCoIn_5 is the heavy fermion (HF) superconductor which has the highest critical temperature (T_c) of this class of materials at ambient pressure, $T_c = 2.3$ K. Besides, the NFL behaviour observed in this compound also situates it near quantum criticality in $P = 0$. By setting a parallel with the antiferromagnetic CeRhIn_5 compound, we could affirm that its pressure-temperature phase diagram is shifted to positive pressures relative to the first. The volume of the CeRhIn_5 unit cell is approximately 1.7% larger than the CeCoIn_5 , which would explain that difference. Therefore, one hopes that a slight expansion of the CeCoIn_5 unit cell is able to lead it to a magnetic-ordered phase and bring new insights concerning to the quantum criticality of this compound. The goal of expanding the cell lead to the substitution of In by Sn, once this process has generated an increase of the CeIn_3 volume. However, no appreciable change in the $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ volume was detected. In this work, we investigate the effects caused by Sn doping in $x \times T$ and $P \times T$ phase diagrams, built from AC electrical resistivity measurements in monocrystalline samples of the CeCoIn_5 . Our results show that the Sn doping has generated a positive chemical pressure on the system due to the enhancement of hybridization, not allowing the observation of an ordered phase. Besides quenching the magnetic phase, Sn also rapidly suppresses the superconductivity by introducing disorder on the compound. Applying hydrostatic pressure, the critical temperature also decreases, being well described by a two-band-model for the superconductivity. This description shows that the critical pressure, where the superconductivity is suppressed, is linearly reduced with the Sn concentration. We also verified in the obtained phase diagrams the existence of two superconducting quantum critical points (QCP) adjusted by disorder and hybridization. A wide NFL regime is observed when concentration or pressure control parameter is varied. Above the superconducting region, a sublinear dependence as $T^{2/3}$ for the resistivity was observed. This exponent is an indirect evidence of the ordered phase and it was only detected when the superconducting state is weakened by doping. The liquid Fermi behaviour is found beyond the QCP in both diagrams.

Abreviações utilizadas

FP → Fermion Pesado

TFQ → Transição de Fase Quântica

PCQ → Ponto Crítico Quântico

SC → supercondutor(a)

SF → Superfície de Fermi

LF → Líquido de Fermi

NLF → Não Líquido de Fermi

AF → Antiferromagnético(a)

FM → Ferromagnético(a)

PG → Pseudogap

HTSC → Supercondutores de alta temperatura crítica (*High T_c superconductors*)

SCES → Sistemas de elétrons fortemente correlacionados (*Strongly Correlated Electron Systems*)

Conteúdo

1	Criticalidade Quântica e Férmions Pesados	8
1.1	Metal e compostos FPs de Ce: visão geral	10
1.1.1	As famílias de compostos FPs de Ce	15
1.2	Transições de fases quânticas e teoria de escala	17
1.3	Supercondutividade em Férmion Pesado	21
1.3.1	Generalidades	22
1.3.2	Supercondutores Férmions Pesados de Ce	28
2	Comporto Férmion Pesado Supercondutor CeCoIn₅	40
2.1	Estrutura Cristalina	41
2.2	Estrutura eletrônica e Superfície de Fermi	45
2.3	Caracterização do estado supercondutor	48
2.4	CeCoIn ₅ sob campo magnético aplicado	50
2.4.1	Ponto crítico quântico induzido por campo	50
2.4.2	Supercondutividade inhomogênea Fulde-Ferrel- Larkin-Ovchinnikov (FFLO)	54
2.5	Diagrama de fases pressão-temperatura	55
2.6	O composto CeCoIn _{5-x} Sn _x	57
3	Procedimento Experimental	60
3.1	Sintetização das amostras	60
3.2	Triagem das amostras	61
3.2.1	Contatos elétricos e instalação no porta-amostras	62
3.2.2	Sistema de aquisição de dados	63
3.3	Sistemas de refrigeração	63
3.3.1	Criostatos de fluxo de He ⁴	64
3.3.2	Refrigerador de diluição He ³ /He ⁴	65
3.4	Célula de pressão	70
4	Resultados e discussões	74
4.1	Medidas de resistividade AC em pressão ambiente	75
4.2	Medidas de resistividade AC sob pressão hidrostática	80
4.2.1	Amostra #1 - lote PG756 ($x = 0, 10$)	85
4.2.2	Amostra #2 - lote PG874 ($x \approx 0, 14$)	87
4.2.3	Amostra #3 - lote PG756 ($x = 0, 12$)	89

4.2.4	Amostra #4 - lote PG757 ($x^* = 0,18$)	91
4.2.5	Comparação dos diagramas $P \times T$	92
5	Conclusões e perspectivas	94

Lista de Figuras

1.1	Espectro de energia de um íon de Ce^{3+} [21].	11
1.2	Diagrama de fases simplificado $P \times T$ de um metal de Ce[25].	12
1.3	Diagrama de fases para a rede Kondo [28]	14
1.4	Diagrama de fluxo para rede Kondo[31].	15
1.5	Diagrama esquemático cooperativo entre o acoplamento forte e o fraco.[32]	16
1.6	Célula unitária da família de compostos (a) CeM_2X_2 [Ce122] (M=Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Au,... e X=Si, Ge) onde os átomos de Ce são os círculos cinzas maiores, X os círculos cinzas menores e M os círculos pretos e (b) $CeMIn_5$ [Ce115] (M=Co, Ir e Rh) onde M são os círculos negros, In os cinza menores e Ce os cinza maiores[30].	16
1.7	Diagrama de fases esquemático na vizinhança de um PCQ. r representa o parâmetro de controle e T é a temperatura. (a) A ordem do sistema está presente apenas em $T = 0$. (b) A ordem pode também existir em temperatura finita[35].	19
1.8	Medida de calor específico versus temperatura para o composto $CeCu_2Si_2$ obtido por Steglich et. al. [20].	23
1.9	Rede de vórtice em um supercondutor $NbSe_2$ em $T = 2.7 K$ para distintas intensidades de campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo axial da amostra. As medidas foram realizadas por técnica de microscopia de tunelamento por varredura (<i>Scanning Tunneling Microscope</i> - STM) em voltagens menores que o gap de energia supercondutor[52].	26
1.10	Diagrama $T \times H$ qualitativo mostrando as fases SC uniforme (U), normal (N) e FFLO. As linhas pontilhadas representam as diversas transições associadas aos diferentes níveis de Landau[66]. O inset contém a modulação espacial do parâmetro de ordem Ψ ao longo da direção do campo na fase FFLO.	27
1.11	Diagramas esquemáticos $P \times T$ para duas categorias de supercondutores FPs a base de Ce: (a) $T_N(P = 0) \gg T_c(P_c)$ e (b) $T_N(P = 0) \geq T_c(P_c)$ [76].	29
1.12	Diagrama de fases $P \times T$ medido para $CeIn_3$. O “inset” mostra o comportamento do expoente da resistividade em função da pressão[25].	31
1.13	Diagramas de fases $P \times T$ para os compostos (a) $CeRhIn_5$ e (b) $CeIn_3$ obtidos por técnica de NQR/NMR.[89]	32
1.14	(a) Diagrama de fases $P \times T$ do $CeIn_3$, obtido por NQR[76], onde a área sombreada corresponde à separação de fases AF e PM. Em (b), a fração de volume de AF e SC em PM em $T = 100mk$	33

1.15	Diagrama de fases para o CeRhIn_5 obtido por distintas técnicas experimentais: \circ e \bullet para calor específico, \triangle para susceptibilidade ac e $+$ para resistividade[103].	34
1.16	Diagrama de fases $P \times T \times H_{int}$ para o CeRhIn_5 obtido por espectroscopia NQR/NMR[76].	36
1.17	Diagrama de fases $P \times T$ para o $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ extraído de medidas de resistividade sob pressão, considerando várias concentrações x de Ge[67].	38
1.18	(a) Diagrama de fases $P \times T/x$ para o $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ extraído de medidas de NQR/NMR. (b) Espectro NQR, $1/T_1 \times T$, do CeCu_2Si_2 para distintos valores de pressão[76].	39
2.1	Célula unitária do CeIrIn_5 ou CeRhIn_5 [119].	42
2.2	Estruturas cristalinas dos compostos CeIrIn_5 e CeRhIn_5 mostrando os cuboctaedros distorcidos de $[\text{CeIn}_3]$ e os paralelepípedos de $[\text{IrIn}_2]$ ou $[\text{RhIn}_2]$ [119].	42
2.3	A estrutura cristalina quase 2D do CeIrIn_5 ou CeRhIn_5 vista ao longo da direção $[100]$	43
2.4	Diagrama $T \times x$ das ligas intermetálicas $\text{Ce}(\text{Rh},\text{Ir},\text{Co})\text{In}_5$ [123].	44
2.5	Dependência quase linear de T_c em função de c/a para as ligas $\text{Ce}(\text{Rh},\text{Ir},\text{Co})\text{In}_5$ [123].	45
2.6	(a) Estrutura de bandas do CeCoIn_5 calculada via DFT. (b) Destaque das bandas mais próximas de E_F [129].	46
2.7	(a) Medida da dependência angular (ângulo de aplicação do campo tomado em relação a $[001]$) da frequência dHvA para o CeCoIn_5 . (b) Superfícies de Fermi do CeCoIn_5 considerando base itinerante para os elétrons f e campo magnético paralelo a direção $[001]$	47
2.8	Condutividade térmica versus temperatura do CeCoIn_5 . A linha solida para $T < 100 \text{ mK}$ é um ajuste tipo lei de potência. A linha pontilhada é uma estimativa do limite superior de k_{ph} (condutividade térmica fonônica). No “inset”: $\kappa/T \times T^2$ para $T < 0.1 \text{ K}$ [118].	49
2.9	Diagrama de fases $H \times T$ do CeCoIn_5 [146].	51
2.10	(a) Resistividade versus T do CeCoIn_5 a $H = 0 \text{ T}$ e em (b) versus $T^{2/3}$ a $H = 12 \text{ T}$. (c) Diagrama de fases $H \times T$ do CeCoIn_5 . Na área sombreada nenhuma lei de potência bem definida foi observada[144].	52
2.11	Dependência dos coeficientes quadráticos em T de carga (A) e calor (B). As linhas compreendem os ajustes realizados. No “inset”, ajustes lineares da resistividade térmica versus T^2 sob aplicação de campo [$H = 6, 7, 8, 8.75, 10, 10.5, 12, T$, de baixo pra cima][145].	53
2.12	Valores de H_{QCP} , campo crítico superior e T_c a campo nulo versus pressão[150].	53

2.13	(a) Medidas de capacidade térmica em função da intensidade do campo magnético em $T = 250\text{ mK}$ considerando os ângulos $\theta = 0^\circ$ e 3° [66]. As setas indicam a direção de varredura do campo. (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético para distintos ângulos e $T = 25\text{ mK}$. O “inset” apresenta um ciclo de histerese no torque com $\theta = 30^\circ$ comprovando que a transição é de primeira ordem[66]	55
2.14	Diagrama de fases experimental $H \times T$ para o CeCoIn_5 [66]. As transições foram obtidas através de medidas de capacidade térmica (círculos), magnetização (quadrados e “borboletas”) e transporte (diamantes). Símbolos abertos e fechados denotam transições de primeira e segunda ordens, respectivamente.	55
2.15	(a) Diagrama de fases $P \times T$ do CeCoIn_5 . (b) Diagrama de fases esquemático $P \times T$ do CeCoIn_5 [165].	56
2.16	Diagrama $x \times H \times T$ do $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0,18$)[172].	58
3.1	Cristais de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ crescidas via fluxo de excesso de In.	61
3.2	Amostras de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$, fixadas em pedras de safira e com contatos.	62
3.3	Diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados do CBPF para medidas de resistividade AC.	64
3.4	Medida de resistividade AC em função da temperatura obtida de uma de nossas amostras. Tal amostra foi descartada por apresentar transição supercondutora do In.	65
3.5	Figura esquemática do criostato Janis.	66
3.6	(a)Fotografia do <i>insert</i> do sistema do refrigerador de diluição de He^3/He^4 do CBPF.(b) Painel de controle do sistema de bombeamento.	67
3.7	Diagrama de fases $x\text{-He}^3 \times T$ da mistura He^3/He^4 em pressão de vapor saturado, onde x é a concentração de He^3 . A linha- λ demarca a transição superfluida do He^4 e T_F é a temperatura de Fermi do He^3 . A região entre as linhas de separação é uma área não acessível de temperatura e concentração para misturas He^3/He^4 [175].	68
3.8	Energia de ligação de um átomo de He^3 (μ_3) em um meio de He^3 puro [$\varepsilon_3(0)$] e em um meio diluído He^3/He^4 [$\varepsilon_3(x)$]em função da concentração x [175].	68
3.9	Figura esquemática dos principais componentes de um refrigerador de diluição He^3/He^4 [176].	70
3.10	Figura esquemática do circuito de bombeio de gás acoplado a diluete [177].	71
3.11	Figura esquemática da célula de pressão de 12 Kbar.	72
3.12	Fotografia dos componentes da célula de pressão. Em destaque à esquerda, o porta amostras contendo 2 amostras com seus respectivos contatos e à direita o sensor de Pb.	73
4.1	(a) Resistência em função da temperatura na região de altas temperaturas em pressão ambiente para amostras de distintas concentrações de Sn. (b) Temperatura máxima em função da concentração.	75

4.2	Método da “horizontal”: $(R - R_0)/T^n \times T$. Temperaturas características tais como T_c , T_{LF} e T_{pg} podem ser obtidas a partir do limiar em que a curva desvia da horizontal[165]. O gráfico à direita mostra a aplicação do método em nossos dados.	76
4.3	(a) Resistência em função de $T^{2,3}$. A curva afasta-se da dependência sub-linear em $T \approx 5,4K$. (b) Resistência versus temperatura. Para $T > 6K$, a lei de potência obedecida pela curva possui expoente igual a unidade.	77
4.4	Curvas de resistência versus temperatura obtida a partir de vários lotes de amostras. Em (a) lotes PG778 ($x^*=0,06$) e PG872 ($x^*=0,03$); (b) PG756 ($x^*=0,12$); (c) PG596 ($x^*=0,12$), PG874 ($x^*=0,15$), PG873 ($x^*=0,09$); (d) PG595 ($x^*=0,18$) e PG757 ($x^*=0,18$).	78
4.5	Gráfico esquemático que explica como determinamos a temperatura crítica supercondutora de nossos dados. A interseção das duas retas determina T_c	79
4.6	Diagrama $\langle T^* \rangle \times x^*$. Os pontos correspondem a valores médios encontrados para cada concentração nominal x^* . Comportamento NLF (expoente $n \approx 1$) foi encontrado para $x^*=0,18$, desde 100mK. A linha tracejada que liga as temperaturas críticas supercondutoras é um “guia de olhos”, enquanto que a linha que conecta as temperaturas do máximo da resistividade, T_{max} , é um ajuste exponencial.	81
4.7	Resistência variando com a temperatura sob pressão aplicada na região de altas temperaturas. As setas indicam o aumento e o decréscimo da resistência à medida que a pressão aumenta.	81
4.8	Resistência em função da temperatura sob pressão aplicada na região de baixas temperaturas para uma amostra com $x \approx 0,1$	82
4.9	Diagramas contendo $P \times T_c$ para as diversas amostras selecionadas. As linhas pontilhadas são os ajustes efetuados a partir da expressão 4.1.	83
4.10	Gráficos normalizados de (a) $P \times T_c(P)/T_c(0)$ e (b) $P/P_c \times T_c(P)/T_c(0)$	84
4.11	Pressão crítica P_c onde a supercondutividade é suprimida versus concentração x	85
4.12	Resistividade em função da temperatura para amostra #1 do lote PG756 ($x = 0,1$) considerando diversos valores de pressão: (a) $P \leq 17,5$ Kbar e (b) para pressões superiores.	86
4.13	Resistividade em função da temperatura para amostra #1 do lote PG756 ($x = 0,1$) considerando diversos valores de pressão: (a) e (b) $P \leq 17,5$ Kbar e (c) e (d) para pressões superiores.	87
4.14	Diagrama $P \times T^*$ da amostra #1, lote PG756. O degradê de cores indica o “crossover” de expoentes.	88
4.15	Resistência em função da temperatura para amostra #2 do lote PG874 ($x = 0,14$) considerando diversos valores de pressão: (a) $P < 14$ Kbar e (b) para pressões superiores.	88

- 4.16 Diagrama $P \times T^*$ contendo as temperaturas características T_c e T_{LF} para as amostras com $x = 0,14$ e $x = 0$. Os losângulos parcialmente preenchidos de azul representam a temperatura T_{fesp} associada a anomalia encontrada nas curvas de resistividade da amostra #2 do lote PG874. À título de comparação T_c e T_{LF} do composto puro foram descolados de $T \rightarrow T - 0,56K$ e $P \rightarrow P - 15Kbar$ 89
- 4.17 Diagrama $P \times T^*$ da amostra #2, lote PG874. O “crossover” de expoentes está representado pelo degradê de cores desta vez posicionados acima e abaixo de T_{fesp} 90
- 4.18 Resistência em função da temperatura para a amostra #3 do lote PG756 ($x = 0,12$), considerando diversos valores de pressão: (a) $P < 15$ Kbar e (b) para pressões superiores. 91
- 4.19 Diagrama $P \times T^*$ da amostra #3 do lote PG756. O degradê de cores representa uma região de “crossover” para o expoente. 91
- 4.20 Resistência em função de T^2 para amostra #4 do lote PG757 ($x^* = 0,18$) para 3 valores de pressão. As setas marcam a temperatura T_{LF} obtida a partir do desvio linear. 92
- 4.21 Diagramas $P \times T$ do composto CeCoIn₅ não-dopado[165] e das 4 amostras discutidas separadamente nas sub-seções anteriores (amostras #1, #2, #3, #4) posicionadas na ordem de cima para baixo. 93

Capítulo 1

Criticalidade Quântica e Férmions Pesados

Nos últimos anos, fenômenos que envolvem transições de fases quânticas (TFQ) têm despertado grande interesse de físicos teóricos e experimentais de Materia Condensada. Ao contrário de transições de fases clássicas, que são controladas por flutuações térmicas, esse tipo de transição ocorre em temperatura nula e, portanto, é governada por um parâmetro de controle não térmico[1, 2]. Desse modo, em um certo valor crítico do parâmetro, o sistema sofre uma transição de fases, passando de um estado fundamental a outro, promovida por flutuações puramente quânticas. Esse ponto de instabilidade, onde as flutuações adquirem correlações de longo alcance, tanto no espaço quanto no tempo, é chamado ponto crítico quântico (PCQ). Embora um paralelo com transições clássicas possa ser feito, dificuldades surgem na descrição de propriedades em temperaturas finitas na proximidade de um PCQ. As flutuações quânticas introduzem novas excitações que influenciam as propriedades termodinâmicas, magnéticas e de transporte do sistema em um grande intervalo do diagrama de fases temperatura versus parâmetro de controle. Notadamente, essas excitações dão origem a comportamentos anômalos tais como o Não Líquido de Fermi[3, 4] (NFL), além de favorecerem o desenvolvimento de novos tipos de ordem, tal como a supercondutividade não-convencional.

A íntima relação entre criticalidade quântica e supercondutividade não convencional intensificou a busca por compostos que apresentassem um PCQ. Conduzir um sistema a um PCQ pode ser realizado experimentalmente pela aplicação de pressão, de campo magnético ou variando a composição da amostra. Uma forma de localizar o PCQ é identificar o comportamento NFL. Contudo, alguns efeitos de certos tipos de desordem, dentre elas a cristalográfica, também podem produzir esse comportamento[5, 6, 7], tornando difícil distinguir essas duas origens do NFL. Candidatos naturais a esse estudo, os supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) apresentam, entretanto, dificuldades adicionais na determinação inequívoca do PCQ. Além da inhomogeneidade química introduzida pela dopagem, os HTSC apresentam no seu diagrama de fases um estado de pseudo-gap que produziria um outro PCQ. Sendo assim, a atenção dos pesquisadores tem se voltado para uma classe de materiais estequiométricos que oferece uma oportunidade ímpar no estudo de criticalidade quântica sob condições controladas: compostos férmions pesados.

Férmions pesados (FP) são compostos intermetálicos que apresentam em sua com-

posição terras raras ou actinídeos com camada f incompleta, principalmente Ce, Yb e U [8, 9]. Em baixas temperaturas, eles exibem um aumento da massa efetiva do elétron de condução de centenas a milhares de vezes a massa do elétron livre, justificando assim sua demoninação. Esse estado férmion pesado tem sua origem no jogo entre a forte repulsão Coulombiana nas camadas $4f$ ou $5f$ e a hibridização destas com os estados da banda de condução. Em altas temperaturas, esses materiais comportam-se como se os elétrons f estivessem localizados em seus sítios atômicos, semelhantes a um composto de terra rara ou actinídeo ordinário. Em contrapartida, quando resfriados, seu comportamento difere sensivelmente daquele dos materiais ordinários: alguns elétrons f tornam-se itinerantes pela hibridização com os outros elétrons itinerantes (s,p,d), ao invés de se ordenarem espontaneamente como esperado. Esse comportamento ora localizado, ora itinerante dos elétrons f gera uma competição entre uma ordem magnética de longo alcance (mais comumente antiferromagnética) e um estado paramagnético. Quando essa competição não favorece a formação do estado ordenado magneticamente, surge um estado fundamental cooperativo, abaixo de uma temperatura característica (T^*), descrito pela teoria Líquido de Fermi (LF) de Landau.

É notável o fato de o cenário Líquido de Fermi ser válido para os FP, uma vez que esses materiais apresentam uma forte correlação eletrônica. Na verdade, essa forte correlação age apenas no sentido de renormalizar os parâmetros, conservando as características usuais do LF: dependência linear do calor específico com a temperatura, susceptibilidade de Pauli e dependência quadrática da resistividade com a temperatura. Para ilustrar quão grande é essa renormalização, para o FP CeAl_3 (primeiro sistema FP a ser conhecido) o coeficiente de Sommerfeld, γ , do termo linear em T do calor específico é $\gamma \sim 1,62 \text{ J/molK}^2$, quando para metais comuns é tipicamente da ordem de 1 mJ/molK^2 ¹. Esse cenário, entretanto, não está mais presente para compostos que se encontram na fronteira entre o estado ordenado magneticamente e o paramagnético. Próximo a instabilidade magnética, T^* (temperatura abaixo da qual observa-se o comportamento LF) vai a zero no que se considera ser um ponto crítico quântico magnético e o estado LF é rompido, surgindo um comportamento NLF[11]. Este estado NLF é caracterizado por expoentes de escala anômalos na dependência em campo magnético e temperatura das quantidades físicas de transporte e termodinâmicas, tais como resistividade elétrica, calor específico e expansão térmica.

Apesar do ingrediente fundamental da origem da elevada massa efetiva nos FP ser a forte correlação eletrônica no nível de Fermi, característica comum a todos eles, existe uma flagrante diferença entre os compostos baseados em Ce e os em U. Nos compostos baseados em Ce, este último encontra-se em duas configurações iônicas de baixa energia possíveis: $4f^1$ (magnética) ou $4f^0$ (não-magnética). Essa característica pode ser observada no espectro combinado de fotoemissão e fotoemissão inversa, que apresenta dois picos distintos, acima e abaixo da energia de Fermi. Essa é a assinatura de um sistema Kondo[12, 13]. Para os compostos FPs de U, porém, essa característica é perdida. Ao invés dos picos bem definidos, encontram-se outros bastante largos, mostrando que a ocupação do nível f nos actinídeos não está próxima da unidade como no caso do Ce. Na verdade, os átomos de U possuem duas configurações iônicas de mais baixa energia, $5f^2$ e $5f^3$, que

¹O termo *férmion pesado* também é usado para descrever alguns sistemas com γ relativamente baixo tais como o U_2PtC_2 ($\gamma = 75 \text{ mJ/molK}^2$), U_6Fe ($\gamma = 24 \text{ mJ/molK}^2$) e U_6Co ($\gamma = 21 \text{ mJ/molK}^2$)[10].

são magnéticas e a ocupação do nível f flutua em torno de $n_f \approx 2.5$. Portanto, os modelos microscópicos que descrevem esses dois sistemas devem conter ingredientes diferentes.

A semelhança do comportamento dos compostos FP de Ce com o de ligas magnéticas diluídas levou a se assumir que esses sistemas são *redes Kondo*[12, 13], onde os momentos localizados dos elétrons $4f$ formam uma subrede regular. Este *ansatz* fornece um modelo microscópico para a formação da banda renormalizada “pesada”, através da hibridização do único elétron $4f$ com os itinerantes. Por outro lado, o modelo da rede Kondo não é mais válido para os compostos intermetálicos de actínídeos de um modo geral. Para esses, há um número crescente de evidências tanto teóricas[14] quanto experimentais[15, 16] conectando o aumento da massa com a múltipla ocupação das camadas $5f$ e a estrutura multi-orbital, levando à natureza dual desses elétrons. Em outras palavras, o *modelo dual* assume a coexistência de elétrons $5f$ tanto localizados quanto delocalizados, causada pela hibridização efetiva com forte dependência orbital. Nesse modelo, os estados “delocalizados” hibridizam-se com os de condução e formam uma banda de energia, enquanto que os estados “localizados” formam multipletos para reduzir a repulsão Coulombiana. Nesse caso, é a interação entre esses dois subsistemas que leva ao aumento da massa das quase-partículas itinerantes.

O estado LF renormalizado é, contudo, instável em baixa temperatura devido à interação residual entre as quase-partículas e à forma aguda da distribuição de Fermi. A consequência mais comum dessa instabilidade é o surgimento espontâneo de um estado ordenado tipo onda de densidade de spin (*spin density wave* - SDW) e um estado supercondutor não-convencional[17]. Além disso, pode-se entender o comportamento NLF nesse mesmo contexto, considerando que as quase-partículas encontram-se “vestidas” por suaves flutuações de spin, acarretando nas propriedades anômalas já mencionadas. A conexão entre a instabilidade magnética dos FP nas proximidades de um PCQ e supercondutividade não convencional reforça a idéia amplamente aceita de que instabilidades magnéticas favorecem o emparelhamento não-convencional: singleto no caso antiferromagnético e tripleto no ferromagnético. De fato, evidências acumuladas do surgimento de supercondutividade em pequenas regiões em torno de um PCQ em compostos FP de Ce dão força a esse cenário[25].

1.1 Metal e compostos FPs de Ce: visão geral

A descoberta do efeito Kondo onde os elétrons de condução interagem com impurezas magnéticas, blindando o momento local das impurezas a baixas temperaturas, alcançou grande sucesso no início dos anos 60[18]. Amostras com terras raras em sua composição, em particular ligas de Ce diluídas e outros intermetálicos de Ce, foram sintetizadas a fim de ilustrar o comportamento Kondo experimentalmente. Contudo, a síntese de intermetálicos de Ce mais complexos só tem início por volta de 1975, como por exemplo o composto FP CeAl_3 [19]. Juntamente com o avanço tecnológico das técnicas experimentais para que temperaturas cada vez mais baixas fossem alcançadas, a descoberta do estado supercondutor no composto CeCu_2Si_2 [20] fez com que grande atenção fosse voltada para esta nova classe de materiais, em particular os compostos baseados em Ce. Estes oferecem uma oportunidade ímpar para investigar criticalidade quântica e todos os

fenômenos físicos possivelmente associados, tais como comportamento NLF, estado SDW e supercondutividade não-convencional.

A configuração eletrônica do Ce é $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^3$ e, na maioria dos compostos, os elétrons d e s hibridizam-se, formando uma banda de condução, enquanto que os elétrons f podem ou não se manterem localizados no átomo de Ce, originando íons de Ce^{3+} ou Ce^{4+} , respectivamente. No caso dos íons Ce^{3+} , o elétron $4f$ restante possui momento magnético que pode assumir um papel de destaque nas propriedades eletrônicas (e magnéticas) do material[21]. O momento localizado do elétron restante da camada $4f$ interage com os elétrons de condução, que podem agir de duas formas bem diferentes. Na primeira, o spin dos elétrons de condução se polariza para compensar o momento f , formando um estado singleto pela blindagem do momento localizado (efeito Kondo). Na segunda, eles mediam a interação entre os momentos f , interação magnética de troca indireta Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), dando origem a um ordenamento magnético.

A figura 1.1 mostra a estrutura de níveis eletrônicos do elétron f em um átomo Ce^{3+} . O alto valor da repulsão Coulombiana, U , assegura que apenas um elétron ocupará a camada $4f$ por átomo. A interação spin-órbita entre o momento orbital ($l = 3$) e o spin dos elétrons localizados governa o desmembramento do estado fundamental em outros dois níveis $J = 5/2, 7/2$ cuja separação em energia é de $0,3 \text{ eV}$. A sensibilidade eletrônica à presença do campo cristalino da rede pode levantar a degenerescência do nível fundamental novamente.

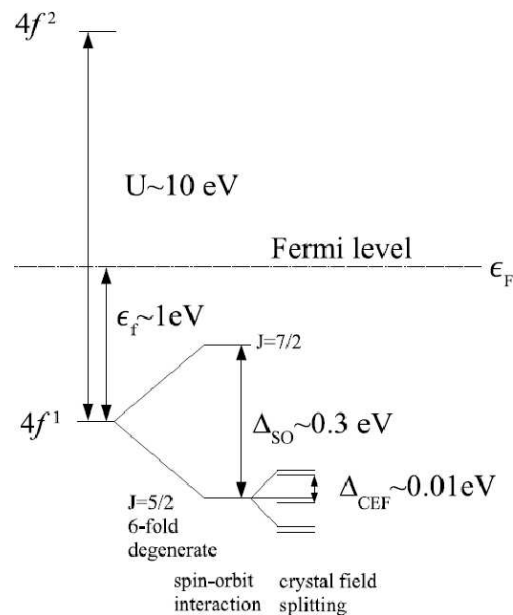


Figura 1.1: Espectro de energia de um íon de Ce^{3+} [21].

Os materiais FP compostos de Ce estão posicionados entre os sistemas intermetálicos clássicos de terras raras[22], onde os elétrons $4f$ localizados e itinerantes pertencem a distintos conjuntos, e os chamados compostos de valência intermediária[23], nos quais há uma forte mistura dos elétrons localizados e itinerantes no nível de Fermi. Nos FP a ocupação do nível f , n_f , é levemente menor do que a unidade, o que leva a fortes

flutuações magnéticas a baixas energias no nível de Fermi.

Para um melhor entendimento das propriedades físicas de FP baseados em Ce, é importante conhecer algumas das principais características de um metal puro de Ce[24]. Perturbando um sistema de Ce, os elétrons f podem transicionar de um caráter itinerante para um localizado e vice-versa. Sendo assim, sob aplicação de pressão e variando a temperatura, há uma discontinuidade na ocupação eletrônica da camada f . Isto pode ser observado no diagrama de fases $P \times T$ apresentado na figura 1.2, onde o sistema encontra-se numa fase trivalente, $n_f = 1$, em altas temperaturas (fase γ), passando para uma fase de valência menor (fase α) com a diminuição da temperatura. Uma linha isoestrutural de primeira ordem, $T_{\gamma\alpha}$, termina em um ponto crítico em torno de $T_{cr} = 600 K$ e $P_{cr} \approx 22$ Kbar e atinge $T_{\gamma\alpha} \approx 100 K$ quando $P = 0$.

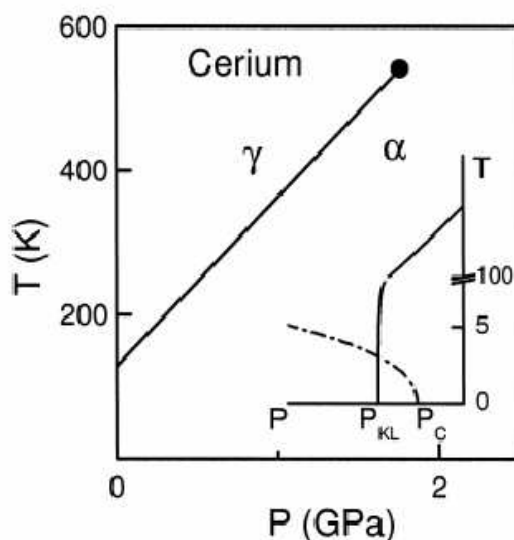


Figura 1.2: Diagrama de fases simplificado $P \times T$ de um metal de Ce[25].

Se o volume for expandido de modo que possibilite pressões negativas no sistema, a linha $T_{\gamma\alpha}(P)$ extrapola a zero em $P_{KL} \approx -0,3$ GPa. A pressão P_{KL} corresponde a um limiar a partir do qual os elétrons $4f$ começam a participar do mar de Fermi[25]. Como a interseção $T_{\gamma\alpha}(0)$ ocorre em temperatura muito alta, qualquer possível ordenamento magnético foi desconsiderado. No entanto, essa possibilidade pode ser levada em conta nesse caso. A linha tracejada no “inset” da figura representa uma variação hipotética da temperatura de ordenamento magnético em função da pressão. A fase ordenada desaparece em $P = P_c$, que pode ou não coincidir com P_{KL} .

Esta mudança de comportamento dos elétrons f pode ser bem mais suave em se tratando de compostos FP baseados em Ce. Em geral, ambas as pressões P_{KL} e P_c são positivas e, diferentemente do metal Ce, existem poucos compostos em que a transição $\gamma \times \alpha$ é de primeira ordem. Nesse caso, T_{cr} colapsará em 0K, mas a “lembrança” de P_{cr} aparecerá em uma pressão P_v , associada a grandes flutuações orbitais e de valência. Em pressões acima de P_v os elétrons f perderiam sua sensibilidade ao campo cristalino uma vez que o momento angular estaria “escondido” pelo acoplamento Kondo. Isto eliminaria

o acoplamento magnético intersítio e restauraria o regime de valência intermediária para uma $T_K \geq 100K$ e $n_f \leq 0,9$ (T_K é a temperatura Kondo). Dessa forma, uma cascata de instabilidades pode tomar lugar nesses sistemas, $P_{KL} < P_c < P_v$, com a dualidade entre a parte localizada e itinerante dos elétrons f estando no cerne da questão. Uma das maneiras mais eficientes para se investigar o caráter dual dos elétrons f , uma vez que P_{KL} não necessariamente coincide com P_c , é através de medidas de de Haas Van Alphen (dHvA) que permitem realizar um mapeamento da superfície de Fermi em função da pressão. A resposta magnética das amostras, neste tipo de experimento, possui uma dependência direta com a área da seção reta da superfície de Fermi[26]. Quando as quase-partículas pesadas estão em regime localizado, apenas os elétrons da banda de condução são revelados na superfície. Um aumento do volume da superfície de Fermi é observado à medida que o comportamento itinerante dos elétrons f passa a ser relevante.

Como já mencionado, o comportamento dos compostos FPs é descrito pelo modelo da rede Kondo. A física desses sistemas eletrônicos, em baixa temperatura, é governada pela competição entre o efeito Kondo, que tende a blindar o momento f local, e a interação RKKY, que favorece o ordenamento magnético do sistema. O hamiltoniano que descreve essa competição para a rede Kondo, proposto por Doniach[27], contém um termo referente à banda de condução e um com a interação entre os elétrons f e os de condução. Em temperatura nula, abaixo de um valor crítico da razão J/W , onde J é a interação de troca e W é a largura da banda de condução, a interação RKKY prevalece e o estado fundamental é magnético. Por outro lado, para J/W acima do valor crítico, o efeito Kondo é dominante, produzindo um estado fundamental não magnético. Assim, no valor crítico da razão, há uma TFQ com o parâmetro de ordem indo continuamente a zero em um ponto crítico quântico. No lado do diagrama de fases onde há ordenamento magnético, visto na figura 1.3, em temperaturas finitas, há uma linha crítica, onde a ordem antiferromagnética é destruída por flutuações térmicas. Essa linha crítica termina no PCQ com a temperatura de Néel (T_N) indo a zero.

No lado não ordenado do diagrama de fases de Doniach, observa-se uma linha de *crossover*, entre um estado paramagnético com os momentos locais parcialmente blindados e um regime LF. Inicialmente identificou-se a temperatura, T^* , abaixo da qual o sistema comporta-se como um LF, como sendo a temperatura Kondo do problema de uma impureza simples. No entanto, essa temperatura de *crossover*, bem menor do que T_K , está relacionada a um fenômeno específico da rede Kondo, a um comportamento coletivo dos momentos locais. À medida que a temperatura diminui, os momentos f , dentro de um aglomerado de determinado comprimento de correlação, passam a agir “coerentemente”. A temperatura em que esse comportamento ocorre entre os aglomerados é a temperatura de *crossover* ou de coerência, T_{coh} [29]. O efeito desse comportamento coletivo é facilmente identificado em curvas de resistividade em função da temperatura, onde observa-se o abrupto decréscimo de ρ abaixo de uma certa temperatura, a partir da qual os elétrons de condução deixam de sofrer espalhamento incoerente pelo elétrons f . Esta alteração de comportamento dos elétrons f devido as fortes correlações locais capazes de induzir destacáveis efeitos de muitos corpos em sistemas tipo redes Kondo também é evidenciada pela variação do volume da superfície de Fermi com a temperatura. Em altas temperaturas, os graus de liberdade dos elétrons f revelam-se como momentos localiza-

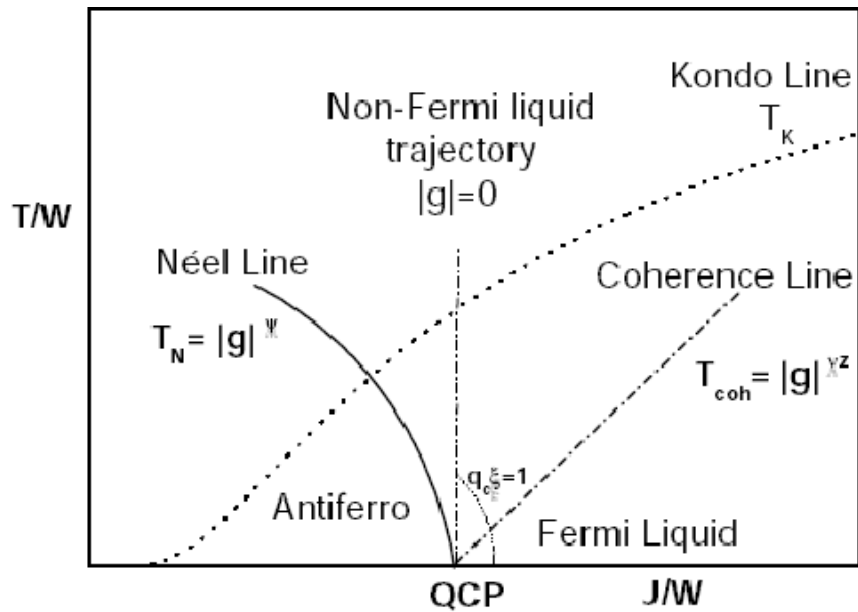


Figura 1.3: Diagrama de fases para a rede Kondo [28]

dos, portanto, a superfície de Fermi contém somente os elétrons de condução. Contudo, no regime de baixas temperaturas, os graus de liberdade dos elétrons f se revelam como excitações de quase partículas fermiônicas itinerantes que passam a fazer parte do volume da superfície de Fermi. Conseqüentemente, uma forte mudança na superfície de Fermi pode ser observada, cenário este confirmado experimentalmente por medidas de efeito de Haas-van Alphen nestes sistemas.

A partir do modelo de Doniach é possível explicar muitas das propriedades de sistemas FPs de forma bastante ilustrativa. No entanto, a variedade de fenômenos físicos que podem ser vistos nestes compostos é inegavelmente extensa, exigindo que modelos mais completos sejam elaborados. Uma das grandes dificuldades encontradas pelos teóricos é que o estado normal das quase-partículas, nas proximidades de um PCQ, muitas vezes, não pode ser descrito puramente por modelos efetivos de uma partícula que seguem o esquema de banda renormalizada[30]. Nesta região, de fortes instabilidades magnéticas, as excitações de baixas energias que governam este estado não são compostas por quase-partículas de caráter usual LF. Estas são vestidas por suaves flutuações quânticas cuja interação residual entre as mesmas induzem a instabilidades da fase normal LF que gerariam comportamentos anômalos tipo NLF. No entanto, não há ainda um consenso sobre sua origem de modo que muitas interpretações estão em vigor atualmente. Teorias baseadas em grupos de renormalização prevêm que o sistema, partindo de uma fase de momentos localizados, pode evoluir para dois pontos fixos atrativos (antiferromagnético ou líquido de Fermi) por distintas trajetórias ao ser resfriado. A existência de um PCQ antiferromagnético propicia que esses dois limites sejam conectados por trajetórias intermediárias que passam pelo ponto fixo NLF, conforme mostrado na figura 1.4[31].

O diagrama de fluxo aponta duas maneiras para que a transição entre os comportamentos FP e antiferromagnético ocorram[32]. As chamadas aproximações de acoplamento

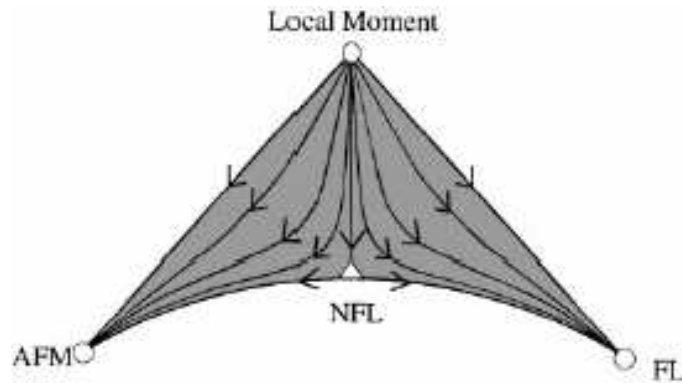


Figura 1.4: Diagrama de fluxo para rede Kondo[31].

fraco utilizam a região líquido de Fermi como ponto de partida e considera o PCQ como uma instabilidade magnética da superfície de Fermi, como é o caso da chamada teoria de flutuação de spin, que trata interações efetivas de natureza magnética em sistemas eletrônicos itinerantes. Esta instabilidade desenvolve-se no espaço dos momentos e o comportamento NLF é dirigido por lentas interações de alcance infinitamente longos que se desenvolvem entre as quase-partículas no PCQ. A segunda vertente leva em conta fortes acoplamentos e toma como configuração inicial o lado magnético. Esses metais que possuem momentos locais podem perder seu magnetismo uma vez que sua temperatura Kondo característica é suficientemente alta para que um efeito Kondo robusto possa se desenvolver. As quase-partículas no lado LF formam estados ligados entre os momentos locais e os elétrons de condução no espaço real. No ponto crítico, os estados ligados da rede Kondo desintegram-se, revelando uma rede de momentos magnéticos ordenados que gerariam excitações magnéticas locais. Portanto, são estas excitações que levariam o sistema a atingir um comportamento NLF cuja origem estaria associada com a perda de coerência do efeito Kondo no PCQ. A figura 1.5 esquematiza as interpretações de ambas as descrições de acoplamento fraco e forte.

