**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

ORLANDO CIGARROA VELÁZQUEZ

**Estudo da supercondutividade nos sistemas intermetálicos
não-centrossimétricos de composição $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ e $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$**

Lorena - SP

2016

ORLANDO CIGARROA VELÁZQUEZ

**Estudo da supercondutividade nos sistemas intermetálicos
não-centrossimétricos de composição $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ e $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$**

Tese de Doutorado apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Supercondutividade Aplicada.
Orientador: Prof. Dr. Antônio Jefferson da Silva Machado

Edição reimpressa e corrigida

**Lorena - SP
Janeiro, 2016**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cigarroa Velazquez, Orlando
Estudo da supercondutividade nos sistemas
intermetálicos não-centrossimétricos de composição
 $YCo_{1-x}C_2$ e $Lu_{1-x}Th_xNiC_2$ / Orlando Cigarroa
Velazquez; orientador Antonio Jefferson da Silva
Machado - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.
97 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Magnetismo e Supercondutividade) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2016
Orientador: Antonio Jefferson da Silva Machado

1. Supercondutividade não convencional. 2.
Supercondutores não centrossimétricos. 3.
Supercondutividade de estado tripleto. I. Título. II.
Machado, Antonio Jefferson da Silva, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) e à Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), pela oportunidade de estudo, e a todos os seus funcionários pela amizade e ajuda na execução desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Jefferson da Silva Machado, pela orientação, pelos inestimáveis aprendizados transmitidos e pela confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho de pesquisa.

A todos os professores, amigos (as) e colegas que participaram da realização deste trabalho acadêmico, proporcionando ajuda, conselhos e valiosas discussões que contribuíram para a realização deste estudo.

Aos meus pais, Orlando e Aurora, pelo imenso amor e apoio que me ofereceram na distância, fazendo desta experiência ainda mais maravilhosa. Às minhas irmãs Iliana e Gissel pelos conselhos e o exemplo de vontade e perseverança, e a cumplicidade que sempre teremos nas nossas vidas.

E, a minha esposa e companheira de vida, Alejandra, por me mostrar que a felicidade não depende do rumo dos nossos passos, mas do seu amor e sua vontade de caminhar ao meu lado.

In the moonlit night, two bodies are swimming side by side. They swim a long distance, Anton waiting for his brother to tire. But the pace does not slacken. Anton pulls up in the water. Sensing his brother is no longer beside him, Jerome also pulls up. They tread water several yards apart.

-“How are you doing this, Vincent? How have you done *any* of this? Vincent, where's the shore? We're too far out. We have to go back!”

- “Too late for that. We're closer to the other side.”

Anton looks towards the empty horizon, and replies:

-“*What* other side? How far do you want to *go*?! Do you want to drown us both? How are we going to get *back*?!”

-“You wanted to know how I did it. That's how I did it, Anton. I never saved anything for the swim back.”

Andrew M. Niccol.

RESUMO

CIGARROA, V. O. **Estudo da supercondutividade nos sistemas intermetálicos não-centrossimétricos de composição $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ e $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$** 2015. 97 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Recentemente, os compostos não-centrossimétricos têm sido intensamente estudados devido à grande variedade de comportamentos magnéticos, os quais são induzidos pela ausência de centro de simetria na sua estrutura cristalográfica. Esta assimetria induz uma modificação na estrutura de bandas, causando um acoplamento spin-orbita antissimétrico quem é responsável por mecanismos de interação magnética inusuais. A supercondutividade em este tipo de compostos apresenta propriedades que divergem do comportamento esperado pela teoria BCS. Neste trabalho será apresentado um estudo sobre a investigação de supercondutividade em dois sistemas ternários, Y-Co-C e Lu-Ni-C particularmente nos compostos $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ e $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$. Estes compostos cristalizam na estrutura CeNiC_2 de simetria ortorrômbica é do grupo espacial 38 Amm2 que não possui centro de inversão. As técnicas de caracterização usadas neste trabalho incluem medidas de magnetização, resistividade e calor específico como funções da temperatura, assim como magnetização como função do campo magnético aplicado. O composto $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ é supercondutor com $T_c = 4 \text{ K}$ e exibe um comportamento que diverge da teoria BCS. As medidas realizadas neste trabalho sugerem que este material é um forte candidato como supercondutor não convencional, onde poderia existir uma mistura de contribuições nos canais singleto e tripleto. No caso do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ os resultados preliminares indicam claramente supercondutividade nos compostos dopados com Th, onde a composição $\text{Lu}_{0.6}\text{Th}_{0.4}\text{NiC}_2$ apresenta uma $T_c = 8 \text{ K}$.

Palavras-chave: Supercondutividade não convencional. Supercondutores não-centrossimétricos. Supercondutividade do estado tripleto.

ABSTRACT

CIGARROA V. O. **Analysis of the superconductivity in the intermetallic non-centrosymmetric systems $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ and $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$** . 2015. 97 p. Thesis (Doctorate in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

In recent years, non-centrosymmetric compounds have attracted a great interest because of their wealth variety of topical behaviors, induced by the lack of the inversion center on the crystallographic structure. This asymmetry leads to a strong modification in the band structures, causing an antisymmetric spin-orbit coupling which is responsible for unusual magnetic interaction mechanisms. Superconductivity in compounds whose crystal structure lacks inversion symmetry are known to display intriguing properties that deviate from conventional BCS superconducting behavior. Here we report the analysis of the ternary systems Y-Co-C and Lu-Ni-C, We focused our analysis in the intermetallic compounds $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ and $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$. Magnetization, resistivity, and heat capacity measurements on polycrystalline samples of non-centrosymmetric $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$, showing clear evidence of bulk superconductivity with a critical temperature of $T_c = 4$ K. Interestingly the specific heat of the superconducting state deviates from conventional exponential temperature dependence, which is suggestive of possible unconventional superconducting behavior in $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$, similar to that seen in the isostructural and isoelectronic superconductor LaNiC_2 . Besides, these results strongly suggest that this material is a strong candidate of multiband superconductivity. In the case of the system $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ our results showed a clear superconducting signal in the Th doped samples, where the composition $\text{Lu}_{0.6}\text{Th}_{0.4}\text{NiC}_2$ has a $T_c = 8$ K.

Keywords: Unconventional superconductivity. Non-centrosymmetric superconductors. Triplet pairing superconductivity.

