



Eduardo Novaes Hering

**Diagrama de fases
pressão-composição-temperatura do composto
férmion pesado $Ce_2Rh_{(1-x)}Ir_{(x)}In_8$**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da PUC como requisito parcial para obtenção Do título de Doutor em Física Aplicada

Orientador : Prof. Hortencio Alves Borges

Co-Orientador: Prof. Pascoal J. G. Pagliuso

Rio de Janeiro
junho de 2006

Eduardo Novaes Hering

**Diagrama de fases
pressão-composição-temperatura do composto
férmion pesado $Ce_2Rh_{(1-x)}Ir_{(x)}In_8$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física Aplicada do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC como requisito parcial para obtenção Do título de Doutor em Física Aplicada. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Hortencio Alves Borges

Orientador

Departamento de Física — PUC

Prof. Pascoal J. G. Pagliuso

Co-Orientador

UNICAMP

Prof. Elisa M. Baggio Saittovitch

CBPF

Prof. Magda Bittencourt Fontes

CBPF

Prof. Mucio Amado Continentino

UFF

Prof. Welles Morgado

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC

Rio de Janeiro, 29 de junho de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Eduardo Novaes Hering

Bacharel em Física pela PUC do Rio de Janeiro. Mestre em Física pela PUC do Rio de Janeiro, na área de óptica não-linear aplicada a telecomunicações.

Ficha Catalográfica

Hering, Eduardo Novaes

Diagrama de fases pressão-composição-temperatura do composto férmion pesado $Ce_2Rh_{(1-x)}Ir_{(x)}In_8$ / Eduardo Novaes Hering; orientador: Hortencio Alves Borges; co-orientador: Pascoal J. G. Pagliuso. — Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Física, 2006.

v., 142 f: il. ; 29,7 cm

1. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Supercondutividade não-convencional. 3. Sistemas Eletrônicos Fortemente correlacionados. 4. Férmions Pesados. 5. $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$. I. Borges, Hortencio Alves. II. Pagliuso, Pascoal J. G.. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 510

Dedico esta tese à minha família.

Agradecimentos

Vou tentar ser breve e não esquecer ninguém. Agradeço...

... à minha família e aos meus amigos pelo apoio e, principalmente, pela paciência de Jó. Realmente não tenho idéia como conseguiram me ouvir falar tanto de tese.

... à Tati, por todo o amor e carinho.

... aos meus orientadores, Prof. Hortencio, Prof. Pascoal e Prof. Elisa, por todo o apoio, toda a atenção e todas as portas abertas.

... à Claudia, ao Julio, ao Ricardo Urbano e ao Jorge Luiz pela amizade e pelas valiosas discussões.

... às quase-doutoras Scheilla Ramos e Mariella Alzamorra pela amizade e pelos momentos de aprendizado, pra dizer o mínimo, vividos no laboratório.

... à Magda por sua enorme disposição em ajudar e por suportar o nosso trabalho.

... aos professores Múcio Continentino e Welles Morgado por seu tempo e suas sugestões, que ajudaram a enriquecer este trabalho.

... aos Srs Henrique, Walmir, Ivanildo e Vicente, pela incansável habilidade em manter tudo funcionando. Também pela inesgotável paciência. No lugar deles eu teria desistido faz tempo.

... às super-secretárias Raquel, Giza, Majô, Marcia, Wanda, Regina e Ângela, sem as quais nada funcionaria. Nada mesmo.

... ao Julinho, pelas infinitas cópias.

... a todos aqueles que eu não mencionei aqui por esquecimento ou falta de espaço mas que fizeram, e ainda fazem, grande diferença.

... ao CNPq, à PUC e ao CBPF por dar condições para que este trabalho pudesse ser realizado.