1.1.1 As famílias de compostos FPs de Ce

A diversidade de fenômenos que podem ser estudados através destes sistemas intermetálicos é muito ampla. Isto é apenas um reflexo de complexas interações efetivas de muitos corpos existentes nestes materiais, tornando o problema bastante atrativo tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. No campo teórico, isto implica na busca de recursos computacionais cada vez mais poderosos e eficientes para tratar sistemas de muitos átomos. No campo experimental, uma série de intermetálicos estequiométricos têm sido sintetizados e submetidos a distintas técnicas de medição, capazes de atingir ultra-baixas temperaturas, altas pressões, alta resolução angular e melhor caracterização das amostras. O grupo de compostos FPs de Ce vêm recebendo atenção especial desde a surpreendente descoberta da supercondutividade no CeCu_2Si_2 , material de fortes características magnéticas. A partir de então, vários compostos estequiométricos baseados em Ce foram sintetizados com a intenção de se estudar não apenas supercondutividade mas também

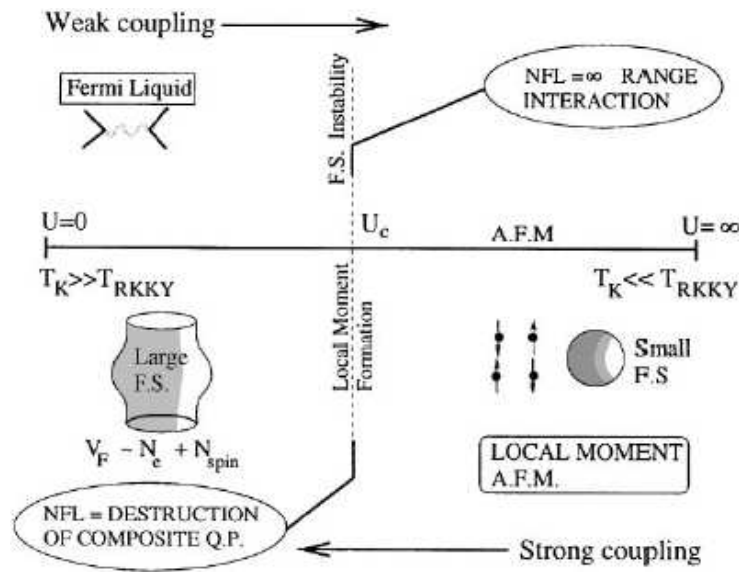


Figura 1.5: Diagrama esquemático cooperativo entre o acoplamento forte e o fraco.[32]

fenômenos de criticalidade quântica, comportamentos NFL, etc. Este composto foi o primeiro de uma família de compostos tetragonais do tipo CeM_2X_2 [Ce122] (grupo espacial $I4/mmm$) onde $M=Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Au, \dots$ e $X=Si, Ge$ e Ce [30]. A figura 1.6(a) mostra a célula unitária destes compostos. Vale ressaltar que o fato destes materiais comporem uma mesma família, não significa que todos apresentarão as mesmas características. Estas estão intimamente ligadas as interações microscópicas entre as quase partículas de modo que a escolha particular de elementos químicos influencia fortemente nas propriedades de cada material.

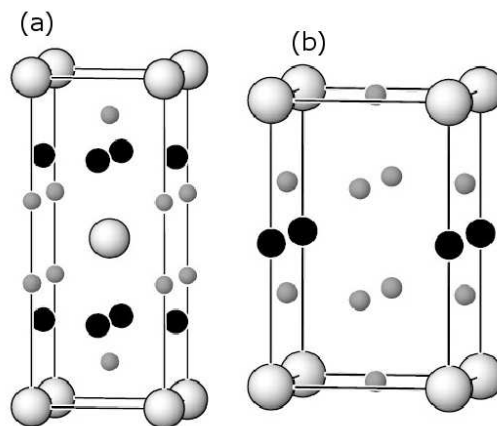


Figura 1.6: Célula unitária da família de compostos (a) CeM_2X_2 [Ce122] ($M=Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Au, \dots$ e $X=Si, Ge$) onde os átomos de Ce são os círculos cinza maiores, X os círculos cinza menores e M os círculos pretos e (b) $CeMIn_5$ [Ce115] ($M=Co, Ir$ e Rh) onde M são os círculos negros, In os cinza menores e Ce os cinza maiores[30].

Uma segunda classe de compostos intermetálicos de Ce deve ser destacada aqui cuja fórmula estequiométrica geral é $Ce_nM_mIn_{3n+2m}$ (M=Co, Ir e Rh)[33]. Os intermetálicos tetragonais $Ce_nM_mIn_{3n+2m}$ são derivados de um parente próximo, o $CeIn_3$, que sofre transição supercondutora em $P_c = 2.55 \text{ GPa}$ e $T^{max} = 0.2 \text{ K}$ [34]. A estrutura cristalográfica destes materiais comporta n subunidades de $CeIn_3$ intercalando com m de MIn_2 ao longo do eixo tetragonal. Duas famílias, divididas de acordo com o número n de subunidades, já foram sintetizadas. A primeira delas comporta cristais de uma única camada [Ce115] (vide figura 1.6) onde podem ser destacados os intermetálicos $CeCoIn_5$ e $CeIrIn_5$ que apresentam supercondutividade em pressão ambiente, e o $CeRhIn_5$ que é antiferromagnético com momentos localizados. Este último sofre uma transição supercondutora sob pressão em $P_c \sim 16 \text{ Kbar}$ [93]. Os de dupla camada [Ce218] tais como o Ce_2CoIn_8 e Ce_2IrIn_8 , revelam-se supercondutores em pressão ambiente enquanto que o Ce_2RhIn_8 é supercondutor a uma pressão finita.

A partir desta breve descrição das famílias FPs de Ce (Ce115, Ce218 e Ce122) podemos perceber que é praticamente impossível apresentar detalhadamente toda a riqueza de fenômenos físicos que estas apresentam. Apesar do grande número de trabalhos que visam decifrar as propriedades destes materiais, muitas questões sobre as transições de seu estado fundamental ainda estão em aberto, uma delas é justamente a origem da sua supercondutividade e como esta é mediada.

1.2 Transições de fases quânticas e teoria de escala

Ao contrário das transições de fases usuais, ditas clássicas, as transições de fases quânticas (TFQ) são alcançadas em temperatura nula. Neste fenômeno o parâmetro de controle passa a ser alguma grandeza não-térmica como por exemplo a composição, pressão externa ou campo magnético. Como nas transições de fases clássicas, a TFQ é caracterizada pelo comportamento divergente do comprimento de correlação ξ à medida que o parâmetro de controle aproxima-se do ponto crítico, chamado nestes casos de *Ponto Crítico Quântico* (PCQ). O mesmo acontece com a correlação temporal, τ_c ,

$$\begin{aligned}\xi &\propto |t|^{-\nu} \\ \tau_c &\propto |t|^{-\nu z},\end{aligned}\tag{1.1}$$

onde t é a medida de distância do parâmetro de controle ao PCQ, ν é o expoente crítico associado a escala de comprimento e z é o chamado expoente crítico dinâmico. Isto indica que, na vizinhança do PCQ, as flutuações espaciais e temporais ocorrem em todas as escalas, tornando o sistema *invariante por escala*. É esta invariância que origina o comportamento tipo lei de potência para as grandezas características do sistema, governado pelos expoentes críticos.

Para ilustrar o conceito de escala, consideremos um sistema ferromagnético clássico com o parâmetro de ordem sendo a magnetização $m(r)$. Os parâmetros externos são a temperatura reduzida, $t = |T - T_c| / T_c$ e o campo magnético, H . Próximo do ponto crítico, o comprimento de correlação é o único comprimento de escala relevante. Portanto, as propriedades físicas do sistema devem permanecer inalteradas se reescalarmos todos

os seus comprimentos por um fator comum e, simultaneamente, ajustarmos os parâmetros externos de tal forma que o comprimento de correlação recupere seu valor anterior ao escalonamento. Isto dá origem a uma relação homogênea para a parte singular da densidade de energia livre dada por,

$$f_s(t, B) = b^{-d} f(tb^{1/\nu}, Hb^{y_B}), \quad (1.2)$$

onde d é dimensão espacial do sistema, y_B é um expoente crítico associado ao campo e b é um fator de escala. A partir de 1.2, novas relações de homogeneidade para outras quantidades termodinâmicas podem ser obtidas diferenciando esta função[35, 38].

Além dos expoentes $\{\nu, y_B, z\}$, outros expoentes, associados a outras observáveis, podem ser derivados. O conjunto de expoentes críticos descreve completamente as propriedades do sistema na vizinhança do ponto crítico. Esses expoentes não são independentes. Na verdade, eles estão relacionados pelas chamadas *relações de escala*[39] como, por exemplo,

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (1.3)$$

$$\beta + \gamma = \beta\delta, \quad (1.4)$$

com os expoentes α , β , γ e δ provenientes das leis de potência

$$\begin{aligned} f_s &\propto |t|^{(2-\alpha)} \\ m &\propto |t|^\beta \\ \chi &\propto |t|^{-\gamma} \\ m(H, t=0) &\propto H^{1/\delta} \end{aligned} \quad (1.5)$$

onde m é o parâmetro de ordem, H o campo conjugado ao parâmetro de ordem e χ é a susceptibilidade de m .

Especialmente interessante é a denominada *relação de hiperscala*, que relaciona expoentes críticos com a dimensão d do sistema,

$$2 - \alpha = d\nu. \quad (1.6)$$

Uma das características mais notáveis das transições de fases contínuas é a *universalidade*, ou seja, quando os expoentes críticos são os mesmos para uma classe de transições de fase, que podem ocorrer em sistemas físicos bastante diferentes. As classes de universalidade são determinadas somente pelas simetrias do parâmetro de ordem e pela dimensão espacial do sistema. Isto implica que os expoentes críticos de uma transição de fase de uma certa natureza podem ser determinados exatamente investigando qualquer modelo mais simples que pertença a mesma classe de universalidade. O mecanismo por trás da universalidade, que torna viável esta implicação, é a divergência do comprimento de correlação, fazendo com que os detalhes microscópicos do sistema sejam irrelevantes.

Apesar de, a princípio, as TFQs não poderem ser alcançadas experimentalmente por ocorrerem em $T = 0$, elas se fazem sentir mesmo em temperaturas finitas, numa interessante interface entre os dois regimes: clássico e quântico. A figura 1.7(a) descreve a situação onde o sistema só é ordenado em $T = 0$ [35]. Este é o caso de sistemas magnéticos bidimensionais com simetria $SU(2)$ onde nenhuma ordem em temperatura finita

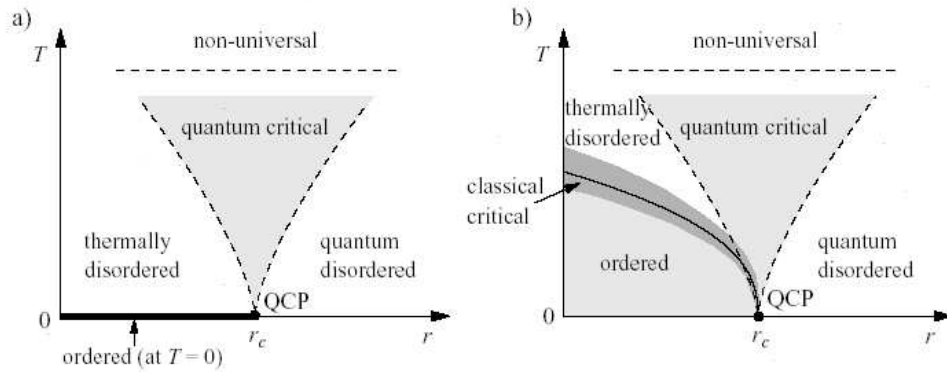


Figura 1.7: Diagrama de fases esquemático na vizinhança de um PCQ. r representa o parâmetro de controle e T é a temperatura. (a) A ordem do sistema está presente apenas em $T = 0$. (b) A ordem pode também existir em temperatura finita[35].

é permitida. Apesar de nenhuma transição de fases ser observada experimentalmente em temperaturas finitas, o comportamento neste regime é caracterizado por três distintas regiões separadas por “crossovers”. Estas regiões diferenciam-se pela predominância de flutuações térmicas ou quânticas. Na região termicamente desordenada a ordem de longo alcance é destruída principalmente pela flutuação do parâmetro de ordem térmico. Ao contrário, na região quanticamente desordenada, a física é dominada pelas flutuações quânticas. Entre estas duas regiões fica localizada a chamada *região crítica quântica*, onde ambos os tipos de flutuações são importantes[36].

Na região crítica quântica o sistema apresenta comportamento crítico determinado pelo parâmetro de ordem não-térmico, r , mas é retirado da criticalidade por flutuações térmicas. Então, a física na região crítica quântica é controlada pelas excitações térmicas do estado fundamental quântico, cuja principal característica é a ausência de excitações convencionais do tipo *quasipartículas*. Este comportamento provoca o aparecimento de propriedades peculiares em temperatura finita nesta região tal como o comportamento não-líquido de Fermi. O comportamento universal é somente observado na vizinhança do PCQ, quando o comprimento de correlação é muito maior do que as escalas microscópicas características. O comportamento crítico quântico é assim interrompido em altas temperaturas quando $k_B T$ excede as escalas de energia microscópicas do sistema.

Se uma fase ordenada também existe em temperatura finita, como na figura 1.7(b), o diagrama de fases revela uma maior riqueza. Neste caso, observa-se uma transição de fases controlada pelo parâmetro r , mesmo em baixas temperaturas. Neste cenário, o PCQ pode ser visto como um ponto final de uma linha de transições térmicas. Na proximidade desta linha, flutuações clássicas dominam em T finito, conforme mostrado na figura, mas esta faixa tendem a se estreitar com o decréscimo de temperatura. Novamente, a região crítica quântica forma-se em temperatura finita acima de PCQ, confirmando que transições de

natureza quântica podem ser percebidas mesmo quando $T \neq 0$.

Assim como ocorre em transições clássicas, em TFQ um conjunto de expoentes críticos também demarca uma classe de universalidade e existem relações de escala, que permitem estabelecer uma dependência entre seus expoentes. Por outro lado, enquanto que em uma transição de fases clássica os comportamentos dinâmico e estático são independentes, fato originado na comutação entre as energias cinética e potencial, o mesmo não ocorre no caso quântico. Cuidados adicionais devem ser tomados quando argumentos de escala são aplicados em transições de fases quânticas, uma vez que os expoentes estático e dinâmico não estão desacoplados. Com o auxílio da formulação da mecânica quântica em integrais de trajetória, pode-se demonstrar que um sistema quântico d -dimensional em $T = 0$ é mapeado em um sistema clássico $(d + z)$ -dimensional onde $d + z$ faz o papel de uma dimensão efetiva (D_{eff}). Isto permite a aplicação de idéias gerais envolvendo pontos críticos de temperatura finita em fenômenos crítico-quânticos[37]. Assim, a lei de homogeniedade 1.2 pode ser facilmente reescrita para o caso quântico em $T = 0$, trocando $d \rightarrow d + z$ e assumindo que $t = |r - r_c| / r_c$ onde r é um parâmetro de controle não-térmico. É útil generalizar a lei de homogeniedade para o caso de temperaturas finitas, uma vez que somente comportamentos para $T \neq 0$ podem ser acessados experimentalmente. Neste caso, uma terceira dependência, Tb^z , é adicionada na expressão 1.2.

Essa dimensionalidade efetiva traz consequências importantes para os valores dos expoentes críticos no caso quântico. É sabido que aproximações de campo médio negligenciam as flutuações, fornecendo valores imprecisos dos expoentes. No entanto, acima de uma certa dimensão, chamada de dimensão crítica superior, d_c , as flutuações passam a ser irrelevantes de tal maneira que o comportamento crítico é inteiramente descrito por teorias de campo médio. Para sistemas clássicos com interações de curto alcance, $d_c = 4$. Como no caso quântico a dimensionalidade é aumentada de z , torna-se mais fácil atingir d_c . Assim, várias TFQs possuem expoentes tipo campo médio.

As flutuações do parâmetro de ordem podem influenciar em muito o comportamento crítico quântico do sistema se estas acoplam-se ao mar de elétrons de condução. No caso particular de um sistema fermiônico sem gaps, as flutuações do parâmetro de ordem são as únicas excitações relevantes na vizinhança do PCQ e a teoria pode ser toda formulada em termos do parâmetro de ordem unicamente. No entanto, a dinâmica crítica do sistema pode ser fundamentalmente alterada se as flutuações acoplam-se ao mar de Fermi, impedindo a formação de quase-partículas bem definidas e originando um novo comportamento metálico. Por exemplo, sistemas tipo líquido de Fermi com $d \geq 2$ na vizinhança de um PCQ magnético pode desviar-se de seu estado fundamental usual, entrando num estado NLF. As primeiras teorias usando grupo de renormalização sem levar em conta o acoplamento dos elétrons de condução na formulação (Teoria de Hertz-Millis) prevêem expoentes dinâmicos de $z = 3$ para um estado ferromagnético e $z = 2$ para um antiferromagnético[1, 3]. Estes mesmos expoentes dinâmicos foram posteriormente confirmados por modelos mais sofisticados de flutuação de spin autoconsistente. Estes últimos descrevem melhor alguns dos expoentes associados a observáveis na região NLF. A tabela 1.2 resume a dependência de algumas grandezas físicas com a temperatura de uma região crítico-quântica calculadas a partir de modelos de flutuação de spin autoconsistentes considerando um sistema tri ou bidimensional próximo a uma instabilidade

anti ou ferromagnética[116]. A quinta coluna compreende as mesmas dependências de um estado normal LF apenas a título de comparação. Estes resultados são de grande utilidade na identificação do comportamento NLF e de seus mecanismos físicos e são bastante utilizados nas interpretações de medidas experimentais.

	AF-2D	AF-3D	FM-2D	FM-3D	LF
$\Delta C/T$	$-\log(T)$	$T^{1/2}$	$T^{-1/3}$	$-\log(T)$	const.
$\Delta\rho$	T	$T^{3/2}$	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$	T^2
χ_Q	$-\log(T)/T$	$T^{-3/2}$	$-T^{-1}/\log(T)$	$T^{-4/3}$	$\chi_{pauli} \propto T^{-1}$

Tabela 1.1: Dependências da variação do calor específico ($\Delta C/T$), resistividade ($\Delta\rho$) e susceptibilidade dinâmica (χ_Q) com a temperatura calculadas a partir da teoria de flutuação de spin para o comportamento NLF no limite de baixas temperaturas[116]. A quinta coluna mostra as mesmas dependências para um comportamento LF.

1.3 Supercondutividade em Férmion Pesado

A história da supercondutividade em compostos férmions pesados está intimamente ligada com a da supercondutividade não-convencional. O primeiro composto supercondutor a exibir um flagrante desvio das características usuais de um BCS foi o férmion pesado $CeCu_2Si_2$ [20]. A intensa repulsão coulombiana no nível de Fermi, associada ao forte caráter magnético desses sistemas, tornava-os candidatos pouco prováveis a apresentar tal fenômeno. No entanto, eles não só jogaram por terra muitas das convicções reinantes, como ainda hoje estão na fronteira das pesquisas em supercondutividade. Em especial, a interconexão entre magnetismo e supercondutividade, com suas várias nuances reveladas no diagrama de fases desses compostos, tem exigido um esforço conjunto de teóricos e experimentais para entendê-la.

Um passo importante nesse sentido foi realizado quando supercondutividade foi observada próximo à supressão da ordem AF pela aplicação de pressão nos férmions pesados $CeIn_3$ e $CePd_2Si_2$ [34]. Isso sinaliza para a relevância das flutuações críticas quânticas na formação do estado supercondutor não-convencional. Outra descoberta surpreendente foi a observação de SC[40] no ferromagneto itinerante em pressão ambiente, UGe_2 , cujo $T_{Curie} = 52 K$ [41]. Quando pressão é aplicada, surge uma fase supercondutora dentro da ferromagnética em baixa temperatura, sendo suprimida com o desaparecimento desta última. De um modo geral, evidências acumuladas em diferentes famílias de supercondutores FP de Ce sugerem fortemente que a supercondutividade surge preferencialmente nas proximidades de um ponto crítico quântico magnético. Por outro lado, com a possível exceção de UBe_{13} [42], a criticalidade quântica não parece desempenhar papel importante para o estado supercondutor dos compostos de U. Para estes, a supercondutividade desenvolve-se dentro da fase ordenada magneticamente, quase sempre de momentos reduzidos. De qualquer forma, é inegável a importância das flutuações magnéticas, críticas ou não, para a formação do estado supercondutor não-convencional nesses materiais.

1.3.1 Generalidades

Desde que Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram sua teoria para a origem microscópica do fenômeno da supercondutividade, este passou a ser considerado um dos problemas de muitos corpos mais bem entendido em física. Entretanto, essa aparente “vitória” sobre um fenômeno tão intrigante só durou até a descoberta da supercondutividade no composto férmion pesado, o CeCu_2Si_2 , por Steglich e colaboradores[20] em 1979. Essa descoberta foi seguida pela de Ott e colaboradores[43] no composto UBe_{13} em 1983, acompanhada pela do UPt_3 por Stewart et al.[10] em 1984, reabrindo definitivamente uma intensa discussão a respeito desse fenômeno, ainda hoje repleto de desafios. Tais compostos férmions pesados apresentaram características incompatíveis com o emparelhamento isotrópico, tipo onda s , previsto pela teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS).

A teoria BCS[45] foi motivada principalmente pela descoberta de Cooper[46] de que o estado fundamental de um gás de Fermi normal é instável na presença de um potencial atrativo entre os férmions. Ao mesmo tempo, verificou-se que em uma estreita camada próxima da superfície de Fermi os elétrons se atraem devido a troca de fônons virtuais. Como resultado, o estado fundamental estável é um estado coerente onde os elétrons estão condensados em pares (pares de Cooper) de momento total nulo, cujo raio de separação efetivo entre eles é bastante alto e é definido como comprimento de coerência. Vale ressaltar que o estado supercondutor definido pela teoria BCS contém quase-partículas em ambos os estados (normal e condensado) de modo que todas as quase-partículas que participam da supercondutividade formam um estado quântico fundamental separado por um gap de energia dos demais estados excitados. Este gap, definido como gap supercondutor, determina a energia de ligação desses pares. O gap supercondutor é frequentemente tomado como parâmetro de ordem da transição supercondutora, uma vez que ele é zero no estado normal e passa a assumir valor finito na fase supercondutora.

O potencial atrativo de acoplamento elétron-fônon responsável pela formação dos pares de Cooper na teoria BCS possui, como único canal atrativo, um canal isotrópico com momento angular orbital $l = 0$. Em analogia aos orbitais atômicos, convencionou-se rotular esses canais por s, p, d, \dots ($l = 0, 1, 2, \dots$). Além disso, a configuração de spin do par pode ser singleto, se l for par, ou tripleto, se l for ímpar. Então, na versão original da teoria BCS, o par de Cooper possui uma simetria tipo onda s , configuração de spin singleto (spin total nulo). A interação elétron-fônon não é necessariamente o único mecanismo capaz de gerar um potencial atrativo entre férmions. De fato, há generalizações da teoria BCS, que consideram potenciais que favorecem emparelhamento anisotrópico capazes de gerar configurações tripleto. Um exemplo clássico pode ser encontrado na teoria da superfluidez do ^3He , onde um mecanismo de flutuação de spin é considerado responsável pela criação de pares tipo onda p (spin tripleto)[47, 48].

A grande massa efetiva característica dos materiais FP resulta em uma pequena velocidade de Fermi renormalizada (v_F^*) para os portadores de carga. Ao contrário dos materiais convencionais ou até mesmo dos metais de transição que possuem velocidade de Fermi muito maior que a velocidade do som, v_S , na melhor das hipóteses, v_F^* é da mesma ordem de grandeza que v_S nos FPs. Este retardo na interação elétron-fônon, que é um ingrediente essencial da teoria BCS para que a repulsão Coulombiana entre as quase-partículas do par de Cooper possa ser contornada, está ausente nestes sistemas.

Conseqüentemente, um emparelhamento Cooper mediado por fônons tipo BCS, é menos provável.

A supercondutividade em compostos FP é principalmente produzida por pares de Cooper formados pelas quase-partículas pesadas, como atestado pelo grande salto no calor específico na temperatura de transição supercondutora, conforme mostrado na figura 1.8. Tendo em mente a teoria BCS, essas quase-partículas teriam dificuldades em formar pares de Cooper ordinários, tipo onda s , devido a forte repulsão Coulombiana de curto alcance. Como uma forma de contornar isso, o sistema poderia escolher um canal anisotrópico, tipo onda p de spin tripleto ou onda d de spin singleto. De fato, resultados experimentais mostrando leis de potência em T no comportamento de algumas quantidades físicas em baixa temperatura dão suporte a idéia de emparelhamento anisotrópico. Este tipo de emparelhamento leva a presença de pontos ou linhas de zero no gap do espectro de energia de excitação de quase-partícula na superfície de Fermi. Essa estrutura de nodos na função gap acarreta uma dependência em lei de potência de várias quantidades físicas em baixas temperaturas, ao invés do comportamento exponencial previsto pela teoria BCS. Então, tornou-se comum falar em **supercondutividade anisotrópica** em compostos férmions pesados.

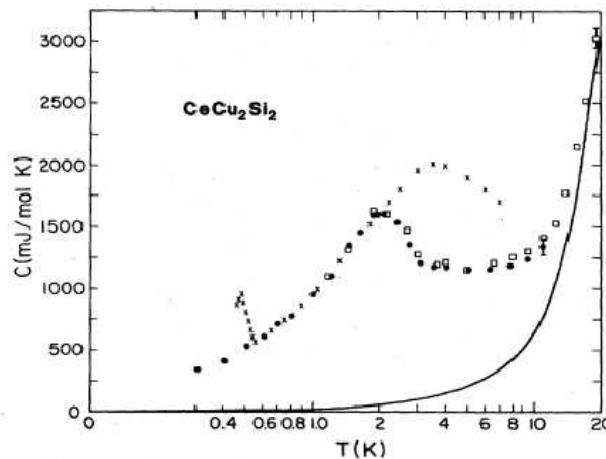


Figura 1.8: Medida de calor específico versus temperatura para o composto $CeCu_2Si_2$ obtido por Steglich et. al. [20].

O termo supercondutividade anisotrópica é aplicável a um sistema invariante rotacionalmente, mas torna-se ambíguo se a simetria do sistema é reduzida pela presença do campo cristalino. Uma classificação mais geral da supercondutividade é baseada nas propriedades de simetria da função gap, usando técnicas de teoria de grupos[49]. Em outras palavras, como o parâmetro de ordem supercondutor se comporta sob transformações de grupos de simetria, tais sejam grupo de ponto do cristal G , rotação de spin $SU(2)$, reversão-temporal K e gauge $U(1)$. Os supercondutores que quebram apenas a simetria de gauge são chamados **supercondutores convencionais**. Neste caso, o parâmetro de ordem tem a mesma simetria espacial do cristal. Nessa categoria encontram-se incluídos os supercondutores que obedecem a teoria BCS tradicional. Por outro lado, os supercondu-

tores que quebram outras simetrias além da de gauge são ditos **não-convencionais**. Essa quebra adicional de simetrias gera vários efeitos físicos desconhecidos em supercondutores convencionais. Em particular, a quebra de simetria de reversão temporal está associada a propriedades magnéticas da fase supercondutora, como poderia ser antecipado uma vez que sistemas magnéticos, em geral, violam a invariância de reversão temporal.

Outra diferença fundamental entre os supercondutores convencionais e os não-convencionais diz respeito ao efeito de impurezas. O teorema de Anderson afirma que a introdução de desordem que não quebre a invariância de reversão-temporal (defeitos da rede ou impurezas não-magnéticas) não modifica as propriedades termodinâmicas dos supercondutores tipo onda s [50]. Apenas o espalhamento por impurezas magnéticas é efetivo na quebra dos pares de Cooper[51]. Por outro lado, para supercondutores não-convencionais, o espalhamento por impurezas não magnéticas é capaz de destruir os pares anisotrópicos. *Sendo assim, pode-se tomar o critério da destruição completa por espalhamento de impureza como uma definição alternativa precisa do estado supercondutor não-convencional*. Do ponto de vista de escalas de comprimento, admite-se em geral que os supercondutores não-convencionais estão no **limite limpo**, ou seja, o livre caminho médio, l , é muito maior do que o comprimento de coerência, ξ (equivalentemente, o **limite sujo** ocorre quando $l \ll \xi$). Tendo estes fatos em mente, parece natural que o primeiro tipo de emparelhamento anisotrópico descoberto venha da superfluidez, uma vez que o ^3He não possui defeitos de rede e apresenta um livre caminho médio de milhares de espaçamentos interatômicos. Da mesma forma, não é de se estranhar que os primeiros supercondutores não-convencionais descobertos tenham sido compostos férmions pesados, que possuem um comprimento de coerência muito menor do que os materiais convencionais (comprimento de coerência é inversamente proporcional a massa efetiva).

A propriedade magnética mais notável do estado supercondutor é o efeito Meissner, ou seja, a capacidade que o supercondutor apresenta de expelir o fluxo magnético de seu interior quando submetido a um campo magnético externo e em temperaturas abaixo de T_c . Para campos magnéticos suficientemente intensos, ocorre um desemparelhamento dos elétrons, suprimindo a supercondutividade e a intensidade de campo magnético, H , a partir da qual o estado normal é mais favorável do que o supercondutor é chamada *campo crítico*, H_c . Talvez esta seja uma das características que mais contribui para a idéia de que supercondutividade e magnetismo “não podem ocorrer no mesmo espaço”. Em particular, no caso da supercondutividade convencional, este claro antagonismo fez crer que eles realmente fossem incompatíveis. Uma mudança nessa linha de pensamento teve início com a descoberta da coexistência pacífica entre supercondutividade convencional e antiferromagnetismo em compostos ternários contendo terras-raras, T_r , e sulfeto de molibdenum ($T_r\text{Mo}_6\text{S}_8$)[68] em 1975 e na série de ligas $T_r\text{Rh}_4\text{B}_4$ [69, 70] em 1977. Para esses materiais, pode-se entender essa convivência através de um argumento simples: na escala do comprimento de coerência, o par de Cooper sente um campo magnético médio nulo, uma vez que ξ é menor do que o período magnético, que mede poucas distâncias atômicas. Nesse caso, elétrons distintos estão envolvidos no magnetismo e na supercondutividade. Com respeito ao ferromagnetismo, limites bem mais estreitos são impostos. Ainda assim, supercondutividade foi observada nos compostos HoMo_6S_8 [71] e ErRh_4B_4 [72], que apresentam ordenamento ferromagnético em uma temperatura abaixo de T_c . A partir de

uma certa temperatura inferior à T_c , uma estrutura magnética, alternando domínios ferromagnéticos com orientações opostas, se apresenta. Uma vez que o período de oscilação magnético é inferior a ξ , do ponto de vista da supercondutividade, essa estrutura modulada funcionaria como se fosse antiferromagnética. Entretanto, o ganho de energia pelos átomos carregando o momento ferromagnético excede o ganho pelos elétrons que formam os pares de Cooper, dando início a uma reação em cadeia à medida que a temperatura é baixada. Esse processo redundará em uma transição ferromagnética de primeira ordem, que destruirá por completo a supercondutividade.

Os supercondutores podem se comportar de duas formas bem distintas com respeito ao efeito Meissner. Os supercondutores que expulsam completamente o campo magnético para $H < H_c$ são chamados **supercondutores tipo I**. Já os do **tipo II** permitem a existência de um estado misto, com a penetração parcial do campo. Assim, para os supercondutores do tipo II há três estados possíveis: 1) abaixo de um certo campo H_{c1} (campo crítico inferior), o supercondutor está no estado Meissner com a expulsão completa do campo; 2) para um campo aplicado acima do campo crítico superior (H_{c2}), o fluxo consegue penetrar completamente no material, suprimindo a supercondutividade; 3) se a quantidade de fluxo aplicado estiver entre H_{c1} e H_{c2} , há a penetração parcial do campo, levando a coexistência de fases normal e supercondutora no material.

Na fase mista, os aglomerados no estado normal permitem que o campo penetre, gerando pequenos filamentos de fluxo magnético no seu interior. Na região central do filamento, a intensidade de campo é bastante alta, mas este é blindado pelas supercorrentes que circulam em torno do filamento. Esses filamentos são denominados linhas de vórtice e o estado misto também é chamado de estado de vórtices. À medida que o campo magnético tende a H_{c2} , o número de linhas de vórtice aumenta, conforme mostrado na figura 1.9, fazendo com que estas se superponham, levando toda a fase para o estado normal. Através da análise da energia livre derivada pela teoria de Landau, a criação de uma fase mista não é energeticamente favorável em supercondutores tipo I. A presença de interfaces que separam as fases supercondutora/normal aumenta a energia livre total tornando custoso energeticamente a formação deste estado intermediário. Em supercondutores tipo II, a situação inversa se faz presente: a energia total é minimizada quanto mais contornos o sistema possui.

A forma como um campo magnético destrói o estado supercondutor pode ser entendida levando-se em conta a competição entre duas interações. Uma é a interação do spin dos elétrons com o campo magnético e a outra é a energia de condensação dos pares de Cooper. Assim, dois efeitos podem contribuir para a quebra dos pares pelo campo magnético: o efeito orbital e o efeito paramagnético. O primeiro é simplesmente a manifestação da força de Lorentz, uma vez que os elétrons nos pares de Cooper, tendo momentos opostos, são “puxados” em direções opostas. Quando a energia cinética das supercorrentes em torno dos vórtices nos supercondutores tipo II supera a energia de condensação dos pares, ocorre a supressão da supercondutividade. Já o efeito paramagnético reflete a tentativa dos elétrons de baixar sua energia alinhando-se com o campo magnético, o que reduz H_{c2} . Nesse caso, a supercondutividade é destruída quando a energia de polarização dos spins, devido ao alinhamento parcial com o campo, excede a energia de condensação. Para supercondutividade singleto, portanto, este último efeito pode quebrar os pares

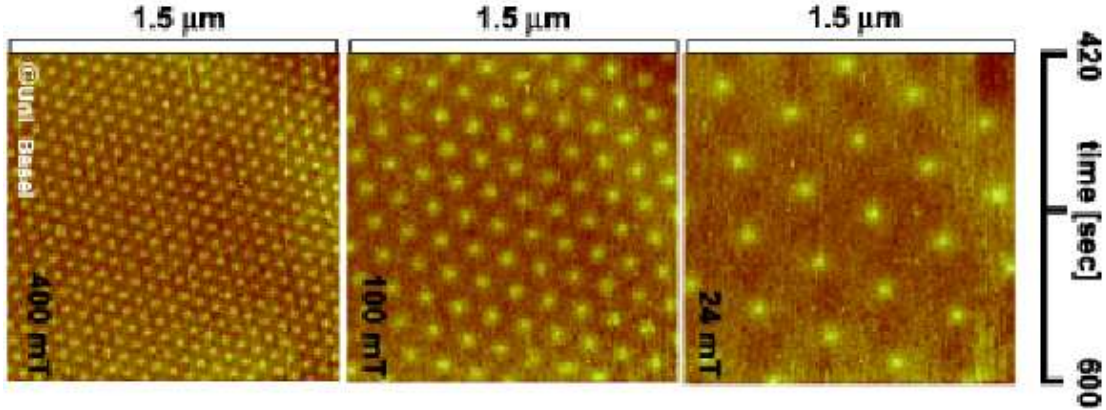


Figura 1.9: Rede de vórtice em um supercondutor NbSe₂ em $T = 2.7 K$ para distintas intensidades de campo magnético aplicado perpendicularmente ao eixo axial da amostra. As medidas foram realizadas por técnica de microscopia de tunelamento por varredura (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) em voltagens menores que o gap de energia supercondutor[52].

uma vez que os elétrons no par têm spins opostos; não acontecendo o mesmo com a supercondutividade tripleto, para a qual só o efeito orbital contribui para a supressão. Esses dois efeitos estabelecem limites para H_{c2} , conhecidos como limite orbital,

$$H_{c2}^{orb} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)}, \xi_0 = 0.18 \frac{\hbar k_F}{m^* k_B T_c} \quad (1.7)$$

e limite de Clogston[53, 54],

$$H_p(0) = \frac{\sqrt{2}}{g\mu_B} \Delta_0, \quad (1.8)$$

onde g é o fator de Landè dos elétrons de condução, μ_B é o magneton de Bohr, $\phi_0 = hc/e = 4.13 \times 10^{-15} Tm^2$ é o quantum de flux magnético, k_B é a constante de Boltzman, k_F é o vetor de onda eletrônico no nível de Fermi e Δ_0 é o gap supercondutor em temperatura nula. A intensidade relativa entre esses dois limites, conhecido como parâmetro de Maki ($\alpha \sim H_{c2}^0/H_P$)[55], determina o comportamento do sistema em altos campos magnéticos. De um modo geral, especialmente para os supercondutores convencionais, o limite de Pauli é frequentemente irrelevante. Contudo, para os compostos FPs, devido a grande massa efetiva dos elétrons que participam da supercondutividade, os dois mecanismos passam a ser importantes, trazendo novos limiares para a permanência da supercondutividade sob a exposição de campos magnéticos.

Quando o paramagnetismo de spin é especialmente forte, a transição de segunda ordem entre o estado de vórtice e o normal torna-se instável e passa a ser de primeira ordem [56, 57]. Entretanto, essa quebra de pares devido ao efeito Pauli, que culminou na transição de primeira ordem, pode ser reduzida pela formação de pares com momento do centro de massa não nulo. Como resultado, surge um novo estado supercondutor com parâmetro de ordem modulado periodicamente no espaço real, alternando planos supercondutores e paredes de spin polarizado. Esta configuração baixa a energia livre, permitindo a supercondutividade continuar estável. Este novo estado supercondutor foi

predito por Fulde e Ferrell [58] e, independentemente, por Larkin e Ovchinnikov [59] em 1964, considerando apenas o efeito paramagnético. Tal estado é realizável em supercondutores limpos em temperaturas abaixo de $T_{FFLO} = 0,55 T_c(H = 0)^2$. Posteriormente, os cálculos foram estendidos para incluir o efeito orbital[62, 63], verificando-se que o estado de Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov (estado FFLO) ainda é viável, contanto que o parâmetro de Maki seja superior a 1,8. Nessas condições o sistema realiza uma transição de primeira ordem entre o estado normal e o FFLO, seguida de uma de segunda entre o FFLO e o de vórtice.

A interação entre esses dois efeitos ainda pode trazer mais uma peculiaridade no estado FFLO, não só momento do centro de massa não nulo mas também momento orbital diferente de zero. A análise do parâmetro de ordem descrita no parágrafo anterior foi realizada considerando apenas soluções para o nível de Landau mais baixo (projeção do momento angular $m \equiv 0$). Em 1996, entretanto, mostrou-se que soluções correspondendo a níveis de Landau mais altos também são possíveis sob condições especiais: em SC 2D com campo levemente fora do plano[64] e para SC 3D com $\alpha > 9$ [65]. Com o crescimento do campo magnético e para uma temperatura fixa, $T < T_{FFLO}$, uma cascata de transições de primeira ordem devem ocorrer dentro do estado FFLO. Cada transição indica um crescimento no momento orbital do parâmetro de ordem, correspondendo a um nível de Landau específico. Tais transições são observadas na magnetização ou na corrente crítica como degraus e estão representadas no diagrama esquemático $H \times T$ na figura 1.10. Em suma, no limite orbital puro, surge o estado supercondutor homogêneo com parâmetro de ordem de momento do centro de massa e orbital nulos; no limite paramagnético puro, o estado energeticamente mais favorável em alto campos e baixa temperatura é o FFLO de momento orbital nulo; enquanto que a mistura dos dois efeitos dá origem a um estado supercondutor exótico inhomogêneo de momentos de centro de massa e orbital diferentes de zero.

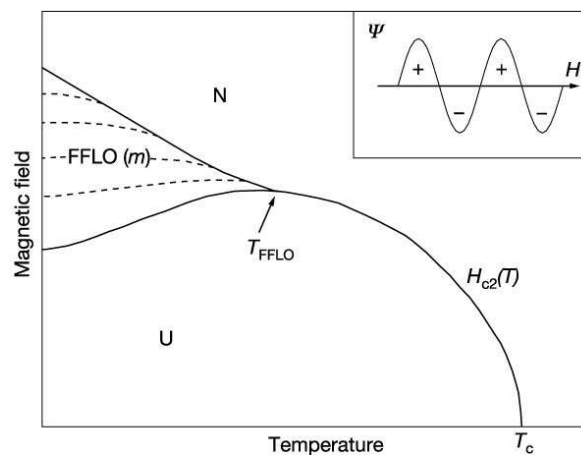


Figura 1.10: Diagrama $T \times H$ qualitativo mostrando as fases SC uniforme (U), normal (N) e FFLO. As linhas pontilhadas representam as diversas transições associadas aos diferentes níveis de Landau[66]. O inset contém a modulação espacial do parâmetro de ordem Ψ ao longo da direção do campo na fase FFLO.

²No limite sujo e para $T < T_{FFLO}$, a transição é de primeira ordem entre o estado normal e o misto[?, 60, 61].

Até esse momento, supercondutividade e magnetismo poderiam até não parecer incompatíveis, mas a sua convivência estava limitada a não se “enxergarem”. Como exposto acima, no caso dos supercondutores convencionais, o magnetismo é mantido pelos momentos localizados que interagem fracamente com os elétrons no mar de Fermi. Esse conceito sofreu um forte abalo quando a supercondutividade foi descoberta no FP CeCu_2Si_2 . Não só esse composto apresenta um forte carácter magnético, comprovado pela dependência tipo Curie-Weiss da susceptibilidade em altas temperaturas, como também evidenciou que as quase-partículas pesadas eram as responsáveis pela supercondutividade. Além disso, supercondutividade e magnetismo parecem cooperar nesta situação. Conforme mencionado na seção anterior, os íons de Ce são trivalentes e possuem um momento magnético local. Menos de 1% de concentração de Ce é capaz de destruir o estado supercondutor em um material supercondutor convencional. Por outro lado, realizando dopagem substitucional neste composto com impurezas não-magnéticas de La^{3+} ($4f^0$), apenas uma pequena concentração é suficiente para destruir o estado supercondutor[67]. Aqui, magnetismo não apenas interage com supercondutividade como parece ser “necessário” para sua existência, descortinando um novo cenário para a supercondutividade: emparelhamento mediado magneticamente.

1.3.2 Supercondutores Férmions Pesados de Ce

Os compostos FP cujo elemento com camada f instável é o Ce são os exemplos típicos desse tipo de sistemas. Obedecendo o modelo originalmente proposto para explicar seu comportamento em baixas temperaturas, a rede Kondo, os compostos de Ce seguem o diagrama de fases de Doniach. Claro que essa é uma visão simplificada do problema, mas serve como ponto de partida para entender todo o complexo diagrama de fases que esse grupo apresenta. Atenção especial é dada a esses compostos por apresentarem um PCQ em seus diagramas de fase. A existência de um PCQ, contemplado pelo modelo, abre espaço para a discussão de toda fenomenologia associada a transições de fases quânticas. Dessa maneira, implementações foram sendo incorporadas ao modelo original a fim de explicar a diversidade de efeitos existentes em seus diagramas. Em particular, o aparecimento de supercondutividade nesses compostos nas proximidades de uma transição de fases quânticas tem recebido grande destaque. Além do interesse pelo fenômeno em si, a possibilidade de conexão com os HTSC[73], onde esse padrão também está presente, tornou essa área fervilhante.

Conforme mencionado na seção anterior, materiais de forte carácter magnético tais como os compostos FPs de Ce propriamente ditos, evidenciaram o que atualmente é denominado de supercondutividade não-convencional. O papel desempenhado por efeitos de criticalidade quântica em supercondutividade não-convencional também são amplamente discutidos uma vez que esta fase surge próximo a um PCQ magnético em muitos casos. No entanto, outra situação vem levantando muitas questões a respeito da importância das instabilidades quânticas para a supercondutividade: a coexistência de supercondutividade com fases magneticamente ordenadas e que não necessariamente se encontram próximo a um PCQ[74, 75].

Os resultados desses estudos podem ser sistematizados nos diagramas de fases esquemáticos, apresentados na figura 4.9[76]. O gráfico (a) mostra o comportamento dos

compostos para os quais $T_N(P = 0) \gg T_c(P_c)$. Um “domo” supercondutor simétrico aparece em torno de P_c , pressão crítica onde T_N vai a zero, e o comportamento LF é observado acima de T_c para $P > P_c$. O ordenamento AF é suprimido dentro da região supercondutora. Exemplos dessa categoria são CePd_2Si_2 , CeIn_3 e CeRh_2Si_2 . Em (b), $T_N(P = 0) \geq T_c(P_c)$ e observa-se uma região supercondutora assimétrica em torno de QCP, com o máximo de T_c além de P_c . Em adição, há uma região de coexistência da fase AF e a supercondutora. Um comportamento NLF é encontrado em uma região estendida acima de T_c , conforme destacado na figura. Nesse grupo encontram-se o $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, CeRhIn_5 e $\text{CeRh}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_5$.