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo de centro de simetria, representado no ponto cinza.	20
Figura 2: Exemplo de simetria em um plano. Os planos 3 e 4 são planos de simetria enquanto os planos 1 e 2 não cumprem com a definição de plano de simetria.	21
Figura 3: a) Exemplo de simetria de rotação com $n=2$. b) Exemplo de simetria de rotação com $n=3$	22
Figura 4: Centro de simetria em uma célula unitária de estrutura quadrada simples.	22
Figura 5: Exemplo de uma estrutura trapezoidal não centrossimétrica.	23
Figura 6: Estrutura da rede ortorrômbica não centrossimétrica com protótipo CeNiC_2 vista desde o plano (001). Os átomos de Ce (esferas vermelhas) formam a estrutura, em quanto os átomos de Ni (esferas azuis) e C (esferas cinza) preenchem os interstícios da rede.	24
Figura 7: Representação gráfica da distorção da rede causante da interação atrativa entre dois elétrons.	27
Figura 8: Representação da brecha proibida em supercondutores convencionais (A) e não convencionais (B.)	28
Figura 9: Relação entre as classes cristalinas não centrossimétricas e as propriedades físicas de polarização de spin ou carga elétrica.	29
Figura 10: Esquema da invariância na simetria temporal, onde um elétron dentro de um campo magnético B.	30
Figura 11: Representação da célula unitária de CePt_3Si	32
Figura 12: Diagrama de fases de $\text{CePt}_3\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ como função do volume reduzido sendo V_0 o volume de CePt_3Si	33
Figura 13: $H_{c2}(T)$ para diferentes pressões aplicadas. O inserto mostra as curvaturas normalizadas e ajustadas com o modelo de ligação forte entre os primeiros vizinhos, usando os parâmetros de força 10 e 30.	34
Figura 14: Estrutura de La_2C_3 . Sub unidade contendo o par covalente C-C (direita) e estrutura completa formada por oito sub unidades, onde não existe centro de simetria.	36
Figura 15: $H_{c2}(T)$ de La_2C_3 obtido mediante medidas de M vs T , R vs T e $C_p(T)$. O desvio da teoria WHH para baixas temperaturas indica um comportamento não convencional [31]. ...	36
Figura 16: Estrutura cristalina de LaNiC_2 onde átomos de La formam prismas triangulares centrados com átomos de Ni ou pares de átomos de C.	38

Figura 17: Representação da unidade aniônica $[\text{Co}(\text{C}_2)^{3-}]$, mostrando a dupla ligação entre os átomos de carbono.	38
Figura 18: Vetores de propagação magnética descrevendo as configurações magnéticas nos compostos RCoC_2 e RCoC_2	40
Figura 19: (a) Longitude de penetração $\Delta\lambda(T)$ de LaNiC_2 . No inset esquerdo se mostra o rango completo de medição, e no inset direito se mostram os dados obtidos por [40]. (b) Densidade do superfluido no condensado $\rho_s(T) = [\lambda_0 / \lambda(T)]^2$. O inset mostra os dados obtidos em [42] com diferentes valores de λ_0 . Nos gráficos principais Δ_1 e Δ_2 são somados para obter o ajuste sobre as curvas.	42
Figura 20: CP (T) em B=0 de LaNiC_2 . No inserto inferior mostra os dados obtidos por [10].	43
Figura 21. Comportamento de $H_{c2}(T)$ de ThCoC_2 obtido com três diferentes técnicas de caracterização.	43
Figura 22. Comportamento da T_c no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ para diferentes valores de x, caracterizado por medidas de magnetização e resistividade versus temperatura.	45
Figura 23. Comportamento da T_c no sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ para diferentes valores de x, caracterizado por medidas de magnetização versus temperatura.	46
Figura 24: Diagramas de fases ternários do sistema Y-Co-C nas temperaturas de 400 e 827 °C. Somente duas fases ternárias estáveis são encontradas a 400 °C, sendo a fase de interesse YCoC_2 a única que foi estudada na isoterma de 827 °C.	50
Figura 25: Representação do estudo da região de solubilidade de YCoC_2 em 1200 °C.	51
Figura 26: Representação do estudo do diagrama ternário Lu-Co-C em 827 °C com pressão aplicada de 6 GPa.	52
Figura 27: Comparação da aparência de amostras policristalinas fundidas de YCoC_2 de [33] e as sintetizadas neste trabalho.	56
Figura 28: a) Difratomogramas de raios X do sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ com valores de x= 1 até 0.6. O símbolo * marca os picos adicionais obtidos na amostra com x=0.6 identificados como C. b) Comparação da posição dos planos de difração para as mesmas amostras onde um deslocamento é evidenciado.	57
Figura 29: Difrátograma de uma amostra policristalina típica de $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$. O difratograma experimental (pontos pretos) é comparado com o difratograma simulado com o programa de simulação “FullProof” (linha contínua vermelha). A diferença entre eles (linha azul) se mostra abaixo, tal como foi obtida no refinamento Rietveld.	58
Figura 30: Evolução dos parâmetros de rede do sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ com a mudança de x.	59

Figura 31: Imagem de MEV-BSE de YCoC_2 com $\pm 2\%$ de Y, Co e C em amostras produzidas pelo método de fusão no forno a arco elétrico, antes do tratamento térmico a 1200°C por duas semanas.	61
Figura 32: Imagem de MEV-BSE de YCoC_2 com $\pm 2\%$ de Y, Co e C em amostras produzidas pelo método de fusão no forno a arco elétrico, depois do tratamento térmico a 1200°C por duas semanas.	62
Figura 33: Representação da possível existência de uma região de solubilidade para temperaturas acima de 1200°C no sistema Y-Co-C, segundo os resultados obtidos.	63
Figura 34: Espectros de infravermelho da amostra $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ as cast (linha continua preta) e depois de 7 dias exposta ao ar (linha continua vermelha).	65
Figura 35: Magnetização em função da temperatura para $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ com $x=0, 0.1, 0.2$. O inserto mostra a variação da TC devido as baixa homogeneidade na composição das amostras.	67
Figura 36: Magnetização em função do campo aplicado para $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ com $x=0, 0.1, 0.2$. A resposta diamagnética do material cresce com a deficiência de Co na estrutura, que mostra um comportamento típico supercondutor.	68
Figura 37: Magnetização em função da temperatura para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ no campo aplicado de 50 Oe. O inserto mostra a magnetização como função do campo aplicado em temperatura 2.5 K. ..	69
Figura 38: Magnetoresistência de $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ de 300 até 2.5 K. No inserto se ilustram algumas curvas de resistividade em diferentes campos aplicados.	70
Figura 39: Calor específico C_p/T versus T_2 para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$. O valor calculado para a constante da contribuição fononica é $\gamma=3.3 \text{ mJ/molK}^2$. No inserto, se mostra a componente eletrônica C_e/T versus T. O tamanho da anomalia é 0.91, e não o valor previsto na teoria BCS de 1.42.	72
Figura 40: Representação do C_e/T versus T/T_c mostrando o balance de entropia necessário em uma transição supercondutora. As áreas A e B devem ser iguais no intervalo $0 < T < T_c$	74
Figura 41: Calor específico C_e/T versus T para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$. O valor calculado para a constante da contribuição fononica é $\gamma=3.3 \text{ mJ/molK}^2$. No inserto, se mostra o C_p/T versus T_2	75
Figura 42: Ajuste logarítmico de C_e para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ até 0.5 K.	76
Figura 43: Calor específico C_e/T versus T para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ até 0.5 K. Uma segunda anomalia identificada como Schottky Nuclear em torno de 1 K aumenta com o aumento do campo aplicado.	76