Resumo

Hering, Eduardo Novaes; Borges, Hortencio Alves; Pagliuso, Pascoal J. G.. **Diagrama de fases pressão-composição-temperatura do composto férmion pesado $Ce_2Rh_{(1-x)}Ir_xIn_8$** . Rio de Janeiro, 2006. 142p. Tese de Doutorado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Compostos férmions pesados se distinguem dos metais típicos em baixas temperaturas, onde fenômenos decorrentes da alta correlação entre os elétrons de condução e os elétrons f dos íons da rede se tornam evidentes. Fatores como uma massa eletrônica efetiva centenas de vezes maior que a massa do elétron livre e a coexistência de ordem magnética com um estado supercondutor atraem interesse crescente para estes materiais. A aplicação de pressão torna possível sintonizar a temperatura de transição antiferromagnética em alguns destes compostos até o zero absoluto, onde flutuações quânticas se tornam relevantes e, dependendo do composto, um estado supercondutor não convencional pode se manifestar. Neste trabalho, resultados de medidas de resistência elétrica sob pressão realizadas nos compostos $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ são apresentados em diagramas de fases do tipo pressão-temperatura para cada valor de x estudado, e em diagramas do tipo composição-temperatura para algumas pressões representativas. Duas fases supercondutoras são identificadas nos compostos, uma delas induzida, e a outra suprimida pela pressão aplicada. A primeira das fases parece estar relacionada com flutuações magnéticas, enquanto a origem da segunda pode estar relacionada com flutuações de valência. Outras características interessantes podem ser observadas nos diagramas obtidos, como uma possível fase supercondutora reentrante em $x = 0.25$ e a brusca supressão de supercondutividade em valores de x maiores que 0,8.

Palavras-chave

Supercondutividade não-convencional. Sistemas Eletrônicos Fortemente correlacionados. Férmions Pesados. $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$.

Abstract

Hering, Eduardo Novaes; Borges, Hortencio Alves; Pagliuso, Pascoal J. G.. **Pressure-temperature-composition phase diagram of the heavy fermion compound $Ce_2Rh_{(1-x)}Ir_{(x)}In_8$** . Rio de Janeiro, 2006. 142p. PhD Thesis — Departament of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Heavy fermion compounds behave differently from typical metals at low temperatures, where the phenomena that arise due to the correlation between conduction electrons and the f ions of the lattice become evident. An increased effective electronic mass that can reach values as high as hundreds of times the free electron mass and the coexistence of magnetic order with a superconducting state attract growing interest to these materials. When external pressure is applied on some of those systems, the antiferromagnetic transition temperature can be tuned towards absolute zero, where quantum critical fluctuations become relevant and, depending on the compound studied, an unconventional superconducting state can manifest itself. In this work, measurements of electrical resistance were made on the compounds $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ and the results were expressed as pressure-temperature phase diagrams for each value of x studied. Temperature-composition phase diagrams for representative pressures were also built. Two superconducting phases can be identified on the $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ system, one of them induced and the other suppressed by applied pressure. The first one seems to be related to magnetic spin fluctuations while the second one can be related to valence fluctuations. Other interesting features can be observed on the obtained diagrams, like a possible reentrant superconducting phase at $x = 0.25$ and the abrupt suppression of superconductivity on values above $x = 0.8$.

Keywords

Unconventional Superconductivity. Highly Correlated Electronic Systems. Heavy Fermions. $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$.

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Fenomenologia	16
1.2	Compostos relacionados a este trabalho	17
1.3	$CeIn_3$	18
1.4	$CeRhIn_5$ e $CeIrIn_5$	24
1.5	$CeRhIn_5$	24
1.6	Ordem magnética oculta no $CeRhIn_5$	28
1.7	$CeIrIn_5$	32
1.8	$CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$	33
1.9	Duas fases supercondutoras no $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$	35
1.10	Dois parâmetros de ordem magnética nos compostos $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$	38
1.11	Ce_2RhIn_8	40
1.12	Ce_2IrIn_8	44
1.13	$Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$	45
1.14	Medidas de raios-x nos compostos $Ce_nRh_{1-x}Ir_xIn_{3n+2}$	46
1.15	Este trabalho	47
2	Experimental	49
2.1	Procedimentos	49
2.2	Corte dos cristais e preparação das amostras	51
2.3	Seleção das amostras por medidas de magnetização no MPMS	51
2.4	Instalação de contatos	51
2.5	Seleção das amostras por resistividade	53
2.6	Célula de Pressão Hidrostática	53
2.7	Preparação da rolha da célula	54
2.8	Stycast	55
2.9	Preparação do porta amostras	56
2.10	Baixas temperaturas	68
2.11	Sistema de aquisição	77
3	Resultados	82
3.1	Amostra com $x=0,15$	84
3.2	Amostra com $x=0,25$	87
3.3	Amostras com $x=0,40$	91
3.4	Amostra com $x=0,50$	93
3.5	Amostra com $x=0,60$	95
3.6	Amostra com $x=0,70$	97
3.7	Amostra com $x=0,75$	98
3.8	Amostra com $x=0,80$	100
3.9	Amostra com $x=0,95$	103
4	Discussão	106
4.1	Amostra com $x=0,15$	107
4.2	Amostra com $x=0,25$	111