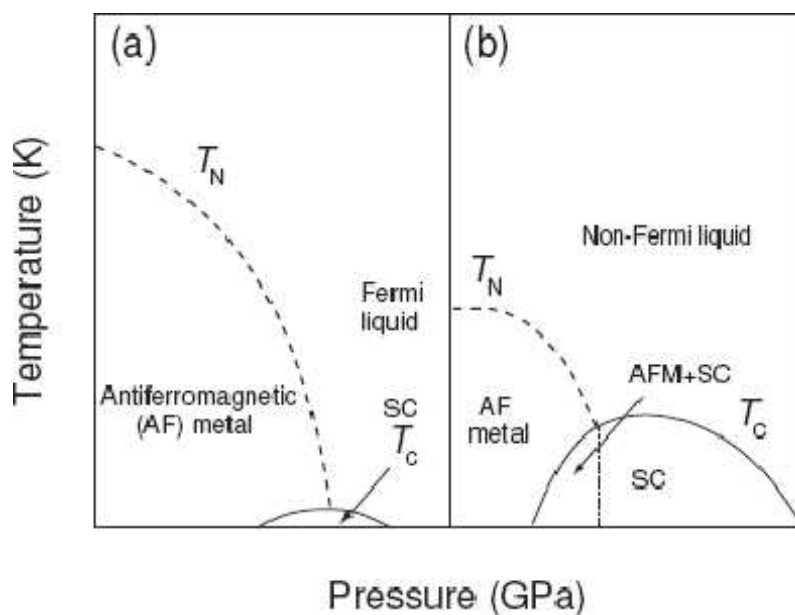


Figura 1.11: Diagramas esquemáticos $P \times T$ para duas categorias de supercondutores FPs a base de Ce: (a) $T_N(P = 0) \gg T_c(P_c)$ e (b) $T_N(P = 0) \geq T_c(P_c)$ [76].

A observação do esquema (a) pode induzir à conclusão de que as flutuações críticas quânticas representam um papel fundamental na supercondutividade. Particularmente, as flutuações de spin críticas antiferromagnéticas, responsáveis pelo comportamento NLF na proximidade do PCQ, seriam as principais responsáveis pelo emparelhamento, pelo menos para esse grupo. Entretanto, essa seria uma conclusão precipitada uma vez que, por exemplo, para o composto CeRh_2Si_2 não é encontrado o regime NLF em torno de P_c [77]. Neste caso, observa-se uma evidência indireta de transição de primeira ordem em P_c através da mudança descontínua do volume da superfície de Fermi, visualizada pelo salto do coeficiente Hall em medidas de dHvA[25]. Portanto, as suaves flutuações de spin responsáveis pelo NLF não seriam essenciais para a formação dos pares de Cooper.

No que diz respeito a coexistência de fases ordenada magneticamente e supercondutora em (b), estas parecem na verdade se repelirem. Com o surgimento da supercondutividade, observa-se um abrupto decréscimo em T_N até a ordem AF desaparecer em uma temperatura finita onde os contornos das fases se encontram. A fase de coexistência está contida dentro da região ordenada, sem entretanto observar-se qualquer vestígio da fase

ordenada dentro do contorno supercondutor. Isso sugere uma transição de primeira ordem entre as fases AF e paramagnética (PM), ao invés do desaparecimento suave de T_N em P_c . É interessante notar que, para compostos FP, quase sempre $T_N \geq T_c$, o que não aconteceria se a linha de Néel “entrasse” no contorno supercondutor. Uma idéia intuitiva a respeito disso é que, se a supercondutividade aparecesse primeiro no resfriamento, a formação dos pares abriaria um grande gap na superfície de Fermi com a consequente queda na densidade de estados no nível de Fermi, o que é desvantajoso para o AF.

Os diagramas esquemáticos aqui expostos apenas ilustram características gerais observadas em supercondutores FPs de Ce. A essência dessas transições assume propriedades muito peculiares em cada material, principalmente em se tratando dos sistemas que seguem o diagrama (b). Um exemplo dessas nuances está contido na física que rege a fase de coexistência. Supõe-se que esta fase é governada por grandes efeitos de instabilidades do espectro das quase partículas como um resultado da possível redução da dimensionalidade do sistema. Compostos que merecem atenção especial por auxiliarem nas investigações a respeito da coexistência são $CeCu_2Si_2$, $CeIn_3$ e $CeRhIn_5$ e mais detalhes de cada um deles serão expostos a seguir.

- **CeIn₃**

O $CeIn_3$ cristaliza-se na estrutura cúbica $AuCu_3$ e ordena-se antiferromagneticamente em $T_N = 10.1K$ em pressão ambiente com o vetor de ordenamento $\mathbf{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ [78, 79, 80, 81]. Os momentos dos átomos de Ce encontram-se alinhados antiferromagneticamente em planos ferromagnéticos adjacentes (1,1,1) com momento de $0,5\mu_B$. Essa estrutura magnética não sofre alteração até $10Kbar$ como mostrado por experimentos de espalhamento de nêutrons[82, 83]. Sua estrutura cristalina e magnética simples, em especial a forma cúbica menos sensível a pequenos gradientes de pressão, tornou o $CeIn_3$ um dos melhores compostos para se estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas próximo a um PCQ. Dessa forma, seu diagrama de fases sob pressão foi investigado por vários grupos, que utilizaram principalmente medidas de resistividade[84, 85, 86, 34, 87]. Nesse diagrama, figura 1.12, observa-se que T_N decresce suavemente com aplicação de pressão para $P < 10Kbar$ e depois mais drasticamente até colapsar em $P_c \sim 25,5Kbar$. Supercondutividade é observada em um intervalo estreito de pressão, $22 < P < 28Kbar$, com $T_c^{max} \sim 200mK$ em P_c . No estado normal próximo a P_c , um comportamento NLF está presente, mas o estado fundamental LF é recuperado para $P > P_c$ e $T < T_{coh}$ (no gráfico equivale a T_I). A análise das curvas de resistividade em baixa temperatura permitiu determinar o expoente n da lei de potência $\rho = \rho_0 + A_n T^n$, apresentada no “inset” da figura. O expoente $n > 2$ na região AF reflete a contribuição dos magnons para a resistividade. Já o $n = 2$ para mais altas pressões indica que o sistema encontra-se no regime LF. Entre esses dois extremos observa-se um mínimo na curva $n(P)$ em P_c , característica de um PQC. O valor mínimo de $n \sim 1,6$ aproxima-se daquele predito pela teoria de flutuação de spin, $n = 1,5$, em um PCQ para flutuações AF tridimensionais. De modo similar, o expoente $\nu = 0,7$ encontrado para a forma de escala $(P - P_c)^\nu$ para o colapso de T_N no PCQ, aproxima-se do valor $2/3$ para um sistema AF tridimensional (3D).

A fim de acompanhar a evolução das propriedades magnéticas ao se aproximar de um

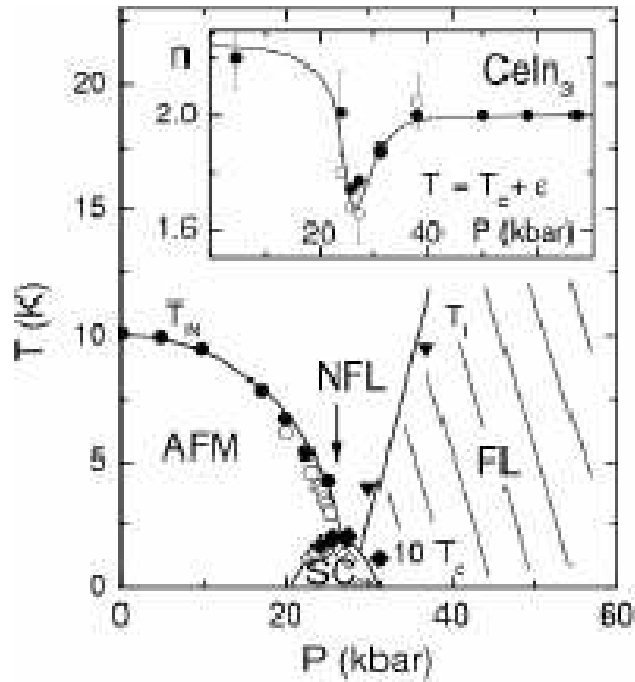


Figura 1.12: Diagrama de fases $P \times T$ medido para CeIn_3 . O “inset” mostra o comportamento do expoente da resistividade em função da pressão[25].

PCQ e de uma possível fase SC, uma série sistemática de experimentos de NMR/NQR sob pressão vem sendo realizada, trazendo novas luzes sobre a relação entre magnetismo e supercondutividade em sistemas FP. Em um primeiro momento, medidas de NQR de ^{115}In do CeIn_3 mostraram que a ordem AF desaparece em $P = 24,4\text{Kbar}$, próximo a P_c , e observaram o comportamento LF abaixo de 10K em $P = 27,4\text{Kbar}$, sem entretanto encontrar transição supercondutora[81]. Experimentos similares posteriores, associados com medidas de susceptibilidade ac, revelaram supercondutividade volumétrica não-convencional, mas com T_c mais baixa do que a obtida por resistividade[88].

O caráter localizado ou não do magnetismo no estado paramagnético também foi analisado, apresentando resultados interessantes[90, 89]. Até uma pressão de cerca de $P = 19\text{Kbar}$, o caráter magnético localizado na fase paramagnética apresenta-se robusto à aplicação de pressão. A partir desse ponto, entretanto, surge um regime itinerante abaixo de $T^* = 10\text{K}$ com T^* atingindo $\sim 30\text{K}$ em $P = 26,5\text{Kbar}$ (ver figura 1.13 (b)). A concordância das medidas de resistividade no estado normal, próximo a P_c , com o modelo de flutuação AF 3D já indicava o regime magnético itinerante. No entanto, fica mais claro aqui uma certa ligação das flutuações AF com a SC, uma vez que o estado supercondutor emerge nesse regime itinerante. Por outro lado, a descrição LF torna-se válida já em $P = 26,5\text{Kbar}$ abaixo de 5K , deixando uma janela bem estreita de flutuações de spin AF. Essa situação é oposta a encontrada nos compostos CeCu_2Si_2 e CeRhIn_5 , discutidos a seguir, onde a janela de regime de flutuação de spin 3D AF é bem mais larga, o que poderia explicar a

robustez da fase supercondutora nesses compostos, que se estende em um intervalo bem maior de pressão. Isto pode ser visualizado também na figura 1.13 que compara o diagrama de fases dos compostos CeRhIn_5 e CeIn_3 .

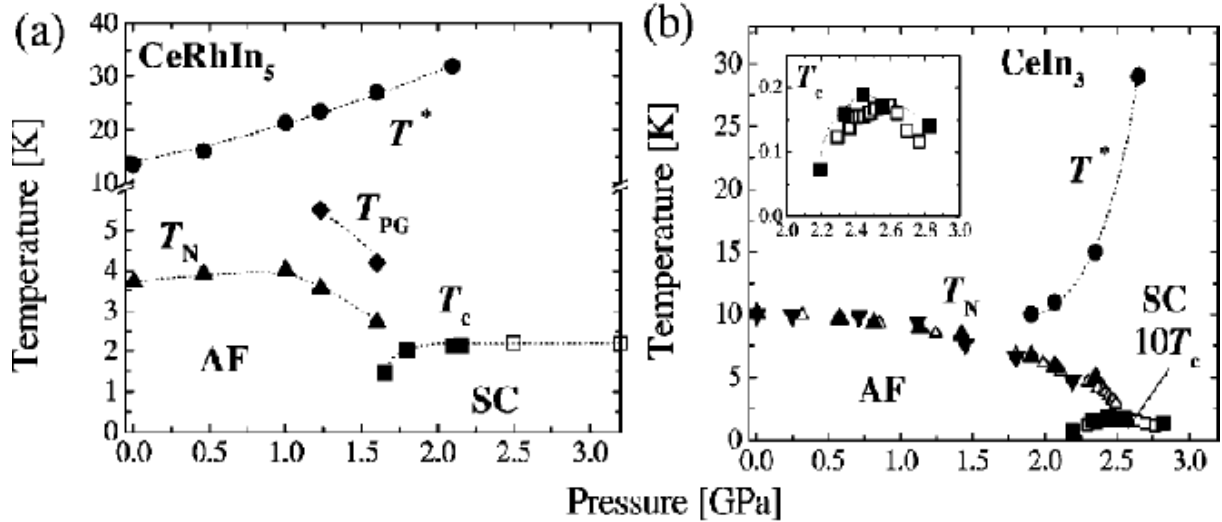


Figura 1.13: Diagramas de fases $P \times T$ para os compostos (a) CeRhIn_5 e (b) CeIn_3 obtidos por técnica de NQR/NMR.[89]

Além dos resultados mencionados acima, estudos de NQR revelaram uma peculiaridade inesperada no CeIn_3 . No intervalo de pressão entre aproximadamente $22,8 < P < 25,0 \text{ Kbar}$ foi observado simultaneamente dois tipos de espectros originados das fases AF e PM, fornecendo forte evidência microscópica de separação de fases. No diagrama $P \times T$ apresentado na figura 1.14(a) a área sombreada marca a região onde ocorre a separação. Surpreendentemente, a supercondutividade mostra-se robusta à separação de fases, coexistindo microscopicamente inclusive com o AF. É importante ressaltar, entretanto, que a fase mista uniforme de AF e SC toma lugar apenas no intervalo de pressão onde a separação de fases acontece. O máximo de T_c , $T_c^{max} = 230 \text{ mK}$, é observado para a SC na fase PM em $P \sim 24,3 \text{ Kbar}$, pressão onde os volumes de AF e PM tornam-se quase os mesmos. A evolução com a pressão da fração de volume de AF e PM em 100 mK é apresentada em 1.14(b), com a área sombreada assinalando a fase mista uniforme de SC e AF. Esses resultados apontam para a ocorrência de uma transição de primeira ordem entre a fase mista uniforme de SC e AF e a fase SC no estado FP PM em torno de P_c . Portanto, pode-se afirmar que um PCQ está ausente no CeIn_3 . Além disso, curiosamente, as excitações magnéticas *low-lying* continuam a aumentar abaixo de T_N , excedendo o valor em torno de T_N , a despeito da polarização de spin AF ser induzida. Nesse contexto, a supercondutividade no CeIn_3 não surge a partir de um estado de líquido eletrônico magneticamente suave, como proposto por Mathur e colaboradores[34]. Ao invés disso, excitações magnéticas relevantes, tais como flutuações de densidade de spin, induzidas pela transição de primeira ordem, poderiam ser responsáveis pela interação atrativa para a formação dos pares de Cooper.[76, 91, 92]

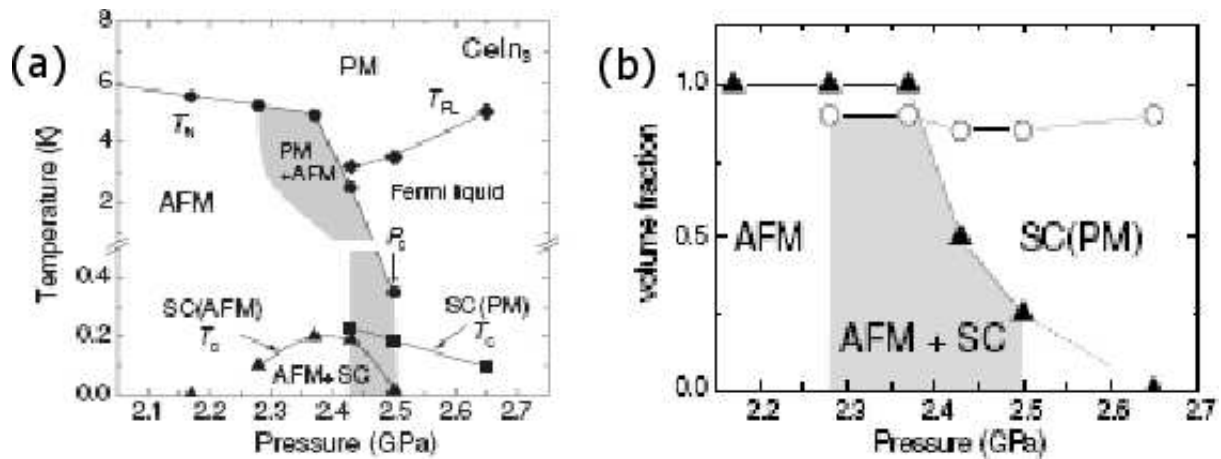


Figura 1.14: (a) Diagrama de fases $P \times T$ do CeIn_3 , obtido por NQR[76], onde a área sombreada corresponde à separação de fases AF e PM. Em (b), a fração de volume de AF e SC em PM em $T = 100\text{mK}$.

• CeRhIn_5

Para classe dos supercondutores férmions pesados baseados em Ce, a descoberta da família CeMIn_5 ($M=\text{Rh, Ir, Co}$) estabeleceu um marco. Até aquele momento e a menos do CeCu_2Si_2 , que é supercondutor em pressão ambiente, a supercondutividade FP só era estabelecida sob condições extremas: pressões superiores a aproximadamente 25Kbar e temperaturas inferiores a $0,5\text{K}$. O CeRhIn_5 , primeiro membro da família a ser descoberto, é um antiferromagneto com $T_N = 3,8\text{K}$ que se torna supercondutor em uma pressão $P \sim 16,3\text{Kbar}$ com $T_c \sim 2,2\text{K}$ [93]. Essa pressão relativamente baixa e a temperatura crítica surpreendentemente alta abriram novas possibilidades para a investigação da evolução induzida por pressão das propriedades magnéticas e supercondutoras sobre um amplo intervalo de pressão. Além disso, sua peculiar estrutura cristalina formada por monocamadas de CeIn_3 e RhIn_2 o torna uma variante quase bidimensional (2D) do composto cúbico CeIn_3 . Assim sendo, a questão da dimensionalidade do sistema também poderia ser estudada.

Em pressão ambiente, o CeRhIn_5 ordena-se em uma estrutura helicoidal AF incomensurável[94] com um vetor de onda $Q = (1/2; 1/2; 0,2967)$ [95, 96, 97]. Medidas de espalhamento de nêutrons revelam que a intensidade de magnetização desta fase é da ordem de $0,8\mu_B$ [98, 99]. Em contraste com as primeiras medidas de espalhamento de nêutrons sob pressão[100], medidas mais recentes atestam que nenhuma mudança significativa na estrutura magnética e no momento ocorre até cerca de $16,3\text{Kbar}$ [99]. Em $P = 18,5\text{Kbar}$, pressão máxima atingida no experimento, o momento magnético é da ordem $0,67\mu_B$. Por outro lado, estudos de NQR mostram que o campo interno (H_{int}) no sítio do In, gerado pelo momento ordenado, sofre um decréscimo linear até atingir cerca de 5% do valor em pressão ambiente em $P \sim 17,5\text{Kbar}$ [101, 89, 102]. Levando-se em conta que a maioria das técnicas utilizadas para construir o diagrama de fases sob pressão do CeRhIn_5 localizam P_c entre $18,0\text{Kbar}$ e $19,5\text{Kbar}$, haveria uma discrepância entre os resultados de NQR e os de espalhamento de nêutrons. Para o primeiro (NQR), o momento magnético colapsaria

em P_c , sugerindo uma transição de segunda ordem entre AF e PM, enquanto que para o segundo (nêutrons), há uma discontinuidade em P_c . Esse impasse pode ser solucionado se se atribuir o decréscimo de H_{int} à redução do acoplamento hiperfino ao invés da redução dos momentos[97].

Diferentemente do $CeIn_3$, onde o magnetismo possui caráter localizado em baixa pressão, para o $CeRhIn_5$, o caráter itinerante já está presente desde $P=0$ para $T < T^*$ (ver figura 1.13). Adicionalmente, um comportamento tipo pseudogap (PG), similar ao de supercondutores de alta T_c , foi observado no intervalo de pressão $1.23 < P < 1.6 GPa$ (T_{PG}) no regime itinerante acima de T_N [89, 75]. Este comportamento de pseudogap é compatível com sistemas que possuem caráter magnético de dimensionalidade reduzida. Por outro lado, quando a pressão é elevada acima de P_c , nenhum comportamento tipo PG é observado. Ao invés disso, a variação em T de $1/T_1T$ (taxa de relaxação nuclear-rede-spin obtida pelo NQR) sugere que nessa região de pressão as flutuações de spin são de caráter 3D. Assim, para o $CeRhIn_5$, pode-se afirmar que uma evolução das flutuações magnéticas de um regime magnético de dimensionalidade reduzida para um 3D é observada, a medida que a ordem magnética dá lugar a ordem SC.

Um panorama geral do que pode ser observado em um diagrama $P \times T$ para o $CeRhIn_5$ considerando distintas técnicas experimentais é apresentado na figura 1.15[103]. O diagrama pode ser dividido em três regiões: (1) em baixas pressões ($P < 0,9 GPa$), o estado fundamental é puramente AF, (2) no intervalo de pressão $0,9 < P < 1,95 GPa$, supercondutividade e antiferromagnetismo podem coexistir e, (3) para $P > 1,95 GPa$, o estado fundamental é puramente supercondutor. Na primeira

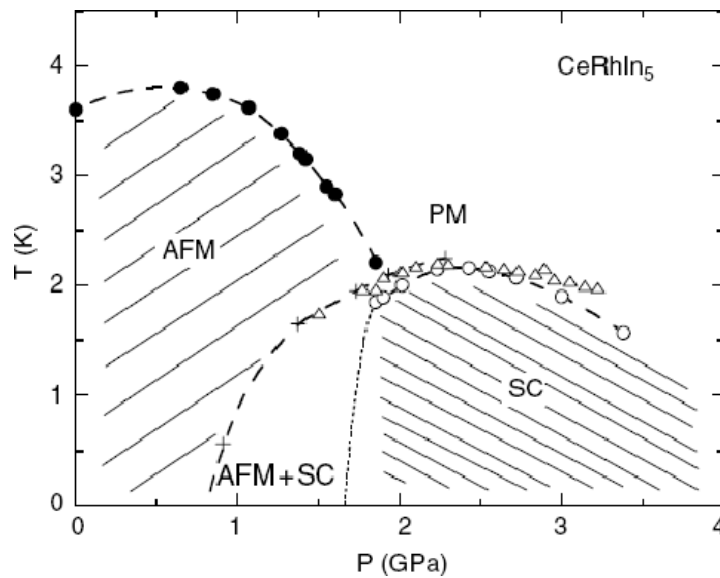


Figura 1.15: Diagrama de fases para o $CeRhIn_5$ obtido por distintas técnicas experimentais: \circ e \bullet para calor específico, \triangle para susceptibilidade ac e $+$ para resistividade[103].

região, T_N varia suavemente, atingindo um máximo em torno de $P \approx 0,6 GPa$. Na segunda faixa de pressão, onde a supercondutividade começa a surgir coexistindo

com o AF, T_N cai monotonicamente a uma taxa crescente até se encontrar com o contorno supercondutor em P_c . Medidas de calor específico e espectroscopia NQR concordam que acima de P_c nenhum ordenamento antiferromagnético é encontrado abaixo de T_c . “Termodinamicamente isso significa que, uma vez que T_c está acima de T_N , a energia livre do estado SC é menor do que a do estado AF qualquer que seja a temperatura e que, no CeRhIn5, a ordem AF e supercondutividade competem”[103]. Dessa forma, T_N não vai continuamente a zero, mais abruptamente desaparece em P_c . Seu valor finito nesse ponto, aliado a pouca variação do momento magnético detectado pelas medidas de espalhamento de nêutrons, sugerem uma transição de primeira ordem, eliminando assim a existência de um PCQ.

Na terceira região do diagrama, um estado supercondutor puro é encontrado. A dependência em T^3 da taxa de relaxação $1/T_1$, de NQR indica que o estado SC nesse intervalo de pressão é não-convencional com linhas de nodos no gap.[101] Medidas de susceptibilidade ac mostram uma transição diamagnética estreita, em boa concordância na determinação de T_c com aquela proveniente da anomalia do calor específico[103]. A temperatura crítica atinge seu máximo, $T_c^{max} = 2,2K$, em $P = 25,5Kbar$, sendo completamente suprimida em $P \sim 80Kbar$ [104]. É digno de nota que o máximo de T_c encontra-se aproximadamente na pressão onde T_N iria a zero, segundo uma extrapolação linear. Notavelmente essa é a mesma pressão onde uma mudança drástica na superfície de Fermi foi observada em experiemntos de dHvA[105]e para a qual o pulo do calor específico é máximo. Além disso, medidas de resistividade encontram uma dependência linear em T acima de T_c nessa faixa de pressão³. *Knebel e colaboradores[103] argumentam que esses fatos indicam a provável importância das flutuações de valência no mecanismo de emparelhamento.*

No que concerne a região de coexistência, não há um consenso sobre se essa é uma fase mista e uniforme de AF e supercondutividade. Medidas de susceptibilidade mostram um sinal Meissner alargado e de intensidade menor do que o encontrado acima de P_c , atingindo apenas 80% dessa intensidade em $16Kbar$ [106]. Por sua vez, calor específico apenas encontrou anomalia supercondutora muito próximo a P_c e em $P \sim 16Kbar$, caso existisse, a anomalia já estaria em uma temperatura inferior a $1,5K$ [103]. Além disso, é observada uma cascata de temperaturas críticas SC, $T_c^p > T_c^x > T_c^C$, determinadas por medidas de resistividade, susceptibilidade e calor específico, respectivamente, apontando para uma possível heterogeneidade do material. Esses fatos podem significar que a supercontudividade na região (2) não é volumétrica e nenhum estado misto de AF e SC existe de fato. Ao invés disso, “as observações experimentais poderiam ser resultado de filamentos supercondutores criados por tensões internas provenientes de deslocamentos ou falhas empilhadas”. [103]

Uma outra vertente, apoiada em estudos de NMR/NQR, afirma que essa aparente inhomogeneidade não é um efeito parasita e sim fruto de uma fase SC sem gap. A figura 1.16(a) mostra o diagrama $P \times T \times H_{int}$ obtido por Kawasaki e colaboradores[106] para o CeRhIn5. T_c^{onset} é a temperatura em que o diamagnetismo se inicia, enquanto que T_c^{MF} , correspondendo a temperatura do máximo de $d\chi/dT$, marca a transição

³Uma dependência linear da resistividade com a temperatura é característica de sistemas mediados por mecanismos de flutuações de valência.

supercondutora volumétrica. A região de coexistência de fases AF e SC encontra-se sombreada e nela pode-se observar como T_c^{MF} cai à medida que a fase AF emerge. O caráter AF nesta faixa de pressão (em torno de 16Kbar) não é muito distinto do encontrado em $P = 0$, no entanto, a fase supercondutora merece uma atenção especial. A variação de $1/T_1$ com T^3 só é observada abaixo de T_c^{MF} e, com o decréscimo adicional da temperatura, a dependência passa a ser linear [vide 1.16(b)], indicando uma supercondutividade não-convencional de gap nulo mediada por excitações de baixas energias. Este comportamento difere enormemente do encontrado, por exemplo, no composto FP SC AF UPd_2Al_3 , para o qual a dependência em T^3 de $1/T_1$ estende-se por três ordens de magnitude sem qualquer vestígio de dependência linear (ver “inset” de 1.16(b)). Dessa forma, pode-se afirmar, baseados nesses experimentos, que a competição entre antiferromagnetismo e supercondutividade no CeRhIn_5 dá origem a flutuações na amplitude do parâmetro de ordem superconductor entre T_c^{onset} e T_c^{MF} [106, 76, 92]. Tais flutuações explicariam a aparente heterogeneidade do composto, permitindo a coexistência microscópica de fases AF e SC sem gap.

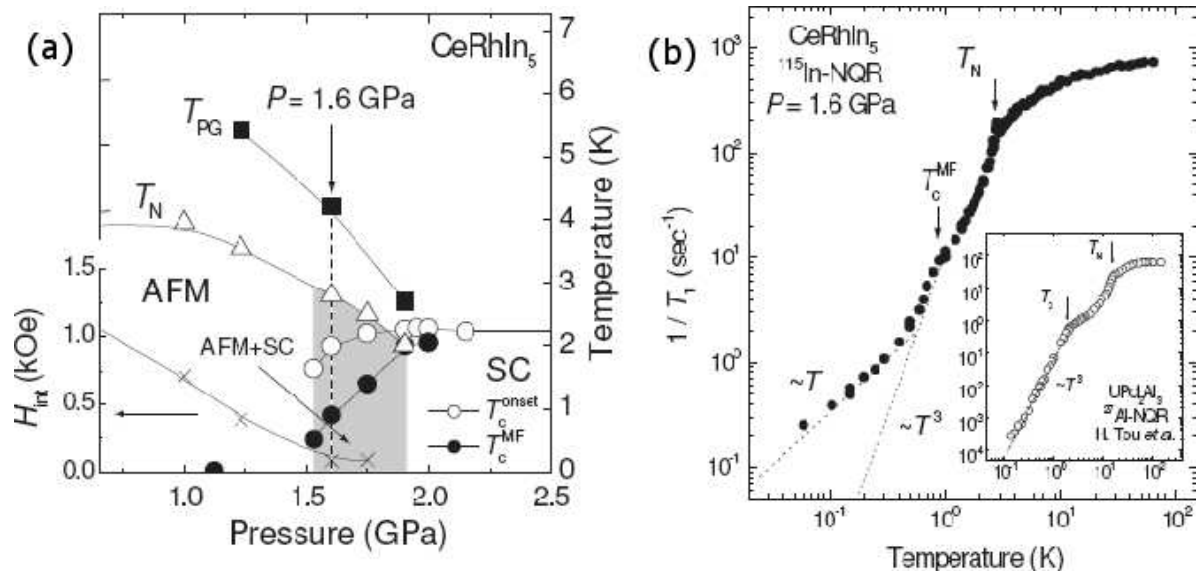


Figura 1.16: Diagrama de fases $P \times T \times H_{int}$ para o CeRhIn_5 obtido por espectroscopia NQR/NMR [76].

• CeCu_2Si_2

O composto CeCu_2Si_2 foi o primeiro material a revelar o fenômeno da supercondutividade não-convencional. Já em pressão ambiente, uma transição supercondutora ocorre em $T_c \approx 0.6\text{K}$ [20, 67]. Mas não foi apenas por essa revolução dentro do estudo da supercondutividade que deu tanto destaque a este composto. Também em pressão ambiente, medidas de resistividade e calor específico realizadas em baixas temperaturas revelaram comportamento de leis de potência em T , o que indicaria um estado NLF nas proximidades de um PCQ magnético [108]. Isto entra em contraste, por exemplo, com o que se observa no composto CePd_2Si_2 , FP da mesma família Ce122 que é AF em pressão ambiente, atingindo um PCQ somente em $P_c = 28\text{Kbar}$ [109]. Este

composto ainda foi responsável por levantar questões intrigantes relativas a suas propriedades magnéticas. Diagramas $B \times T$, B sendo a indução magnética, mostraram o desenvolvimento de uma fase magnética exótica, denominada “fase A”, dentro da região supercondutora[110]. Experimentos de difração de nêutrons neste composto levemente dopado com Ge substitucional $[\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2]$ revelaram que o mesmo tipo de ordenamento magnético observado no composto CeCu_2Ge_2 estava presente, no entanto, sua resposta magnética se dá de forma bem menos intensa. A partir deste sistemático estudo de dopagem em CeCu_2Si_2 , foi possível identificar esta fase como um estado de onda de densidade de spin (*Spin Density Wave* - SDW) incomensurável de baixo momento ($\sim 0.1\mu_B$ por átomo de Ce) e com vetor de ordenamento antiferromagnético $\mathbf{Q} = (0.215, 0.215, 0.530)$ [111]. Sua origem está associada a instabilidades do espectro das quase partículas de caráter fortemente itinerante[30] nas proximidades de um PCQ.

Novos efeitos interessantes são encontrados quando se aplica pressão neste composto. A região supercondutora do CeCu_2Si_2 é robusta à aplicação de pressão e estende-se em um amplo intervalo[112], sobreexistindo até 1 GPa em alguns casos, conforme mostrado na figura 1.17[113, 67]. A dependência de T_c com a pressão é um tanto não usual: aproximadamente constante abaixo de 2 GPa , seguida de um aumento abrupto em $2-3\text{ GPa}$ e atingindo valor máximo de $2,2\text{ K}$ em torno de 3 GPa , bem distante do PCQ magnético. Pressão hidrostática ou excesso de Cu reduz a temperatura da fase A a zero no PCQ, favorecendo o aparecimento da supercondutividade. No entanto, pode-se ver pelo diagrama que a fase supercondutora não se apresenta apenas em um pequeno domo (curva de triângulos). Ao contrário, esta ocupa uma extensa região. Isto levava a crer que o estado supercondutor poderia não estar somente associado ao PCQ magnético na borda da fase A. De fato, combinando dopagem com pressão, a longa região supercondutora desmembrou-se em dois domos, com um segundo PCQ em altas pressões. No caso, os átomos de Si são substituídos pelos de Ge, gerando uma liga intermetálica de $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ onde x é concentração de Ge. Este segundo PCQ está associado com uma fraca transição de primeira ordem na valência do Ce[114]. Sendo assim, concluiu-se que a supercondutividade, na região de altas pressões, é mediada pelas instabilidades de valência do átomo de Ce, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{(3+\delta)+}$, capazes de não quebrar a simetria do estado supercondutor.

Na borda da fase A (baixas pressões) fenômenos envolvendo magnetismo e supercondutividade tomam lugar. Neste caso, novamente a dopagem substitucional de Ge auxilia nas investigações, atuando como uma fonte de “pressão negativa”. Isto propicia a expansão efetiva da rede, enfraquecendo a hibridização dos elétrons $4f$ e reduzindo o T_c supercondutor. A estabilidade da fase A é favorecida, porém a região supercondutora não é suprimida abruptamente de modo que uma espécie de competição entre essas duas fases ocorre. Surpreendentemente, uma região de coexistência de fases, envolvendo uma de natureza magnética e outra supercondutora, é formada. Medidas sistemáticas realizadas por técnicas de NQR/NMR neste composto extraíram informações bastante detalhadas dos fenômenos físicos envolvidos nesta faixa de pressões e estão mostradas na figura 1.18[115, 76]. T_F^* assinala o limite onde o comportamento LF está presente e T_m é a temperatura abaixo da qual flutu-

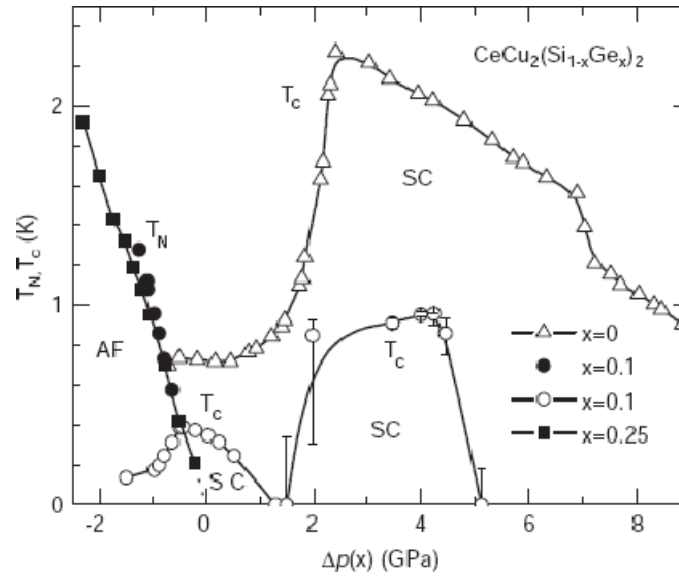


Figura 1.17: Diagrama de fases $P \times T$ para o $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ extraído de medidas de resistividade sob pressão, considerando várias concentrações x de Ge[67].

ações antiferromagnéticas começam a se desenvolver[76]. Estas originam-se próximo a instabilidades magnéticas em torno da transição quântica. Pode-se observar que flutuações AF de longo alcance já estão presentes na fase normal e se propagam sem qualquer traço de ordenamento abaixo de $T_m \sim 1.2 K$. São essas exóticas excitações associadas a flutuações críticas de baixa energia do parâmetro de ordem em torno do PCQ que governam o comportamento NLF do estado normal. As leis de escala[108, 30] extraídas de resistividade e coeficiente de Sommerfeld reforçam essa idéia, obedecendo leis de potência $\Delta\rho(T) \sim T^{3/2}$ e $\gamma(T) \sim T^{1/2}$, respectivamente. Cálculos baseados na teoria de flutuação de spin traduzem estas dependências como típicas de flutuações críticas AF 3D[1, 116]. Um estado crítico quântico caracterizado por essas leis é denominado como *Nearly Antiferromagnetic Fermi Liquid* (NAFFL)[67] nos quais as quase-partículas são bem definidas no PCQ com um aumento crítico (porém finito) da massa efetiva. O comportamento LF para a resistividade é recuperado em regimes de altos campos onde seu expoente transiciona de $3/2$ para 2 .

O estado supercondutor começa a emergir abaixo de $T_c \approx 0.65 K$ onde estas excitações magnéticas conseguem se manter ativas mesmo abaixo de T_c . Desta forma, uma região de coexistência de fases supercondutora e uma fraca fase AF itinerante se forma, conforme mostrado a figura 1.18(a). A partir dos espectros de NQR é possível verificar a natureza do estado supercondutor observando o comportamento da quantidade $1/TT_1$ com a temperatura. Conforme mostrado no gráfico 1.17(b) esta é constante abaixo de T_c no alcance de temperatura em que as flutuações antiferromagnéticas ainda estão atuantes no estado supercondutor. Este comportamento revela a natureza de uma supercondutividade exótica sem gap governada por flutuações críticas antiferromagnéticas. Com o aumento da pressão ($P > 0.85 GPa$), estas

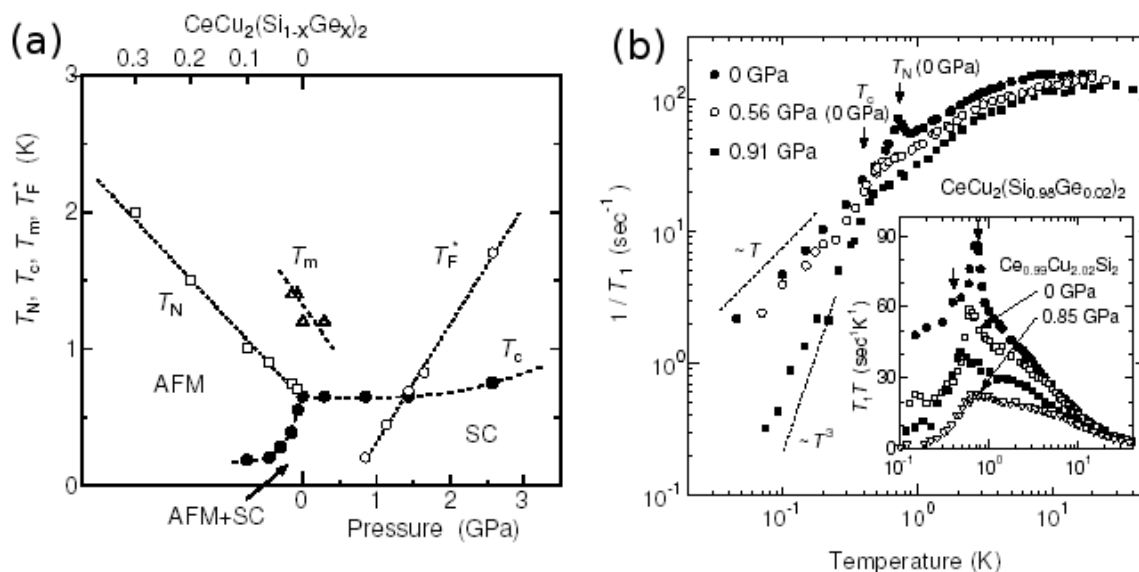


Figura 1.18: (a) Diagrama de fases $P \times T/x$ para o $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ extraído de medidas de NQR/NMR. (b) Espectro NQR, $1/T_1 \times T$, do CeCu_2Si_2 para distintos valores de pressão[76].

flutuações são suprimidas, permitindo que o estado supercondutor evolua para um estado supercondutor com linhas nodais típico de materiais FP. Neste caso, ocorre uma espécie de *crossover* da quantidade $1/T_1$ nos espectros NQR, saindo de uma dependência linear para uma lei cúbica tal como $1/T_1 \propto T^3$ [76].

Desta breve descrição das propriedades do composto CeCu_2Si_2 , pode-se verificar que sua importância dentro da área de sistemas fortemente correlacionados não está restrita a supercondutividade não-convencional. Uma série de novos fenômenos envolvendo efeitos de magnetismo itinerante e criticalidade quântica marcada pela presença de dois PCQs impulsionou o crescimento das pesquisas em SCES no mundo todo na década de 80. Avanços notáveis foram feitos tanto no ponto de vista teórico quanto experimental. Além disso, pesquisas voltadas para síntese de novos materiais FPs abriram novas pontes de colaboração com novas áreas tais como química e engenharia de materiais. Devido a toda essa intensa atividade na área, muitas questões já foram respondidas, no entanto, muitas perguntas ainda se encontram em aberto e um longo caminho precisa ser percorrido. Nossa contribuição oriunda deste trabalho para o campo de SCES é investir as propriedades do estado fundamental de um dos materiais FPs mais recentemente sintetizados que é o composto CeCoIn_5 , pertencente a família Ce115, dopado com Sn. Tal como no composto CeCu_2Si_2 e muitos outros, a dopagem é mais um parâmetro de controle que realça fenômenos até então “escondidos” no material puro. Para tanto, realizamos medidas de resistividade elétrica AC sob pressão em ultra-baixas temperaturas em amostras monocristalinas de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ com distintas concentrações. Sendo assim, é necessário que antes conheçamos as principais características do composto puro tais como suas estruturas magnética e eletrônica e as principais contribuições publicadas na literatura.

Capítulo 2

Comporto Férmion Pesado Supercondutor CeCoIn_5

A área de sistemas fortemente correlacionados conta com uma grande diversidade de materiais para responder a inúmeras questões a respeito das transições de seu estado fundamental quando submetidos a variação de algum parâmetro externo. Este notável crescimento na variedade de compostos deve-se grandemente a forte relação entre as propriedades do estado fundamental e a estrutura cristalina. Consequentemente, uma pesquisa sistemática associando a estequiometria de cada composto à sua resposta a uma dada perturbação vem sendo amplamente realizada. Por exemplo, o surgimento de supercondutividade pode ser favorecido dependendo de certas estruturas cristalinas ou subestruturas, o que tem sido confirmado por estudos em famílias de materiais FPs e nas séries de cupratos supercondutores de alta T_c . Nestes últimos, acredita-se que a supercondutividade é privilegiada pela estrutura quase-bidimensional, formada essencialmente por planos intercalados de CuO [117]. Com isso, temperaturas de transição ainda maiores que a de sistemas de características volumétricas (3D) podem ser atingidas, permitindo que o ajuste da fase supercondutora seja feito em intervalos de temperatura mais acessíveis. Em se tratando de materiais FPs baseados em Ce, o mesmo tipo de analogia pode ser traçada tendo como foco principal o composto estequiométrico CeCoIn_5 , pertencente a família CeMIn_5 ($M = \text{Rh, Ir, Co}$) [Ce115].

Após a descoberta de supercondutividade não-convencional no CeCu_2Si_2 , apenas mais um composto FP de Ce, o CeIrIn_5 , apresentava supercondutividade em pressão ambiente. Ambos os compostos apresentam uma fenomenologia complexa, trazendo novos desafios para os pesquisadores. O estado fundamental do CeCu_2Si_2 é bastante sensível a ínfimas variações no volume de sua célula unitária ou na sua composição, podendo ser antiferromagnético ou supercondutor[118]. O CeIrIn_5 apresenta resistividade nula em $T = 1\text{ K}$ mas foi identificada uma espécie de “retardo” na assinatura termodinâmica da supercondutividade que só se revela em $T = 0,4\text{ K}$ [118]. Apesar da riqueza física por trás dessa complexidade, é evidente que para uma busca da natureza fundamental da supercondutividade em FP seria necessária a existência de um exemplo mais “simples”. O CeCoIn_5 , além de suplantando essas dificuldades, é o supercondutor que possui a maior temperatura de transição dentro da classe dos materiais FPs ($T_c \sim 2,3\text{ K}$). Seu estado supercondutor também ocorre em pressão ambiente e assume caráter fortemente bidimensional. Outro

fato ainda mais impressionante foi visualizado quando o material é exposto a um alto campo magnético: o surgimento do estado de *Fuld-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov* (FFLO), que ocorre em materiais supercondutores que se apresentam no limite paramagnético[66].

O $CeCoIn_5$ não se mostra apenas como um ótimo candidato para se estudar as propriedades mais fundamentais da supercondutividade não-convencional em FPs. Este também fornece a possibilidade de analisar novos mecanismos envolvendo magnetismo e supercondutividade tal como a supercondutividade FFLO. No entanto, a riqueza de fenômenos que o $CeCoIn_5$ apresenta não se limita apenas à supercondutividade. A evidência de um PCQ AF em pressão ambiente permite investigar efeitos de criticalidade quântica e comportamento NLF. Em materiais levemente desordenados ou compostos não-estequiométricos, a desordem Kondo atua como um importante mecanismo que induz o aparecimento do comportamento NLF. No caso particular destes compostos, é bastante difícil identificar se a origem de tal comportamento NLF é devido a desordem ou a proximidade de um PCQ. Isto torna o $CeCoIn_5$ um bom objeto de estudo desses fenômenos críticos pois sua estrutura estequiométrica é, praticamente, livre de desordem. Portanto, antes de aprofundar as análises de todos estes fatos importantes, descrevendo as principais características do diagrama de fases do $CeCoIn_5$ e os principais resultados publicados na literatura, é conveniente conhecer com detalhes a geometria de sua célula unitária e sua estrutura eletrônica. Estas informações são de fundamental utilidade para entender muitas das propriedades deste importante composto que vem trazendo inegáveis contribuições para a física do estado sólido.