Figura 44: $C_p T^2$ versus T^3 para $YCo_{0.7}C_2$ até 0.5 K para o campo aplicado $H=5000$ Oe. Um ajuste linear realizado nos pontos experimentais é suficiente para obter o valor do coeficiente Schottky de primeira ordem.	77
Figura 45: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para $YCo_{0.7}C_2$. A linha vermelha indica o estado Meissner. As setas indicam os valores de $H_{c1}(T)$ para cada isoterma. O inserto mostra o critério usado para a obtenção de $H_{c2}(T)$ para cada isoterma.	80
Figura 46: Critério usado para o análise do $H_{c2}(T)$ nas medidas de R-T-H e C-T-H.	80
Figura 47: Comportamento do campo critico $H_{c1}(T)$ obtido das medidas de $M - T - H$ de $YCo_{0.7}C_2$. e o ajuste para a teoria GL.	81
Figura 48: Comportamento do campo critico $H_{c2}(T)$ obtido a partir das medidas de $M - T - H$, R-T-H e C-T-H de $YCo_{0.7}C_2$. e o ajuste da teoria GL com a correção WHH.	82
Figura 49: Comportamento do $H_{c2}(T)$ normalizado para MgB_2 , $LaNiC_2$, $ThCoC_2$ e $YCo_{0.7}C_2$ (M vs T e R vs T) mostrando uma clara divergência da teoria GL-WHH.	83
Figura 50: LDA calculado para a densidade total de estados de $YCoC_2$ mostrando as contribuições do Y, Co, e C. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.	84
Figura 51: Difratoograma de raios X do sistema $Lu_{1-x}Th_xNiC_2$ com $x=0-0.4$ nas amostras “as cast” e tratadas duas semanas à $1200\text{ }^{\circ}C$	86
Figura 52: Comportamento dos parâmetros de rede para sistema $Lu_{1-x}Th_xNiC_2$ com $x=0-0.4$ obtido das amostras tratadas termicamente.	86
Figura 53: Magnetização versus temperatura do sistema $Lu_{1-x}Th_xNiC_2$ com $x=0-0.4$	87
Figura 54: Magnetização versus campo aplicado para $Lu_{0.6}Th_{0.4}NiC_2$ em $T=2.5$ K.	88
Figura 55: Resistência versus temperatura do sistema $Lu_{1-x}Th_xNiC_2$ com $x=0-0.4$ sem campo aplicado.	88
Figura 56: Dependência da T_c como função de x , usando as medidas de Magnetização e resistividade versus temperatura.	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1.	Simetria nas estruturas solidas cristalinas.....	20
1.2.	Simetrias na Teoria BCS.....	24
1.3.	Supercondutividade em sistemas de elétrons fortemente correlacionados não-centrossimétricos.	31
1.3.1.	CePt ₃ Si.....	31
1.3.2.	CeRhSi ₃	33
1.4.	Supercondutividade em materiais sem simetria de inversão e correlações eletrônicas d ou f.....	34
1.4.1.	Compostos ternários Li ₂ (Pd,Pt) ₃ B e Mo ₃ Al ₂ C	34
1.4.2.	Sesquicarbeto R ₂ C _{3-y}	35
1.4.3.	Compostos Ternários RNiC ₂ e RCoC ₂	37
1.4.4.	Supercondutividade em LaNiC ₂ e ThCoC ₂	40
1.4.5.	Supercondutividade em La _{1-x} Th _x NiC ₂ e Y _{1-x} Th _x NiC ₂	45
2.	Procedimento Experimental.....	48
2.1.	Preparação e Síntese	48
2.2.	Caracterização Microestrutural e cristalográfica.....	53
2.3.	Caracterização Supercondutora	53
3.	Resultados.....	55
3.1.	Sistema YCo _{1-x} C ₂	55
3.1.1.	Caracterização cristalográfica.	55
3.1.2.	Caracterização das propriedades de transporte elétrico e magnética dos sistema Y-Co-C.	66
3.1.5	Calculo de Densidade de estados.....	83
3.2.	Sistema Lu _{1-x} Th _x NiC ₂	85
3.2.1.	Caracterização cristalográfica	85
3.2.2.	Caracterização das propriedades supercondutoras	87
4.	Conclusões.....	91
5.	Considerações finais.....	93
	Referencias	95

1 INTRODUÇÃO

A supercondutividade é um fenômeno que exibem alguns elementos e materiais no estado sólido e possui duas características principais: a ausência de resistividade elétrica e o diamagnetismo perfeito. Estas características aparecem subitamente quando se resfria o material supercondutor abaixo de uma temperatura específica chamada *temperatura crítica supercondutora* (T_c) onde é possível observar as duas características mencionadas. Esta transição pode ser descrita como uma transição de segunda ordem, que significa que um grupo finito de variáveis chamadas *Parâmetro de ordem* são suficientes para descrever o comportamento da transição. Este conjunto deverá permanecer invariante antes e depois da transição supercondutora, limitando os cenários onde a supercondutividade aparece, segundo a chamada teoria GL, cujas iniciais representam o nome dos autores V. L. Ginzburg e V. Landau em 1950 [1]. Sete anos depois, a teoria BCS [2] (iniciais dos nomes dos autores J. Bardeen, L. Cooper e R. Schrieffer) revolucionou o entendimento microscópico da supercondutividade propondo um hamiltoniano, baseado na teoria GL, que inclui um termo de interação elétron – fônon o qual media a formação de um pares de elétrons chamados de pares *de Cooper*. A bem sucedida teoria BCS conseguiu explicar o comportamento de muitos compostos supercondutores conhecidos e até hoje é a única teoria microscópica aceita pela comunidade científica nos últimos cinquenta anos. Embora esta teoria microscópica seja aceita até hoje, ela limita a temperatura crítica supercondutora a valores não muito superiores a 30 K.