4.3	Amostra com $x=0,60$	113
4.4	Amostra com $x=0,75$	114
4.5	Amostra com $x=0,80$	116
4.6	Amostra com $x=0,95$	117
4.7	Diagrama de fases pressão-composição-temperatura do composto $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$.	118
4.8	Sobre a possibilidade de contaminação dos 218 por 115	119
4.9	Expoentes obtidos nos diagramas	121
5	Conclusão	127
5.1	Contribuição em relação aos resultados obtidos	127
5.2	Contribuição em relação aos procedimentos experimentais	128
5.3	Sobre os trabalhos futuros	128
	Referências Bibliográficas	129
A	Programa de ajuste dos expoentes	136

Lista de figuras

1.1	Relação entre os compostos Ce_nMIn_{3n-2}	18
1.2	Célula unitária do $CeIn_3$.	18
1.3	Resistividade do $CeIn_3$ à pressão ambiente. Ref. (16)	19
1.4	Diagrama de fases pressão-temperatura do $CeIn_3$. A escala da transição supercondutora está aumentada 10 vezes.(16)	20
1.5	Variação da constante de acoplamento J_{RKKY} com a separação entre momentos magnéticos da rede (20).	21
1.6	Competição entre os efeitos Kondo e RKKY, onde as temperaturas características de cada interação são definidas em função da constante de acoplamento entre os momentos localizados e os spins dos elétrons de condução (J) e da densidade de estados dos elétrons de condução ρ . Ref (21)	21
1.7	Ilustração esquemática da interação entre elétrons num metal. Ref (26)	23
1.8	Síntese das principais características do $CeIn_3$ em relação aos outros compostos relevantes.	23
1.9	Estrutura do composto $CeMIn_5$, onde $M = Rh, Ir, Co$.	24
1.10	Resistividade elétrica sob pressão no $CeRhIn_5$, entre 1,5K e 300K. Ref (34).	25
1.11	Resistividade elétrica sob pressão no $CeRhIn_5$, abaixo de 1,5K. As curvas correspondem às pressões de 0.001, 7.9, 9.9, 12.2, 14.5, 16.3, 17.2, 18.5 e 21.0 kbar. Ref (34).	26
1.12	Diagrama de fases pressão-temperatura do composto $CeRhIn_5$. $T_?$ representa uma transição visível nos dados, mas não associada a nenhum mecanismo conhecido. Ver ref (34)	26
1.13	Medidas de susceptibilidade magnética sob pressão realizadas no $CeRhIn_5$. No detalhe, uma extrapolação do máximo da susceptibilidade com a pressão aplicada. Ref (34).	27
1.14	Diagrama de fases esquemático sugerindo a posição do ponto crítico quântico com parâmetro $\delta = \delta_2$. Ref (35)	29
1.15	Medidas de calor específico realizadas (a) em $p < p_{c1}$, (b) em $p_{c1} < p < p_{c2}$ e (c) em $p > p_{c2}$. Ref (35)	30
1.16	Evolução de T_c e T_{Neel} com o campo aplicado. Ref (35)	31
1.17	Medidas de calor específico no $CeIrIn_5$ sob pressão. Ref (39)	33
1.18	Diagrama de fases pressão-temperatura do $CeIrIn_5$. Ref (39)	33
1.19	Medidas de resistividade sob pressão no $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$. Ref (41)	34
1.20	Equivalência entre pressão química e pressão hidrostática na variação de T_{max} , T_c e T_{Neel} com a substituição de Rh por Ir. Ref (41)	35
1.21	Duas fases supercondutoras no $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$. Ref (41)	37
1.22	Estrutura magnética do Ce_nRhIn_{3n+2} . Ref (48)	38
1.23	Coexistência de dois parâmetros de ordem diferentes com a supercondutividade nos compostos $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$. Ref (49)	39