2.1 Estrutura Cristalina

A família dos compostos $CeMIn_5$ apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, tipo $HoCoGa_5$, grupo espacial P_4/mmm , como revelado por medidas de difração de nêutrons, raios-x e elétrons para $CeRhIn_5$ e $CeIrIn_5$ [119] e difração de raios-x de pó convencional para o $CeCoIn_5$ [120, 121]. A célula unitária, mostrada na figura 2.1, possui dois átomos não equivalentes de In: In_1 coplanar com o Ce e In_2 em planos com $z = 0, 3$, separados por um plano de T em $z = 0, 5$, com as distâncias interatômicas desta célula mostradas na tabela (2.1).

	$CeIn_3$	$CeCoIn_5$	$CeRhIn_5$	$CeIrIn_5$
a (Å)	4.689(2)	4.61292(2)	4.656(2)	4.674(1)
c (Å)		7.5513(2)	7.542(1)	7.501(5)
z_{In2}		0.3094(3)	0.3059(2)	0.3052(2)
Ce-In1 \times 4(Å)	3.3156(6)	3.26183(6)	3.292(1)	3.3050(5)
Ce-In2 \times 8(Å)		3.283(1)	3.2775(7)	3.272(1)
T-In2 \times 8(Å)		2.7183(9)	2.7500(9)	2.7560(7)

Tabela 2.1: Distâncias interatômicas para os compostos $CeMIn_5$ [119].

As unidades básicas da estrutura desses compostos são cuboctaedros $[CeIn_3]$ e paralelepípedos retangulares $[MIn_2]$. Os átomos de Ce encontram-se no centro dos cuboc-

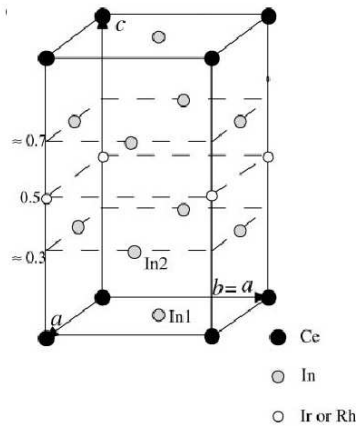


Figura 2.1: Célula unitária do $CeIrIn_5$ ou $CeRhIn_5$ [119].

taedros e os M no centro dos paralelepípedos. Esse arranjo de poliedros ocupados deixa, alternando com os paralelepípedos, dipirâmides de base quadrada alongadas vazias, como visto na figura 2.2. A comparação das principais distâncias interatômicas de $CeMIn_5$ e do composto cúbico $CeIn_3$ mostram que os cuboctaedros $[CeIn_3]$ estão significativamente distorcidos quando comparados com o $CeIn_3$. No caso de $CeRhIn_5$ e $CeIrIn_5$, eles estão dilatados no plano (a, b) mais acentuadamente para o $CeIrIn_5$. Enquanto que no $CeCoIn_5$, encontram-se levemente alongados na direção c .

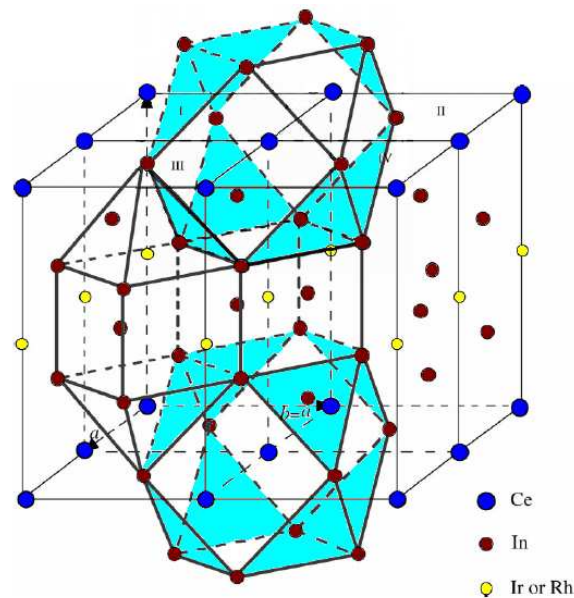


Figura 2.2: Estruturas cristalinas dos compostos $CeIrIn_5$ e $CeRhIn_5$ mostrando os cuboctaedros distorcidos de $[CeIn_3]$ e os paralelepípedos de $[IrIn_2]$ ou $[RhIn_2]$ [119].

Finalmente, pode-se entender esses compostos como sendo construídos alternando-se, ao longo da direção $[0, 0, 1]$, monocamadas dos cuboctaedros distorcidos com face

partilhada $[CeIn_3]$ e monocamadas dos paralelepípedos $[MIn_2]$ com aresta partilhada (2.3). Essa construção em monocamadas alternadas, com uma delas constituída por blocos de $CeIn_3$, torna os compostos $CeMIn_5$ variantes quase bidimensionais do composto “cúbico”. Assim, o $CeIn_3$ seria o primeiro exemplo de material férmion pesado cuja dimensionalidade poderia ser reduzida de três para aproximadamente dois, pela inserção da quantidade apropriada de M entre suas monocamadas. Essa idéia de redução de dimensionalidade também é reforçada pela relação de grupo-subgrupo das estruturas de $CeIn_3$ e $CeMIn_5$. A rede de subgrupo maximal para o par grupo-subgrupo $(Pm\bar{3}m, P4/mmm)$ foi deduzida e mostrada na referência [119].

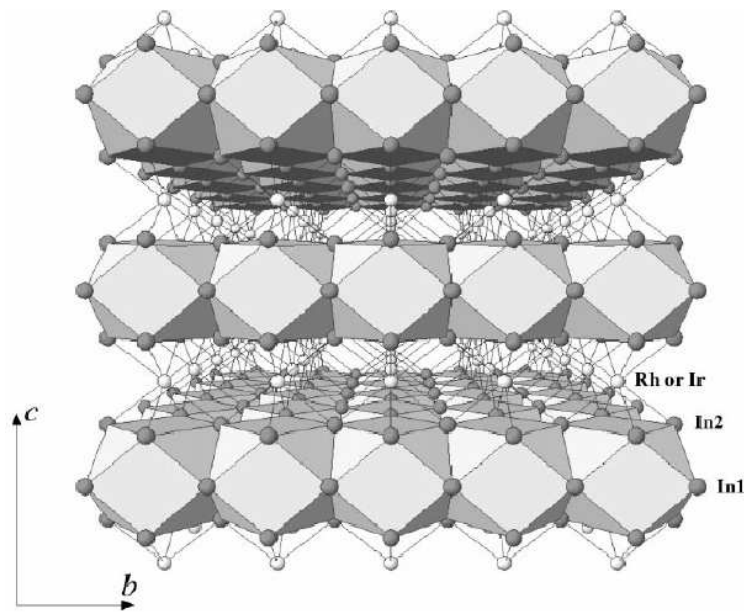


Figura 2.3: A estrutura cristalina quase 2D do $CeIrIn_5$ ou $CeRhIn_5$ vista ao longo da direção $[100]$.

O fato de os cubo-octaedros estarem distorcidos em $CeMIn_5$ indica que os mesmos encontram-se sob a pressão química provocada pelos blocos vizinhos. O $CeIn_3$ é um antiferromagneto em pressão ambiente ($T_N = 10K$) no qual a supercondutividade é induzida por pressão em $P_c \approx 25Kbar$ com $T_c = 200mK$. De forma similar, $CeRhIn_5$, que apresenta a menor distorção dos cubo-octaedros, é um antiferromagneto ($T_N \approx 3,4K$) com um estado supercondutor emergindo em $P_c \approx 10Kbar$. A diferença entre os parâmetros de rede, a , desses dois compostos implica que os blocos de $[CeIn_3]$ no $CeRhIn_5$ estão submetidos a uma pressão química de cerca de $14Kbar$, em relação ao $CeIn_3$ em pressão ambiente, levando-se em consideração o módulo volumétrico $B_v = 650Kbar$ para o $CeIn_3$ [122]. Assim sendo, para levar $CeRhIn_5$ a supercondutividade seriam necessários $\sim 14Kbar$ a menos que o requerido pelo $CeIn_3$, valor razoavelmente próximo ao obtido experimentalmente.

Por outro lado, os cubo-octaedros são acentuadamente mais distorcidos nos dois compostos supercondutores $CeCoIn_5$ ($T_c = 2.3K$) e $CeRhIn_5$ ($T_c = 0.4K$). Possivelmente, a forte distorção presente nesses dois últimos compostos produz as características especiais de suas estruturas eletrônicas e espectros de flutuação magnética, que originaram a super-

condutividade nestes sistemas. Essa diferença na pressão química induzida pela distorção dos cuboctaedros poderia justificar, de certa forma, o surgimento da supercondutividade em pressões cada vez menores quanto maior seja a distorção. Mas ainda resta entender o aumento considerável em T_c na família $CeMIn_5$ em relação à temperatura crítica do $CeIn_3$. Para tal, é conveniente acompanhar a evolução da fase supercondutora em ligas monocristalinas de $Ce(Rh, Ir)_{1-x}(Co, Ir)_xIn_5$ ($0 \leq x \leq 1$) [123, 124]. Isto permite que um mapeamento completo do diagrama de fases desta família seja construído através de uma varredura contínua de x . Sendo assim, é possível identificar o real papel que a modificação do metal de transição desempenha nas propriedades físicas desses compostos.

A figura 2.4 apresenta o diagrama de fases temperatura-composição obtido principalmente a partir de medidas de calor específico [123] para $Ce(Rh, Ir, Co)In_5$. As linhas verticais marcam os pontos de concentrações extremas ($x = 0$ ou 1). Como Co, Rh e Ir são isovalentes, o parâmetro de controle a ser variado não é a dopagem propriamente dita, mas sim o acoplamento magnético efetivo ou hibridização. Sendo $CeRhIn_5$ um antiferromagneto e o $CeIrIn_5$ e o $CeCoIn_5$ supercondutores em pressão ambiente, a competição entre supercondutividade e magnetismo pode ser analisada em detalhes nesses sistemas. Grandes regiões de coexistência de fases foram encontradas, o que não é usual

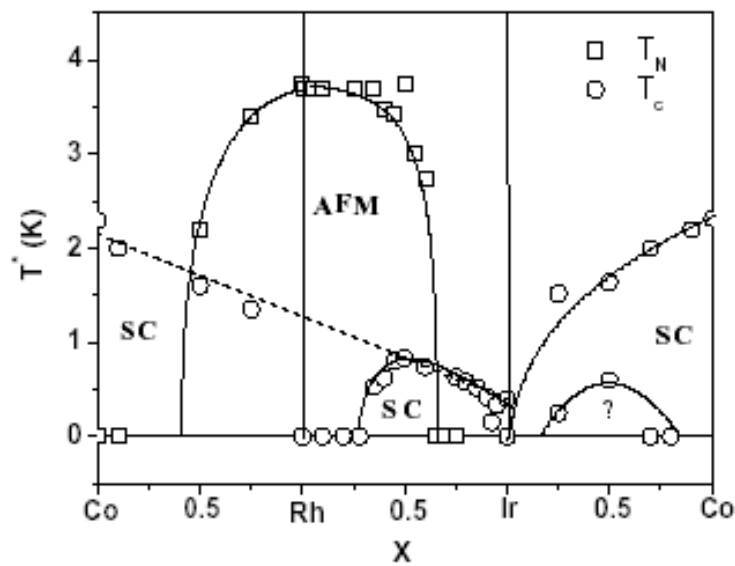


Figura 2.4: Diagrama $T \times x$ das ligas intermetálicas $Ce(Rh, Ir, Co)In_5$ [123].

em FP SC baseados em Ce para os quais o ordenamento magnético parece competir com a supercondutividade [125]. Ainda com respeito a competição entre magnetismo e supercondutividade, uma intrigante assimetria pode ser destacada no diagrama: enquanto que nas ligas Rh-Ir, T_c aumenta à medida que o contorno magnético se aproxima, no caso Rh-Co, T_c diminui. Essa observação apenas deixa em aberto se nessa família de compostos a proximidade da fase ordenada magneticamente é necessária ou atrapalha a existência da supercondutividade.

Finalmente, nesse diagrama pode-se observar que T_c cresce quase linearmente na

sequência $CeIrIn_5$ - $CeRhIn_5$ - $CeCoIn_5$ (linha tracejada no gráfico). Curiosamente, a razão entre os parâmetros de rede, c/a , cresce na mesma sequência. Portanto, uma relação entre T_c e c/a pôde ser extraída (figura 2.5), apresentando uma dependência quase linear[123]. Essa dependência parece dar suporte a cálculos realizados para supercondutores mediados magneticamente, que mostram que a dimensionalidade das flutuações de spin interferem diretamente no valor de T_c [126, 127]. Nesses cálculos, mostrou-se que flutuações antiferromagnéticas comensuráveis em estruturas 2D são mais “eficientes” para produzir altas T_c do que em estruturas 3D. Portanto, o aumento de c/a nesta família de compostos parece intensificar o caráter 2D das flutuações de spin relevantes.

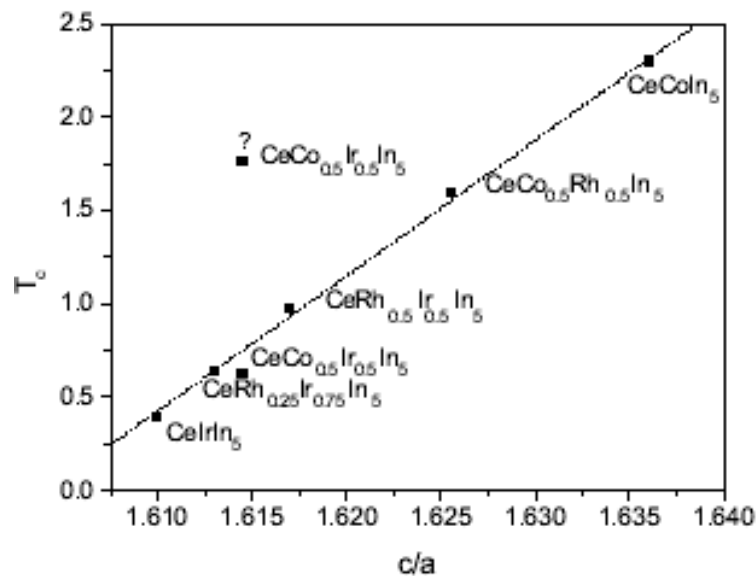


Figura 2.5: Dependência quase linear de T_c em função de c/a para as ligas $Ce(Rh, Ir, Co)In_5$ [123].

2.2 Estrutura eletrônica e Superfície de Fermi

Estudos de estrutura eletrônica em sólidos visam investigar, com mais profundidade, o caráter e a dinâmica dos elétrons numa rede cristalina. Devido à indiscutível relevância dos elétrons $4f$ para as propriedades físicas do estado fundamental dos sistemas FPs de Ce, muito se discute sobre o grau de localização e hibridização desses elétrons com os demais do mar de Fermi. O nível atômico $4f$ dos íons de Ce divide-se em 3 estados dubletos de característica localizada (vide figura 1.1) e momento magnético da ordem de $2,5\mu_B$ por átomo de Ce em altas temperaturas[21]. Com o decréscimo da temperatura, a repulsão coulombiana entre as quase-partículas torna-se mais pronunciada, permitindo que apenas um elétron ocupe o nível $4f$. Dessa forma, o que antes revelava-se como um nível atômico localizado, é convertido em uma banda f sem dispersão, com uma massa efetiva extremamente alta. A banda é perturbada quando outros elementos passam a fazer parte da composição estequiométrica do material, pois a hibridização com outros orbitais pode ocorrer. Conforme mencionado anteriormente, das medidas de dHvA é possível

extrair informações a respeito do comportamento dos elétrons f , analisando a topologia da superfície de Fermi. Para uma análise ainda mais completa, é preciso conectar os resultados experimentais a modelagens teóricas de cálculos de estrutura de bandas, das quais a superfície de Fermi pode ser mapeada numericamente.

Uma técnica bastante utilizada para descrever as principais características do estado fundamental de muitos materiais é a Teoria do Funcional Densidade (DFT) devido a seu baixo custo computacional e a razoável mobilidade para se incorporar efeitos de muitos corpos[128]. A teoria está baseada na idéia de que o estado fundamental do sistema pode ser escrito como um funcional da densidade de carga eletrônica. Os orbitais atômicos são descritos por funções de onda que podem ser de caráter localizado ou estendido. Os orbitais mais internos dos átomos são descritos como estados de “caroço”, enquanto que as camadas mais externas são desmembradas em estados de valência. No caso particular do $CeCoIn_5$, é bastante usual considerar os seguintes estados de valência: $5p-4f-6s-6p-5d$ para o Ce, $3d-4s-4p$ para o Co e $4d-5s-5p-5d$ para o In[129].

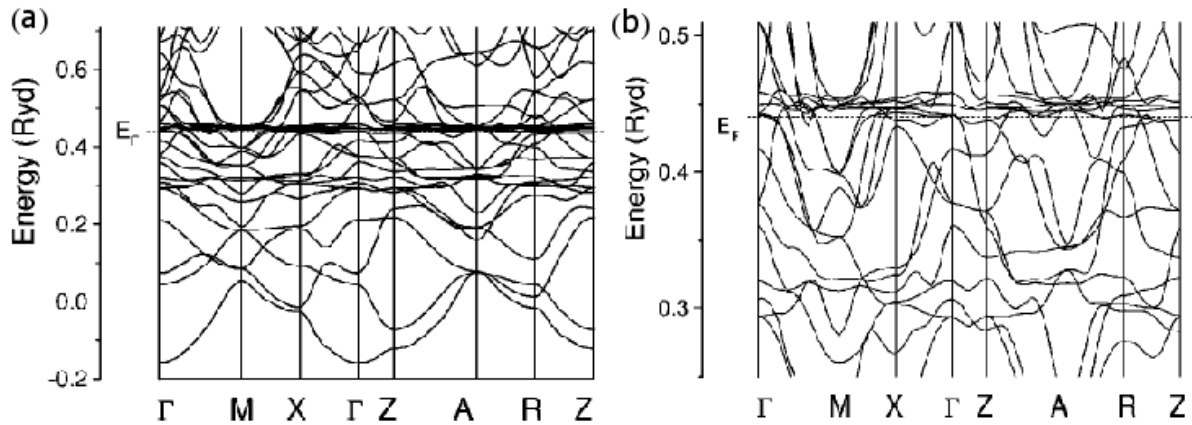


Figura 2.6: (a) Estrutura de bandas do $CeCoIn_5$ calculada via DFT. (b) Destaque das bandas mais próximas de E_F [129].

Um exemplo de estrutura de bandas para o composto $CeCoIn_5$ obtida via DFT e impondo uma base de ondas planas (base estendida) está mostrado na figura 2.6. Das várias bandas que eventualmente cruzam o nível de Fermi, destacam-se os orbitais d do Co, p do In e f do Ce. As bandas f , em particular, compõem um pequeno conjunto de bandas com pouca dispersão (largura $\sim 0,15 Ry$), contrastando com as demais cuja dispersão é bastante pronunciada.

Com respeito a hibridizações observa-se uma acentuada anisotropia, quantificada através da análise da energia de hibridização do orbital f do Ce com os demais no nível de Fermi: $Ce-In(1)= 6.08$, $Ce-In(2)= 14.36$ e $Ce-Co= 0.19$ em unidades de $\times 10^{-3} eV$ [130]. Logo, pode-se afirmar que o $CeCoIn_5$ é um material que apresenta hibridização bastante anisotrópica visto que a interação Ce-Co é bastante fraca, comparada especialmente com a do Ce-In(2). Consequentemente, as camadas de $[CeIn_3]$ comportam-se praticamente independentes umas das outras, apontando para uma estrutura eletrônica de forte carac-

terística 2D. Somente quando a hibridização Ce-Co excede um certo valor crítico é que a característica volumétrica (3D) volta a ser relevante¹.

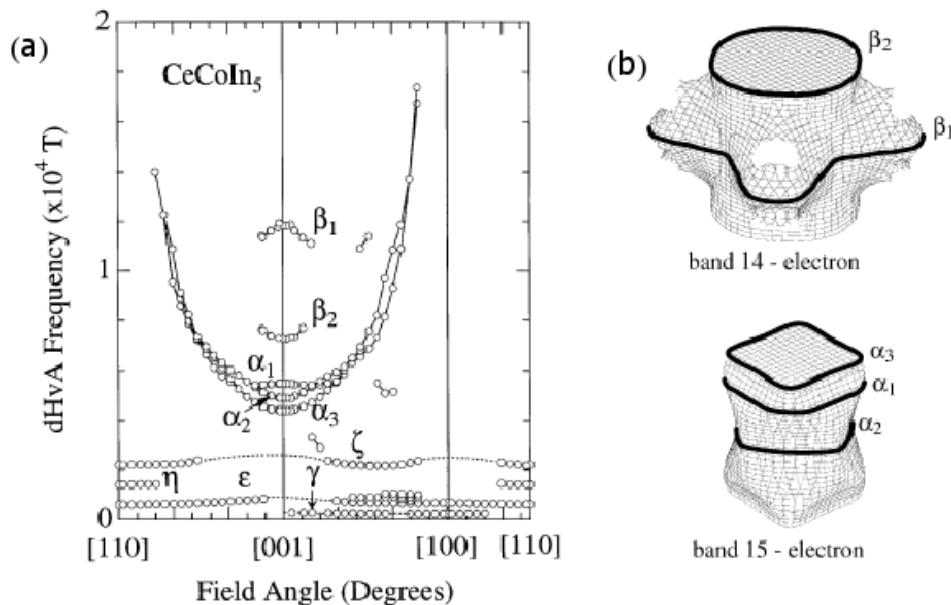


Figura 2.7: (a) Medida da dependência angular (ângulo de aplicação do campo tomado em relação a [001]) da frequência dHvA para o $CeCoIn_5$. (b) Superfícies de Fermi do $CeCoIn_5$ considerando base itinerante para os elétrons f e campo magnético paralelo a direção [001].

Além do caráter 2D da estrutura eletrônica do $CeCoIn_5$, é importante entender a natureza dos elétrons f no estado fundamental. Para isso, é útil construir a superfície de Fermi e estimar a parcela de seu volume que é ocupada pelas partículas pesadas que se hibridizam com o mar de Fermi. A figura 2.7(a) mostra uma medida da dependência angular do sinal dHvA para o $CeCoIn_5$. Em (b) são apresentadas as superfícies de Fermi do $CeCoIn_5$ calculadas a partir de modelos teóricos que consideram o elétron f itinerante, com um campo magnético aplicado paralelo a direção c [132]. As superfícies são de formato essencialmente cilíndrico, com as folhas dispostas ao longo do eixo c , o mesmo sendo observado para os outros compostos da família, $CeRhIn_5$ e $CeIrIn_5$. A tabela 2.2 compara os valores teóricos e experimentais da frequência dHvA[133]. Uma boa concordância pode ser verificada, assinalando que a hipótese de os elétrons f assumir caráter itinerante é válida.

Curiosamente, apesar de a superfície de Fermi do $CeRhIn_5$ possuir a mesma estrutura da do $CeCoIn_5$, existe uma diferença fundamental entre elas. A SF do primeiro é bastante similar a do composto $LaRhIn_5$. Isto indica que a contribuição das partículas pesadas para o volume da superfície de Fermi é praticamente desprezível. Sendo assim, os elétrons f do $CeRhIn_5$ estariam assumindo natureza localizada. Isto também é corroborado por

¹O caráter 2D do $CeCoIn_5$ foi reafirmado por estudos sistemáticos realizados em ligas diluídas de $Ce_{1-x}La_xCoIn_5$. A diluição dos íons magnéticos de Ce por La permitiu investigar a natureza das interações intersítio, revelando que a predominância das interações intersítio diretas abaixo da temperatura de coerência, $T_{coh} \sim 50 K$, dá origem a pronunciadas correlações AF bi-dimensionais[131].

Símbolo	Teórico	Experimental
β_1	12.68	12.00
β_2	6.30	7.50
α_1	5.35	5.56
α_2	4.48	4.53
α_3	4.06	4.24

Tabela 2.2: Frequências dHvA em unidades de kT obtidas teoricamente (base itinerante) e experimentalmente para o $CeCoIn_5$ [133].

resultados teóricos de estrutura eletrônica, os quais indicam que uma descrição baseada no modelo de partículas localizadas concorda melhor com os resultados experimentais do que a formulação itinerante[133]. Medidas dHvA mostram que a superfície de Fermi começa a se alterar apenas em pressões maiores que 24 Kbar e passam a ser bastante similares às bandas f itinerantes do $CeCoIn_5$ [26]. Por sua vez, a SF do $CeCoIn_5$ não se altera com a pressão, reforçando o comportamento delocalizado das partículas pesadas neste composto. Em suma, a análise de estrutura de bandas e SF reafirmam a quase bidimensionalidade do $CeCoIn_5$, já apreendida na análise de sua estrutura cristalina, e mostram o caráter itinerante dos elétrons f desde pressão ambiente.

2.3 Caracterização do estado supercondutor

Supercondutividade não-convencional em compostos férmions pesados baseados em Ce carecia de uma confirmação inequívoca até a descoberta da família Ce115. Isso é devido principalmente ao fato de que as medidas usadas para sondar a natureza do estado supercondutor, comumente transporte de calor e quantidades termodinâmicas, não são tão simples sob pressão aplica. Apesar de o $CeCu_2Si_2$ ser supercondutor em pressão ambiente, a intrincada relação entre magnetismo e supercondutividade presente nesse composto atrapalha uma visualização mais clara da fase supercondutora. Além disso, a alta T_c encontrada na família Ce115 é mais um aspecto favorável, permitindo acompanhar as propriedades do estado SC por um amplo intervalo de temperatura. Dessa forma, associando supercondutividade em pressão ambiente à mais alta T_c em compostos FPs, o $CeCoIn_5$ tem sido o alvo preferido dessas investigações.

O estado SC do $CeCoIn_5$ desenvolve-se a partir de um estado normal NLF, atestado por uma resistividade linear com a temperatura, frequentemente encontrada em supercondutores mediados magneticamente, e pela não saturação da susceptibilidade magnética em baixa temperatura[134]. Outras evidências do comportamento NLF vêm de experimentos de condutividade de microondas[135] e de efeito dHvA[136], que observaram crescimento da massa efetiva em baixas temperaturas e sua forte dependência com campo. Adicionalmente, o calor específico eletrônico segue uma dependência logarítmica do tipo $C = -T \ln T$ [137], com um salto bastante pronunciado em T_c de $\Delta C / \gamma T_c = 4,5$ [134].

As primeiras investigações do estado SC no $CeCoIn_5$ foram levadas a cabo através de estudos de calor específico e condutividade térmica[118]. O comportamento tipo lei

de potência encontrado para essas duas quantidades abaixo de T_c forneceu evidência de emparelhamento não-convencional nesse composto. O calor específico apresenta uma dependência quadrática em T , o que indica a presença de linhas de nodos no gap supercondutor, mais um termo linear em baixa temperatura. Esse termo linear estaria associado a existência de uma banda de impurezas na linha de nodos. Por sua vez, a condutividade térmica também aponta para a existência de linhas de nodos no gap. A lei de potência encontrada abaixo de 100mK aproxima-se do comportamento T^3 , esperado de um supercondutor no limite limpo² com linhas de nodos no gap, conforme mostrado na figura 2.8. Ainda com respeito à condutividade térmica, o $CeCoIn_5$ apresenta uma peculiaridade também encontrada em muitos HTSC, um aumento de κ/T abaixo de T_c , chamando mais uma vez a atenção para as semelhanças existentes entre esses dois sistemas. Suporte adicional à presença de nodos no gap de energia é fornecido por estudos de NQR[138], visto que a taxa de relaxação de spin nuclear apresenta uma dependência com T^3 .

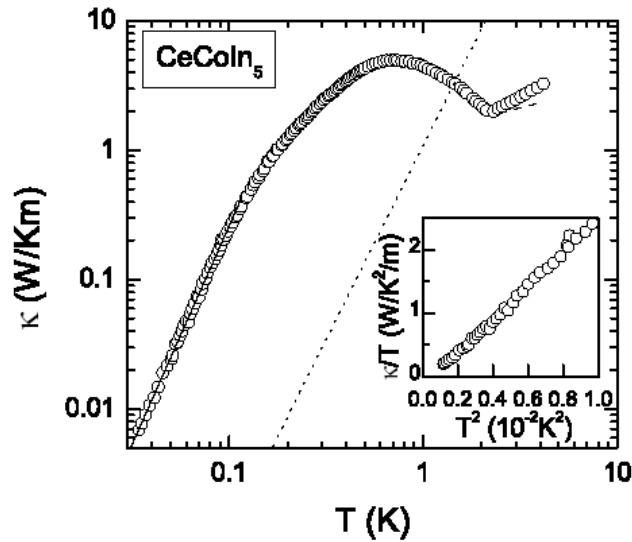


Figura 2.8: Condutividade térmica versus temperatura do $CeCoIn_5$. A linha sólida para $T < 100 \text{ mK}$ é um ajuste tipo lei de potência. A linha pontilhada é uma estimativa do limite superior de k_{ph} (condutividade térmica fonônica). No “inset”: $\kappa/T \times T^2$ para $T < 0.1 \text{ K}$ [118].

No que diz respeito ao emparelhamento ser singleto ou tripleto, a análise de campo crítico indicou que o $CeCoIn_5$ é limitado por Pauli[139]. O desacordo entre os valores experimentais e as estimativas de modelos teóricos que não consideram o limite de Clogston deixa flagrante a importância do efeito paramagnético para a determinação de H_{c2} . Além disso, a natureza de primeira ordem da transição entre o estado SC e o normal, próximo a H_{c2} , mais uma vez reflete a limitação paramagnética. A seu turno, medidas de NMR[140] indicam um emparelhamento singleto através da análise do deslocamento de *Knight*, K , em função da temperatura. O “kink” acentuado na curva de K em T_c e a forte dependência com T da mesma abaixo de T_c sinaliza para uma susceptibilidade eletrônica reduzida, esperada de um estado fundamental singleto. Dessa forma, associando esses indícios de

²Estima-se que a razão entre o livre caminho médio e o comprimento de correlação é $l/\xi \approx 14$ em T_c .

emparelhamento singleto à presença de nodos no gap de energia, pode-se afirmar que a supercondutividade no $CeCoIn_5$ é tipo onda d .

Tendo em conta que a função gap supercondutor está intimamente ligada à interação atrativa, a determinação de sua estrutura torna-se crucial para o entendimento do mecanismo de emparelhamento. Entretanto, para que isso seja realizado é necessária uma sonda que forneça informação direta sobre as direções nodais. Uma técnica que responde a esse exigência é a condutividade térmica, porque a mesma é sensível à orientação relativa entre o fluxo térmico, campo magnético e direções nodais do parâmetro de ordem. Graças ao forte caráter 2D do $CeCoIn_5$, uma simetria *fourfold* da condutividade térmica foi claramente observada, indicando um gap supercondutor com nodos ao longo das direções $(\pm\pi, \pm\pi)$ [141]. Associando estas observações aos incontestáveis indícios de emparelhamento singleto, conclui-se diretamente que o parâmetro de ordem supercondutor do $CeCoIn_5$ apresenta muito provavelmente simetria $d_{x^2-y^2}$. Esta simetria na função de onda do par é um forte indicativo de emparelhamento mediado por flutuações de spin antiferromagnéticas[142]. Uma vez mais, o $CeCoIn_5$ reproduz o cenário já observado em alguns HTSCs.

2.4 $CeCoIn_5$ sob campo magnético aplicado

Além de facultar oportunidade ímpar para o estudo do estado supercondutor não-convencional FP, por ser supercondutor em pressão ambiente e de relativamente alta T_c , o $CeCoIn_5$ oferece também possibilidade de explorar a criticalidade quântica praticamente livre de desordem. Embora sem chegar ao ordenamento, as peculiaridades magnéticas desse sistema o colocam próximo a um estado antiferromagnético em pressão ambiente. Tal proximidade gera abundantes flutuações de spin, que acarretam um desvio flagrante das propriedades usuais de um líquido de Fermi. Por isso, pode-se dizer que o $CeCoIn_5$ encontra-se muito próximo de um ponto crítico quântico em pressão ambiente, sem portanto ser necessária a aplicação de pressão ou dopagem para se investigar a criticalidade quântica. Uma vez que as flutuações magnéticas são essenciais para criar esse estado de coisas, conhecer a resposta do $CeCoIn_5$ ao campo magnético aplicado torna-se de vital importância. De fato, a influência do campo magnético altera drasticamente as propriedades do estado normal e supercondutor do sistema. No estado normal as propriedades NLF dão lugar ao comportamento LF, o que assinala a existência de um PCQ passível de ser sintonizado por um campo magnético externo em pressão ambiente. Já o estado supercondutor homogêneo evolui para um estado FFLO, confirmando finalmente as predições teóricas de quase quatro décadas.

2.4.1 Ponto crítico quântico induzido por campo

De um modo geral, a criticalidade quântica apresentada por muitos compostos férmions pesados é atingida variando-se a composição da amostra ou através da aplicação de pressão hidrostática. No entanto, o $CeCoIn_5$ é um dos poucos sistemas onde a sintonia do PCQ pode ser feita pela aplicação de campo magnético apenas. Medidas de magnetoresistência[143, 145] e calor específico[146] indicam a presença de um PCQ próx-

imo a H_{c2} , uma vez que leis de escala e a restauração do comportamento LF foram observados. O diagrama de fases obtido por medidas de calor específico e resistividade é mostrado na figura a seguir, 2.9. Como pode ser visto, a supercondutividade é suprimida em torno de $H=5T$, surgindo em seguida uma região de *crossover* entre os regimes NLF e LF, observada tanto na resistividade quanto no calor específico. Apenas em campos superiores a $8T$ o LF é claramente atingindo. Um comportamento de escala para o coeficiente eletrônico do calor específico, $\gamma(H) - \gamma(H_{PCQ}) = (H - H_{PCQ})^\alpha f((H - H_{PCQ})/T^\beta)$, foi detectado, sendo os melhores parâmetros de ajuste $H_{PCQ} = 5T$, $\alpha = 0,71$ e $\beta = 2,5$. Intrigantemente, o campo magnético correspondente ao PCQ coincide com H_{c2} , o que poderia levar a suposição de que as flutuações supercondutoras seriam as responsáveis pela criticalidade quântica. Entretanto, a lei de escala observada aqui deriva de uma transição de segunda ordem, o que é incompatível com a já conhecida transição de primeira ordem entre o estado supercondutor e o normal próximo a H_{c2} .

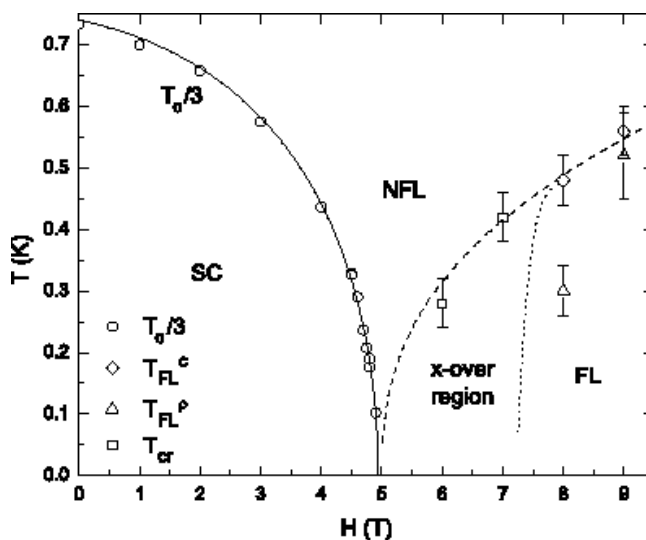


Figura 2.9: Diagrama de fases $H \times T$ do $CeCoIn_5$ [146].

O transporte eletrônico no $CeCoIn_5$ sofre uma mudança sensível quando campo magnético é aplicado, mais pronunciadamente em baixa temperatura. A dependência linear da resistividade em $H = 0$ passa a um regime “sublinear” ($\Delta\rho = T^n$, $n=2/3$) à medida que o campo aumenta. Essa evolução no expoente n não é monotônica, atingindo os menores valores de n na região achurada da figura 2.10 (c). Esse *crossover* dos expoentes da resistividade é acompanhado pela mudança no sinal da magnetoresistência, assinalada no diagrama pelas linhas tracejadas, sendo $\frac{d\rho}{dH} > 0$ a esquerda e $\frac{d\rho}{dH} < 0$ a direita. Como também pode ser visto, o comportamento LF é recuperado praticamente a partir de H_{PCQ} . A dependência sublinear em T tem se manifestado em sistemas que estão às margens de uma fase magnética ordenada. Por exemplo, URu_2Si_2 [147] e $YbAgGe$ [148] no regime NLF induzido por campo, Na_xCoO_2 [149] próximo a instabilidade de onda de densidade de spin e o $CeRhIn_5$ em $P \sim 2.1 GPa$ e a campo magnético nulo. Por sua vez, é sabido que a dependência linear de ρ está frequentemente associada a flutuações de spin AF. Nesse contexto, pode-se associar o crescimento inicial da resistividade com o campo como

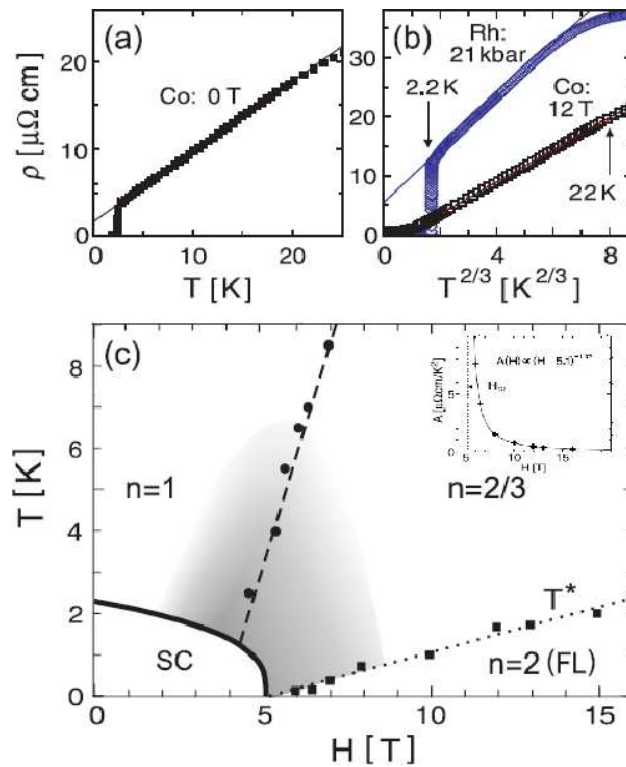


Figura 2.10: (a) Resistividade versus T do $CeCoIn_5$ a $H = 0 \text{ T}$ e em (b) versus $T^{2/3}$ a $H = 12 \text{ T}$. (c) Diagrama de fases $H \times T$ do $CeCoIn_5$. Na área sombreada nenhuma lei de potência bem definida foi observada[144].

reflexo de um aumento na desordem de spin, ou seja, a supressão das correlações AF. Com o crescimento do campo, os spins eventualmente se alinhariam, o que resultaria no subsequente decréscimo da magnetoresistência, como observado. Entretanto, isto não significa que a instabilidade magnética possivelmente associada ao PCQ seja ferromagnética. Na verdade, a análise comparativa do transporte de calor e carga no regime LF sugere que as flutuações estão mais para AF do que ferromagnéticas ou supercondutoras. O coeficiente da resistividade apresenta a mesma divergência, $A = (H - H_{PCQ})^\alpha$, que o coeficiente do transporte de calor, $B = (H - H_{PCQ})^\beta$, como visto no gráfico 2.11. A razão constante A/B certamente exclue flutuações críticas de natureza supercondutora uma vez que essas duas condutividades diferem mais acentuadamente na presença de supercondutividade. Assim como flutuações ferromagnéticas promovem espalhamento inelástico dos elétrons, levando a uma forte diferença entre o transporte de carga e calor. Dessa forma, a mesma divergência crítica do espalhamento no PCQ, apresentada pela condutividade térmica e de carga, sugere fortemente que as flutuações envolvidas são de origem antiferromagnéticas.

Tentativas para separar H_{PCQ} de H_{c2} foram realizadas associando-se pressão e campo magnético[150]. A partir de análise similar a apresentada acima para o coeficiente da resistividade, A , constatou-se que H_{PCQ} diminui mais rapidamente do que H_{c2} a medida que a pressão aumenta. Isto significa que o ponto crítico move-se dentro do domo supercondutor (ver figura 2.12), afastando de vez a hipótese do ponto crítico quântico

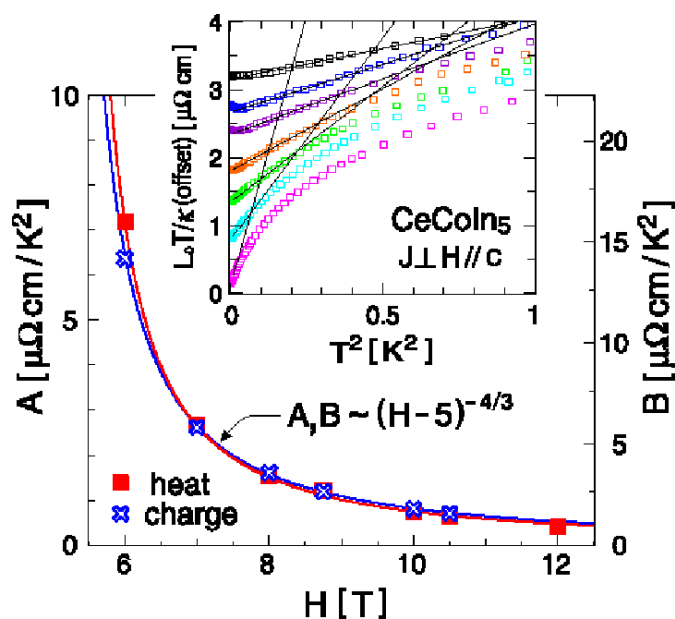


Figura 2.11: Dependência dos coeficientes quadráticos em T de carga (A) e calor (B). As linhas compreendem os ajustes realizados. No “inset”, ajustes lineares da resistividade térmica versus T^2 sob aplicação de campo [$H = 6, 7, 8, 8.75, 10, 10.5, 12, T$, de baixo pra cima][145].

sintonizado por H ser supercondutor. Pode-se perceber da análise do plano $H \times P$ que, da mesma forma que para pressão nula há um PCQ sintonizado por campo, uma pressão crítica positiva também deveria ser encontrada para campo nulo. Interessantemente, a pressão onde H_{PCQ} atingiria zero ($P \approx 11 \text{ Kbar}$) é aproximadamente a pressão na qual a temperatura crítica supercondutora atinge seu máximo (ver próxima seção), característica já assinalada anteriormente como comum a FPs de Ce.

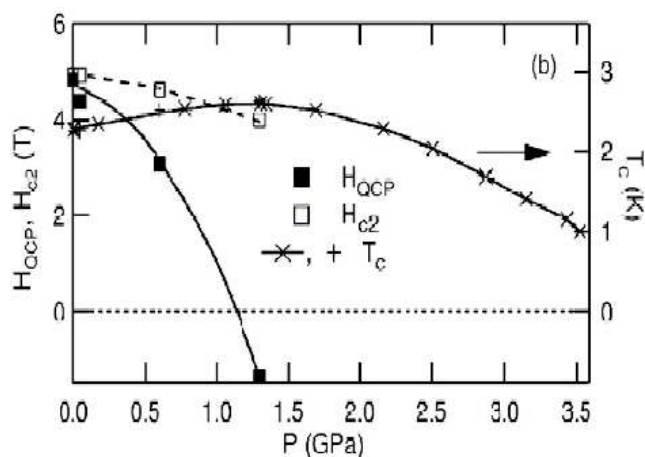


Figura 2.12: Valores de H_{QCP} , campo crítico superior e T_c a campo nulo versus pressão[150].