Contudo, em 1987 [3] foi reportada supercondutividade em compostos cerâmicos de terras raras com T_c acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K), e rapidamente ficou claro que a teoria BCS não consegue explicar as características supercondutoras nestes materiais. Esta importante descoberta impulsionou a busca de novos materiais supercondutores nas décadas seguintes, dando como resultado uma grande quantidade de novos materiais supercondutores que não podem ser descritos em termos desta teoria. Estes materiais são chamados *Supercondutores não convencionais*.

Neste trabalho, será mostrada importantes contribuições com a busca de novos supercondutores não convencionais, propondo um novo material supercondutor de composição $YCo_{0.7}C_2$, assim como será mostrado pela primeira vez a supercondutividade no sistema $Lu_{1-x}Th_xNiC_2$.

No item seguinte, discutiremos algumas condições teóricas importantes, que quando não satisfeitas, dão origem à supercondutividade não convencional.

1.1. Simetria nas estruturas solidas cristalinas

O conceito de simetria surge naturalmente associado a palavras tais como: equilíbrio, proporção, padrão, regularidade, harmonia, beleza, ordem e perfeição. Podemos encontrar simetrias sob as mais diversas formas e em diferentes locais, em objetos vivos ou inanimados. A palavra simetria vem do grego *symmetria* e quer dizer justa proporção. Podemos dizer que é a correspondência, em grandeza, forma e posição relativa de partes situadas em lados opostos de um plano médio, ou, ainda, que se acham distribuídas em volta de um centro ou um eixo; harmonia resultante de certas combinações e proporções regulares. A simetria é, portanto, resultante de certas combinações e proporções regulares relacionadas por um ponto, um eixo ou um plano. É importante lembrar que qualquer que seja o operador de simetria (plano, ponto ou eixo) ele deve passar pelo centro geométrico do objeto. Os pontos relacionados pela operação de simetria recebem o nome de pontos idênticos.

Um objeto possui simetria segundo um ponto, se equidistante deste ponto, em direções opostas, são repetidos ou idênticos quando uma determinada operação de simetria é realizada. Este ponto necessariamente coincide com o centro geométrico do objeto e é chamado centro de simetria (ou centro de inversão) representado pela letra *i*. A Figura 1 ilustra o centro de simetria numa figura geométrica que é refletida no centro de inversão gerando outra figura idêntica à original.

Figura 1: Exemplo de centro de simetria, representado no ponto cinza.

Fonte: Arquivo pessoal

A simetria segundo um plano acontece quando o objeto pode ser dividido por um plano imaginário em duas metades que são imagem especulares, ou, em outras palavras qualquer ponto de uma metade se repete do lado oposto do plano em igual distância. O operador de

simetria é denominado plano de simetria e representado pela letra **m** (do inglês mirror). Tomemos como exemplo um retângulo representado na Figura 2. Podemos traçar quatro planos que dividem o retângulo em metades quantitativamente iguais. Destes quatro planos apenas dois, os planos 3 e 4 (Figura 2 a), são planos de simetria. Usemos o conceito de que as metades geradas devem ser imagem especulares uma da outra. Pegando uma das metades obtidas pelos planos 1 e 2 e encostando em um espelho veríamos uma imagem diferente do retângulo (Figura 2 b), já com os planos 3 ou 4 a imagem gerada seria a do retângulo original (Figura 2 c).

Figura 2: Exemplo de simetria em um plano. Os planos 3 e 4 são planos de simetria enquanto os planos 1 e 2 não cumprem com a definição de plano de simetria.

Fonte: Arquivo pessoal

O último caso de simetria é o eixo de simetria. Imaginemos uma linha imaginária que passa pelo centro geométrico do objeto e as características da figura se repetem através de giros em torno desta linha, tantas vezes quanto necessário até completar 360° . Esta ideia está representada por $\theta = 360^\circ/n$, sendo n a ordem do eixo e θ o ângulo de giro. Se a operação realizada é uma operação de simetria, as características da figura se repetirão até completar 360° , então: $\theta = 360^\circ/n$

Figura 3: a) Exemplo de simetria de rotação com $n=2$. b) Exemplo de simetria de rotação com $n=3$.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 3 a mostra um exemplo de simetria de rotação com $n=2$, onde os pontos (x, y, z) e $(-x, -y, -z)$ são equivalentes ângulo de rotação de 180° com o eixo no ponto preto com formato de lente. Uma simetria de rotação com $n=3$ daria como resultado uma repetição do elemento geométrico com rotações de 120° como mostrado no exemplo da Figura 3 b, onde a figura original (perna) pode ser repetida 3 vezes. Este conjunto de simetrias constitui a base da descrição cristalográfica no estudo dos materiais com estruturas de alta simetria, tais como estruturas sólidas cristalinas, ou até cristais líquidos.

O conceito de simetrias discutido até agora converge em uma definição importante para nossa discussão que pode ser escrita como: “O centro de simetria em uma estrutura cristalina é o ponto no qual todo ponto P terá uma posição equivalente $P' = -P$ ”. Isto pode ser facilmente representado em uma estrutura quadrada simples, conforme a Figura 4.

Figura 4: Centro de simetria em uma célula unitária de estrutura quadrada simples.

Fonte: Arquivo pessoal.

Note que se fixamos a origem de coordenadas no centro do quadrado é possível afirmar que o ponto $A = -C$ e $B = -D$. Ainda é possível traçar os eixos de simetria com os

segmentos de reta $\overline{AC}$ e $\overline{DB}$, que podem ser considerados tanto eixos de rotação como planos de simetria. Além disso, é possível traçar eixos de simetria similares com linhas horizontais e verticais que passem pelo centro do quadrado. Um eixo de rotação adicional é o próprio centro com $n=4$, repetindo a estrutura quadrada com rotações de 90 graus. Neste exemplo fica claro que todas as formas de simetria são validas no centro da figura pois todos os eixos e planos de simetria passam por ele. Portanto, uma estrutura quadrada simples terá um centro de simetria e será chamada estrutura centrossimétrica.