1.24	Síntese das principais características dos compostos 115 em relação aos outros compostos relevantes.	39
1.25	Célula unitária do Ce_2MIn_8 .	40
1.26	Curva de resistividade x temperatura do composto Ce_2RhIn_8 . Ref. (50)	41
1.27	Detalhe da região de baixa temperatura da resistividade elétrica do composto Ce_2RhIn_8 . Ref. (50)	42
1.28	Medidas de resistividade com campo no composto Ce_2RhIn_8 . Ref. (50)	43
1.29	Detalhe da região de baixa temperatura da resistividade elétrica do composto Ce_2RhIn_8 . Ref. (50)	43
1.30	Medidas de resistividade com campo no composto Ce_2IrIn_8 (57)	45
1.31	Variação de T_{Neel} com x nos compostos $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ (59)	46
1.32	Síntese das características dos compostos relevantes para este trabalho.	47
2.1	Fotografia de um conjunto de amostras com x=0,5.	50
2.2	Fotografia de uma amostra sobre substrato de safira com contatos instalados.	52
2.3	Componentes e diagrama da célula de pressão desenvolvida na PUC.	54
2.4	Diagrama da célula de 25kbar desenvolvida pelo CBPF.	55
2.5	Componentes da célula de pressão	56
2.6	Fotografias de alguns porta-amostras utilizados. Várias formas de distribuir a fiação para as quatro amostras foram testadas e podem ser vistas nestas figuras. O material utilizado nos porta amostras também foi variado afim de se reduzir o tempo e a complexidade da montagem.	57
2.7	Fotografias: a) de um porta-amostras finalizado e b) uma rolha de célula de 25kbar com o porta amostras instalado.	59
2.8	Sensores de pressão de manganina.	61
2.9	Sensores de pressão de chumbo e chumbo-zinco.	62
2.10	Êmbolo perfurado.	64
2.11	Diagrama do sistema de circulação.	68
2.12	Foto e etapas do sistema de diluição.	71
2.13	Etapas 4, 5 e 6 do funcionamento do refrigerador de diluição	72
2.14	Etapas 7, 8 e 9 do funcionamento do refrigerador de diluição.	73
2.15	Diagrama de fases da mistura $^3He/^4He$.	74
2.16	Sistema de aquisição tradicional: cada experimento é controlado por um computador com uma interface GPIB. O controle só pode ser feito localmente.	78
2.17	Sistema de aquisição proposto: vários experimentos são controlados por um computador com uma interface GPIB. Este computador está ligado à internet e os dados adquiridos via interface GPIB podem ser enviados a computadores remotos.	79
2.18	Diagrama de funcionamento do sistema de aquisição.	79
3.1	Determinação da temperatura de Néel.	83
3.2	Resistência elétrica sob pressão em função da temperatura da amostra $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ com x=0,15.	84