2.4.2 Supercondutividade inhomogênea Fulde-Ferrel- Larkin-Ovchinnikov (FFLO)

A busca pelo estado FFLO no $CeCoIn_5$ começou a partir da observação de uma transição de primeira ordem próxima a H_{c2} [141, 151, 152]. É esperado que supercondutores limitados por Pauli apresentem uma transição de primeira ordem entre o estado de vórtice e o normal e que, sob condições especiais, o sistema encontre estabilidade na fase FFLO. Os primeiros candidatos a produzir tal fenômeno seriam naturalmente os supercondutores que possuíssem alto campo crítico orbital e, portanto, relativamente forte limitação por paramagnetismo de spin. Entretanto, mesmo para esses, a busca foi embalde devido especialmente à alta taxa de espalhamento spin-órbita[153, 61]. Vários supercondutores FPs[154, 155] e moleculares de baixa dimensionalidade, por se adaptarem mais facilmente às restrições impostas ao surgimento do estado FFLO, foram apontados como possíveis candidatos. No entanto, nenhuma evidência sólida, que fosse universalmente aceita como prova da presença da fase FFLO, foi encontrada. Daí destaca-se o importante papel que o $CeCoIn_5$ vem desempenhando nos estudos envolvendo a supercondutividade inhomogênea FFLO.

O $CeCoIn_5$ satisfaz todas as exigências para a existência da fase FFLO. Primeiro, possui um campo H_{c2} consideravelmente alto ($H_{c2}^{\parallel} \approx 12T$ em $T=0K$), com o parâmetro de Maki estimado em $\alpha \approx 3,5$ (duas vezes o mínimo necessário). É, de fato, limitado por Pauli dado que a transição entre o estado SC e o normal é de primeira ordem abaixo de 1,3K ou 0,7K, dependendo da orientação do campo[141, 151, 152, 156, 157, 146]. Segundo, encontra-se no regime “extremamente” limpo (com $\ell/\xi \approx 14$ em T_c , corroborado por uma baixa resistividade residual no estado normal). Além disso, sua simetria de emparelhamento tipo onda d favorece sobremaneira a estabilidade do estado FFLO, quando comparado a SCs convencionais[158]. Como também sua SF quase-2D é propícia à formação desta fase inhomogênea[159].

Uma série de diferentes experimentos mostraram que o $CeCoIn_5$, além da transição de primeira ordem em altos campos e baixa temperatura, apresenta uma transição de segunda ordem dentro da fase supercondutora nessa mesma região do diagrama $H \times T$ [146, 66, 161, 162, 163, 164]. Considerou-se então, que essa transição marca a passagem da fase de vórtice para a FFLO. Foi observada também a cascata de transições de primeira ordem em medidas de magnetização, correspondendo aos diferentes níveis de Landau. Neste trabalho, em particular, um campo magnético foi aplicado nos planos supercondutores e em ângulos não muito afastados dos mesmos[66]. Medidas de capacidade térmica são mostradas na figura 2.13(a), onde facilmente observa-se as duas transições, com as setas destacando a natureza de primeira ordem da transição em campo mais alto. Os degraus no gráfico da magnetização em função do campo, visto em 2.13(b) indicam a passagem para níveis de Landau mais altos até a transição de primeira ordem em H_{c2} . O diagrama de fases resultante é mostrado em 2.14. Para ângulos superiores a 10° , o efeito orbital domina o paramagnético e a fase FFLO não é mais estável, apesar de a transição de primeira ordem em H_{c2} ainda poder ser observada até para campo perpendicular ao plano[151, 146, 152].

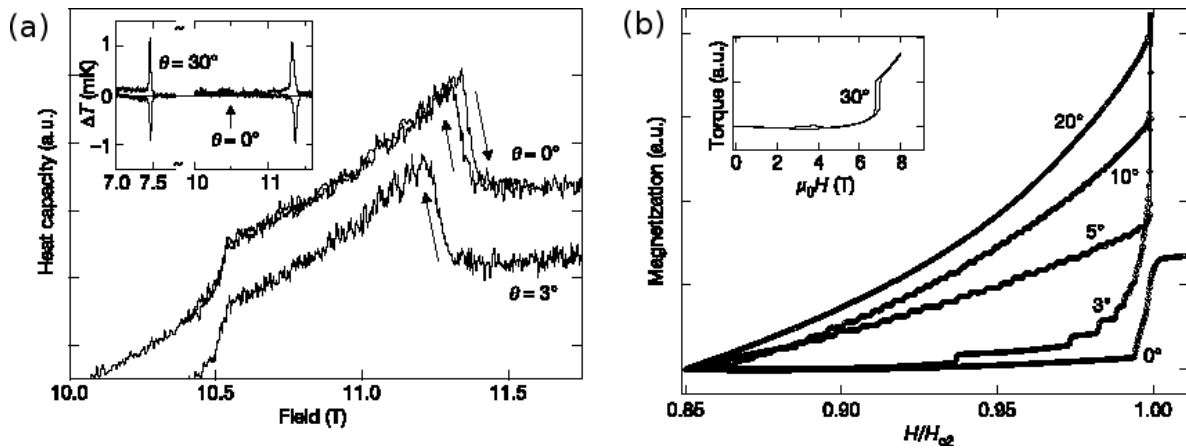


Figura 2.13: (a) Medidas de capacidade térmica em função da intensidade do campo magnético em $T = 250\text{ mK}$ considerando os ângulos $\theta = 0^\circ$ e 3° [66]. As setas indicam a direção de varredura do campo. (b) Medidas de magnetização em função do campo magnético para distintos ângulos e $T = 25\text{ mK}$. O “inset” apresenta um ciclo de histerese no torque com $\theta = 30^\circ$ comprovando que a transição é de primeira ordem[66]

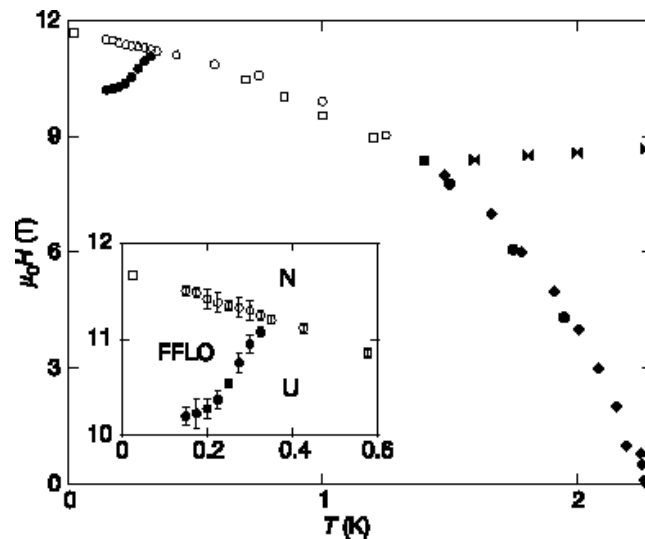


Figura 2.14: Diagrama de fases experimental $H \times T$ para o $CeCoIn_5$ [66]. As transições foram obtidas através de medidas de capacidade térmica (círculos), magnetização (quadrados e “borboletas”) e transporte (diamantes). Símbolos abertos e fechados denotam transições de primeira e segunda ordens, respectivamente.

2.5 Diagrama de fases pressão-temperatura

Até aqui está claro porque o $CeCoIn_5$ vem ocupando uma posição de destaque em pesquisas científicas realizadas no mundo inteiro. Um dos grandes passos conferido pelos estudos envolvendo aplicação de campo magnético neste sistema pode ter fornecido a primeira manifestação segura de um estado supercondutor não-homogêneo FFLO. No entanto, algumas questões continuam a ser discutidas com respeito a um assunto anterior

a este e de natureza fundamental: a relação entre criticalidade quântica e supercondutividade, com o acréscimo do fato de a fase magneticamente ordenada não ser observada nesse composto. Por isso, a inclusão de outros parâmetros de controle, como pressão externa, se faz necessária.

O diagrama de fases $P \times T$ obtido a partir de medidas de resistividade elétrica é mostrado a seguir (2.15). Nenhuma ordem magnética de longo alcance é encontrada em todo intervalo de pressão estudado[165]. A supercondutividade mostra-se robusta à aplicação de pressão, inicialmente com crescimento de T_c , com máximo em $P^* \sim 16Kbar$, sendo suprimida em $P > 35Kbar$. O comportamento NLF observado em pressão ambiente persiste em todo intervalo, porém com um *crossover* no expoente da resistividade em P^* , assinalando a passagem de um regime crítico quântico AF 2D para um 3D. É também nessa pressão peculiar que a largura da transição supercondutora atinge seu mínimo. O comportamento LF é observado para $P > P^*$ abaixo de T_{LF} . Uma possível assinatura de pseudogap foi curiosamente observada nas curvas de resistividade em T_{pg} para baixas pressões (ou $P \leq P^*$). O diagrama de fases assim constituído traz grandes semelhanças com o dos HTSC em torno da dopagem ótima.

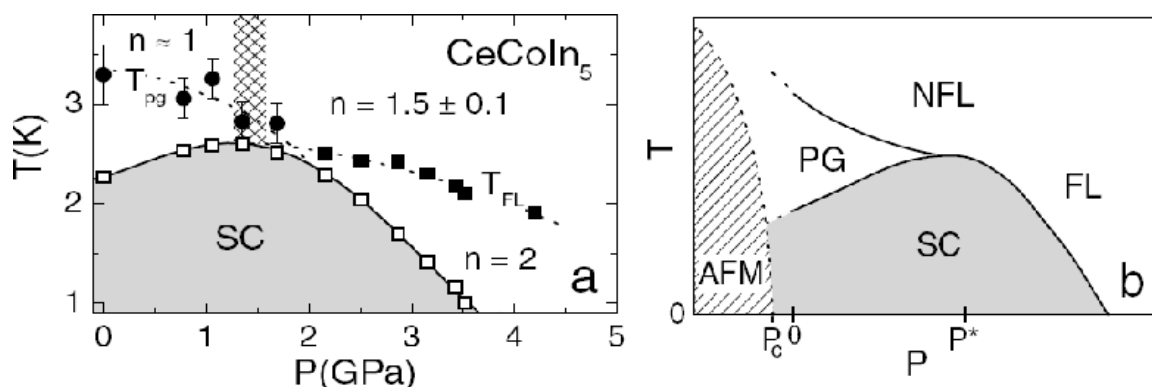


Figura 2.15: (a) Diagrama de fases $P \times T$ do $CeCoIn_5$. (b) Diagrama de fases esquemático $P \times T$ do $CeCoIn_5$ [165].

Fazendo um paralelo com o composto da mesma família $CeRhIn_5$, pode-se afirmar que o diagrama de fases T versus P do $CeCoIn_5$ encontra-se deslocado com relação ao daquele para pressões positivas. O volume da célula unitária do $CeRhIn_5$ é cerca de 1,7 % maior do que o do $CeCoIn_5$. Essa diferença justificaria o aparecimento da supercondutividade já em pressão ambiente para este último, quando para o $CeRhIn_5$ supercondutividade com gap surge apenas em $P \approx 16Kbar$ com $T_c = 2,1K$. Além disso, o comportamento NLF observado para o $CeCoIn_5$ situa-o próximo à criticalidade quântica desde $P = 0$. Dessa forma, é de se esperar que uma leve expansão em sua célula fosse capaz de alcançar a fase ordenada magneticamente e trazer novas luzes a respeito da criticalidade quântica nesse composto capaz de gerar tão persistente regime NLF. Logo, é conveniente adicionar um terceiro parâmetro de controle: a dopagem substitucional. Em particular, será discutida a seguir a dopagem por substituição de In por Sn e suas repercussões nos estados supercondutor e normal, bem como nos diagramas de fases.

2.6 O composto $CeCoIn_{5-x}Sn_x$

Fazer dopagem substitucional no $CeCoIn_5$ não seria uma novidade uma vez que várias estudos de ligas, envolvendo esse composto, já foram realizados. Um deles é a substituição no sítio do Co, o que demonstrou ter um pequeno efeito sobre T_c . Seria natural, uma vez que se quer levar o sistema para região de pressões negativas, trocar o Co pelo Rh. No entanto, mexer no elemento de transição significa alterar a característica bidimensional do composto por variar a razão c/a [123], o que não seria interessante. Além disso, o comportamento dos elétrons f é essencialmente diferente nos dois extremos da liga. Como já mencionado na seção 1.3.2, os elétrons f no $CeRhIn_5$ têm caráter localizado até cerca de 16 Kbar[93], próximo ao máximo de T_c , enquanto que no $CeCoIn_5$ estes encontram-se essencialmente itinerantes desde pressão ambiente. A substituição no sítio do Ce por sua vez, influencia diretamente no mecanismo da supercondutividade por mexer no íon magnético e conseqüentemente na temperatura de flutuação de spin, T_{sf} . Dopagem com íons não-magnéticos de La mostrou-se forte depressora de T_c , com supressão total da supercondutividade por volta de 20%[166]. Apesar de expandir a célula unitária, o que tudo indica, a queda de T_c teve como principal causa a desordem provocada pela introdução dos átomos de La sem, contudo, colocar a amostra no limite sujo. A taxa de variação de T_c com a pressão química estimada é uma ordem de grandeza maior do que a gerada pela pressão hidrostática. Portanto, a supressão da supercondutividade não pode ser creditada a expansão da célula e sim à desordem nos planos de Ce-In.

Uma dopagem alternativa que não alterasse significativamente as propriedades "especiais" do $CeCoIn_5$, como por exemplo o acentuado caráter bidimensional ou a estrutura extremamente limpa, foi buscada. Para atingir a provável ordem AF escondida, essa substituição deveria ser capaz de expandir a célula unitária sem, entretanto, perturbar muito o estado SC. Essa perturbação, por sua vez, poderia concomitantemente desacoplar H_{PCQ} e H_{c2} , revelando a ordem escondida responsável pela TFQ induzida por campo magnético. O objetivo inicial de expandir a célula levou à tentativa de substituir o In pelo Sn. No composto cúbico $CeIn_3$ essa substituição provocou um aumento no volume do mesmo[167, 168], o que não se reproduziu no caso do $CeCoIn_5$. O volume do composto dopado, $CeCoIn_{5-x}Sn_x$, permaneceu praticamente inalterado, assim como a razão c/a . Surpreendentemente essa dopagem suprimiu a supercondutividade mais drasticamente do que a substituição de Ce por La[169], sugerindo que houve uma perturbação direta do estado SC. A taxa de supressão encontrada foi $dT_c/dx = -12K$, ou seja, -0,6K a cada 1% de Sn, o que significa que a supercondutividade é completamente suprimida para apenas 3,6%. Mas o que levaria uma tão reduzida substituição nos sítios de In, dos quais somente 20% encontram-se no plano de Ce, ter tamanho impacto sobre a supercondutividade?

Investigações da estrutura local da liga $CeCoIn_{5-x}Sn_x$ através de técnicas de EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) revelaram que os átomos de Sn ocupam preferencialmente os sítios de In(1), que estão nos planos de Ce[170]. Um dos efeitos dessa distribuição de Sn é diminuir a distância média entre os átomos de Sn(1) de tal forma que essa distância torna-se inferior ao comprimento de coerência, o que não aconteceria se o Sn fosse aleatoriamente distribuído entre os sítios de In. No entanto, mesmo se considerarmos que todos os átomos de Sn vão para sítios de In(1), a supressão na liga com Sn é maior do que na liga com La. Percentualmente, isto significa que bastariam 18% de

$Sn(1)$ para suprimir completamente a supercondutividade contra 20% de La, sugerindo fortemente que a dopagem com Sn gera um mecanismo adicional de espalhamento nos planos de Ce-In. Isto poderia está associado ao fato do espalhamento de impurezas tipo Abrikosov-Gorkov (AG) ser intensificado pelo espalhamento de singletos Kondo. Neste sentido, mudanças locais nos parâmetros de acoplamento causaria quebra de pares. Além disso, essas perturbações podem até mesmo gerar uma distribuição de T_k 's, semelhante à desordem Kondo [5]. Dessa forma, pode-se afirmar que a dopagem por Sn suprime rapidamente T_c em $CeCoIn_{5-x}Sn_x$ pela perturbação direta do estado SC, que está confinado aos planos de Ce-In.

Já o estado normal parece pouco afetado pela dopagem com Sn. Medidas de calor específico e resistividade mostraram que o comportamento NLF é observado em amostras com concentrações de até $x = 0,24$. Isto significa que nenhum *crossover* para um estado LF para $x \leq 0,24$ e acima de $0,4 K$ foi detectado[172]. Aqui, C/T apresenta uma dependência logarítmica com a temperatura a partir de ~ 5 a $10 K$ até T_c quando $x \leq 0,15$ e até $400 mK$ quando $x = 0,18$. Estes resultados são consistentes com as predições realizadas pela teoria de flutuação de spin aplicada a sistemas 2D AF. O valor no estado normal do coeficiente de Sommerfeld γ em 2K decresce muito levemente com x , sugerindo que a estrutura eletrônica no material dopado permanece similar a do $CeCoIn_5$ [169]. Medidas de resistividade também apontam para um comportamento NLF ao apresentar uma dependência linear com T a partir de $\sim 20 K$ até a transição supercondutora para todas as concentrações, semelhante ao composto puro. Acompanhado a isto, um aumento monotônico da resistividade residual ocorre.

A forte e a fraca atuação que a dopagem de Sn tem sobre o estado supercondutor e normal, respectivamente, poderia auxiliar no entendimento da intrigante questão a respeito da coincidência de H_{c2} e H_{PCQ} no composto puro. Diagramas $H \times T \times x$ foram construídos para distintas concentrações ($x \leq 0,12$), a partir principalmente de medidas de calor específico, e estão mostrados na figura 2.16. Estes diagramas são similares para

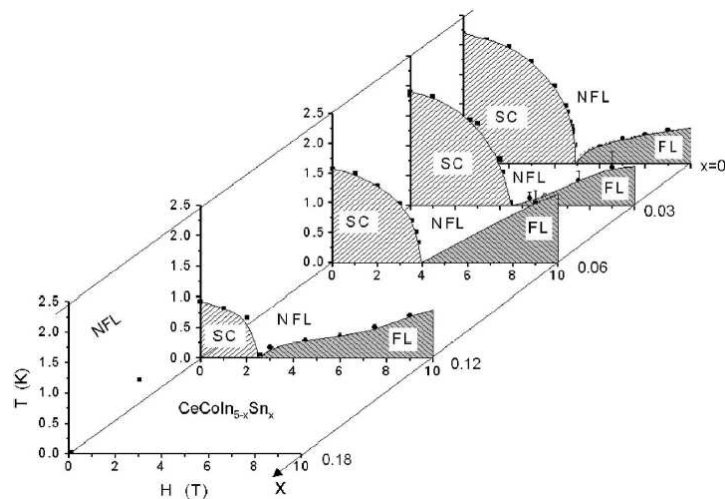


Figura 2.16: Diagrama $x \times H \times T$ do $CeCoIn_{5-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0,18$)[172].

todas as concentrações apresentadas, excetuando-se um considerável decréscimo em H_{c2}

com o aumento de x . Estes experimentos não foram capazes de distinguir se a criticalidade quântica no $CeCoIn_{5-x}Sn_x$ sob campo magnético está associada com um PC supercondutor ou se o campo suprime a ordem magnética mascarada simultaneamente. De certa forma, o aumento da hibridização no composto dopado, gerado pelo elétron p adicional do Sn, destrói a supercondutividade tanto quanto inibe a ordem magnética escondida. Observa-se também que o sistema é amplamente governado por flutuações crítico-quânticas em uma ampla faixa no espaço de fase $H \times T \times x$, onde um regime NLF permanece presente acima de H_{c2} .

A dopagem com Sn não conseguiu alcançar a ordem magnética escondida ou desacoplar H_{c2} de H_{PCQ} . No entanto, lembrando o efeito da pressão no diagrama de fases $H \times T$, separando H_{c2} de H_{PCQ} , uma investigação mais completa incluindo pressão como parâmetro de controle seria interessante. Além disso, em experimentos envolvendo aplicação de pressão no $CeCoIn_5$, um comportamento LF começa a emergir em $P = 16 \text{ Kbar}$, mostrando a grande influência do controle da pressão na criticalidade quântica deste material a campo nulo. Portanto, é interessante investigar como se procede a evolução de diagramas $P \times T \times x$ em amostras de $CeCoIn_{5-x}Sn_x$ e como a região NLF e a supercondutividade respondem a tal controle.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Este capítulo é dedicado a apresentação das técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho para investigar o diagrama de fases temperatura-pressão da liga $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$. Para essa investigação, realizamos medidas de resistividade AC no intervalo de temperaturas de 100mK até 300K e pressões de até 30Kbar. Descrevemos brevemente o processo de síntese das amostras monocristalinas, realizada na Universidade de Campinas (Unicamp), e todo o aparato experimental existente no laboratório 101D do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), onde foram realizadas as medidas. O passo-a-passo da preparação das amostras para as medidas, bem como os principais procedimentos para a realização das mesmas são rapidamente comentados.

3.1 Sintetização das amostras

Uma das técnicas mais bem sucedidas e que vem sendo amplamente aplicada na sintetização de amostras monocristalinas de compostos intermetálicos é o crescimento por fluxo (*flux growth*). Esta técnica tira proveito dos distintos pontos de fusão de cada um dos elementos que fará parte do composto. Os materiais que originarão o respectivo composto são postos em um cadinho, onde o de mais alto ponto de fusão é colocado com uma certa quantidade excedente e disposto no fundo do recipiente. O cadinho é então selado e inserido dentro de um tubo de quartzo a vácuo para otimizar o controle do crescimento. O tubo é levado ao forno, cuja temperatura deve ser maior que as temperaturas de fusão dos elementos. A partir deste fluxo, gerado pela fusão do elemento em excesso, o cristal é crescido e é levado em seguida para uma centrifugadora a fim de eliminar o fluxo excedente[174].

Nossas amostras de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ foram sintetizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos da Unicamp sob orientação do Professor Pascoal J. G. Pagliuso. As amostras foram crescidas em fluxo de excesso de In combinando quantidades estequiométricas de Ce, Co e Sn na razão: Ce:Co:In:Sn=1:1:20:y. Análises realizadas através de microsondas revelaram que a concentração real de Sn nas amostras é de $x^* \sim 0,6y$. O In é colocado no fundo do cadinho com os demais elementos acima e esta mistura é levada ao forno por mais ou menos 2 horas com uma temperatura de $\sim 1150^\circ\text{C}$. Posteriormente, a amostra é submetida a um processo de resfriamento que compreende

dois estágios: um rápido resfriamento de $1150^{\circ}\text{C} \rightarrow 750^{\circ}\text{C}$, seguido por um mais lento que vai até 450°C . Nesta etapa, o excesso de fluxo é removido com o auxílio da centrifuga. Os cristais resultantes são bastante heterogêneos no formato e dimensões, possuindo em média cerca de $2 \times 2 \times 0,1$ mm. É comum a observação de In livre na superfície dos cristais, bem como no interior de algumas amostras que parecem ser resultado da superposição de várias camadas de cristal. Além disso, quanto maior é o conteúdo de Sn, menores são os cristais formados e mais frágeis. Na figura 4, alguns cristais de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ podem ser vistos.

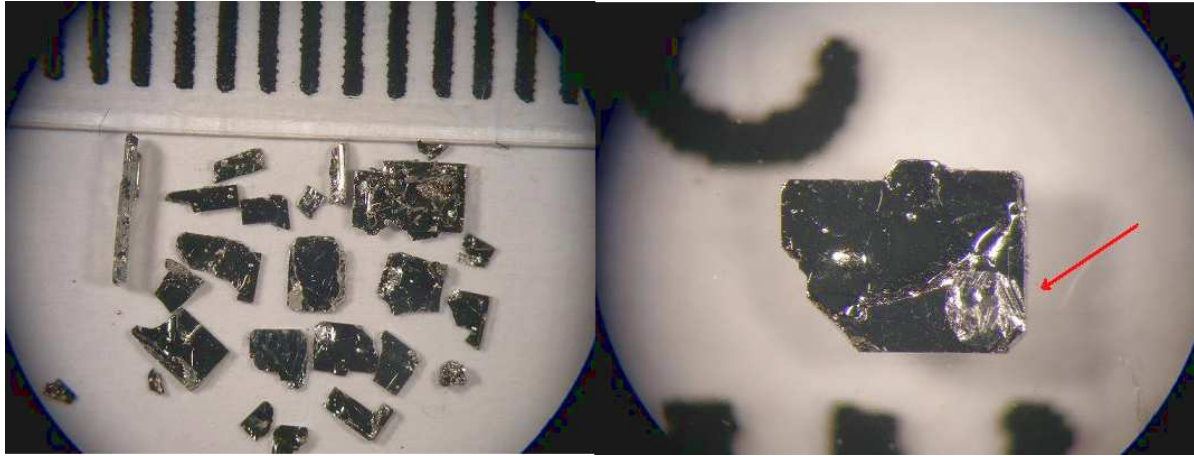


Figura 3.1: Cristais de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ crescidas via fluxo de excesso de In.

3.2 Triagem das amostras

As nossas amostras de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ passaram por um processo de triagem, que consiste em eliminar todas aquelas para as quais a transição supercondutora do In ($T_c \approx 3,4\text{K}$) seja observada. Este procedimento deve ser realizado, pois a identificação de tal transição, mesmo quando a resistividade não alcance valor nulo, indica a existência de domínios de In na amostra, confirmando a não-homogeneidade da mesma. Para tanto, medidas de resistividade AC em função da temperatura foram realizadas em todas as amostras que posteriormente foram utilizadas nesse trabalho.

O primeiro passo é remover os aglomerados de In visíveis na superfície dos cristais e entre as camadas. Nesse processo, os cristais são fatiadas e fracionadas tantas vezes quantas forem necessárias para que não mais sejam observados os aglomerados de In. Nessa etapa também é importante garantir que as amostras que serão submetidas as medidas de resistividade sejam formadas por uma única camada de cristal. Várias vezes, não conseguimos utilizar as amostras resultantes devido às dimensões reduzidas das mesmas. Tipicamente, as amostras estudadas nesse trabalhos possuíam $0,6 \times 0,3 \times 0,01$ mm. Em seguida, as amostras foram lixadas com lixas d'água comuns $n^{\circ} = 1000-600$. Esse procedimento tem dois objetivos principais: garantir uma melhor aderência dos contatos elétricos, que seriam feitos posteriormente, e reduzir a espessura das amostras. Essa redução da espessura visa obter uma resistência elétrica maior, superior a $1\text{ m}\Omega$ em baixas temper-

aturas. Todas as amostras são submetidas a um último processo, que consiste em sua limpeza com acetona em um banho de ultrassom por cerca de 5 minutos. Isto permite a remoção de impurezas e metais contaminantes. Nesse estágio as amostras encontram-se prontas para receber os contatos elétricos.

3.2.1 Contatos elétricos e instalação no porta-amostras

Devido à fragilidade desses cristais e às dimensões tão reduzidas dos mesmos, antes de fazer os contatos elétricos, fixamos cada um deles em uma pedra de safira com verniz GE (*General Electric*). A pedra possui uma superfície cerca de duas ou mais vezes maior do que a do cristal. Esse artifício facilita sobremaneira a manipulação das amostras, inclusive com os contatos já feitos, e ajuda a prevenir a quebra das mesmas, durante a ciclagem térmica, quando elas estão fixadas no porta-amostra de PVC da célula de pressão (ver seção 3.4). Nesse trabalho utilizamos o método padrão de quatro pontos para as medidas de resistividade, no qual quatro terminais são fixados ao material, dois para a passagem da corrente e dois para a leitura da voltagem. Os quatro terminais de fios de platina com $25\ \mu\text{m}$ de diâmetro e 2-3 mm de comprimento foram cuidadosamente conectados a cada uma das amostras com tinta prata epoxi, modelo EPOTEK H20S. Para a secagem da tinta prata, é necessário colocar o conjunto em uma estufa a uma temperatura de 100°C por 1 hora aproximadamente. A figura 3.2 apresenta algumas amostras com contatos.

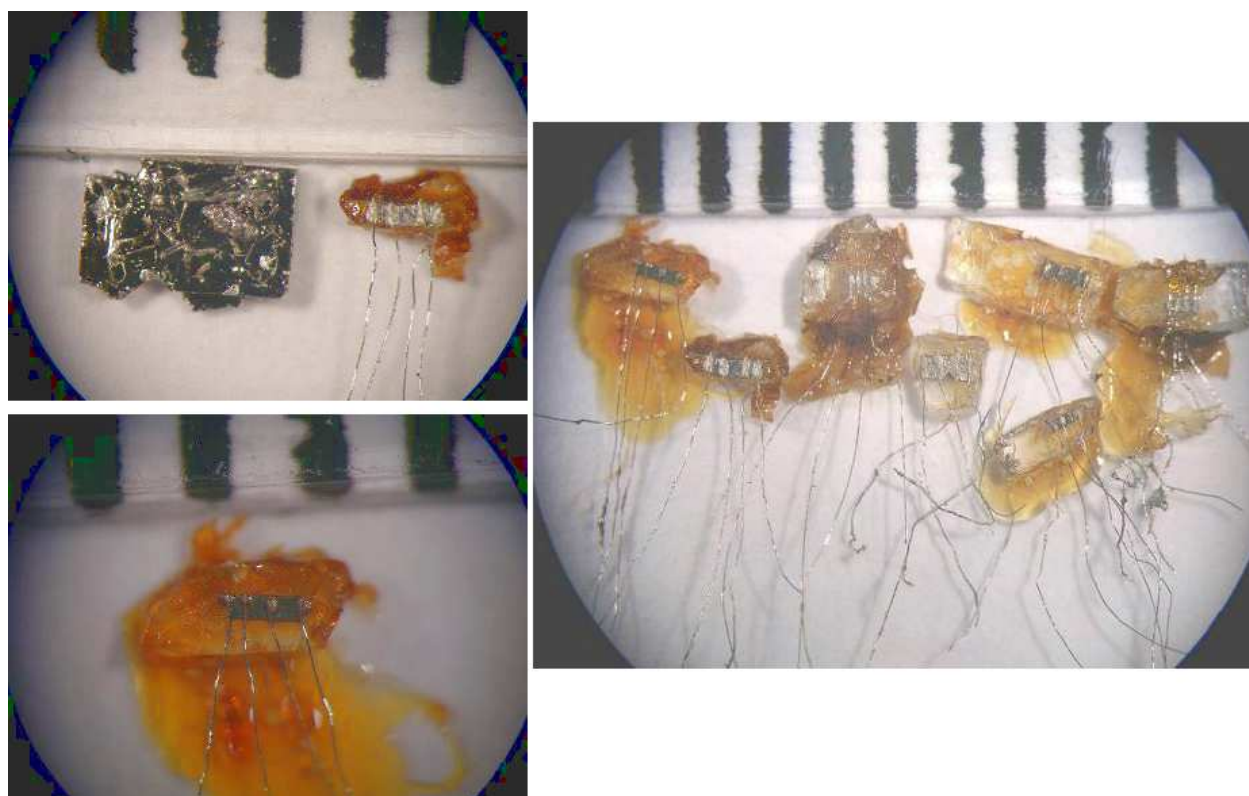


Figura 3.2: Amostras de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$, fixadas em pedras de safira e com contatos.

Depois as safiras são fixadas com verniz GE ao porta-amostra, que consiste em uma peça retangular de cobre, provida de cavidades apropriadas para a inserção de sensores de temperatura. Para isolamento elétrico, a superfície da peça é recoberta por papel de cigarro colado com verniz GE, onde são ancorados termicamente terminais de fios de cobre de $70\ \mu\text{m}$ de diâmetro. Os fios de platina são conectados aos fios de cobre com solda de estanho-chumbo (60:40) convencional. Nesse ponto, podemos conferir a qualidade dos contatos, medindo a resistência entre cada par de terminais com um multímetro de mão. Consideramos contatos razoáveis aqueles cujas leituras foram inferiores a 10 ohms.

3.2.2 Sistema de aquisição de dados

Finalizada a instalação no porta-amostra, este será conectado na parte inferior de uma haste apropriada para ser inserida em um criostato. Esta haste possui um sistema de fiação, que é enrolada diversas vezes ao longo de seu comprimento para minimizar a condução de calor até as amostras. Por fim, conectores na parte superior da haste, fora do criostato, são ligados por cabos até os equipamentos que realizam as medidas e controlam a temperatura do porta-amostra. O sistema de resistividade AC do laboratório de 101D do CBPF é composto basicamente por uma ponte de resistências AC (modelo LR700 com multiplexer LR720 da Linear Research), um controlador de temperatura (modelo LakeShore340, para $1,5 < T < 300\text{K}$, e TRMC2 do CNRS-Grenoble, para $T < 1,5\text{K}$) e um computador provido de programa de aquisição de dados e controle das medidas. O diagrama de bloco do sistema de resistividade AC é mostrado na figura 3.3. A ponte AC é ajustada para fornecer correntes da ordem de $300\ \mu\text{A}$, com frequência de excitação de 16 Hz fixa. No programa de aquisição de dados são definidos os parâmetros de entrada da medida, como canais a serem lidos, correntes de excitação, passos e intervalos de temperatura etc. O programa faz a aquisição dos sinais das amostras em sequencial a cada passo de temperatura, anotando a mesma antes e depois da leitura dos canais.

Depois de realizada a medida de resistividade, as amostras que não apresentaram sinal algum da transição supercondutora do In foram retiradas do porta-amostra e armazenadas em um recipiente apropriado. As amostras são mantidas na pedra de safira e seus contatos preservados para evitar qualquer dano. Mesmo assim é comum a perda de qualidade no contato ou quebra e deteriorização da amostra quando é necessário refazer o contato. Dessa forma, várias amostras que passaram por essa triagem não puderam ser submetidas a medidas de resistividade AC sob pressão. A figura 3.4 mostra exemplos de medidas de resistividade AC em função da temperatura de algumas amostras que foram descartadas por apresentar transição supercondutora do In.

3.3 Sistemas de refrigeração

As medidas de resistividade AC contidas nesse trabalho foram realizadas em dois intervalos de temperaturas, que denominaremos de altas temperaturas (de 300K a 1,5K) e baixas temperaturas (de 100mK a 1,5K). As medidas no primeiro intervalo foram feitas em criostatos comerciais de fluxo de He^4 e no segundo, em um refrigerador de diluição de He^3/He^4 também comercial. Para cada faixa de temperaturas, sensores apropriados foram utiliza-

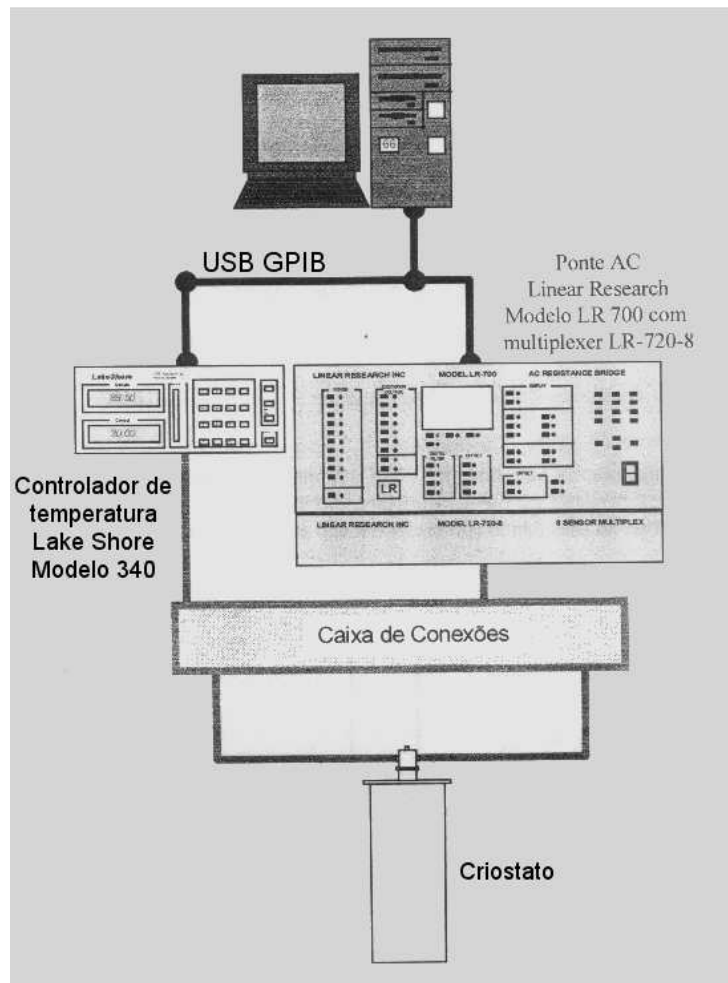


Figura 3.3: Diagrama de bloco do sistema de aquisição de dados do CBPF para medidas de resistividade AC.

dos, quais sejam, CERNOXs calibrados de fábrica e óxidos de rutênio (RuO), alguns dos quais foram calibrados no laboratório do CBPF. Da mesma forma, cada intervalo exigiu a utilização de controladores de temperatura específicos: controlador LakeShore modelo 340 para o primeiro e um TRMC2 (Thermometre Regulateur Multicapteurs), produzido pela L'air Liquid, Centro Nacional de Pesquisa Científica (C.N.R.S.), Grenoble. O sistema de resistividade AC, descrito na seção anterior, é utilizado nas medidas realizadas nesses dois sistemas de refrigeração, trocando apenas os controladores de temperatura, programa de aquisição de dados e cabos. A seguir, descreveremos sucintamente os dois sistemas de refrigeração utilizados.

3.3.1 Criostatos de fluxo de He⁴

Dois criostatos de fluxo comerciais foram utilizados para a realização das medidas: Janis e Oxford. A principal diferença entre eles é a existência de uma bobina supercondutora no sistema Oxford, capaz de gerar campos de até 10 T. Basicamente, estes criostatos

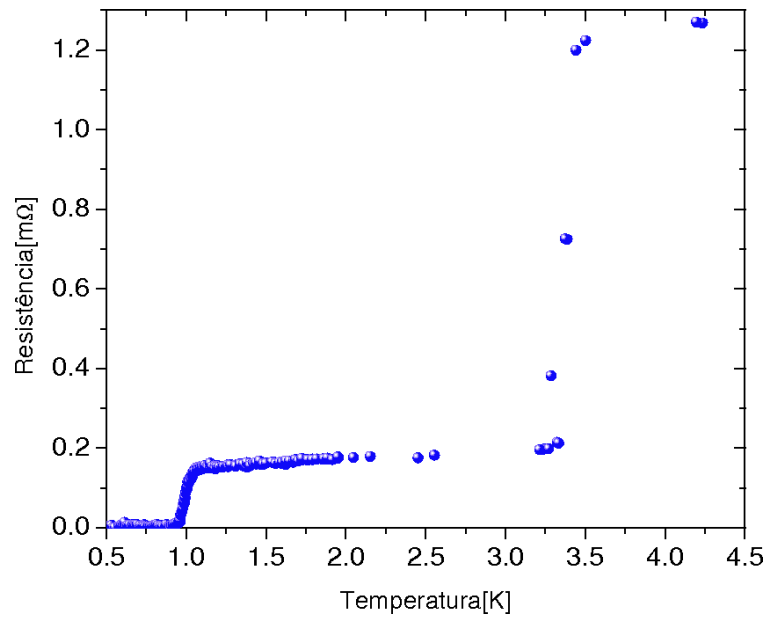


Figura 3.4: Medida de resistividade AC em função da temperatura obtida de uma de nossas amostras. Tal amostra foi descartada por apresentar transição supercondutora do In.

são formados por duas câmaras de vácuo de isolamento interconectadas, uma câmara de nitrogênio líquido e outra de hélio líquido e um compartimento onde é inserida a haste com o porta-amostra ou célula de pressão. Este compartimento, também denominado de *insert*, está conectado ao banho de hélio por uma válvula capilar que regula a passagem do fluxo de hélio para seu interior. Isto possibilita o controle da temperatura no *insert*. Vale ressaltar que, além do controle de temperatura propiciado pela regulagem da passagem de He, os porta-amostras ou células de pressão são providos de aquecedores acionados pelos controladores de temperatura. Conectado ao *insert* encontra-se um sistema de bombeio de hélio que permite a redução da temperatura até cerca de 1,4 K. A figura 3.5 mostra um esquema do criostato Janis.

3.3.2 Refrigerador de diluição He^3/He^4

O segundo sistema de refrigeração utilizado nesse trabalho é um refrigerador de diluição He^3/He^4 , configurado para atingir temperaturas de até 50mK. Ele foi construído no CNRS-Grenoble, de onde também é proveniente o controlador de temperaturas TRMC2. Esse modelo de refrigerador de diluição, apelidado de *Dilouete*, é composto basicamente por 3 partes: câmara destiladora (*Still*), câmara de mistura (*Mixing Chamber*) e trocadores de calor. Todo o sistema fica isolado termicamente no interior de um tubo de inox, evacuado, por onde passam a viação e os dutos condutores da mistura He^3/He^4 . Esse tubo de inox, chamado de *insert*, é imerso em um criostato de banho de He^4 , que serve para pré-esfriar o sistema. Depois de realizado o vácuo no *insert*, apenas uma peça de latão, posicionada acima dos componentes da dilouete, permanece ancorada termicamente ao banho de He^4 . Na figura 3.6 podemos ver o *insert*, com os componentes que acabamos de descrever a mostra. Um sistema de bombeamento em temperatura ambiente permite

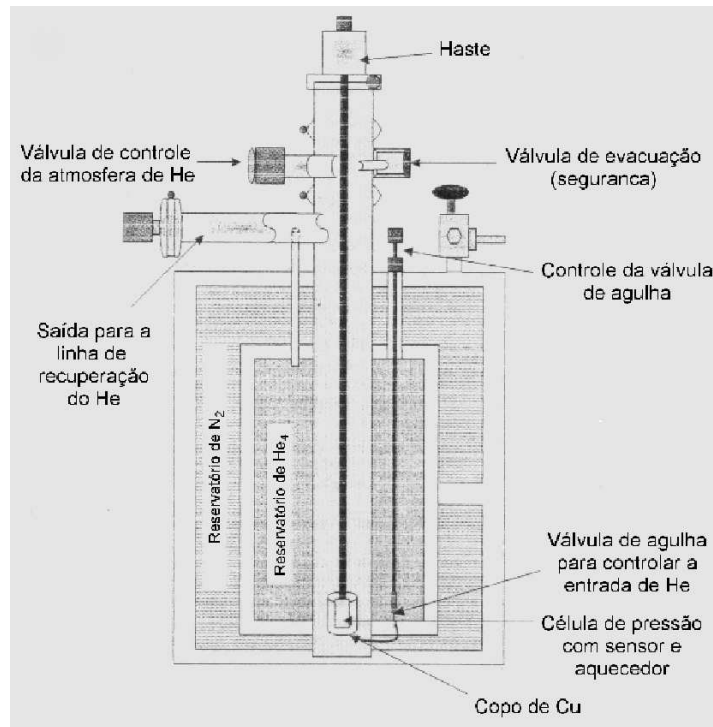


Figura 3.5: Figura esquemática do criostato Janis.

que o He^3 circule continuamente pelas partes componentes do refrigerador. Isto garante a permanência da câmara de mistura em ultra-baixas temperaturas. O porta-amostra ou a célula de pressão está em contato com a câmara de mistura, que atua como um “dedo frio”. Como dito antes, a temperatura da amostra é monitorada por um sensor de temperatura de RuO , ancorado termicamente na célula de pressão ou porta-amostra. A dilouette possui um aquecedor posicionado entre a câmara de mistura e o suporte para o porta-amostra.

Antes de descrevermos o funcionamento de tal aparato mais detalhadamente, é importante conhecer algumas das principais propriedades da mistura He^3/He^4 .

- A mistura He^3/He^4

O He^4 líquido é um sistema quântico de spin nuclear nulo, obedecendo portanto a estatística de Bose-Einstein e que sofre uma transição para o estado superfluido em $T = 2,177\text{K}$ ¹. Por outro lado, o He^3 é um fluido que segue a estatística de Fermi-Dirac (spin nuclear semi-inteiro) e possui uma temperatura de transição superflua de 2,5 mK. A temperatura de superfluidez do He^4 é reduzida quando este é diluído por He^3 , permanecendo na fase normal para misturas com He^3 acima de 67%. A figura 3.7 mostra o diagrama de fases $x\text{-He}^3 \times T$ da mistura He^3/He^4 em pressão de vapor saturado[175]. Pode-se observar que na concentração de 67% de He^3 e a uma temperatura abaixo de 0,87 K, a linha- λ encontra a linha de separação de fases. A partir deste ponto, uma fase rica em He^3 começa a coexistir com uma outra fase rica

¹Este valor corresponde, de forma grosseira, a temperatura máxima de operação de um refrigerador de diluição.