Nem todas as estruturas cristalinas possuem um centro de simetria, pois as operações mencionadas anteriormente não serão satisfeitas. Uma figura trapezoidal será usada como exemplo de estrutura cristalina não centrossimétrica, como representado na Figura 5. Nesta figura não é possível fixar um ponto onde $A = -C$ e $B = -D$. Outra característica em uma estrutura não centrossimétrica é a falta de planos de simetria, como neste exemplo. Somente um eixo de simetria pode ser traçado no trapézio e se mostra com uma linha vermelha pontilhada, enquanto as linhas azuis não podem ser considerados eixos de simetria como no caso do quadrado.

Figura 5: Exemplo de uma estrutura trapezoidal não centrossimétrica.

Fonte: arquivo pessoal.

Finalmente, com o objetivo de aplicar os conceitos de simetria a estrutura cristalina estudada neste trabalho é mostrada na Figura 6. Esta estrutura possui simetria ortorrômbica com o protótipo CeNiC_2 [4] que é não-centrossimétrica. Da figura é possível ver claramente uma sub-rede formada por átomos de níquel e carbono que não tem centro de simetria.

Figura 6: Estrutura da rede ortorrômbica não centrossimétrica com protótipo $CeNiC_2$ vista desde o plano (001). Os átomos de Ce (esferas vermelhas) formam a estrutura, em quanto os átomos de Ni (esferas azuis) e C (esferas cinza) preenchem os interstícios da rede.

Fonte: [5]

Uma forma simples de comprovar a baixa simetria desta estrutura é comparar dentro de cada célula unitária ortorrômbica a posição dos átomos de carbono. Uma vez que escolhemos uma célula unitária podemos comprovar que um átomo de níquel (esfera azul) não tem um equivalente do lado direito da célula, pois uma dupla de átomos de carbono ocupa essa posição. Portanto, não existe um plano de simetria que possa garantir a condição de simetria para todos os átomos neste arranjo cristalino.

No item seguinte (item 1.2), discutiremos de maneira geral as considerações da Teoria BCS assim como o conjunto de parâmetros usados nesta teoria para a descrição da supercondutividade. Também discutiremos as implicações das estruturas cristalinas não centrossimétricas nas propriedades eletrônicas e supercondutoras do ponto de vista da teoria BCS.

1.2. Simetrias na Teoria BCS

O estudo da supercondutividade (SC) começou em 1911 com os experimentos de liquefação de gases, em especial a liquefação do hélio, que originou trabalhos de propriedades elétricas em baixas temperaturas, pelo grupo de H. Kamerling-Onnes em 1911 na cidade de Leiden na Holanda. Nestes experimentos este grupo encontrou pela primeira vez um fenômeno não usual em mercúrio de alta pureza. Este fenômeno foi batizado pela primeira vez como supracondutividade e foi rebatizado mais tarde para supercondutividade. Como dito anteriormente, eles observaram que abaixo de uma determinada temperatura o material “perde” completamente a resistência elétrica, chamada de temperatura crítica. Muito tempo após esta

importante descoberta e com o desenvolvimento de uma nova mecânica, chamada de mecânica quântica, as primeiras teorias microscópicas do fenômeno foram propostas na década de 1950 com as equações de Ginzburg-Landau [6] e mais tarde com a teoria BCS [2]. Esta teoria se baseia na ideia de que os portadores de carga em um material supercondutor são formados por pares de elétrons chamados de *pares de Cooper*. Os elétrons que comumente se repelem devido a cargas eletrostáticas iguais, dentro de um retículo cristalino podem interagir entre si mediante as vibrações da estrutura do sólido, cujo quantum de vibração é chamado de Fônon. Um primeiro elétron desloca-se através do reticulado cristalino atraindo íons positivos. O menor tempo de resposta dos íons corresponde a frequência de Fônons mais elevada permitida, ou seja, a frequência de Debye ω_D . Esta deformação da rede, ilustrada na figura 7, onde um elétron atrai o segundo elétron em virtude do aumento do potencial local. Considerando essa ideia na hamiltoniana efetiva BCS no espaço de momentos, temos:

$$H_{BCS} = \sum_k \epsilon_k (c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} + c_{k\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) - \sum_{kk'} V_{k,k'} c_{k'\uparrow}^\dagger c_{-k'\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \quad (1)$$

O estado fundamental de um sistema com muitos elétrons, também chamados de férmions, é descrito pela estatística de Fermi-Dirac e que determina o preenchimento dos estados quânticos permitidos próximos do nível de Fermi caracterizado por uma energia específica chamada de energia de Fermi E_F . Na equação 1 temos simplificado a hamiltoniana transformando o problema de muitos corpos em uma Hamiltoniana de um único elétron. Os operadores $c_{k\uparrow}$ e $c_{k\downarrow}$ correspondentes aos eigen-estados de cada elétron foram elegantemente descritos por Bogoliubov mediante a seguinte transformação:

$$c_k = \sum_i (u_{iks} \alpha_{ik} + v_{iks} \alpha_{-ik}^\dagger) \quad (2)$$

Onde $s = \uparrow$ ou $\downarrow$

Desta forma, é possível satisfazer a condição de paridade de maneira que os operadores α_{ik} e $\alpha_{-ik}^\dagger$ mantenham o caráter fermiônico dos operadores $c_{k\uparrow}$ e $c_{k\downarrow}$. Agora é possível chegar a um sistema de duas matrizes desacopladas, em termos dos operadores u_{iks} e v_{iks}

(pois estes são linearmente independentes) que fornecem uma solução para a matriz que descreve o gap supercondutor na equação 3:

$$\hat{\Delta}(k) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(k) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(k) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(k) \end{pmatrix} \quad (3)$$

Para o caso singleto escrevemos:

$$\psi(k) \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\uparrow\downarrow}(k) \\ -\Delta_{\downarrow\uparrow}(k) & 0 \end{pmatrix} = \hat{\Delta}(k) = i\hat{\sigma}_y \psi(k) \text{ e } \psi(k) = \psi(-k) \quad (4)$$