3.3	Medidas de resistividade com campo aplicado e pressão hidrostática ($x=0.15$)	85
3.4	Resistividade elétrica sob pressão da amostra com 25% de irídio.	87
3.5	Possível supercondutividade reentrante na amostra com $x = 0.25$	88
3.6	Medidas de resistência elétrica com campo aplicado e pressão hidrostática na amostra com $x=0.25$ e $p=19\text{kbar}$.	89
3.7	Resistividade elétrica sob pressão da amostra com 40% de irídio.	91
3.8	Resistividade elétrica da amostra com 50% de irídio.	93
3.9	Medidas de calor específico realizadas na amostra com 50% de irídio.	94
3.10	Resistividade sob pressão da amostra com 60% de irídio.	95
3.11	Resistividade sob pressão da amostra com 70% de irídio.	97
3.12	Resistência sob pressão em função da temperatura na amostra com $x=0,75$, para temperaturas abaixo de 1,5K.	98
3.13	Resistência sob pressão em função da temperatura na amostra com $x=0,75$, para temperaturas acima de 1,5K.	99
3.14	Medidas de resistência elétrica abaixo de 1,5K sob pressão da amostra com $x=0,80$.	100
3.15	Medidas de resistência elétrica acima de 1,5K sob pressão da amostra com $x=0,80$.	101
3.16	Medidas de resistividade com campo aplicado e pressão hidrostática ($x=0.80$). Os valores do campo variaram de 10kG (vermelho) a 25 kG (verde) em passos de 5kG.	102
3.17	Medidas de resistividade sob pressão abaixo de 1,5K da amostra com 95% de irídio.	103
3.18	Medidas de resistividade sob pressão acima de 1,5K da amostra com 95% de irídio.	104
3.19	Medidas de resistividade com campo aplicado e pressão hidrostática ($x=0.95$). Os valores do campo variaram de 10kG (vermelho) a 25 kG (verde) em passos de 5kG.	105
4.1	Diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.15$.	107
4.2	Comparação entre os diagramas dos compostos $Ce_2Rh_{0,85}Ir_{0,15}In_8$ e $CeRh_{0,9}Ir_{0,10}In_5$.	108
4.3	Variação da temperatura de transição supercondutora com o campo magnético aplicado no plano AB à pressão de 19kbar. A temperatura de transição foi tomada no meio da transição.	110
4.4	Diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.25$.	111
4.5	HxT para $x=0.25$ a 19kbar.	112
4.6	Diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura com $x=0.60$.	113
4.7	Diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura com $x=0.75$.	114
4.8	Comparação entre os diagramas dos compostos $Ce_2Rh_{0,25}Ir_{0,75}In_8$ e $CeRh_{0,25}Ir_{0,75}In_5$. Ref. (63).	115
4.9	Diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura com $x=0.80$.	116
4.10	Diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura com $x=0.95$.	117
4.11	Diagrama de fases obtido.	118
4.12	Comparação entre os diagramas pressão-composição-temperatura dos compostos $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ e $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$.	120

4.13	Curva representativa $R \times T$ com escalas lineares nos dois eixos mostrando as regiões onde os expoentes foram identificados.	121
4.14	A legenda de codificação dos expoentes.	122
4.15	A mesma curva da figura 4.13, agora em escala logarítmica.	123
4.16	Expoentes encontrados no diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.15$.	123
4.17	Expoentes encontrados no diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.25$.	124
4.18	Expoentes encontrados no diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.60$.	124
4.19	Expoentes encontrados no diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.75$.	125
4.20	Expoentes encontrados no diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.80$.	125
4.21	Expoentes encontrados no diagrama de fases resistividade-pressão-temperatura da amostra com $x=0.95$.	126

Lista de tabelas

1.1	Alguns compostos férmions pesados supercondutores conhecidos	16
1.2	Mudança nas leis de potência da resistividade elétrica, susceptibilidade magnética e calor específico na proximidade de um ponto crítico quântico.	22
1.3	Valores dos parâmetros de rede c e a obtidos da literatura (60)	46
2.1	Códigos e concentrações das amostras recebidas. As amostras cujo código inicia com PG foram crescidas pelo professor Pascoal Pagliuso, co-orientador deste trabalho. As que começam com NM foram crescidas pelo Dr. Nelson Moreno.	50
3.1	Pressões e campos magnéticos estudados na série $Ce_2Rh_{1-x}Ir_xIn_8$ em função da concentração.	82
3.2	Valores obtidos das medidas de resistividade da amostra com $x=0.15$. T_* representa a transição visível nas curvas resistividade em baixas temperaturas a 1kbar e 3kbar. T_{min} é a temperatura do mínimo em altas temperaturas (aprox. 200K) aparente nas pressões de 7kbar, 9kbar e 11kbar.	86
3.3	Valores obtidos das medidas de resistividade da amostra com $x=0.25$	90
3.4	Valores obtidos das medidas de resistividade da amostra com $x=0.60$	96
3.5	Valores obtidos das medidas de resistividade da amostra com $x=0.75$	99
3.6	Valores obtidos das medidas de resistência elétrica realizadas na amostra com $x=0.80$	102
3.7	Valores obtidos das medidas de resistividade da amostra com $x=0.95$	104