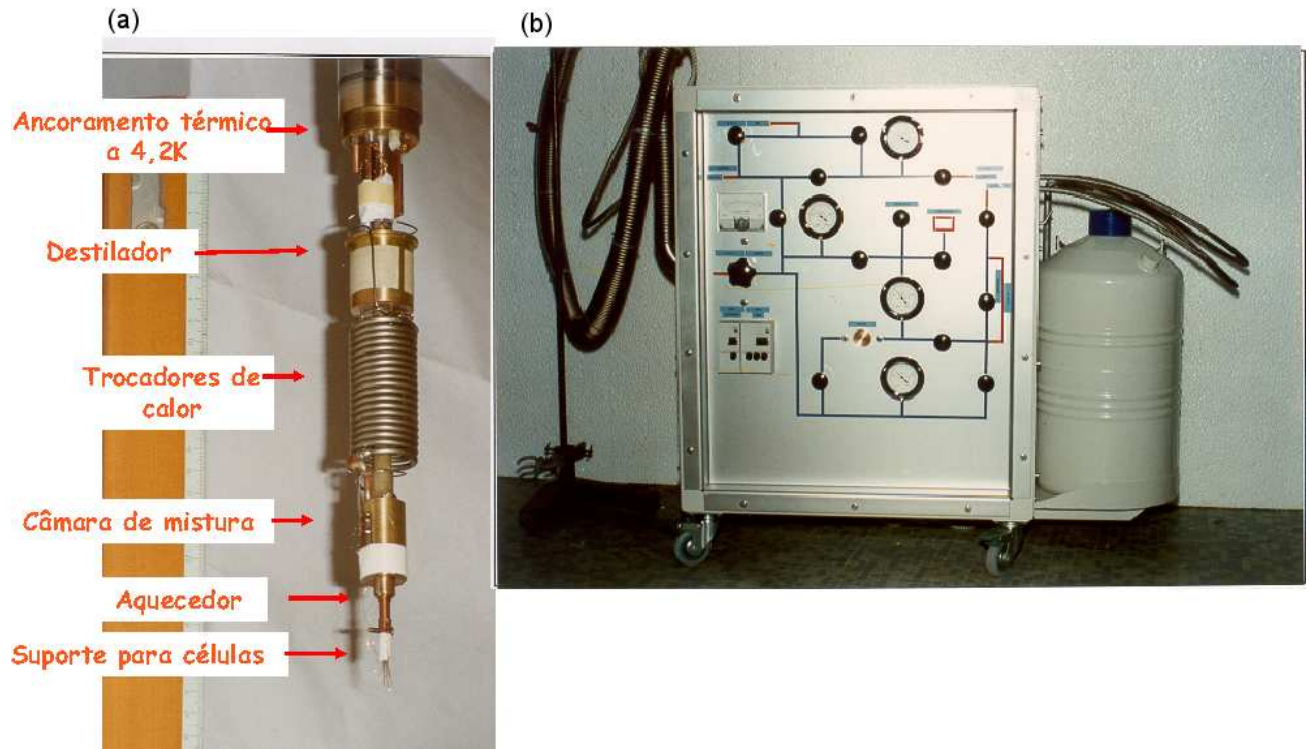


Figura 3.6: (a) Fotografia do *insert* do sistema do refrigerador de diluição de He^3/He^4 do CBPF. (b) Painel de controle do sistema de bombeamento.

em He^4 . À medida que a temperatura diminui, a fase concentrada em He^3 aproxima-se da pureza ($x \rightarrow 1$). No entanto, algo surpreendente ocorre com a fase rica em He^4 : a concentração de He^3 diluído não se anula, mas sim atinge uma concentração constante de 6,5% para $T < 0,1$ K. Esta solubilidade finita é a base da tecnologia dos refrigeradores de diluição He^3/He^4 e pode ser elevada para quase 9,5% com o aumento da pressão.

A explicação para esta fração de He^3 diluído no He^4 pode ser dada em termos de sua energia de ligação em um meio de He^3 e de He^4 . Sabe-se que estes isótopos possuem estrutura química idêntica cujos átomos interagem fracamente via forças de Van Der Waals. Na situação em que há apenas He^3 , sua energia de ligação é dada pelo o calor latente de evaporação. Quando uma pequena quantidade de He^3 é diluída em He^4 ($x \cong 0$), sua energia de ligação aumenta. Isto ocorre porque o He^3 possui uma energia de ponto zero maior que a do He^4 , uma vez que este último possui maior massa. Portanto, os átomos de He^4 ocupam um volume menor que os de He^3 . Com isso, o He^3 tende a estar mais próximo dos átomos de He^4 , caracterizando uma energia de ligação maior neste meio de He^4 . No momento em que a concentração de He^3 aumenta ($x > 0$), pelo princípio da exclusão de Pauli, estes tendem a ocupar níveis de energia cada vez mais altos. Logo, a energia de ligação dos átomos de He^3 deve decrescer com o aumento da concentração x até, eventualmente, alcançar a energia de ligação do He^3 puro. Esta situação de equilíbrio ocorre justamente em $x = 6,5\%$

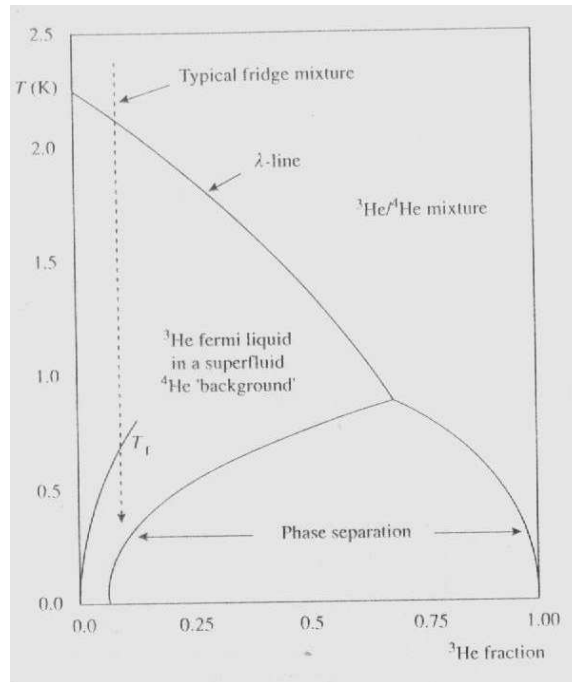


Figura 3.7: Diagrama de fases $x\text{-He}^3 \times T$ da mistura He^3/He^4 em pressão de vapor saturado, onde x é a concentração de He^3 . A linha- λ demarca a transição superfluida do He^4 e T_F é a temperatura de Fermi do He^3 . A região entre as linhas de separação é uma área não acessível de temperatura e concentração para misturas He^3/He^4 [175].

(vide figura 3.8).

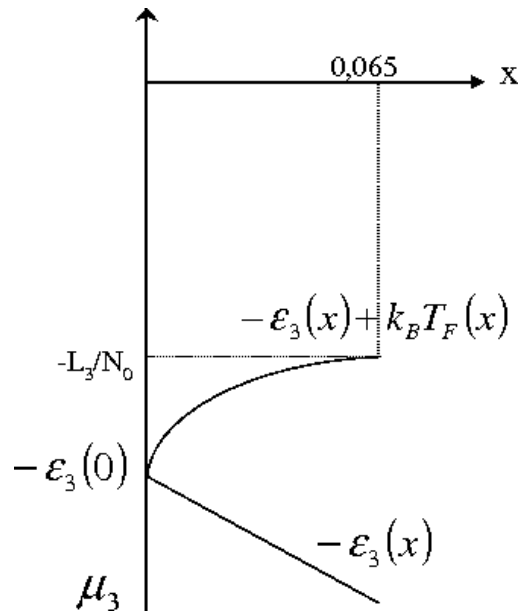


Figura 3.8: Energia de ligação de um átomo de He^3 (μ_3) em um meio de He^3 puro [$\varepsilon_3(0)$] e em um meio diluído He^3/He^4 [$\varepsilon_3(x)$] em função da concentração x [175].

Para se ter uma idéia da importância desta solubilidade finita no sistema de diluição, pode-se comparar sua potência de resfriamento com a de um sistema de evaporação. Por definição, a potência de resfriamento, dQ/dt , (variação de calor da mistura no tempo) de um sistema tipo diluição é proporcional a variação de entalpia da mistura ($\Delta H = H_{diluida} - H_{pura}$). Assim sendo, é possível mostrar que $dQ/dt \propto T^2$ quando $T \leq 0,1 K$ e $x \cong 6,5\%$. Este comportamento é bastante distinto quando comparado com um refrigerador de evaporação cuja quantidade varia exponencialmente com a temperatura, o que é bastante desvantajoso quando se quer atingir temperaturas da ordem de dezenas de mK.

- O refrigerador

O processo de resfriamento dentro da câmara diluidora He^3/He^4 ocorre quando átomos de He^3 são transferidos da fase rica em He^3 para a rica em He^4 . A figura 3.9 mostra um esquema do refrigerador de diluição He^3/He^4 contendo apenas seus principais componentes. Gás de He^3 em temperatura ambiente é injetado a uma pressão de 3 bar na linha de injeção, sendo pré-resfriado logo em seguida por um criostato de banho de He^4 . Apesar do *insert* está em vácuo, isolando termicamente os componentes da dilouette, existe um ancoramento térmico a 4,2K acima desses componentes, que permite o pré-resfriamento do gás que entra. O gás injetado é condensado após passar por impedância primária situada acima da câmara destiladora. As impedâncias do refrigerador consistem de tubos capilares muito longos enrolados em espiral capazes de imprimir uma variação de pressão no gás. A temperatura do He^3 , agora líquido, atinge cerca de 1,5 K e este continua a fluir pelo tubo de injeção. O líquido alcança o primeiro trocador de calor que está em contato térmico com a câmara destiladora a 0,7 K. Uma segunda impedância, localizada abaixo da câmara destiladora, atua com o objetivo de evitar que o He^3 líquido reevapore. Em seguida, o líquido atravessa vários trocadores de calor até ser resfriado o suficiente para ser injetado na parte superior da câmara de mistura.

As duas fases rica em He^3 e em He^4 encontram-se na câmara de mistura que está a uma temperatura de 0,01 K. A fase rica em He^3 deposita-se acima da diluída devido à sua menor densidade. Um tubo de aspiração com diâmetro mais largo que o injetor conecta a parte inferior da câmara de mistura com o destilador. Na câmara destiladora, devido a diferença de pressão de vapor He^3/He^4 , cerca de 90% do vapor ali presente é de He^3 , enquanto que uma concentração menor que 1% se mantém no líquido diluído. Um sistema de bombeio retira o vapor de He^3 do destilador provocando um gradiente de concentração nas fases diluídas existentes nas duas câmaras. Este gradiente induz um fluxo de He^3 da câmara de mistura para o destilador, motivando a passagem de He^3 da fase pura para a diluída com o objetivo de manter a concentração de 6,5%. Neste momento, o He^3 perde energia térmica por sair de um estado de maior entropia (fase concentrada). Para que o processo de resfriamento seja contínuo, o vapor de He^3 bombeado para fora do destilador é reinjetado, fechando o ciclo. O líquido que atravessa o canal de aspiração é usado para resfriar o He^3 reinjetado ao atravessar os trocadores de calor localizados entre o destilador e a câmara de mistura.

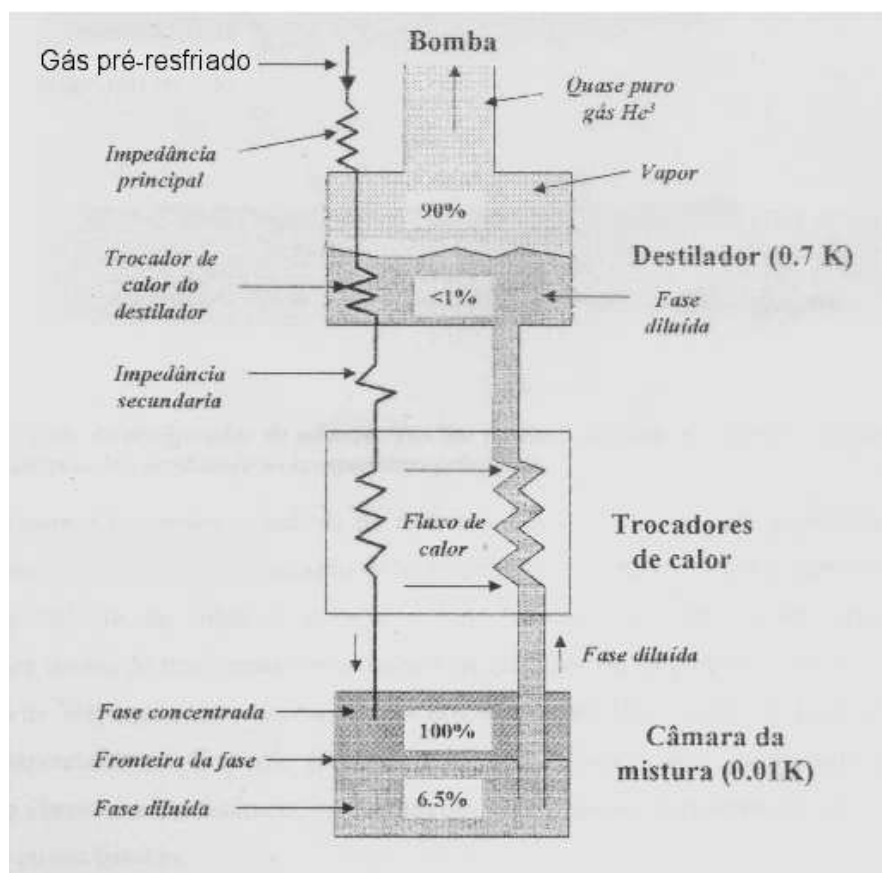


Figura 3.9: Figura esquemática dos principais componentes de um refrigerador de diluição He^3/He^4 [176].

O fluxo de He^3 é mantido continuamente pelo sistema de bombeamento em temperatura ambiente. A figura 3.10 apresenta um esquema do circuito de bombeio de gás acoplado a diluete. Ele é composto por compressor, bomba de vácuo mecânica, filtros e tanques para armazenamento da mistura que operam em pressão sub-atmosférica. Além disso, uma “armadilha fria” deve ser instalada depois da bomba para impedir a passagem de impurezas e gases orgânicos passíveis de adentrarem no sistema por alguma fuga.

3.4 Célula de pressão

Após a seleção realizada em nossas amostras, devido à possível existência de domínios de In, atingimos o estágio onde medidas de resistividade AC sob pressão hidrostática podem ser efetuadas. Para a realização dessas medidas, fizemos uso de dois modelos de células de pressão líquidas, uma capaz de atingir 12Kbar e outra, 25Kbar. Células de pressão líquidas são aquelas cujo meio de transmissão da pressão é um líquido. No nosso caso, três líquidos foram usados: óleo mineral e n-penteno na proporção 40:60, em medidas até 12Kbar, FluorInert FC75 e FluorInert FC70+FC77. Os líquidos FluorInert conseguem manter a pressão hidrostática até 30 Kbar aproximadamente. Isto ocorre devido a sua

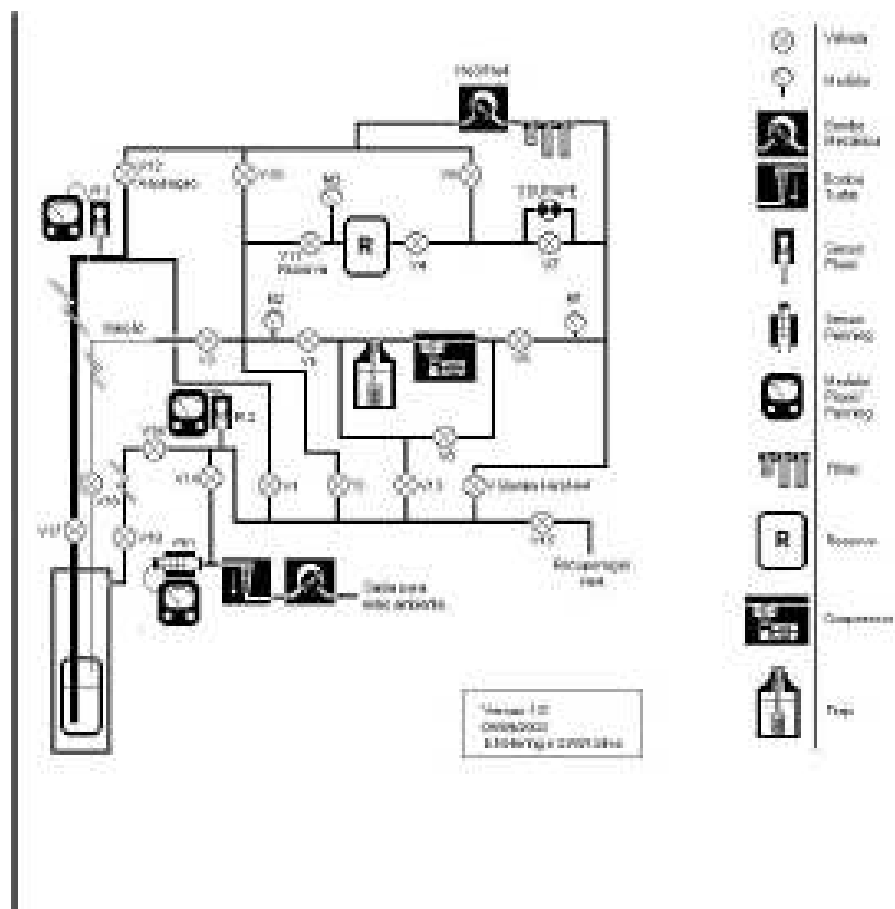


Figura 3.10: Figura esquemática do circuito de bombeio de gás acoplado a diluete [177].

baixa viscosidade. Além disso, eles possuem baixa compressibilidade e boa condutividade térmica. Os FluorInerts são quimicamente inativos, não reagindo com nenhum componente da célula de pressão ou amostras. Em particular, a mistura de FC70+FC77 garante resultados ainda melhores. A temperatura de solidificação dos FluorInert FC70 e FC77 é de 248 K e 163 K, respectivamente. Esta diferença assegura que não haja variações repentinas nas propriedades termodinâmicas durante a solidificação do meio de transmissão de pressão[178].

O corpo principal desses dois modelos de célula é confeccionado com uma liga metálica não-magnética de CuBe. A célula de 25Kbar possui ainda um núcleo de aço reforçado MP35N. Esse corpo é atravessado por um furo cilíndrico central, onde é introduzido um copo de teflon, que é preenchido com o líquido. Na parte inferior do copo, um anel de CuBe é encaixado, dando apoio a um pistão de carbetto de tugstênio. Em seguida, um parafuso com um orifício central e uma pastilha de CuBe móvel fecham essa extremidade da célula. Do outro lado do copo, é mergulhado o porta-amostra da célula de pressão, que encontra-se fixo em uma rolha de aço reforçado. Para garantir a vedação, dois anéis de CuBe são encaixados entre a rolha e o copo. A angulação do anel mais próximo ao copo contém a deformação nas bordas, prevenindo vazamentos de líquido. Para melhor visual-

ização, um desenho esquemático é apresentado na figura 3.11. Toda a fiação necessária é

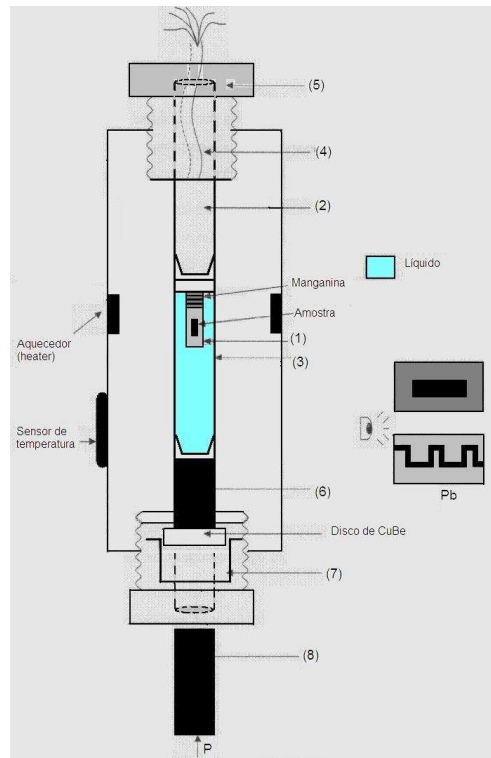


Figura 3.11: Figura esquemática da célula de pressão de 12 Kbar.

passada através de um orifício aberto na rolha, que é totalmente vedado com resina Sty-cast preto 2850FT. O porta-amostra é feito de PVC e contém uma bobina de manganina, que funciona como um manômetro resistivo em temperatura ambiente². A resistência da manganina varia com a pressão de acordo com a expressão:

$$R(P) = R(P = 0)[1 + 2,5 \times 10^{-3} P] \quad (3.1)$$

Um segundo sensor de pressão, uma fita de Pb de alta pureza, é fixado na parte de trás do porta-amostra com o objetivo de medir a pressão da célula quando a temperatura é reduzida. A temperatura de transição supercondutora do chumbo depende sensivelmente da pressão a que se encontra submetido. Instalamos de uma a três amostras no porta-amostra, que haviam sido guardadas com a safira e os contatos. De forma semelhante à instalação no porta-amostra para medidas em pressão ambiente, os fios de platina são soldados as terminais de cobre, que atravessaram a rolha. A célula possui ainda um fio de manganina de aproximadamente 50Ω , dobrado na metade do comprimento, cuidadosamente enrolado no meio da célula e colado com verniz GE. Esse fio funciona como um aquecedor para as medidas em altas temperaturas.

A aplicação de pressão é feita com o auxílio de uma prensa hidráulica capaz de aplicar até 20 toneladas-força. A célula é acoplada a um suporte que permite que a extremidade

²É importante lembrar que a manganina deve ser ciclada termicamente e em pressão antes de ser colocada no porta amostras pois esta apresenta um comportamento de histerese da resistividade com a pressão e temperatura[179].

por onde passa a fiação fique virada para baixo, com a célula perfeitamente na vertical. Um pistão externo é introduzido na outra extremidade (vide figura 3.11), a prensa é acionada, imprimindo uma certa pressão, que será transmitida ao pistão externo, pastilha de CuBe e pistão interno. Nesse processo, o copo de teflon é comprimido, aumentando a pressão no seu interior. Para manter essa pressão após a liberação da prensa, o parafuso é rosqueado até atingir a pastilha de CuBe. A todo instante, a pressão aplicada deve ser monitorada através da resistividade da manganina.

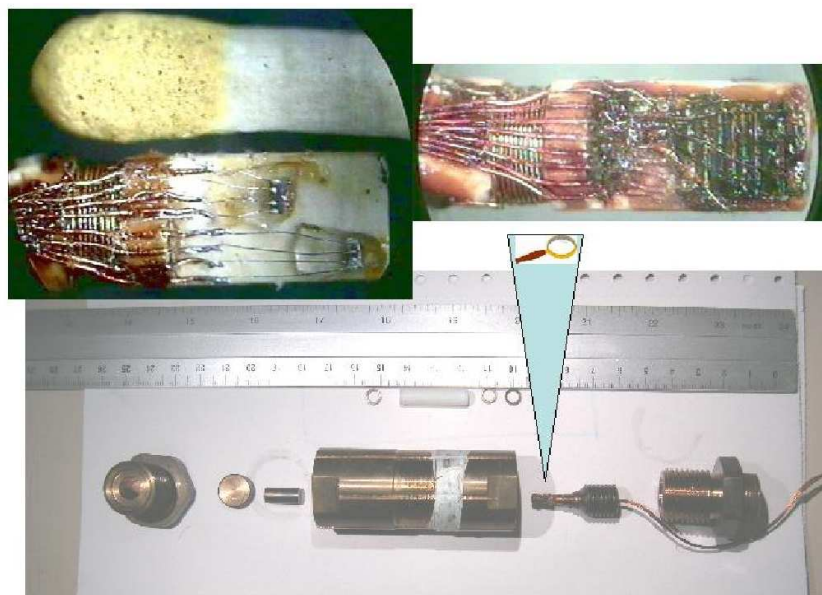


Figura 3.12: Fotografia dos componentes da célula de pressão. Em destaque à esquerda, o porta amostras contendo 2 amostras com seus respectivos contatos e à direita o sensor de Pb.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Este capítulo é dedicado à apresentação de nossos resultados e discussão dos mesmos. A tabela 4 contém as informações de cada lote de amostras fornecidas pelo Prof. Dr. Pascoal G. Pagliuso da Universidade de Campinas, São Paulo. Os monocristais de $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ foram crescidos de acordo com o processo descrito no capítulo anterior no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos da UNICAMP. Apesar de não ter havido uma caracterização individual das amostras por difração de raio-X ou técnicas similares, esperamos por características microscópicas semelhantes às encontradas por Daniel e colaboradores [170], uma vez que o processo de síntese é exatamente o mesmo do realizado por aquele grupo. Inicialmente mostraremos medidas de resistividade AC ($R \times T$) realizadas em pressão ambiente na faixa de alta (1,5-300 K) e baixas (0,1-1,5 K) temperaturas para todas as amostras selecionadas de acordo com os critérios expostos no capítulo anterior. Em seguida, mostraremos os resultados obtidos sob pressão hidrostática (0-30 Kbar), considerando os mesmos intervalos de temperatura. Observamos uma grande riqueza de fenômenos físicos que motivaram muitas interpretações e debates.

Código do lote	Concentração nominal de Sn (x^*)
PG595	0,18
PG596	0,12
PG639	0,20
PG756	0,12
PG757	0,18
PG778	0,06
PG872	0,03
PG873	0,09
PG874	0,15

Tabela 4.1: Tabela de informação dos lotes de amostras preparadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos da Unicamp (SP).

4.1 Medidas de resistividade AC em pressão ambiente

Com o primeiro objetivo de fazer uma triagem nas amostras fornecidas, medidas de resistividade AC em pressão ambiente foram realizadas. A figura 4.1 mostra alguns exemplos de curvas obtidas na região de altas temperaturas para amostras com distintas concentrações de Sn. Observa-se que a resistividade apresenta um comportamento típico de materiais férmions pesados, caracterizado por uma fraca dependência com a temperatura acima de uma temperatura característica, seguido por um rápido decréscimo em mais baixas temperaturas. Para as concentrações estudadas, as curvas apresentam um máximo numa faixa de $\sim 45 - 60K$, que está associado a um *crossover* de um estado tipo espalhamento Kondo incoerente em mais alta temperatura e um estado de banda coerente tipo férmion pesado em baixa temperatura. Com o aumento da concentração de Sn, o máximo desloca-se para temperaturas mais altas e o pico em T_{max} alarga-se. Esse deslocamento do máximo parece refletir o aumento da hibridização e, conseqüentemente, da temperatura Kondo com a dopagem. Pode-se dizer que esse comportamento era esperado, visto que para o $CeIn_3$ a dopagem com Sn reduziu a separação entre a energia de Fermi e o nível $4f$, conduzindo o sistema para o regime de valência mista[167].

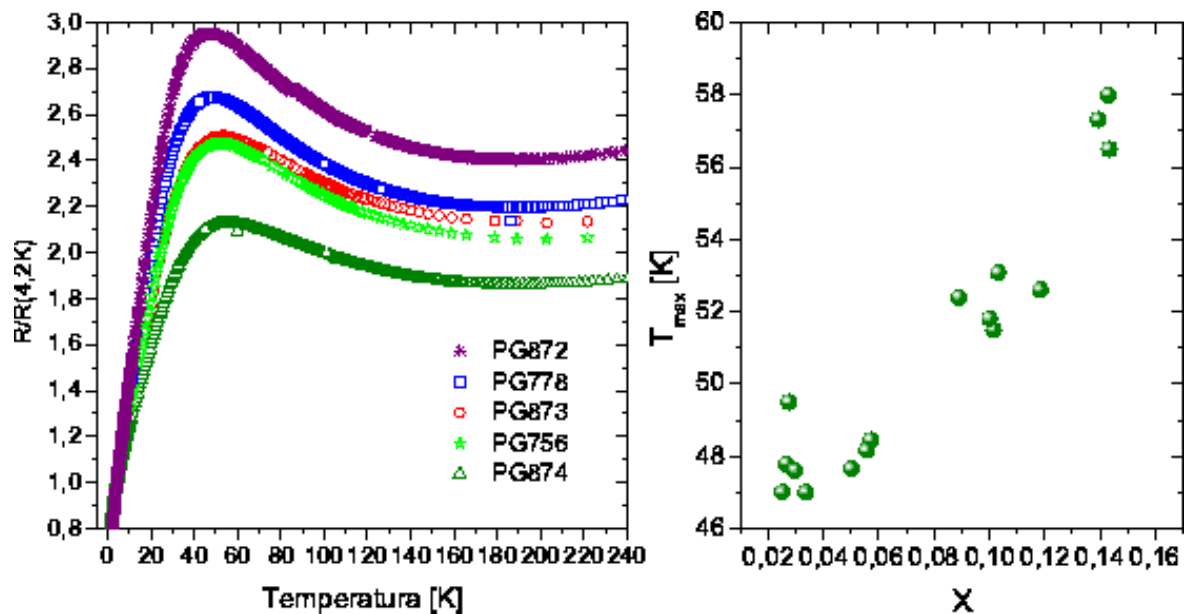


Figura 4.1: (a) Resistência em função da temperatura na região de altas temperaturas em pressão ambiente para amostras de distintas concentrações de Sn. (b) Temperatura máxima em função da concentração.

Para temperaturas mais baixas, as curvas de resistividade por nós obtidas, mostraram um comportamento distinto do encontrado para o composto não-dopado, $CeCoIn_5$, e também diferiram de observações anteriormente feitas para o dopado. Em campo magnético nulo e pressão ambiente, esses sistemas haviam exibido uma resistividade linear com a temperatura logo acima da transição SC até cerca de 20K. Esse seria mais um sinal do comportamento NLF na proximidade de um PCQ, como também poderia ser associado à supercondutividade mediada magneticamente. Contudo, observamos essa dependência

linear da resistividade apenas numa faixa intermediária de temperatura, entre cerca de 20 e 6K, seguida por uma dependência sublinear até a transição. Para determinar o comportamento da curva nessa região de baixa temperatura, iniciamos com uma identificação visual grosseira do intervalo de validade de cada dependência. Em seguida, um ajuste da lei de potência $R(T) = R_0 + AT^n$ em cada intervalo foi realizado. O método de ajuste consiste no algoritmo de Levenberg-Marquardt[182], baseado no método de mínimos quadrados, que trata um problema de minimização numérica de uma função não-linear. O algoritmo é bastante robusto e garante bons resultados mesmo quando a solução inicial, dada como entrada, está distante da solução final. A escolha do melhor conjunto de parâmetros é feita após diversos ajustes impondo pequenas variações nos limites do intervalo de temperatura considerado. Nos casos onde havia transição supercondutora, tomamos como ponto inicial uma temperatura de poucos décimos de Kelvin acima da transição. O ponto final é marcado de acordo com a mudança de tendência da curva. Em seguida, recorremos ao que chamamos de *método da horizontal*[165]. Utilizando os parâmetros obtidos dos ajustes que são, à princípio, os melhores, um gráfico $(R - R_0)/T^n \times T$ é feito. O conjunto de parâmetros adequados permitirá que observemos uma tendência praticamente horizontal da curva em uma ampla faixa de temperatura. Além de servir como um critério de controle para o ajuste, este procedimento é útil para determinar outras temperaturas características tais como T_c , T_{LF} ($n = 2$) e T_{PG} . As temperaturas características são determinadas a partir dos desvios da tendência horizontal. A figura 4.2 mostra um exemplo de aplicação deste método em medidas de resistividade sob pressão no composto puro CeCoIn_5 e em algumas de nossas medidas.

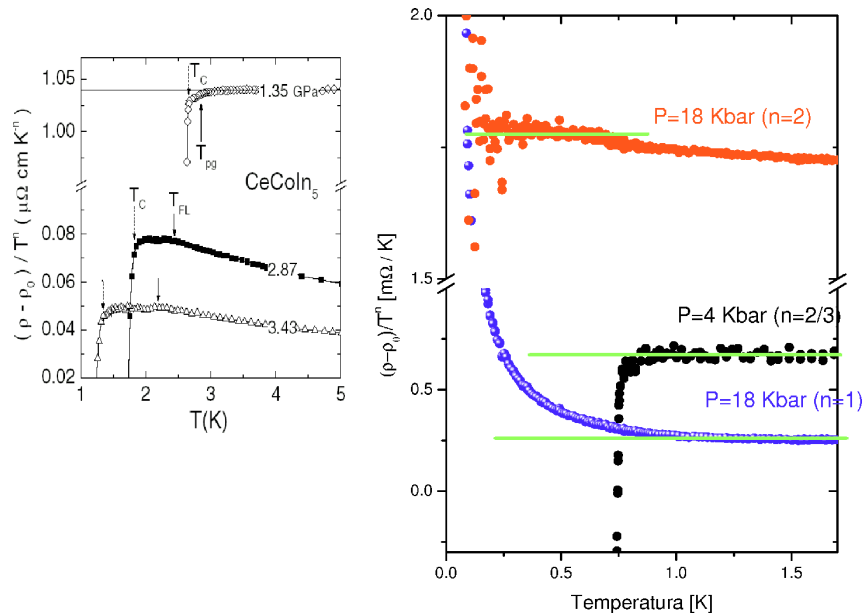


Figura 4.2: Método da “horizontal”: $(R - R_0)/T^n \times T$. Temperaturas características tais como T_c , T_{LF} e T_{pg} podem ser obtidas a partir do limiar em que a curva desvia da horizontal[165]. O gráfico à direita mostra a aplicação do método em nossos dados.

Após os ajustes cuidadosamente realizados como descrito acima, o expoente encon-

trado para a região da curva imediatamente acima da transição SC foi de $n = 0,6 \pm 0,1$ para todas as concentrações estudadas nesse trabalho. Nenhuma tendência clara de evolução do expoente com a concentração de Sn pôde ser observada, apenas um leve crescimento com o aumento de x , dentro do intervalo já mencionado. A identificação da lei de potência em temperatura, obedecida pela resistividade elétrica, tem sido usada como uma indicação do comportamento NLF (ou LF, caso seja $n = 2$), associado à criticalidade quântica. Teorias de flutuação de spin têm explicado com sucesso a origem de vários desses expoentes, por exemplo $n = 1$, associado a flutuações de spin antiferromagnéticas em duas dimensões. No entanto, os valores dos expoentes obtidos aqui não encontram explicação nas teorias usuais de flutuação de spin. Outros sistemas já apresentaram tal dependência sublinear da resistividade, inclusive o próprio CeCoIn_5 , sob campo aplicado. O ponto de interseção entre eles parece ser a proximidade de uma instabilidade magnética. Os compostos URu_2Si_2 [147] e YbAgGe [148] apresentam tal comportamento em seus regimes NLF induzidos por campo. Já o Na_xCoO_2 [149] próximo a uma instabilidade de onda de densidade de spin, o CeRhIn_5 em $P=21\text{Kbar}$ e o CeCoIn_5 em altos campos exibem uma dependência $T^{2/3}$. Vale lembrar que é nessa pressão que o CeRhIn_5 desenvolve supercondutividade e a fase AF desaparece no domo SC. Para o CeCoIn_5 , análises de escala mostraram estar esse expoente diretamente relacionado ao PCQ induzido por campo em Hc_2 [145].

No caso do composto dopado, $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$, também encontramos $n = 2/3$ para várias concentrações estudadas em $P = 0$ (ver figura 4.3a). Pode-se imaginar que a

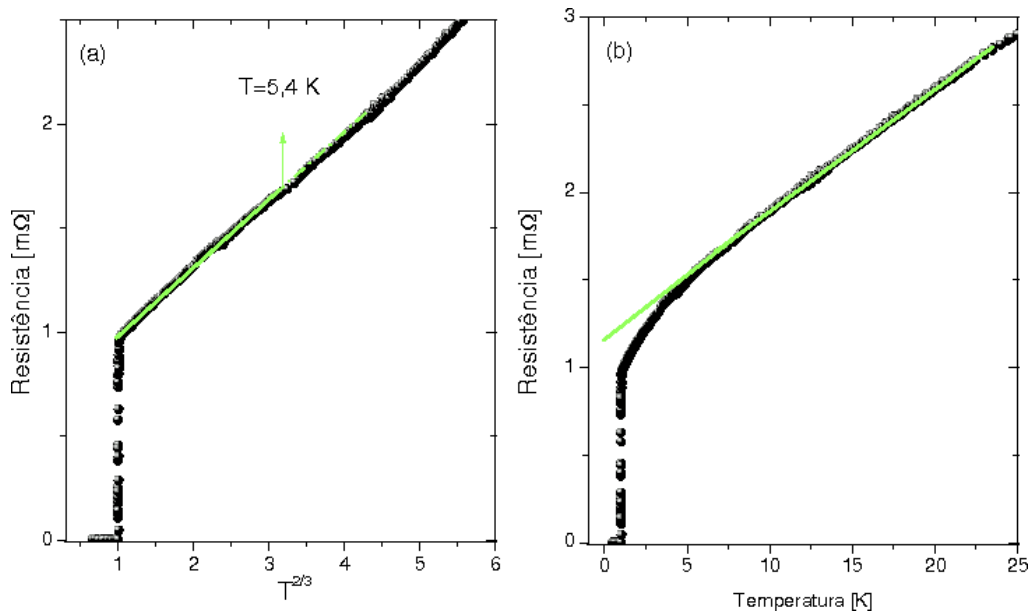


Figura 4.3: (a) Resistência em função de $T^{2,3}$. A curva afasta-se da dependência sub-linear em $T \approx 5,4\text{K}$. (b) Resistência versus temperatura. Para $T > 6\text{K}$, a lei de potência obedecida pela curva possui expoente igual a unidade.

dopagem com Sn tem efeito semelhante ao do campo magnético, no que diz respeito a revelar a instabilidade magnética no PCQ do CeCoIn_5 . Ambos suprimem a supercondu-

tividade e a ordem magnética escondida simultaneamente, mas de tal forma que ainda permite perceber os “sinais” da instabilidade. Uma explicação alternativa para expoentes sublineares no $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ foi apresentada por E. D. Bauer e colaboradores [172], que encontraram expoentes $n = 0,8 - 0,9$ para $T < 5K$. Eles associam esses expoentes possivelmente à presença de filamentos de In supercondutor.

No que diz respeito a transição supercondutora, ou a ausência da mesma dependendo da concentração de Sn, um panorama geral é apresentado nos gráficos 4.4. Cada lote de

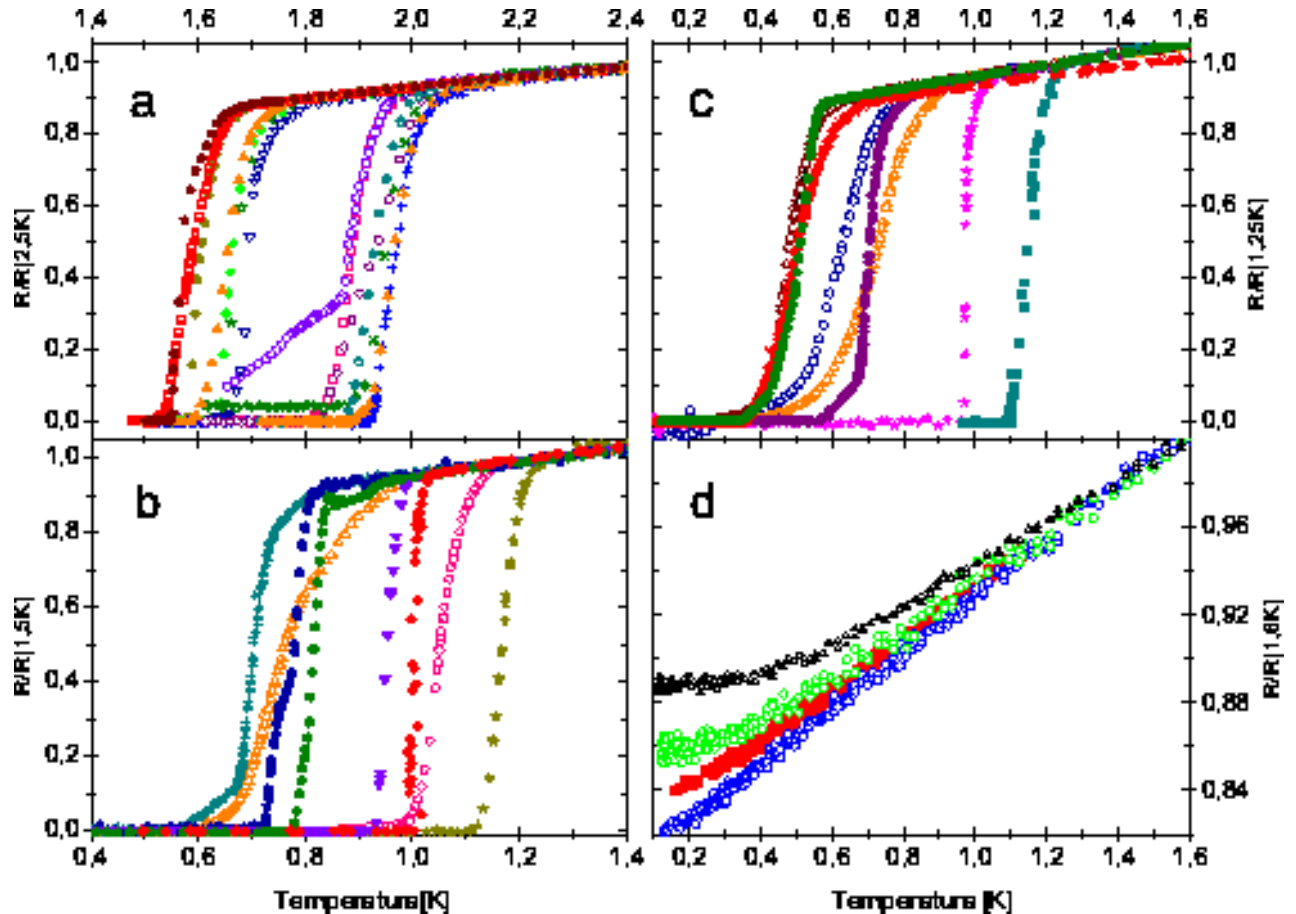


Figura 4.4: Curvas de resistência versus temperatura obtida a partir de vários lotes de amostras. Em (a) lotes PG778 ($x^*=0,06$) e PG872 ($x^*=0,03$); (b) PG756 ($x^*=0,12$); (c) PG596 ($x^*=0,12$), PG874 ($x^*=0,15$), PG873 ($x^*=0,09$); (d) PG595 ($x^*=0,18$) e PG757 ($x^*=0,18$).

amostras apresentou uma certa variação no conteúdo de Sn, refletida na dispersão de T_c s encontrada. Além disso, a forma da transição em si não obedeceu nenhum padrão dentro de cada lote nem tendência alguma foi observada com a variação do conteúdo de Sn. Algumas curvas apresentaram uma espécie de rampa quando a amostra estava saindo do estado supercondutor, antes da transição propriamente dita (ver curva violeta em 4.4b e verde em 4.4c). Outras não atingiram resistência nula, mantendo uma resistência residual até a mais baixa temperatura alcançada (curva oliva em 4.4a e marrom em 4.4c). Uma queda acentuada na resistência imediatamente acima da transição foi observada para um

grande número de amostras, como mais claramente pode ser visto na curva verde em 4.4b. Foi possível também constatar que algumas amostras apresentavam uma distribuição heterogênea de Sn, atestada pela presença de transições múltiplas (ver curva azul escuro em 4.4b). Com respeito à largura da transição, as amostras também não apresentam um padrão rígido, sendo observadas desde transições bastante agudas ($\Delta T_c < 10mK$), como a da curva vermelha em 4.4b, até transições que se estendem por quase 0,5K, curva lanranja em 4.4b, em um mesmo lote.