Onde $\psi(k)$ é uma função par da variável k . As componentes $\uparrow\uparrow$ e $\downarrow\downarrow$ da equação 4 são zero uma vez que estamos, neste momento, interessados no estado singleto. Já para o canal tripleto, todas as componentes são não nulas. Foi percebido por Balian e Werthamer que o estado tripleto pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} -d_x(k) + id_y(k) & d_z(k) \\ d_z(k) & d_x(k) + id_y(k) \end{pmatrix} = \hat{\Delta}(k) = i(d\psi(k) \cdot \hat{\sigma})\hat{\sigma}_y \text{ e } d(k) = -d(-k) \quad (5)$$

A Figura 8 tenta representar o formato da brecha supercondutora para o caso de um estado singleto, e para o caso mais simples no canal tripleto. A dificuldade para encontrar soluções para a transformação da equação 2 está no estado tripleto. A matriz da equação 5 pode descrever estados não unitários para os quais a estrutura das correlações dos pares para os spins *up* (para cima) e spins *down* (para baixo) é diferente, para diferentes direções no espaço k . Note que até agora não temos introduzido nenhuma limitação para a contribuição dos canais singleto e tripleto no estado supercondutor, entretanto, a solução proposta na teoria BCS publicada em 1957 precisa de uma simplificação dos parâmetros considerados a fim de obter valores exatos de magnitudes mensuráveis que consigam prever o comportamento de muitos materiais supercondutores. A forma mais simples de classificar os estados supercondutores é mediante o análise do parâmetro de ordem.

Figura 7: Representação gráfica da distorção da rede causante da interação atrativa entre dois elétrons.

Fonte: Arquivo pessoal

Partindo da equação 1 é possível deduzir as regras de transformação desta função sob a ação dos elementos do grupo de simetrias da hamiltonianas do sistema. Este grupo de simetrias está definido como:

$$\mathcal{G} = G \otimes \mathcal{K} \otimes U(1) \quad (6)$$

Onde G é o grupo de simetrias do cristal, $\mathcal{K}$ é a simetria de reversão temporal e $U(1)$ o grupo de simetrias de Gauge. A diferença fundamental entre supercondutores convencionais e não convencionais é que no primeiro tipo ocorre apenas na quebra de simetria de Gauge durante a transição. Em supercondutores não convencionais temos que considerar a existência de acoplamento spin órbita, campo cristalino e acoplamento forte. Os efeitos de acoplamento forte e campo cristalino estão presentes em supercondutores formados por férmions pesados, como no caso de UGe_2 , mas o interesse deste trabalho está dirigido na discussão da presença de acoplamento spin orbita nas estruturas não-centrossimétricas.

Quando o centro de inversão não existe em uma estrutura cristalina. Uma forma especial de acoplamento spin orbita ASOC no acrônimo em Inglês Antsymmetric Spin Orbit Coupling, é induzida, e está descrita pelo efeito Rashba-Dresselhaus apresentado pela equação (7):

$$H_{ASOC} = \sum_k \sum_{s,s'} g_k \cdot \sigma_{ss'} c_{ks}^\dagger c_{ks'} \quad (7)$$

Em presença do ASOC, as transformações de coordenadas afetam igualmente estados orbitais e estados de spin. Isso traz consequências para o estado tripleto pois os spins agora estão congelados na rede e também sofrem a ação dos elementos de do vetor g_k .

Este fenômeno induz uma clara quebra de simetria no arranjo cristalino, e por tanto, o parâmetro de ordem não será invariante sob as transformações do grupo G . Uma outra consequência clara da presença do ASOC é a variedade de efeitos relacionados com a polarização de spin e carga elétrica presente em todas as classes de materiais não-centrossimétricos. A Figura 9 apresenta de maneira geral as diferentes classes de grupos cristalinos classificados pelas propriedades físicas relacionadas com a polarização de spin e carga causado pelo ASOC.

Figura 8: Representação da brecha proibida em supercondutores convencionais (A) e não convencionais (B.)

Fonte: Arquivo pessoal.

É importante mencionar que geralmente ASOC atua negativamente nos estados de emparelhamento ímpares ou tripletos, excetuando o caso $g_k \parallel d(k)$. Entretanto, para os estados de emparelhamento singletos o ASOC não os afeta consideravelmente. A escala de energia introduzida pelo ASOC está entre 10 e 100 meV que é maior do que os valores comuns do gap entre o estado supercondutor e o estado normal que varia tipicamente no intervalo de energia $E_{sc} \sim 0.1 - 10$ meV. Devido as características do vetor g_k , o máximo do emparelhamento dos estados ímpares gerará um novo condensado com uma energia própria, e com momentos magnéticos locais proporcionais a essa energia. A nova mistura de estados singletos e tripletos

efeito na precessão de spin do elétron mas como o campo elétrico é independente do tempo teria a mesma direção quebrando a simetria temporal.

A mesma ideia pode ser aplicada nos estados supercondutores não convencionais que apresentam coexistência de ferromagnetismo e supercondutividade, seja localmente ou no bulk do sistema. Um exemplo que pode ilustrar nossa discussão é o supercondutor ferromagnético ZrZn_2 . Neste material os elétrons que participam na formação de pares de Cooper são os mesmos que participam na formação de uma interação de troca fraca, mediada pelo campo cristalino. O resultado é um estado supercondutor que coexiste com o estado ferromagnético em uma mesma temperatura crítica. Neste caso a inversão de simetria temporal é quebrada pois a direção do campo magnético será a mesma tanto para t como para $-t$.

Figura 10: Esquema da invariância na simetria temporal, onde um elétron dentro de um campo magnético B .

Fonte: Arquivo pessoal.

Nas seguintes seções, discutiremos algumas propriedades de materiais supercondutores não-centrossimétricos, que influenciados pelo ASOC mostram sinais de supercondutividade não convencional devido à mistura das contribuições dos canais singletos e tripletos no parâmetro de ordem supercondutor. Nos primeiros casos (seção 1.3), o campo elétrico cristalino no sistema apresenta uma forte correlação de elétrons da banda de condução, gerando como consequência uma divergência dramática da teoria BCS. Para sistemas menos correlacionados (seção 1.4) veremos divergências mais suaves que podem ser descritas como supercondutividade multibanda, onde os canais singlete e tripleto contribuem na supercondutividade destes compostos.

1.3. Supercondutividade em sistemas de elétrons fortemente correlacionados não-centrossimétricos.

Nesta seção discutiremos brevemente as propriedades de alguns sistemas de elétrons fortemente correlacionados onde a supercondutividade se manifesta com propriedades que não obedecem a teoria BCS. Nestes compostos o efeito Kondo em competição com a interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) e o campo elétrico cristalino (CEF) governam o estado fundamental, apresentando transições magnéticas e supercondutoras anômalas no diagrama de fases com a variação da temperatura e pressão externa.