Retornando à questão da variação de temperaturas críticas dentro de cada lote, tomemos como exemplo as curvas na figura 4.4b, cujas amostras vieram do mesmo lote. Nesse caso, percebe-se claramente a necessidade de definir a concentração de Sn presente em cada amostra, não pela concentração nominal de cada lote, mas de uma forma alternativa. Levando-se em consideração os estudos realizados em [170], a temperatura crítica supercondutora possui uma dependência linear com a concentração de Sn dada por $T_c(x) = 2,3 - 12,8x$. Dessa forma, podemos redefinir a concentração a partir da temperatura crítica encontrada, substituindo-a diretamente na equação acima. Este valor de x será o utilizado de agora em diante. A determinação da temperatura crítica supercondutora foi realizada conforme demonstrado no gráfico 4.5. Faz-se um ajuste linear logo acima da transição e outro ao longo da mesma. O ponto de interseção das duas retas determina o valor de T_c . Para transições que possuem uma certa largura, utilizamos o “método da horizontal” [165].

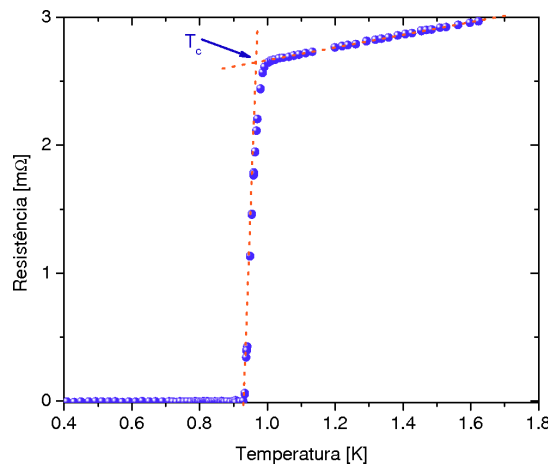


Figura 4.5: Gráfico esquemático que explica como determinamos a temperatura crítica supercondutora de nossos dados. A interseção das duas retas determina T_c .

Para as amostras com $x \geq 0,18$, a supercondutividade é completamente suprimida e, portanto, não mais poderemos usar o critério exposto acima para determinar a concentração. Exemplos de curvas encontradas para esse grupo são apresentados em 4.4d. Dois comportamentos bem distintos foram observados para essas amostras. Algumas, como no caso das curvas vermelha e azul, apresentam comportamento NLF com expoente $n \approx 1$. Outras encontram-se no regime LF, como nas curvas preta e verde¹. A temperatura

¹Em trabalho anterior, referência [172], não foi observado comportamento LF para temperaturas acima de 0,4K e para concentrações de até $x = 0,24$.

abaixo da qual o comportamento LF é atingido é tipicamente inferior a 1K. Acima desta temperatura, o expoente determinado foi $n = 1$. Como as amostras que apresentaram tais comportamentos, NLF e LF, possuem a mesma concentração nominal, $x = 0,18$, podemos inferir que, assim que a supercondutividade é suprimida, surge o regime NLF, seguido imediatamente pelo LF. Esses resultados apontam para a possível sintonia de um PCQ pela dopagem com Sn, semelhante ao que ocorre com o campo magnético.

Para o $\text{CeIn}_{3-y}\text{Sn}_y$, também é observado um PCQ induzido pela dopagem em $y \approx 0,7$ [168]. Para esse composto, a temperatura de Néel é conduzida a zero pelo aumento na hibridização dos elétrons $4f$ com a banda de condução, devido ao fato do Sn possuir um elétron a mais que o In. No $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$, o aumento de T_{max} com x também indica um aumento na hibridização. Dessa forma, parece que a dopagem com Sn não apenas introduz desordem no sistema, principal responsável pela supressão da supercondutividade, como também conduz o sistema para um PCQ. Do mesmo modo que ocorre quando campo magnético é aplicado, podemos supor que o PCQ, aqui encontrado, seja de origem magnética apesar da aparente coincidência do mesmo com a supressão total da supercondutividade. Uma outra possibilidade seria um PCQ superconductor alcançado quando T_c é conduzida a zero pela quebra de pares por desordem. As propriedades desse PCQ foram estudadas por Ramazashvili e Coleman[181], que mostraram que as flutuações supercondutoras são caracterizadas pelo expoente crítico dinâmico $z = 2$.

Os resultados para pressão ambiente estão resumidos no diagrama de fases temperatura-concentração na figura 4.6. Os círculos correspondem às médias das temperaturas críticas obtidas para cada lote de amostras. Assim como os triângulos são as médias das temperaturas do máximo da resistividade encontradas em cada grupo. As linhas tracejadas são apenas guia de olhos. E, finalmente, a média das temperaturas abaixo das quais as amostras da única concentração além da região supercondutora estudada apresentaram comportamento líquido de Fermi é assinalada por T_{LF} . Em toda região acima da fase supercondutora o expoente encontrado foi $n = 0,6 \pm 0,1$, evoluindo para $n = 1$ com a supressão da supercondutividade.

4.2 Medidas de resistividade AC sob pressão hidrostática

Após as medidas em pressão ambiente, realizadas com o objetivo principal de fazer uma triagem nas amostras, foi possível realizar medidas de resistividade elétrica sob pressão hidrostática para algumas delas. As amostras cujas curvas em 4.4 possuem símbolos cheios foram submetidas a uma série de medidas sob pressão, com intervalos e passos variáveis. Para todos os casos, o comportamento da resistividade obedeceu um padrão geral, independente da concentração, que será exposto a seguir. A figura 4.7 apresenta a resistividade no intervalo de altas temperaturas para várias pressões, P . Semelhante ao composto puro, T_{max} move-se para temperaturas mais altas com o aumento da pressão e o pico alarga-se. Esta variação em T_{max} é um reflexo direto da influência da pressão hidrostática na hibridização eletrônica do material, como esperado. A resistividade acima de T_{max} cresce monotonicamente, enquanto que a resistividade abaixo de T_{max} decresce. Esta resposta à pressão é típica de materiais FPs baseados em Ce[180] e mostra como as regiões de espalhamento Kondo e de estado coerente manifestam-se diferentemente sob

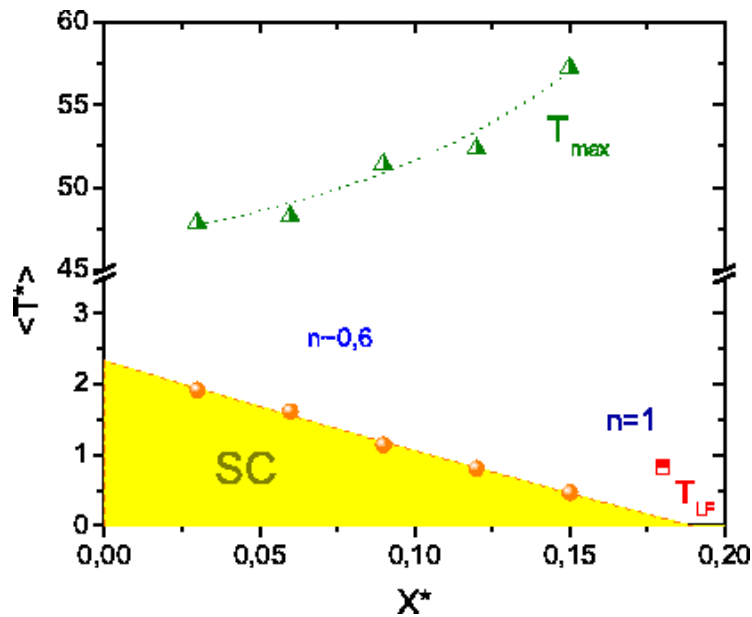


Figura 4.6: Diagrama $\langle T^* \rangle \times x^*$. Os pontos correspondem a valores médios encontrados para cada concentração nominal x^* . Comportamento NLF (expoente $n \approx 1$) foi encontrado para $x^*=0,18$, desde 100mK. A linha tracejada que liga as temperaturas críticas supercondutoras é um “guia de olhos”, enquanto que a linha que conecta as temperaturas do máximo da resistividade, T_{max} , é um ajuste exponencial.

pressão. Ainda vale reparar que a evolução das curvas de resistividade com a pressão e com a dopagem é bastante semelhante, reforçando a idéia do aumento de T_K com x .

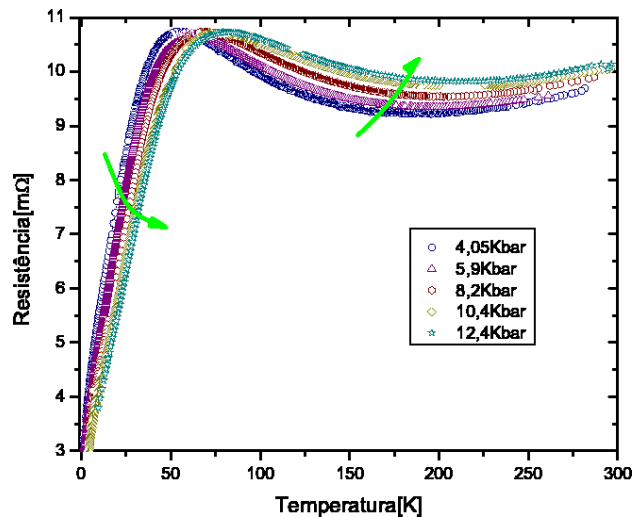


Figura 4.7: Resistência variando com a temperatura sob pressão aplicada na região de altas temperaturas. As setas indicam o aumento e o decréscimo da resistência à medida que a pressão aumenta.

As medidas em baixa temperatura apresentam diferenças entre o composto puro e o dopado. Para as concentrações onde a transição SC ainda se fazia presente, podemos

observar que T_c diminui com a pressão, como exemplificado na figura 4.8. Para CeCoIn_5 , no entanto, T_c inicialmente cresce com a pressão até atingir um máximo em $P \approx 15\text{Kbar}$, para só em seguida cair. A presença do máximo de T_c em função de P reflete uma “otimização” dos mecanismos responsáveis pela supercondutividade. Isto também teve influência na largura da transição, que se torna mais estreita nessa pressão[165]. Fazendo uma comparação com outros compostos férmions pesados supercondutores baseados em Ce, este máximo estaria localizado sobre o PCQ, onde as flutuações críticas quânticas seriam mais importantes. De acordo com os experimentos que associaram aplicação de pressão e campo, este fato parece também ser verdadeiro para o CeCoIn_5 . No caso do composto dopado, pode-se imaginar duas situações: a primeira em que a dopagem levou o sistema para além do PCQ pelo aumento da hibridização e a segunda onde a “ordem escondida” ainda estaria presente. Na primeira situação, entende-se facilmente que a pressão diminuiria T_c por afastar ainda mais o sistema do PCQ. Já na segunda, esperaria-se que T_c inicialmente subisse para só em seguida diminuir. De fato, quanto menor é a concentração de Sn, mais lenta é a queda inicial de T_c , chegando mesmo a permanecer estacionária, dentro do erro experimental, por um amplo intervalo de pressão. No entanto, deve-se atentar para o fato de não ser possível fazer uma correspondência simples entre dopagem e pressão física. A dopagem teve outro efeito importante além do aumento da hibridização, gerou desordem, que resultou no rápido decréscimo de T_c [169]. Além disso, a pressão parece intensificar o efeito da desordem por alargar consideravelmente a transição supercondutora. Assim, o efeito da desordem introduzida pelo Sn na supercondutividade mostrou-se mais drástico do que o possível benefício da aproximação do PCQ.

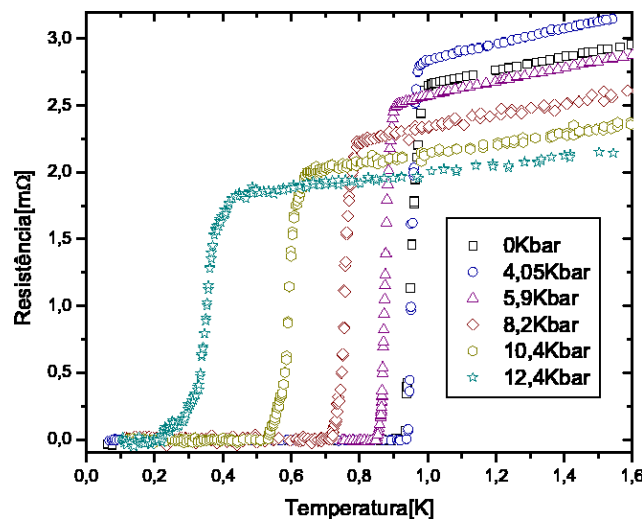


Figura 4.8: Resistência em função da temperatura sob pressão aplicada na região de baixas temperaturas para uma amostra com $x \approx 0,1$.

Contudo, para uma dada concentração, podemos associar o efeito da pressão unicamente com o aumento da hibridização. Este fato guiou-nos na busca de um modelo que descrevesse, mesmo que simplificada, a variação de T_c com a pressão. O modelo usado aqui é um modelo de duas bandas, que trata da influência da hibridização em supercondutores de banda estreita[183, 184]. Ele é caracterizado pela superposição de

duas bandas: uma estreita com uma grande densidade de estados no nível de Fermi e uma larga com uma baixa densidade de estados. Originalmente, o modelo foi aplicado a metais de transição e a cupratos, considerando as bandas s-d e s-p, respectivamente. No caso da aplicação a supercondutores férmions pesados, a banda estreita a considerar é a f . O sistema é descrito por um hamiltoniano que contém um termo referente as duas bandas sem interação, um representando a interação atrativa entre os elétrons da banda estreita com spins opostos num mesmo sítio e, finalmente, o termo de mistura. Usando uma aproximação de campo médio, os autores derivaram a dependência da temperatura crítica com a hibridização. A partir daí, foi possível obter a seguinte expressão para T_c como uma função da pressão hidrostática,

$$T_c(P) = p_1(p_2 - P)e^{[p_3(p_2 - P)]} \quad (4.1)$$

onde p_1, p_2, p_3 são parâmetros ajustáveis e P é a pressão hidrostática. Usaremos essa expressão para ajustar nossos dados de T_c em função de P , o que nos permitirá determinar a pressão crítica, P_c , onde a supercondutividade é completamente suprimida.

Das curvas de resistividade sob pressão, para as diversas amostras selecionadas, obtivemos o conjunto de dados apresentado no gráfico 4.9. As curvas pontilhadas representam os ajustes realizados com a expressão mostrada anteriormente. Infelizmente para algumas amostras selecionadas, não foi possível realizar uma série completa de medidas sob pressão, inviabilizando um ajuste razoável dos dados. Especialmente, não foi possível incluir nesse gráfico, as amostras com mais baixa concentração de Sn (PG778), pois a T_c pouco (ou nada) variou no intervalo de pressão considerado, não nos permitindo fazer o ajuste. Além disso, a T_c em $P = 0$ dessas amostras encontra-se justamente entre os limites de temperatura dos dois equipamentos de refrigeração utilizados (criostato de fluxo e refrigerador de diluição). A incerteza dos sensores de temperatura ao passar de um equipamento para outro não nos permitiu determinar com a precisão necessária variações tão pequenas em T_c .

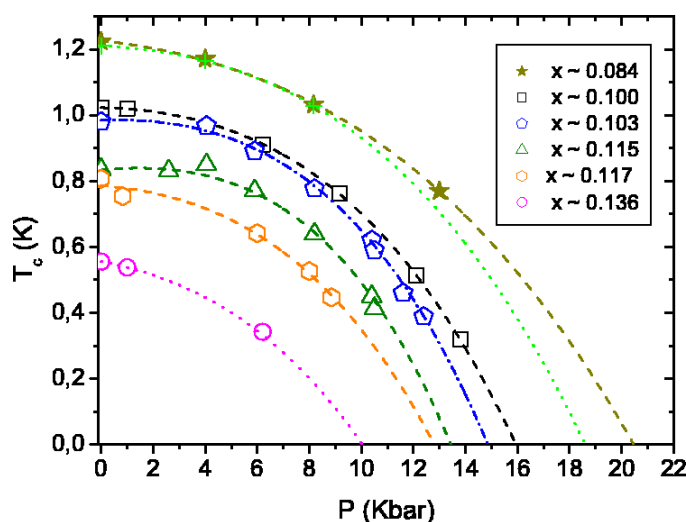


Figura 4.9: Diagramas contendo $P \times T_c$ para as diversas amostras selecionadas. As linhas pontilhadas são os ajustes efetuados a partir da expressão 4.1.

A partir da figura 4.9, observamos que a expressão 4.1 ajusta os dados, descrevendo bastante bem o comportamento de T_c com a pressão. Diretamente dos ajustes, obtivemos P_c para cada amostra estudada. Como já observado antes, T_c varia lentamente para baixas pressões, para só em seguida cair. Esse queda parece mais acentuada quanto maior a concentração de Sn. Para visualizar melhor esse fato, realizamos uma normalização, dividindo $T_c(P)$ por $T_c(P = 0)$, conforme mostrado na figura 4.10(a). Apesar de ser sutil, é possível observar as diferentes velocidades de queda de T_c . Por outro lado, se normalizarmos também o eixo das pressões na forma P/P_c [vide figura 4.10(b)], verificamos o completo colapso das curvas. Portanto, constatamos um comportamento universal que relaciona estas duas quantidades críticas e que é inteiramente descrito quando efetuamos as seguintes transformações na equação 4.1: $T_c(P) \rightarrow T_c(P)/T_c(0)$ e $P \rightarrow P/P_c$.

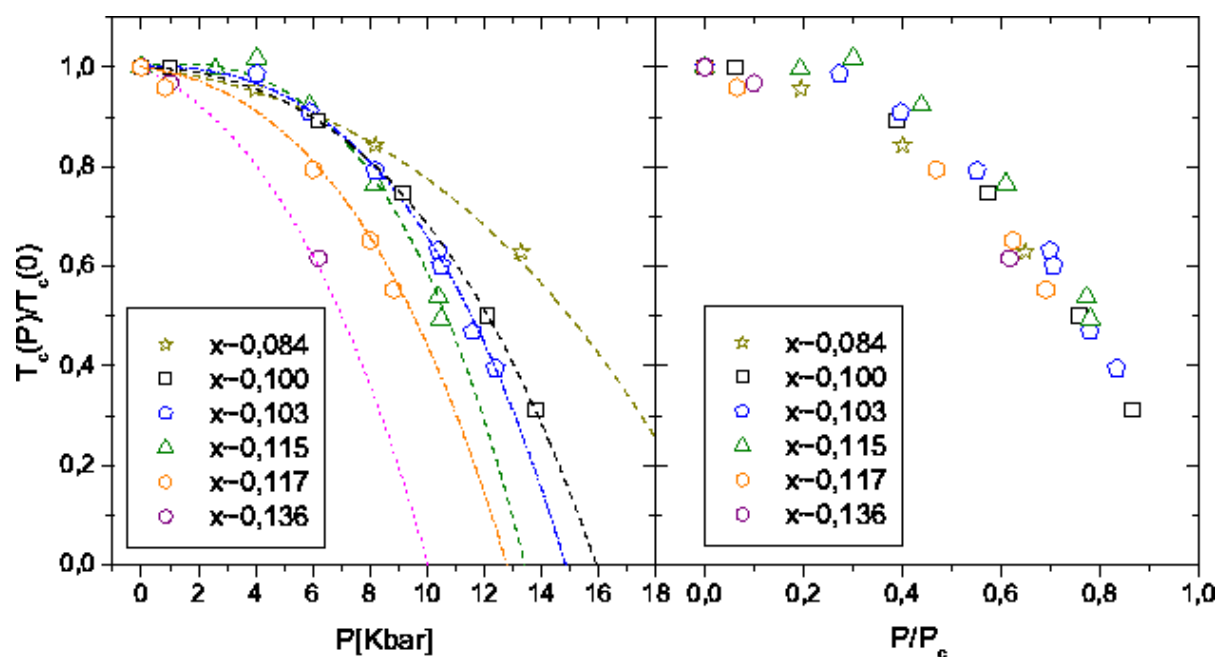


Figura 4.10: Gráficos normalizados de (a) $P \times T_c(P)/T_c(0)$ e (b) $P/P_c \times T_c(P)/T_c(0)$.

Não é surpreendente que T_c varie pouco com a pressão em amostras com concentrações mais baixas. Isto significa que o domo supercondutor, tomando como referência o composto não dopado, foi deslocado no sentido de pressões positivas. No caso de concentrações menores, podemos imaginar que o máximo do domo está próximo de $P = 0$, justificando este lento decréscimo de T_c . À medida que a concentração aumenta, a supressão da supercondutividade torna-se mais rápida com a aplicação de pressão, levando-nos a crer que o máximo do domo supercondutor foi ultrapassado. Este é um indício que o efeito da dopagem de Sn é exercer pressão positiva no sistema, ao contrário do que se pretendia inicialmente. A maneira como P_c varia com x está mostrada na figura 4.11 e observamos que a pressão crítica possui uma dependência aproximadamente linear com x . Um ajuste linear nos permite escrever que $P_c = 35,71 - 195,44x$.

Até aqui, um panorama geral do comportamento de todas as nossas amostras foi discutido em função da concentração e da pressão. É preciso que haja também uma

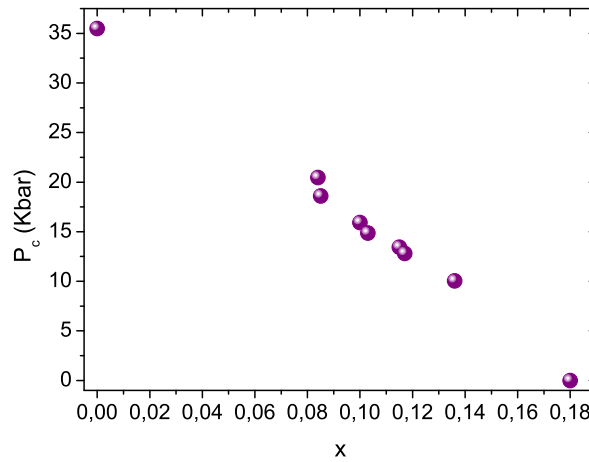


Figura 4.11: Pressão crítica P_c onde a supercondutividade é suprimida versus concentração x .

investigação num âmbito mais exclusivo, ou seja, devemos construir um diagrama de fases $P \times T$ para cada amostra e ver sua evolução com x . Para tal, precisamos atingir pressões superiores a 20 Kbar o que, infelizmente, não foi possível realizar para todas as amostras. Como descrito no capítulo anterior, tínhamos disponível dois tipos de células de pressão, uma que atinge pressões de até 12Kbar e outra de até 25 Kbar. Nem todas as amostras selecionadas puderam ser instaladas na célula de 25 Kbar ou a série de medidas foi interrompida por problemas técnicos e/ou quebra das amostras, antes de se atingir tais pressões. No entanto, as 3 amostras em que fomos capazes de construir diagramas completos, já são suficientes para nos revelar propriedades ímpares deste material e serão discutidas separadamente a seguir.

4.2.1 Amostra #1 - lote PG756 ($x = 0,10$)

A amostra #1 é proveniente do lote PG765, cuja concentração nominal é $x^* = 0,12$. A partir do valor da sua temperatura crítica supercondutora em $P = 0$, entretanto, podemos encontrar a concentração real de Sn, que é de $x = 0,1$. As medidas em alta temperatura revelam o comportamento padrão para esse composto, já identificado e descrito no início dessa seção. Nenhuma anomalia foi detectada nessa faixa de temperatura e pressão, inclusive nenhum traço da presença de In. Os gráficos 4.12 mostram medidas de resistividade em baixa temperatura em dois intervalos de pressão. No primeiro (4.12a), as curvas exibem a transição supercondutora bem pronunciada, que sofre um alargamento moderado a medida que a pressão aumenta. A velocidade de queda de T_c também segue o padrão identificado anteriormente. Para pressões superiores a 17Kbar(4.12b), não mais foi observada a transição supercondutora e as curvas apresentaram, inesperadamente, um *kink* em temperaturas em torno de 1K. Não foi possível identificar a origem dessa mudança brusca no comportamento da curva, apenas acompanhar a evolução da temperatura,

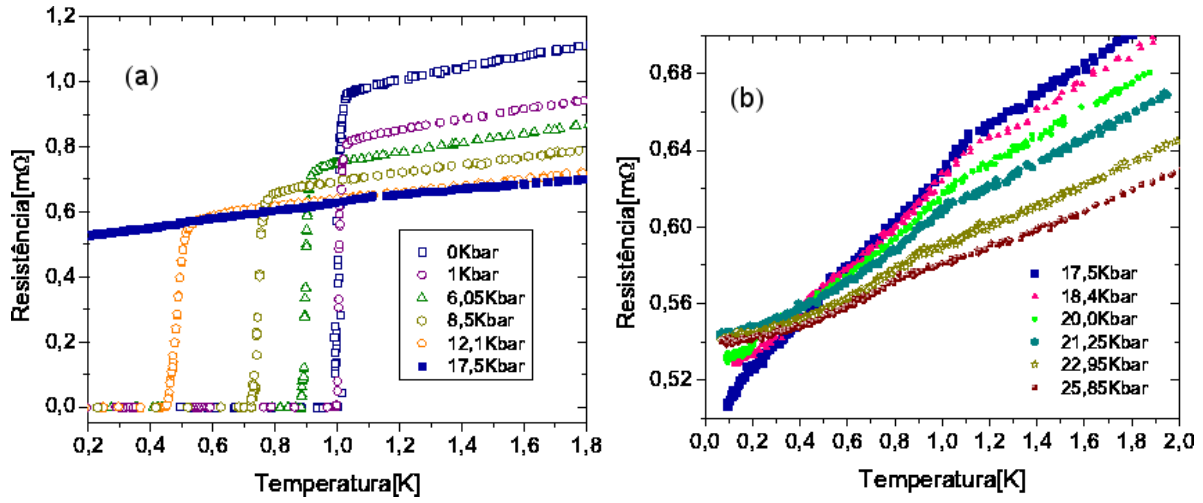


Figura 4.12: Resistividade em função da temperatura para amostra #1 do lote PG756 ($x = 0,1$) considerando diversos valores de pressão: (a) $P \leq 17,5$ Kbar e (b) para pressões superiores.

T_{kink} , onde a mesma ocorre.

O ajuste das curvas em baixa temperatura revelou um expoente $n \approx 0,6$ para baixas pressões, que evolui pra $n = 1$ quando a supercondutividade é inteiramente suprimida. Como já havíamos comentado antes, o expoente $n = 2/3$ está associado a uma instabilidade magnética, neste caso, revelada pela dopagem. A medida que a pressão aumenta, no entanto, o sistema é conduzido para longe da instabilidade, retomando o expoente característico de um sistema com flutuações AF bidimensionais. Em toda a faixa de pressão de 12 a 20 Kbar, encontramos $n = 1,0 \pm 0,1$. Da mesma forma que visto para o composto não dopado, esse expoente sofre uma mudança para $n = 1,5$ em altas pressões, possivelmente devido às flutuações passarem a ser predominantemente 3D com o aumento da hibridização. Desse modo, observamos dois *crossovers* no comportamento do expoente com a pressão para a amostra #1 (ver figura 4.13).

Esses fatos são sumarizados no diagrama de fases $T \times P$ mostrado na figura 4.14 para esta amostra, incluindo as informações sobre T_c , T_{PG} , T_{kink} e T_{max} . Olhando inicialmente para a região de altas temperaturas (acima de 50 K), vemos que T_{max} aumenta com P , caracterizando um já esperado aumento na temperatura Kondo e na hibridização com a pressão. Este aumento parece obedecer um crescimento exponencial conforme indicado por nosso ajuste $T_{max} = P_0 + Ae^{(P/P^*)}$ com P_0, K, P^* sendo parâmetros ajustáveis. Já em temperaturas mais baixas, identificamos a formação do domo supercondutor na faixa de pressões inferiores a 17 Kbar. A linha tracejada contornando a fase supercondutora é o ajuste da lei exponencial 4.1, confirmando que o modelo de duas bandas descreve bem a temperatura crítica deste sistema. Localizada próximo ao domo, observamos as temperaturas de pseudogap revelando-se no intervalo de $0,6 < T_{PG} < 1$ K e pressões $P > 6$ Kbar. Medidas de condutividade térmica realizadas no composto puro também indicam a existência de um estado de pseudogap. No composto dopado, constatamos a mesma região de pseudogap, porém deslocada para pressões maiores. Na região de altas pressões, vemos que T_{kink} pouco varia com a pressão, sofrendo um leve decréscimo em

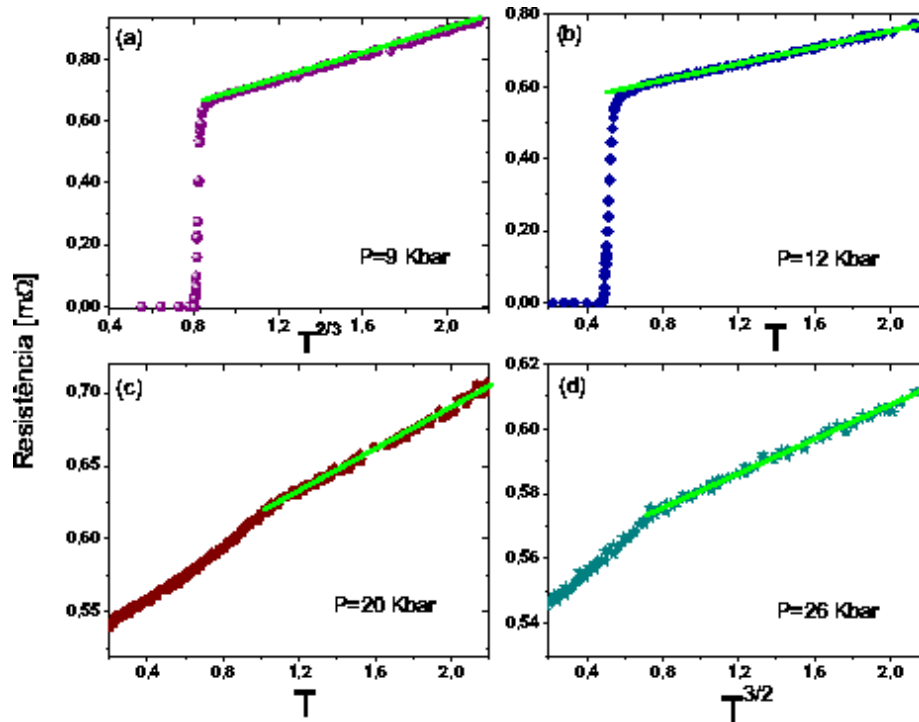


Figura 4.13: Resistividade em função da temperatura para amostra #1 do lote PG756 ($x = 0,1$) considerando diversos valores de pressão: (a) e (b) $P \leq 17,5$ Kbar e (c) e (d) para pressões superiores.

cerca de 20 Kbar. Por fim, o degradê de cores indica o *crossover* dos expoentes, com o azul escuro assinalando a região onde foi encontrado expoente $n = 1$.

4.2.2 Amostra #2 - lote PG874 ($x \approx 0,14$)

A próxima amostra a ser considerada veio do lote PG874 de concentração nominal $x^* = 0,15$, mas que possui um conteúdo real de Sn de $x \approx 0,14$. A resistividade em alta temperatura não apresentou desvio algum do comportamento padrão estabelecido anteriormente. No entanto, em mais baixas temperaturas, a curva exibiu uma queda suave na resistividade em $T \sim 2K$ de aproximadamente 5%. Associamos essa queda a alguma fase espúria presente nessa amostra. A temperatura característica onde essa possível fase se manifesta denominamos T_{fesp} . As figuras 4.15(a) e (b) apresentam as curvas de resistividade versus temperatura em dois intervalos de pressões. As medidas mostram que a supercondutividade é rapidamente suprimida com o aumento de pressão. Já em $P = 6Kbar$, observamos que a resistividade cai abruptamente com T , entretanto, uma alta resistividade residual consegue se manter à medida que a temperatura diminui. Na pressão seguinte de 8,5 Kbar, nenhum resquício de supercondutividade é encontrado. Nas duas regiões é possível acompanhar a variação de T_{fesp} com a pressão.

Uma possível explicação para o surgimento dessa fase espúria é a formação acidental de uma porção de cristal com concentração de Sn inferior ao do restante da amostra. Pensando assim, comparamos o comportamento de T_{fesp} com o T_c de uma amostra com

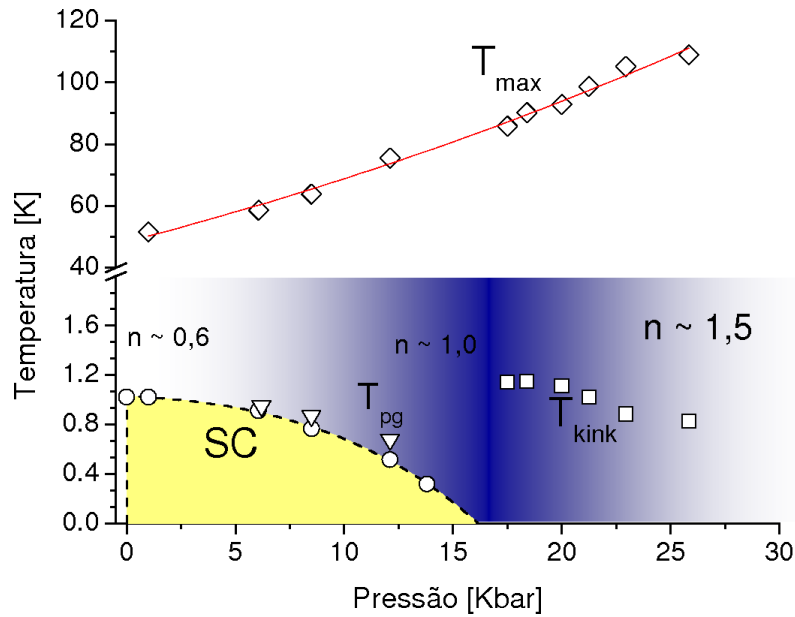


Figura 4.14: Diagrama $P \times T^*$ da amostra #1, lote PG756. O degradê de cores indica o “crossover” de expoentes.

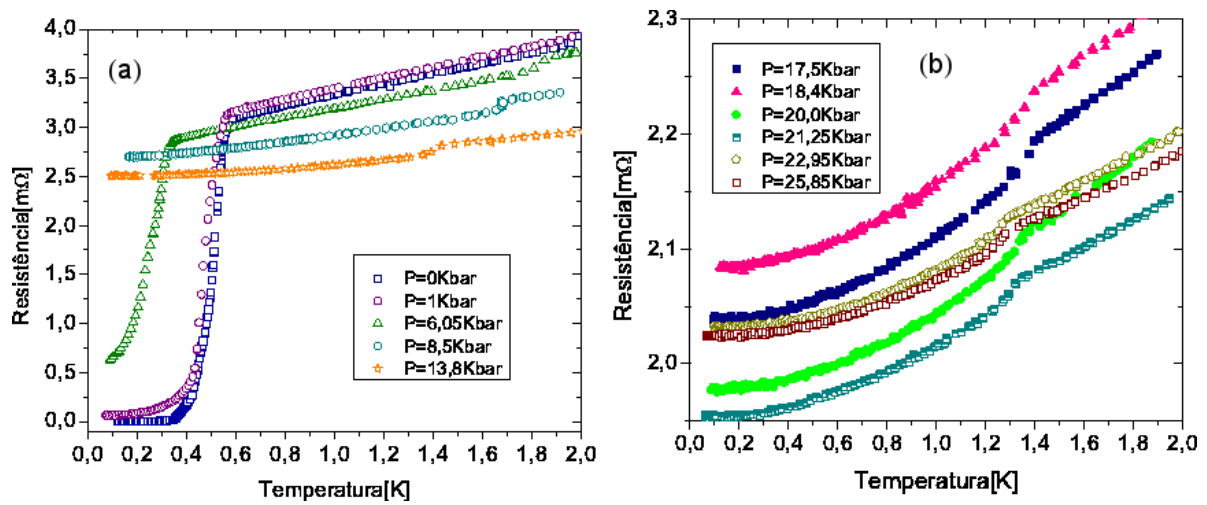


Figura 4.15: Resistência em função da temperatura para amostra #2 do lote PG874 ($x = 0,14$) considerando diversos valores de pressão: (a) $P < 14$ Kbar e (b) para pressões superiores.

concentração menor. Como não realizamos medidas sob pressão em amostras com tão baixa concentração, fizemos o seguinte deslocamento nos dados da amostra pura: $P \rightarrow P - 15$ e $T_c \rightarrow T_c - 0,56$. A figura 4.16 mostra esta comparação, com T_{fesp} sinalizada por pentágonos azuis, T_c da amostra não dopada por círculos pretos e T_c da amostra #2 por círculos vazios. As linhas tracejadas são ajustes de 4.1 e os quadrados vermelhos marcam a temperatura (também com o mesmo deslocamento) abaixo da qual foi encontrado o comportamento LF para a não dopada. Observamos que até cerca de 13Kbar há uma boa concordância entre T_{fesp} e T_c do material puro. No entanto, em pressões superiores,

as duas temperaturas tomam caminhos diferentes, com T_{fesp} permanecendo praticamente constante.

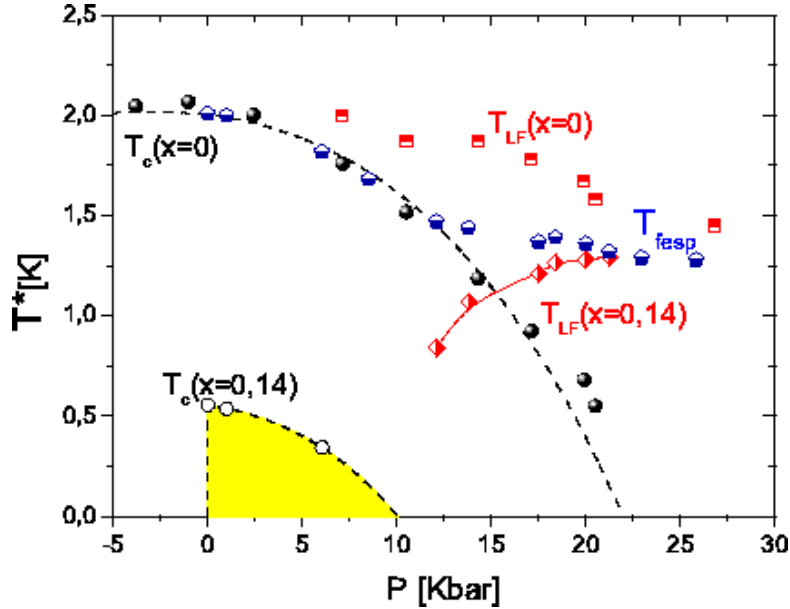


Figura 4.16: Diagrama $P \times T^*$ contendo as temperaturas características T_c e T_{LF} para as amostras com $x = 0,14$ e $x = 0$. Os losângulos parcialmente preenchidos de azul representam a temperatura T_{fesp} associada a anomalia encontrada nas curvas de resistividade da amostra #2 do lote PG874. À título de comparação T_c e T_{LF} do composto puro foram descolados de $T \rightarrow T - 0,56K$ e $P \rightarrow P - 15Kbar$

Na esperança de ganhar mais alguma informação sobre essa anomalia, ajustamos a lei de potência $R = R_0 + AT^n$ abaixo e acima de T_{fesp} e os expoentes obtidos aparecem no diagrama 4.17. É importante ressaltar que, abaixo da fase espúria e em pressões além do morro supercondutor, encontramos expoente $n = 2$. Os losângulos vermelhos marcam as temperaturas, T_{LF} , abaixo das quais esse expoente foi encontrado. Observamos que o distanciamento de T_{fesp} da linha tracejada coincide com o surgimento do regime LF e essas temperaturas características acabam se encontrando em $P \sim 20Kbar$. Na região acima da fase SC, o expoente observado foi $n = 1$. Acima de T_{fesp} , o sistema parece se comportar como a amostra #1, revelando duas regiões de *crossover* com o aumento da pressão. O expoente obtido em pressões de até 6 Kbar é de $n = 0,61 \pm 0,01$, levantando mais uma vez a hipótese do sistema estar muito próximo de revelar uma fase ordenada. A partir de 17 Kbar, o sistema encontra-se no estado NLF com $n = 1,0 \pm 0,05$ até $P = 22Kbar$, evoluindo para valores superiores a unidade, sem contudo atingir $n = 1,5$.

4.2.3 Amostra #3 - lote PG756 ($x = 0,12$)

Finalmente, a terceira amostra submetida a uma série inteira de medidas sob pressão pertence ao lote PG756 ($x^* = 0,12$) com concentração de $x \approx 0,12$. Mais uma vez as medidas em alta temperatura não apresentaram qualquer anomalia, seguindo o comportamento típico desses compostos. Entretanto, em baixa temperatura, identificamos

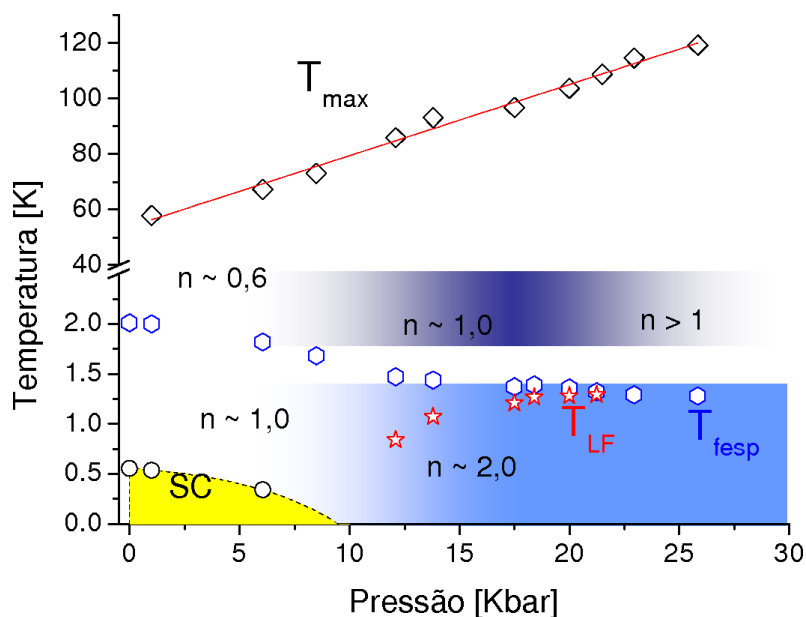


Figura 4.17: Diagrama $P \times T^*$ da amostra #2, lote PG874. O “crossover” de expoentes está representado pelo degradê de cores desta vez posicionados acima e abaixo de T_{fesp} .

uma transição supercondutora dupla. Em baixas pressões, este fato é pouco perceptível. Contudo, a medida que a pressão aumenta, a diferença na velocidade de queda de T_c se faz sentir, distorcendo completamente a transição. A partir de $P \sim 8\text{kbar}$ apenas uma transição é percebida, restando uma alta resistividade residual. Quando a supercondutividade é completamente suprimida, encontramos um regime NLF com $n \sim 1,2$ até cerca de 150mK. Com o aumento da pressão, o comportamento LF foi identificado. Acreditamos que o surgimento do LF pelo menos 3Kbar depois de a supercondutividade ser inteiramente suprimida é devido ao fato das curvas serem o resultado da superposição de dois comportamentos. Na pressão específica de $P \approx 15\text{Kbar}$, onde observamos NFL desde mais baixas temperaturas, haveria um incipiente LF somado ao comportamento NLF usual. Talvez por isso, o expoente encontrado seja superior ao que vem sendo observado no final do domo SC, $n = 1$. A figura 4.18 mostra as curvas de resistividade obtidas em baixa temperatura.

Para essa amostra também construímos o diagrama de fases temperatura-pressão, que encontra-se apresentado na figura 4.19. Apesar da existência de 2 transições supercondutoras, incluímos no diagrama apenas as T_c s mais altas em cada pressão e estão representadas pelos círculos abertos. A linha tracejada corresponde ao ajuste de 4.1 e os quadrados à T_{LF} . Os expoentes encontrados são similares ao das outras duas amostras apresentadas, $n = 0,64 \pm 0,04$ até cerca de 8Kbar, seguido por uma região de *crossover*, atingindo $n \sim 1,15 \pm 0,05$ no final do domo SC. Apenas em $P = 22\text{Kbar}$ obtivemos $n = 1,24$.

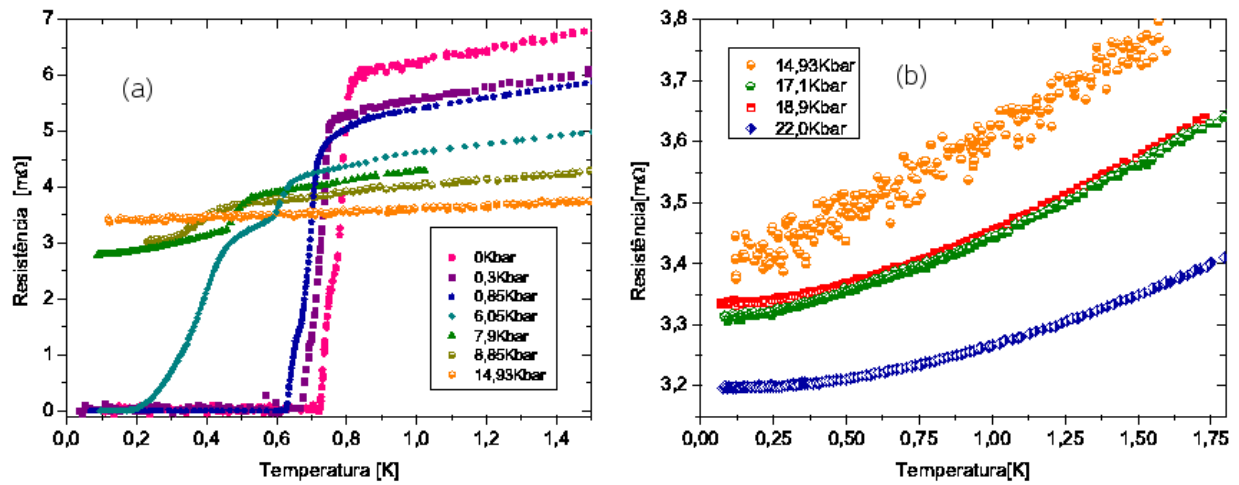


Figura 4.18: Resistência em função da temperatura para a amostra #3 do lote PG756 ($x = 0,12$), considerando diversos valores de pressão: (a) $P < 15$ Kbar e (b) para pressões superiores.

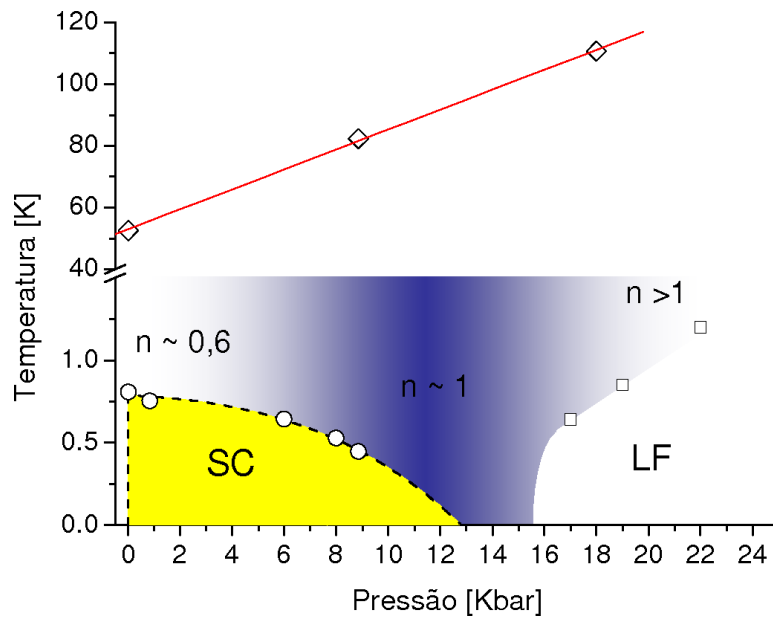


Figura 4.19: Diagrama $P \times T^*$ da amostra #3 do lote PG756. O degradê de cores representa uma região de “crossover” para o expoente.

4.2.4 Amostra #4 - lote PG757 ($x^* = 0,18$)

Além dessas três amostras, construímos mais um diagrama de fases para a amostra L757, proveniente do lote PG757 de concentração nominal $x^* = 0,18$. Em pressão ambiente, a amostra apresenta comportamento NLF com expoente $n = 1,1$. Com pressão aplicada, o sistema desenvolve estado LF, com a evolução de T_{LF} podendo ser observada no gráfico 4.20. O expoente na região acima do LF é tipicamente $n = 1$.

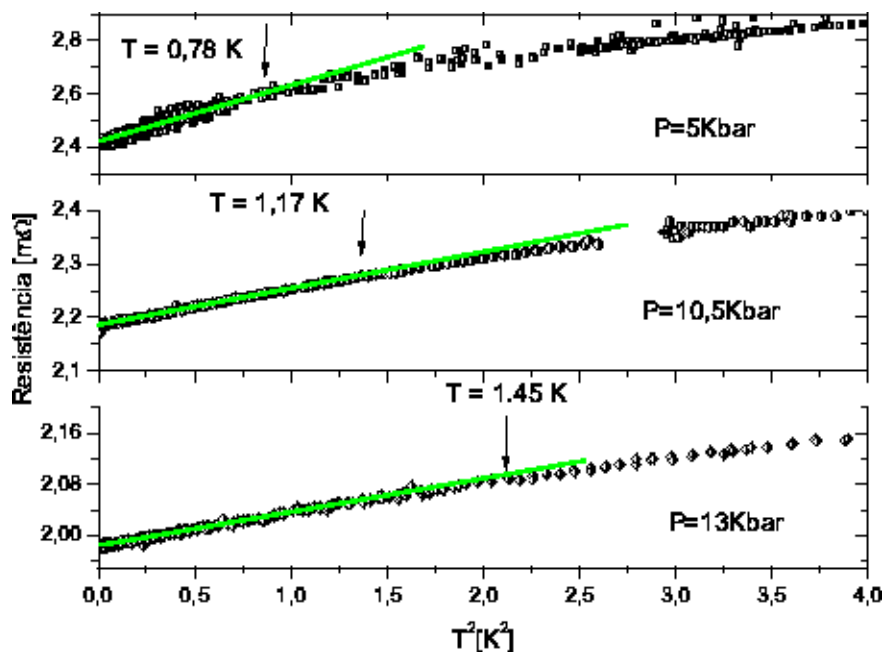


Figura 4.20: Resistência em função de T^2 para amostra #4 do lote PG757 ($x^* = 0,18$) para 3 valores de pressão. As setas marcam a temperatura T_{LF} obtida a partir do desvio linear.

4.2.5 Comparação dos diagramas $P \times T$

A título de comparação, organizamos todos os diagramas expostos nas sub-seções anteriores na figura 4.21, juntamente com o diagrama $P \times T$ do composto CeCoIn_5 , retirado da referência[165]. Pode-se observar que o domo supercondutor diminui drasticamente com a dopagem, sumindo completamente em $x^* = 0,18$. Como consequência desse fato, a pressão crítica, P_c , onde a supercondutividade desaparece, desce quase linearmente com a concentração de Sn. O surgimento do comportamento líquido de Fermi também acompanha o encolhimento da fase SC, aparecendo em pressões cada vez menores com o aumento de x . No entanto, diferente do que acontece com o composto não-dopado, a temperatura abaixo da qual ele surge, T_{LF} , sempre cresce com a pressão para os dopados. Outra diferença perceptível é o fato de o regime LF surgir apenas depois que a supercondutividade é inteiramente suprimida, quando para o CeCoIn_5 este está presente desde aproximadamente o máximo do domo SC. A diminuição de P_c e o comportamento LF presente em pressões cada vez menores indicam claramente que a dopagem com Sn gerou uma pressão química positiva e não deslocou o diagrama de fases para regiões de pressões negativas como se esperava. O aumento da hibridização pelo elétron p adicional do Sn teve papel determinante para isso, uma vez que não houve variação apreciável no volume da célula unitária do composto.

Como respeito ao comportamento não-líquido de Fermi, observou-se que o mesmo se mantém robusto à dopagem e à aplicação de pressão. Da mesma forma que para o composto não-dopado, o regime NLF está presente em toda faixa de pressão estudada, acima da fase SC e da região LF. A novidade encontrada no dopado foi a dependência sublinear da resistividade com a temperatura, localizada acima do domo SC. Associamos

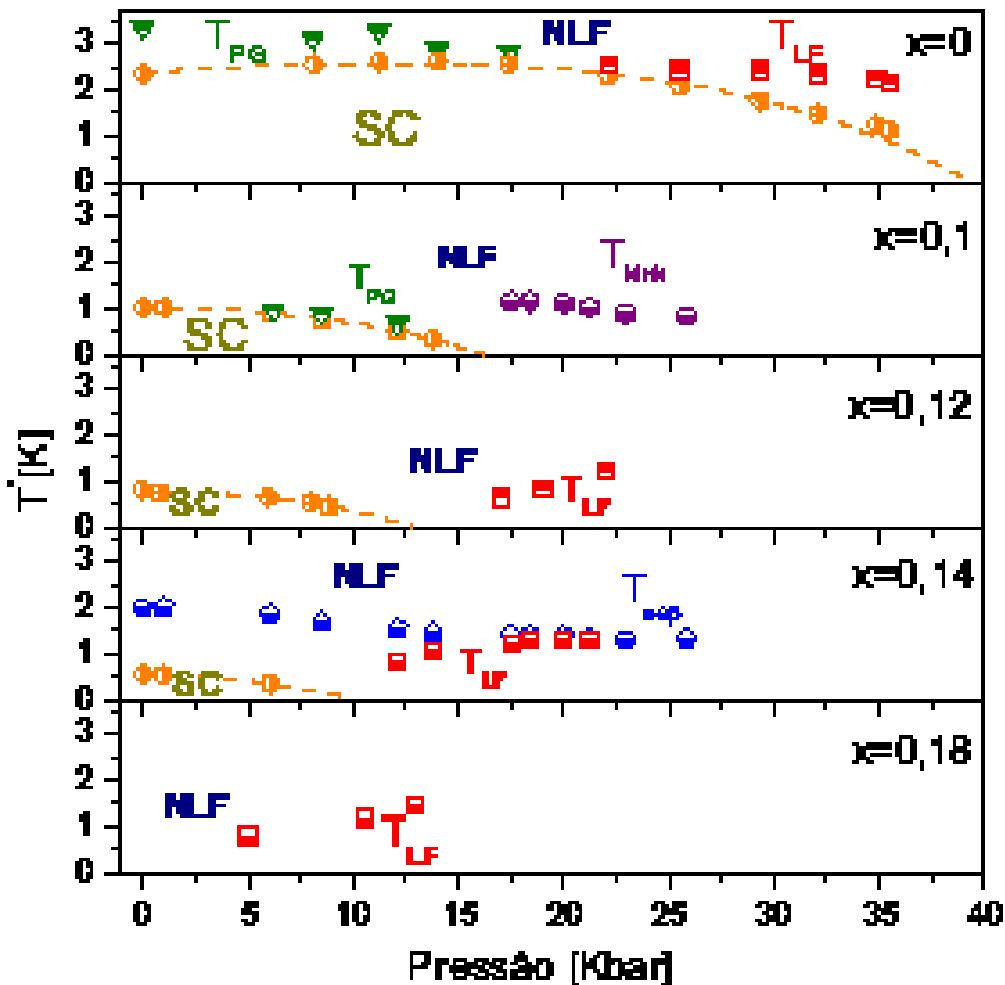


Figura 4.21: Diagramas $P \times T$ do composto CeCoIn_5 não-dopado[165] e das 4 amostras discutidas separadamente nas sub-seções anteriores (amostras #1, #2, #3, #4) posicionadas na ordem de cima para baixo.

esse expoente, em torno de $n = 2/3$, à proximidade do sistema a uma instabilidade magnética. Apesar de a dopagem com Sn não revelar a ordem escondida, ela teria enfraquecido a supercondutividade de tal forma que permitiu observar a instabilidade magnética dessa maneira indireta. Em todas as concentrações estudadas, essa dependência sublinear evolui com o aumento da pressão para $n = 1$ no final do domo SC. Em pressões mais altas, o expoente supera a unidade, tendendo claramente para $n = 1,5$, como no composto não-dopado. Assim, o sistema sofre dois *crossovers* no expoente a medida que a pressão aumenta: $n = 2/3 \rightarrow n = 1 \rightarrow n = 1,5$. É interessante observar a semelhança da evolução dos expoentes nos diagramas pressão-temperatura e pressão-dopagem. Em ambos a dependência sublinear dá lugar ao $n = 1$ no final do domo supercondutor. Além disso, é nessa região nos diagramas que surge o comportamento LF. Dessa forma, também podemos inferir que em P_c encontra-se um segundo PCQ supercondutor, dessa vez com T_c sendo conduzida a zero pelo aumento da hibridização.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho investigamos o diagrama de fases do composto férmion pesado supercondutor $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ a partir de medidas de resistividade AC em função da temperatura, variando dois parâmetros de controle: pressão e dopagem. A variação de temperatura abrangeu todo o intervalo desde temperatura ambiente (300K) até o limite de ultra-baixas temperaturas (100mK). As pressões hidrostáticas alcançadas nos experimentos foi de até 30Kbar. Apesar da dopagem com Sn não provocar o efeito esperado de deslocar o diagrama de fases pressão-temperatura para a região de pressões negativas, de tal maneira que uma fase ordenada magneticamente pudesse ser identificada, outros resultados bastante interessantes puderam ser observados. Não houve um aumento na célula unitária do composto como ocorreu com o CeIn_3 . Ao invés disso, o elétron p adicional em sua configuração aumentou a hibridização, o que resultou em uma pressão química positiva. Além disso, por ocupar preferencialmente o sítio do In coplanar com o Ce, a dopagem introduziu um alto grau de desordem, provocando uma rápida supressão da supercondutividade.

Das nossas medidas, foi possível construir uma diagrama de fases composição-temperatura e identificar um possível PCQ supercondutor. À medida que a dopagem aumenta, a temperatura crítica decresce quase linearmente até atingir valor nulo para a concentração nominal $x^* = 0,18$. Nesse ponto do diagrama é observado comportamento NLF desde 100mK, seguido pelo comportamento usual LF, costumeiramente observado a partir do PCQ. Nesse caso, a criticalidade quântica teria sido alcançada pela quebra de pares devido ao aumento de desordem no sistema, introduzida pelo Sn. Nesse PCQ, previsto por Ramazashvili e Coleman[181], as flutuações supercondutoras são caracterizadas pelo expoente crítico dinâmico $z = 2$.

De forma similar, construímos diagramas de fases pressão-temperatura para várias amostras com distintas concentrações de Sn. Para todas às concentrações estudadas, a temperatura crítica caiu com a pressão aplicada, diferente do composto não-dopado para o qual T_c inicialmente sobe. Verificamos também que quanto maior é a concentração de Sn, maior é a velocidade de queda de T_c com a pressão. Considerando que para uma dada concentração a variação de T_c com a pressão se deve unicamente ao aumento da hibridização, usamos um modelo de duas bandas[183, 184] para a supercondutividade para ajustar nossos dados. Diretamente dos ajustes, obtivemos a pressão crítica onde a supercondutividade é completamente suprimida. Essa pressão mostrou uma dependência quase linear com a concentração de Sn. Para aquelas amostras onde foi possível alcançar

altas pressões, encontramos uma região líquido de Fermi após a completa supressão da supercondutividade, acompanhando o encolhimento do domo SC.

Se por um lado a supercondutividade do $\text{CeCoIn}_{5-x}\text{Sn}_x$ demonstra-se “frágil” perante a dopagem e aplicação de pressão, seu comportamento crítico quântico é bastante robusto, como indica a grande região NLF encontrada. O regime NLF está presente em todas as nossas amostras e em toda faixa de pressão estudada, podendo ser visualizado acima da fase supercondutora e da região LF. Tanto no diagrama $x \times T$ (4.6) quanto nos $P \times T$ (4.14, 4.17, 4.19), um expoente sublinear na resistividade, aproximadamente igual a $2/3$, foi encontrado logo acima da fase SC. Apesar desta dependência não encontrar respaldo nas teorias usuais que descrevem sistemas próximo à criticalidade quântica, outros compostos apresentam esta mesma lei. Dentre eles, o próprio CeCoIn_5 revelou uma dependência do tipo $T^{2/3}$ [145] em medidas de magnetoresistência. Concluímos, portanto, que a dopagem com Sn atua de forma semelhante ao campo magnético no que diz respeito a revelar a ordem magnética próxima ao PCQ. Ambos suprimem simultaneamente a supercondutividade e a fase magnética escondida. No entanto, os vestígios desta última ainda puderam ser detectados na forma deste comportamento sublinear. Isto significa que ao enfraquecer o véu da supercondutividade com a dopagem, conseguimos observar a ordem magnética dessa maneira indireta.

Outro fato observado em todas as amostras por nós estudadas é a evolução do expoente sublinear para $n = 1$ no final da região supercondutora nos diagramas $x \times T$ em pressão ambiente e $P \times T$ para amostras com distintas concentrações. Nos diagramas $P \times T$, vemos a região NLF de expoente unitário acompanhando a borda da fase supercondutora, que vai encolhendo à medida que a concentração de Sn aumenta. Lembrando que é justamente no final do domo SC que observamos o comportamento LF, esse expoente $n = 1$ parece está associado a um outro PCQ supercondutor, desta vez sintonizado pelo aumento da hibridização. Este PCQ desloca-se para pressões menores com o aumento da concentração de Sn até, possivelmente, atingir $P = 0$ na amostra com $x^* = 0,18$. Dessa forma, o expoente NLF permite-nos inferir a natureza das flutuações quânticas envolvidas. Em outras palavras, o PCQ associado à instabilidade magnética que inicialmente está localizado nas imediações do máximo do domo supercondutor quando $x = 0$, também desloca-se para pressões menores com a introdução da dopagem. Daí explica-se a formação da região sublinear nesta mesma faixa de pressões. Assim, o CeCoIn_5 estaria apresentando um comportamento semelhante ao composto CeCu_2Si_2 ao revelar um segundo PCQ que pôde ser identificado mais claramente com a adição de dopagem.

Como a dopagem com Sn afetou drasticamente a fase SC, não foi possível verificar a evolução da mesma nos diagramas $P \times T$ de uma forma segura. Apenas podemos supor um comportamento geral com base em alguns dados incompletos. Essa lacuna em nossas investigações só será preenchida quando concluirmos a série de medidas sob pressão, já em andamento, em amostras com baixas concentrações. A construção de novos diagramas $P \times T$ para essas amostras é de suma importância para que possamos acompanhar o deslocamento do PCQ magnético, através do máximo de T_c . Acreditamos que será possível ver uma evolução mais suave do domo SC, como indicou de forma grosseira a variação de T_{fesp} na amostra # 2??. Além disso, a variação do expoente sublinear com x indica a presença de um mínimo de $n(x)$ em baixas concentrações de Sn. Para o composto não-

dopado em $P = 0$ o expoente é $n = 1$, já para os dopados estudados aqui encontramos $n = 0,5 - 0,7$ acima da fase SC, no sentido crescente com x . Como associamos esse expoente sublinear a instabilidade magnética no PCQ, talvez possamos fazer uma conexão mais segura entre esses eles completando nossas medidas.

Por outro lado, também seria importante investigar concentrações em torno do possível PCQ SC. Devido ao fato de só termos disponível uma concentração no final da fase SC, não foi possível acompanhar a evolução de T_{LF} com a concentração. Além disso, uma investigação mais cuidadosa nessa região do diagrama poderia ajudar a entender a semelhança na evolução do regime NLF nos dois diagramas, $x \times T$ e $P \times T$, e talvez colocá-los na mesma classe de universalidade.

Bibliografia

- [1] J.A. Hertz, *Physical Review B* **14**, 1165 (1976);
- [2] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, Univ. press Cambridge, Cambridge (1999);
- [3] A.J. Millis, *Physical Review B* **48**, 7183 (1993);
- [4] M. A. Continentino, *Zeitschrift für Physik* **B101**, 197 (1996);
- [5] E. Miranda, V. Dobrosavljevic, G. Kotliar, *Physical Review Letters* **78** 290 (1997);
- [6] O. O. Bernal, D. E. MacLaughlin, H. G. Lukefahr, B. Andraka *Physical Review Letters* **75**, 2023 (1995);
- [7] A. H. C. Neto, G. Castilla, B. A. Jones, *Physical Review Letters* **81**, 3531 (1998);
- [8] F. Steglich, C. Geibel, R. Modler, M. Lang, P. Hellmann, P. Gegenwart, *Journal of Low Temperature Physics* **99**, 267 (1995);
- [9] Z. Fisk, H. R. Ott, T. M. Rice, J. L. Smith, *Nature* **320**, 124 (1985);
- [10] G. R. Stewart, *Reviews of Modern Physics* **56**, 755 (1984);
- [11] G. R. Stewart, *Reviews of Modern Physics* **73**, 797 (2001);
- [12] J. W. Allen, *Resonant Photoemission of Solids with Strongly Correlated Electrons*, vol. 1, Plenum Press, New York (1992);
- [13] D. Malterre, M. Grioni, Y. Baer, *Advances in Physics* **45**, 299 (1996);
- [14] D. V. Efremov, N. Hasselmann, E. Runge, P. Fulde, G. Zwicknagl, *Phys. Rev. B* **69**, 115114 (2004);
- [15] G. Zwicknagl, A. N. Yaresko, P. Fulde, *Physical Review B* **65**, 081103(R) (2002);
- [16] G. Zwicknagl, A. N. Yaresko, P. Fulde, *Physical Review B* **68**, 052508 (2003);
- [17] A. M. Gabovich, A. I. Voitenko, M. Ausloos, *Physics Reports* **367**, 583 (2002);
- [18] M. B. Maple, *Physica C* **341-348**, 47 (2000);
- [19] K. Andres, J. E. Graebner, H. R. Ott, *Physical Review Letters* **35**, 1779 (1975);
- [20] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Physical Review Letter* **43**, 1892 (1979);

- [21] A. T. Holmes, “Exotic Superconducting Mechanisms in Fe and CeCu₂Si₂ under Pressure”, Geneva, Tese de doutorado, Université de Genève (2004);
- [22] R. J. Elliot, “Magnetic Properties of rare earth metal”, Plenum press, (1972);
- [23] P. Wachter, “Handbook of Physics and chemistry of rare earths”, Ed by K. A. Gschneidner et. al. North Holland, Amsterdam (1994);
- [24] A. Jayaraman, *Physical Review A* **137**, 179 (1965);
- [25] J. Flouquet, “On the Heavy Fermion road”, cond-mat/0501602;
- [26] Y. Onuki, R. Settai, H. Shishido, T. Kubo, Y. Yasuda, K. Betsuyaku, H. Harima, *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, 27 (2006);
- [27] S. Doniach, *Physica B* **91**, 231 (1977);
- [28] M. A. Continentino, *Brazilian Journal of Physics* **35**, 197 (2005);
- [29] M. A. Continentino, G. M. Japiassu, A. Troper, *Physical Review B* **39**, 9734 (1989);
- [30] P. Thalmeier, G. Zwicknagl, O. Stockert, G. Sparn, F. Steglich, “Superconductivity in Heavy Fermion Compounds”, cond-mat/0409363;
- [31] P. Coleman, *Physica B* **259-261**, 353 (1999);
- [32] P. Coleman, C. Pépin, Quimiao Si, R. Ramazashvili, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, R723 (2001);
- [33] J. D. Thompson, M. Nicklas, A. Bianchi, R. Movshovich, A. Llobet, W. Bao, A. Malinowski, M. F. Hundley, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, S. Nakatsuji, Z. Fisk, R. Borth, E. Lengyel, N. Oeschler, G. Sparn, F. Steglich, *Physica B* **329**, 446 (2003);
- [34] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, G. G. Lonzarich, *Nature* **394**, 39 (1998);
- [35] M. Vojta, *Reports on Progress in Physics* **66**, 2069 (2003);
- [36] S. Chakravarty, B. I. Halperin, D. R. Nelson, *Physical Review Letters* **60**, 1057 (1988);
- [37] G. R. Stewart, *Reviews of Modern Physics* **73**, 797 (2001);
- [38] M. A. Continentino, “Quantum Scaling in Many-Body Systems”, World Scientific (2001);
- [39] S. K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin, Reading, MA (1976);
- [40] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Nature* **406**, 587 (2000);
- [41] A. Menovsky, J. J. M. Franse, *Journal of Crystal Growth* **65**, 286 (1983);

- [42] P. Gegenwart, C. Langhammer, R. Helfrich, N. Oeschler, M. Lang, J. S. Kim, G. R. Stewart, F. Steglich, *Physica C* **408**, 157 (2004);
- [43] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith, *Physical Review Letters* **50**, 1595 (1983);
- [44] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, J. L. Smith, *Physical Review Letters* **52**, 679 (1984);
- [45] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Physical Review* **108**, 1175 (1957); **106**, 162 (1957);
- [46] L. N. Cooper, *Physical Review* **104**, 1189 (1956);
- [47] P. W. Anderson, W. F. Brinkman, *Physical Review Letters* **30**, 1108 (1973);
- [48] A. J. Leggett, *Review of Modern Physics* **47**, 331 (1975);
- [49] M. Sigrist, K. Ueda, *Review of Modern Physics* **63**, 239 (1991);
- [50] P. W. Anderson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **11**, 26 (1959);
- [51] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, *Soviet Physics JETP* **12**, 1243 (1961);
- [52] S. Behler, S. H. Pan, P. Jess, A. Baratoff, H. J. Güntherodt, F. Levy, G. Wirth, J. Wiesner, *Physical Review Letters* **72**, 1750 (1994);
- [53] A. M. Clogston, *Physical Review Letters* **9**, 266 (1962);
- [54] B. S. Chandrasekhar, *Applied Physics Letters* **1**, 7 (1962);
- [55] K. Maki, T. Tsuneto, *Progress of Theoretical Physics* **31**, 945 (1964);
- [56] G. Sarma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 1029 (1963);
- [57] K. Maki, T. Tsuneto, *Progress of Theoretical Physics* **31**, 945 (1964);
- [58] P. Fulde, R. A. Ferrell, *Physical Review* **135**, A550 (1964);
- [59] A. I. Larkin, Yu. N. Ovchinnikov, *Sovietic Physics: Journal of Experimental and Theoretical Physics* **20**, 762 (1965);
- [60] K. Maki, *Progress of Theoretical Physics* **21**, 29 (1964);
- [61] K. Maki, *Physical Review* **148**, 362 (1966);
- [62] L. W. Gruenberg, L. Gunther, *Physical Review Letters* **16**, 996 (1966);
- [63] M. R. Norman, *Physical Review Letters* **71**, 3391 (1993);
- [64] I. A. Budzin, J. P. Brison, *Physics Letters A* **218**, 359 (1996);
- [65] I. A. Budzin, J. P. Brison, *Europhysics Letters* **35**, 707 (1996);
- [66] H. A. Radovan, N. A. Fortune, T. P. Murphy, S. T. Hannahs, E. C. Palm, S. W. Tozer, D. Hall, *Nature* **425**, 51 (2003);

- [67] F. Steglich, *Physica B* **359-361**, 326 (2005);
- [68] O. Fischer, *Applied Physics* **16**, 1 (1978);
- [69] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, *Physical Review Letters* **38**, 987 (1977);
- [70] J. M. Vandenberg, B. T. Matthias, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **74**, 1336 (1977);
- [71] J. W. Lynn, G. Shirane, W. Thomlinson, R. N. Shelton, *Physical Review Letters* **46**, 368 (1981);
- [72] S. K. Sinha, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, H. Mook, *Physical Review Letters* **48**, 950 (1982);
- [73] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, K. Yamada, *Physics Reports* **387**, 1 (2003);
- [74] J. Flouquet, G. Knebel, D. Braithwaite, D. Aoki, J. P. Brison, F. Hardy, A. Huxley, S. Raymond, B. Salce, I. Sheikin, *Comptes Rendus Physique* **7**, 22 (2006); “Magnetism and superconductivity of heavy fermion matter”, cond-mat/0505713;
- [75] Y. Kitaoka, Y. Kawasaki, T. Mito, S. Kawasaki, G.-q. Zheng, K. Ishida, D. Aoki, Y. Haga, R. Settai, Y. Ōnuki, C. Geibel, F. Steglich, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1141 (2002);
- [76] Y. Kitaoka, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, T. Mito, G.-q. Zheng, “Novel superconductivity on the magnetic criticality in heavy-fermion systems: a systematic study of NQR under pressure”, cond-mat/0405348;
- [77] S. Araki, M. Nakashima, R. Settai, T. C. Kobayashi, Y. Ōnuki, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, L377 (2002);
- [78] J. M. Lawrence, S. M. Shapiro, *Physical Review B* **22**, 4379 (1980);
- [79] A. Benoit, J. X. Boucherle, P. Convert, J. Flouquet, J. Palleau, J. Schweizer, *Solid State Communications* **34**, 293 (1980);
- [80] Y. Kohori, T. Kohara, Y. Yamato, G. Lapertot, P. C. Riedi, *Physica B* **259-261**, 103 (1999);
- [81] Y. Kohori, T. Kohara, Y. Yamato, G. Tomka, P. C. Riedi, *Physica B* **281-282**, 12 (2000);
- [82] P. Morin, C. Vettier, J. Flouquet, M. Konczykowski, Y. Lassailly, J. M. Mignot, U. Welp, *Journal of low Temperature Physics* **70**, 377 (1988);
- [83] W. Knafo, S. Raymond, B. Fak, G. Lapertot, P. C. Canfield, J. Flouquet, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 3741 (2003);
- [84] F. M. Grosche, M. J. Steiner, P. Agarwal, I. R. Walker, D. M. Freye, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Physica B* **281**, 3 (2000);

- [85] I. R. Walker, F. M. Grosche, D. M. Freye, G. G. Lonzarich, *Physica C* **282**, 303 (1997);
- [86] J. Flouquet, P. Haen, P. Lejay, P. Morin, D. Jaccard, J. Schweizer, C. Vettier, R. A. Fisher, N. E. Phillips, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **90**, 377 (1990);
- [87] G. Knebel, D. Braithwaite, P. C. Canfield, G. Lapertot, J. Flouquet, *Physical Review Letters* **65**, 024425 (2002);
- [88] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Shishido, S. Araki, R. Settai, Y. Ōnuki, *Physical Review B* **66**, 054521 (2002);
- [89] S. Kawasaki, T. Mito, G.-q. Zheng, C. Thessieu, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muramatsu, T. C. Kobayashi, D. Aoki, S. Araki, Y. Haga, R. Settai, Y. Ōnuki, *Physical Review B* **65**, 020504 (2002);
- [90] C. Thessieu, K. Ishida, S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G. Q. Zheng, Y. Kitaoka, Y. Ōnuki, *Physica B* **281**, 9 (2000);
- [91] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, H. Kotegawa, G.-Q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Shishido, S. Araki, R. Settai, Y. Ōnuki, *Physica B* **359**, 413 (2005);
- [92] S. Kawasaki, M. Yashima, H. Kotegawa, T. Mito, Y. Kawasaki, G. Q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Shishido, S. Araki, D. Aoki, Y. Haga, R. Settai, Y. Ōnuki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 497 (2006);
- [93] H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, J. D. Thompson, *Physical Review Letters* **84**, 4986 (2000);
- [94] N. J. Curro, P. C. Hammel, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, *Physical Review B* **62**, R6100 (2000);
- [95] W. Bao, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, J. W. Lynn, R. W. Erwin, *Physical Review B* **62**, 14621 (2000);
- [96] W. Bao, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, J. W. Lynn, R. W. Erwin, *Physical Review B* **63**, E219901 (2001);
- [97] W. Bao, S. F. Trevino, J. W. Lynn, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **74**, S557 (2002);
- [98] A. D. Christianson, J. M. Lawrence, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, P. S. Riseborough, S. Kern, E. A. Goremychkin, A. H. Lacerda, *Physical Review B* **66**, 193102 (2002);
- [99] A. Llobet, J. S. Gardner, E. G. Moshopoulou, J. M. Mignot, M. Nicklas, W. Bao, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, I. N. Goncharenko, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *Physical Review B* **69**, 024403 (2004);
- [100] S. Majumdar, G. Balakrishnan, M. R. Lees, D. M. Paul, G. J. McIntyre, *Physical Review B* **66**, 212502 (2002);

- [101] T. Mito, S. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, Y. Onuki, *Physical Review B* **63**, 220507 (2001);
- [102] T. Mito, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, G. G. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, Y. Ōnuki, *Physical Review Letters* **90**, 077004 (2003);
- [103] G. Knebel, M.-A. Méasson, B. Salce, D. Aoki, D. Braithwaite, J. P. Brison, J. Flouquet, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 8905 (2004);
- [104] T. Muramatsu, N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Shimizu, K. Amaya, D. Aoki, H. Shishido, Y. Haga, Y. Ōnuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **70**, 3362 (2001);
- [105] H. Shishido, R. Settai, H. Harima, Y. Ōnuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 1103 (2005);
- [106] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, D. Aoki, Y. Haga, Y. Ōnuki, *Physical Review Letters* **91**, 137001 (2003);
- [107] O. Trovarelli, M. Weiden, R. Müller-Reisener, M. Gómez-Berisso, P. Gegenwart, M. Deppe, C. Geibel, J. G. Sereni, F. Steglich, *Physical Review B* **56**, 678 (1997);
- [108] P. Gegenwart, C. Langhammer, C. Geibel, R. Helfrich, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, R. Horn, L. Donnevert, A. Link, W. Assmus, *Physical Review Letters* **81**, 1501 (1998);
- [109] F. M. Grosche, S. R. Julian, N. D. Mathur, G. G. Lonzarich, *Physica B* **223-224**, 50 (1996);
- [110] G. Bruls, D. Weber, B. Wolf, P. Thalmeier, B. Lüthi, A. de Visser, A. Menovsky, *Physical Review Letters* **65**, 2294 (1990);
- [111] O. Stockert, E. Faulhaber, G. Zwicknagl, N. Stuesser, H. Jeevan, T. Cichorek, R. Loewenhaupt, C. Geibel, F. Steglich, *Physical Review Letters* **92** 136401 (2004);
- [112] A. T. Holmes, D. Jaccard, H. S. Jeevan, C. Geibel, M. Ishikawa, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 5423 (2005);
- [113] H. Q. Yuan, F. M. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn, F. Steglich, *New Journal of Physics* **6**, 132 (2004);
- [114] D. Jaccard, K. Behnia, J. Sierro, *Physics Letters A* **163**, 475 (1992);
- [115] Y. Kawasaki, K. Ishida, T. Mito, C. Thessieu, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, C. Geibel, F. Steglich, *Physical Review B* **63** 140501 (2001);
- [116] T. Moriya, K. Ueda, *Reports on Progress in Physics* **66**, 1299 (2003);
- [117] P. Monthoux, A. V. Balatsky, D. Pines, *Physical Review Letters* **67**, 3448 (1991);
- [118] R. Movshovich, M. Jaime, J. D. Thompson, C. Petrovic, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, *Physical Review Letters* **86**, 5152 (2001);

- [119] E. G. Moshopoulou, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *Journal of Solid State Chemistry* **158**, 25 (2001);
- [120] Y. M. Kalychak, V. I. Zareba, V. M. Baranyak, V. A. Bruskov, P. Y. Zavalii, *Russ. Metall.* **1**, 213 (1989);
- [121] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, Y. Murakawa, M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, Y. Onuki, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L627 (2001);
- [122] G. Oomi, T. Kagayama, and J. Sakurai, *Journal of Material Processing Technology* **85**, 220 (1999);
- [123] P. G. Pagliuso, R. Movshovich, A. D. Bianchi, M. Nicklas, N. O. Moreno, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, *Physica B* **312-313**, 129 (2002);
- [124] J. G. Donatha, P. Gegenwart, R. KÜchlera, N. Oeschler, F. Steglich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, *Physica B* **378-380**, 98 (2006);
- [125] R. H. Heffner, M. R. Norman, *Comm. Condens. Matter Phys.* **17**, 361 (1996);
- [126] P. Monthoux, G. G. Lonzarich, *Physical Review B* **59**, 14598 (1999);
- [127] P. Monthoux, G. G. Lonzarich, *Physical Review B* **63**, 054529 (2001);
- [128] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **140**, 1133 (1965);
- [129] J. C.-Quintana, F. L.-Aguilar, *Physical Review B* **67**, 132507 (2003);
- [130] J. L. Wang, Z. Zeng, Q. Q. Zheng, *Journal of applied Physics* **93**, 6891 (2003);
- [131] S. Nakatsuji, S. Yeo, L. Balicas, Z. Fisk, P. Schlottmann, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *Physical Review Letters* **89**, 106402 (2002);
- [132] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, Y. Murakawa, M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, Y. Ōnuki, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L627 (2001);
- [133] S. Elgazzar, I. Opahle, R. Hayn, P. M. Oppeneer, *Physical Review B* **69**, 214510 (2004);
- [134] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, P. Monthoux, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, L337 (2001);
- [135] S. Ozcan, D. M. Broun, B. Morgan, R. K. W. Haselwimmer, J. L. Sarrao, S. Kamal, C. P. Bidinosti, P. J. Turner, M. Raudsepp, J. R. Waldram, *Europhysics Letters* **62**, 412 (2003);
- [136] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, Y. Onuki, *Physica B* **312**, 123 (2002);
- [137] J. S. Kim, J. Alwood, G. R. Stewart, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *Physical Review B* **64**, 134524 (2001);

- [138] Y. Kohori, Y. Yamato, Y. Iwamoto, T. Kohara, E. D. Bauer, M. B. Maple, J. L. Sarrao, *Physical Review B* **64**, 134526 (2001);
- [139] R. Movshovich, A. Bianchi, M. Jaime, M. F. Hundley, J. D. Thompson, N. Curro, P. C. Hammel, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, *Physica B* **312**, 7 (2002);
- [140] N. J. Curro, B. Simovic, P. C. Hammel, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, G. B. Martins, *Physical Review B* **64**, 180514 (2001);
- [141] K. Izawa, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, *Physical Review Letters* **87**, 057002 (2001);
- [142] N. E. Bickers, D. J. Scalapino, *Annals of Physics* **193**, 206 (1989);
- [143] J. Paglione, M. A. Tanatar, D. G. Hawthorn, E. Boaknin, R. W. Hill, F. Ronning, M. Sutherland, L. Taillefer, C. Petrovic, P. C. Canfield, *Physical Review Letters* **91**, 246405 (2003);
- [144] J. Paglione, M. A. Tanatar, D. G. Hawthorn, E. Boaknin, F. Ronning, R. W. Hill, M. Sutherland, L. Taillefer, C. Petrovic, P. C. Canfield, cond-mat/0405157;
- [145] J. Paglione, M. A. Tanatar, D. G. Hawthorn, F. Ronning, R. W. Hill, M. Sutherland, L. Taillefer, C. Petrovic, cond-mat/0605124;
- [146] A. Bianchi, R. Movshovich, I. Vekhter, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, *Physical Review Letter* **91**, 257001 (2003);
- [147] K. H. Kim, N. Harrison, M. Jaime, G. S. Boebinger, J. A. Mydosh, *Physical Review Letters* **91**, 256401 (2003);
- [148] S. L. Bud'ko, E. Morosan, P. C. Canfield, *Physical Review B* **69**, 014415 (2004);
- [149] M. Brühwiler, B. Batlogg, S. M. Kazakov, J. Karpinski, cond-mat/0309311;
- [150] F. Ronning, C. Capan, E. D. Bauer, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, R. Movshovich, *Physical Review B* **73**, 064519 (2006);
- [151] A. Bianchi, R. Movshovich, N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Steglich, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, *Physical Review Letters* **89**, 137002 (2002);
- [152] T. Tayama, A. Harita, T. Sakakibara, Y. Haga, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, *Physical Review B* **65**, R180504 (2002);
- [153] N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg, *Physical Review* **147**, 295 (1966);
- [154] K. Gloos, R. Modler, H. Schimanski, C. D. Bredl, C. Geibel, F. Steglich, A. I. Buzdin, N. Sato, T. Komatsubara, *Physical Review Letters* **70**, 501 (1993);
- [155] A. D. Huxley, C. Paulsen, O. Laborde, J. L. Tholence, D. Sanchez, A. Junod, R. Calemczuk, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 7709 (1993);
- [156] T. Takeuchi, H. Shishido, S. Ikeda, R. Settai, Y. Haga, Y. Onuki, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, L261 (2002);

- [157] T. P. Murphy, D. Hall, E. C. Palm, S. W. Tozer, C. Petrovic, Z. Fisk, R. G. Goodrich, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *Physical Review B* **65**, R100514 (2002);
- [158] H. Won, K. Maki, S. Haas, N. Oeschler, F. Weickert, P. Gegenwart, *Physical Review B* **69**, R180504 (2004);
- [159] H. Shimahara, *Physical Review B* **50**, 12760 (1994);
- [160] A. Bianchi, R. Movshovich, C. Capan, P. Pagliuso, J. Sarrao, *Physical Review Letters* **91**, 187004 (2003);
- [161] C. Capan, A. Bianchi, R. Movshovich, A. Christianson, A. Malinowski, M. Hundley, A. Lacerda, P. Pagliuso, J. Sarrao, *Physical Review B* **70**, 134513 (2004);
- [162] T. Watanabe, Y. Kasahara, K. Izawa, T. Sakakibara, Y. Matsuda, C. van der Beek, T. Hanaguri, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, *Physical Review B* **70**, 020506 (2004);
- [163] C. Martin, C. Agosta, S. Tozer, H. Radovan, E. Palm, T. Murphy, J. Sarrao, *Physical Review B* **71**, 020503 (2005);
- [164] K. kakuyanagi, M. Saitoh, K. Kumagai, S. Takashima, M. Nohara, H. Takagi, Y. Matsuda, *Physical Review Letters* **94**, 047602 (2005);
- [165] V. A. Sidorov, M. Nicklas, P.G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Y. Bang, A.V. Balatsky, J. D. Thompson, *Physical Review Letters* **89**, 157004 (2002);
- [166] C. Petrovic, S. L. Budko, V. G. Kogan, P. C. Canfield, *Physical Review B* **66**, 054534 (2002);
- [167] J. Lawrence, *Physical Review B* **20**, 3770 (1979);
- [168] P. Pedrazzini, M. G. Berisso, N. Caroca-Canales, M. Deppe, C. Geibel, J. G. Sereni, *European Physical Journal B* **38**, 445 (2004);
- [169] E. D. Bauer, N. O. Moreno, D. J. Mixson, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. F. Hundley, R. Movshovich, P. G. Pagliuso, *Physica B* **359**, 35 (2005);
- [170] M. Daniel, E. D. Bauer, S.-W. Han, C. H. Booth, A. L. Cornelius, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, *Physical Review Letters* **95**, 016406 (2005);
- [171] M. Daniel, S. W. Han, C. H. Booth, A. L. Cornelius, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, *Physica B* **359**, 401 (2005);
- [172] E. D. Bauer, F. Ronning, C. Capan, M. J. Graf, D. Vandervelde, H. Q. Yuan, M. B. Salamon, D. J. Mixson, N. O. Moreno, S. R. Brown, J. D. Thompson, R. Movshovich, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, S. M. Kauzlarich, *Physical Review B* **73**, 245109 (2006);
- [173] E. D. Bauer, C. Capan, F. Ronning, R. Movshovich, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *Physical Review Letters* **94**, 047001 (2005);
- [174] S. Yeo, Z. Fisk, Tese de doutorado: *Doping effects on the Kondo Lattice materials: FeSi, CeCoIn₅ and YBiNCu₄*, The Florida State University, 2003;

- [175] K. W. Guy, P. J. Meeson, *Experimental Techniques in low-temperatures Physics*, Clarendon Press, Oxford 2002;
- [176] F. Pobell, *Matter and methods at low temperatures*, Springer-Verlag, Heidelberg 1992;
- [177] E. N. Hering, H. A. Borges, P. J. G. Pascoal, Tese de doutorado: *Diagrama de fases pressão-composição-temperatura do composto férmion pesado $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$* , Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006;
- [178] P. M. L. C. Estrela, F. R. de Boer, A. de Visser, Tese de doutorado: *Non-Fermi Liquid Behaviour in Uranium-Based Heavy-Fermion Compounds*, Universiteit van Amsterdam, 2000;
- [179] J. D. Thompson, *Review of Scientific Instruments* **55**, 2 (1984);
- [180] J. D. Thompson, Y. Uwatoko, T. Graf, M. F. Hundley, D. Mandrus, C. Godart, L. C. Gupta, P. C. Canfield, A. Migliori, H. A. Borges, *Physica B* **199**, 589 (1994);
- [181] R. Ramashvili, P. Coleman, *Physical Review Letters* **79**, 3752 (1997);
- [182] W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky, W. H. Press, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press (1988-1992), Second Edition;
- [183] G. M. Japiassu, M. A. Continentino, A. Troper, *Physica B* **171**, 98 (1991);
- [184] G. M. Japiassu, M. A. Continentino, A. Troper, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104**, 1945 (1992);