1.3.1. CePt₃Si

CePt₃Si cristaliza em uma estrutura tetragonal $P4mm$ (num. 69) com protótipo CePt₃B [8] como mostrado na Figura 11. CePt₃Si pode ser visto como uma célula hipotética de CePt₃ com uma estrutura cúbica tipo AuCu₃, onde um átomo de Si preenche um interstício, causando uma distorção tetragonal onde $c/a=1.336$. CePt₃Si é um exemplo, dentre outros, de compostos que apresentam uma constante de Sommerfeld extremamente alta, que podem variar entre centenas e milhares de mJ/molK² indicando uma altíssima densidade de estados no nível de Fermi. Isto significa que a massa efetiva dos elétrons é muito maior que a sua massa de repouso e, por este motivo, são chamados de férmions pesados ou do Inglês Heavy Fermions. No caso específico do composto CePt₃Si o valor da constante de Sommerfeld é de $\gamma=400$ mJ/molK², e este material apresenta um ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel $T_N=2.25$ K [9]. CePt₃Si mostra supercondutividade em policristais altamente puros na $T_C = 0.75$ K [9] e surpreendentemente a supercondutividade é observada na $T_c = 0.45$ K em monocristais de excelente qualidade [10]. Estudos de rotação de spin de múon demonstraram claramente que existe uma coexistência espacial total entre o ordenamento magnético de longo alcance e a SC [11]. Várias características não usuais têm sido observadas por meio de técnicas macroscópicas e microscópicas tais como: a) a transição supercondutora é larga; b) O campo critico superior H_{c2} excede o limite paramagnético de Pauli H_p ; c) uma taxa de relaxação nuclear magnética não exponencial com relação à temperatura e d) o “Knight shift” não muda no plano basal nem o eixo c .

Figura 11: Representação da célula unitária de $CePt_3Si$.

Fonte: [8]

A conclusão principal desses resultados sugere fortemente que o gap supercondutor apresenta um aspecto nodal no espectro de energia e, portanto, a susceptibilidade de spin é afetada moderadamente na presença do ordenamento antiferromagnético (AFM), em outras palavras, a supercondutividade neste material é fortemente influenciada pela contribuição do estado tripleto nos pares de Cooper.

A substituição de Si por Ge oferece a possibilidade de expandir o volume da célula unitária sem mudar importantemente a densidade de estados do sistema [12]. Isto porque, embora o Ge seja um átomo maior que o Si eles pertencem a mesma coluna na tabela periódica sendo, portanto, isoeletrônicos. O diagrama de $CePt_3Si_{1-x}Ge_x$ é mostrado na **Error! Reference source not found.** As temperaturas críticas do sistema, T_N e T_C , estão representadas como função do volume reduzido V/V_0 onde V_0 representa o volume de $CePt_3Si$ na pressão atmosférica. As características mais importantes desta medida são a supressão do ordenamento antiferromagnético (6 – 8 kbar) [13] e da supercondutividade (14 – 16 kbar) [14]. Para comparar corretamente os volumes de diferentes fontes de dados, neste gráfico o valor do modulo de compressibilidade volumétrica foi normalizado com o valor $B_0=1000$ kbar.

O aumento do volume da célula unitária libera aos átomos de Ce da pressão interna, ganhando espaço e como consequência, quebrando a hibridização dos orbitais $4f^1$ e estabilizando o magnetismo. Isto explica o aumento na temperatura de ordenamento antiferromagnético T_N . O domo da SC aparece somente nas regiões onde o mecanismo de

ordenamento é mais fraco (~ 8 kar) e continua depois do AFM ter desaparecido. É claro que uma interação de flutuação de spin é fundamental para a formação de pares de Cooper, indicando que é muito pouco provável a formação do estado supercondutor mediante interações puramente fonônicas.

Figura 12: Diagrama de fases de $\text{CePt}_3\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ como função do volume reduzido sendo V_0 o volume de CePt_3Si .

Fonte: [13].

1.3.2. CeRhSi3

Pouco tempo depois da descoberta do férmion pesado CePt_3Si , foi reportado o composto tetragonal não centrossimétrico CeRhSi_3 . Supercondutividade também é reportada neste composto com aplicação de alta pressão [15]. A aplicação de 9 kbar induz uma redução sistemática do AFM até o limite da supercondutividade ao redor de 20 kbar onde $T_N = T_C$. Em paralelo, a SC se manifesta até 1.05 K para $p \sim 30$ kbar. A característica mais interessante deste composto é o valor extraordinariamente alto do campo crítico superior H_{C2} , que se comporta como uma função côncava da temperatura e supera o limite paramagnético de Pauli em várias vezes. Os valores mais altos de H_{C2} são encontrados em $p = 26$ kbar, quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo, gerando um valor de $\mu_0 H_{C2} \sim 16$ T, conforme mostra a Figura

13. Como no caso de CePt_3Si , pares de Cooper no estado tripleto são responsáveis, em parte, por esse comportamento.

Figura 13: $H_{c2}(T)$ para diferentes pressões aplicadas. O inserto mostra as curvaturas normalizadas e ajustadas com o modelo de ligação forte entre os primeiros vizinhos, usando os parâmetros de força 10 e 30.

Fonte: [15]

1.4. Supercondutividade em materiais sem simetria de inversão e correlações eletrônicas d ou f.

Um problema central no estudo dos materiais fortemente correlacionados é a dificuldade de descrever as propriedades físicas nos sistemas onde o ASOC e as interações $3d$ ou $4f$ governam juntas o comportamento supercondutor e magnético. A ausência das interações na banda $4f$ permite desconsiderar os efeitos de rede cristalina e com uma aproximação de campo médio ou fraco, que ajuda nos cálculos da estrutura de bandas, levando para um entendimento mais exato os dados experimentais comparado com as teorias propostas. Na sequência faremos uma breve discussão sobre tais compostos.

1.4.1. Compostos ternários $\text{Li}_2(\text{Pd,Pt})_3\text{B}$ e $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$

A solução sólida nos compostos $\text{Li}_2(\text{Pd,Pt})_3\text{B}$ [16] [17], cristaliza em uma estrutura cúbica de tipo perovskita que pode ser descrita como a estrutura $\beta\text{-Mn}$ onde os átomos de Li

ocupam as posições Mn-1, Pd-Pt ocupam Mn-2 e os átomos de boro ocupam todos os interstícios. Ambos os extremos da solução sólida apresentam supercondutividade em 7 K ($\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$) [18] e 2.7 K ($\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$) [19], mas as propriedades são completamente distintas quando outras técnicas foram utilizadas para caracterizá-los. O tamanho da separação de bandas de singletos e tripletos devido ao ASOC no composto com Pt é tão grande quanto 200 meV e já no composto de Pd é de 30 meV [20]. Foi encontrado rapidamente que o composto de Pt seria um forte candidato para o estudo destes fenômenos, sendo que as medidas de calor específico, ^{195}Pt NMR e caracterização do campo crítico superior $H_{c2}(T)$ indicaram claramente um comportamento não convencional [21].

$\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ possui uma estrutura tipo Mo_2BC ($\beta\text{-Mn P4}_132$) sem centro de simetria, e tem uma $T_C = 9.05$ K, com um comportamento que se desvia rapidamente da teoria BCS [22]. A medida de ^{27}Al NMR demonstrou ausência de resposta Hebbel-Slichter, e uma relaxação de rotação não exponencial [23]. As curvas de calor específico se desviam claramente do comportamento BCS esperado e cálculos de Densidade de estados no nível de Fermi (DFT), revelaram uma separação de bandas devido ao ASOC com um tamanho de 145 meV [24]. Finalmente ambos os compostos possuem a mesma estrutura com ausência de centro de simetria nos eixos importantes. Como resultado do estudo destes sistemas a ideia de que o ASOC é um ingrediente imprescindível para levar um composto para o estado supercondutor não convencional foi amplamente aceita pela comunidade científica.

1.4.2. Sesquicarbeto R_2C_{3-y}

A família de sesquicarbeto R_2C_{3-y} ($\text{R} =$ terra rara) é conhecida por apresentar temperaturas críticas relativamente altas que podem alcançar temperaturas tão altas quanto 18 K [25] [26]. A falta do centro de simetria na estrutura destes compostos renovou o interesse no seu estudo. Os sesquicarbeto cristalizam na estrutura Pu_2C_3 ($I43d$) que pode ser vista como oito subunidades bcc distorcidas onde cada subunidade contém uma quantidade variável de C nos seus interstícios, como mostrado na Figura 14. Os átomos leves como C ou B são conhecidos por formar ligações covalentes nos carbeto binários ou ternários, fornecendo energia extra aos elétrons na banda de condução em alguns casos. Como exemplo da estabilização destes compostos em síntese de alta pressão podemos citar o $\text{La}_2\text{C}_{3-y}$ e o Y_2C_{3-y} , os quais exibem SC com temperatura crítica supercondutora ao redor de 11 K.

Figura 14: Estrutura de La_2C_3 . Sub unidade contendo o par covalente C-C (direita) e estrutura completa formada por oito sub unidades, onde não existe centro de simetria.

Fonte: [26]

Quando La^{3+} ou Y^{3+} são parcialmente substituídos por Th^{4+} , a temperatura crítica supercondutora pode alcançar valores tão altos como 18 K, porém a fase torna-se metaestável. A síntese adequada só foi possível em pressões altas (10 kbar) resultando em amostras

Figura 15: $H_{c2}(T)$ de La_2C_3 obtido mediante medidas de M vs T , R vs T e $C_p(T)$. O desvio da teoria WHH para baixas temperaturas indica um comportamento não convencional [31].

Fonte: [27]

supercondutoras com T_c em 18.4 K e $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 20$ T no La_2C_{3-y} [27]. O valor alto no campo crítico superior $\mu_0 H_{c2}(0)$ não supera o valor esperado no limite paramagnético de Pauli $H_p \sim 25$ T, o que indica que são correntes orbitais e não um ordenamento de longo alcance o que limita o valor dos campos críticos nestes compostos. Cálculos de densidade de estados no nível de Fermi (DOS) foram feitos cuidadosamente, e mostraram que a DOS é extremamente sensível a deficiência de C na estrutura: 2% de deficiência nos sítios de C diminuíram o DOS em quase 20% e quando o ASOC é considerado no cálculo a DOS é reduzida para 30% [28]. Experimentos de NMR, foto emissão de alta resolução e relaxação magnética de spin de múon foram realizados em amostras de alta pureza [29] [30] [31] e revelaram um comportamento supercondutor típico de multibandas, similar ao que classicamente ocorre em MgB_2 . Os gaps foram classificados sem nodos com valores $2\Delta_1/k_B T \sim 5$ em ambos os casos, excedendo os valores previstos na teoria BCS onde $2\Delta_1/k_B T = 3.5$. Estes resultados classificam os sesquicarbeto no limite de acoplamento médio. Outro aspecto importante é que $\mu_0 H_{c2}(T)$ se desvia em baixas temperaturas da teoria Werthamer-Helfand Hohenberg (WHH) e ao mesmo tempo tem um comportamento quase linear dentro dos parâmetros estudados como mostra a Figura 15. Desde que $\mu_0 H_{c2}(0)$ não supera o limite paramagnético de Pauli é improvável que o estado supercondutor seja dominado por estados tripleto. Os últimos resultados reportados para os sesquicarbeto sugerem fortemente que a supercondutividade nestes compostos se dá num cenário de multibandas, devido ao fato que a separação das bandas em algumas direções do vetor de onda K no espaço recíproco deveria ser nula.

1.4.3. Compostos Ternários $RNiC_2$ e $RCoC_2$.

Os carbeto ternários $RNiC_2$ e $RCoC_2$, onde R = terra rara, cristalizam na estrutura $CeNiC_2$ pertencente ao grupo espacial Amm_2 onde os átomos Ce ocupam os sítios definidos por $2c$ ($\frac{1}{2}$, 0, 0.3447) que formam prismas triangulares que estão alternadamente preenchidos por átomos de Ni ou Co nos sítios definidos pelas posições $2a$ (0, 0, 0) e por pares de átomos de C ligados covalentemente nos sítios $4d$ (0, 0.3447, 0.1775) como é mostrado na **Error! Reference source not found.** Nesta figura é fácil verificar a ausência de um centro de inversão na estrutura cristalina sendo, portanto, considerado um composto não-centrossimétrico.

Nestes ternários, de particular interesse neste trabalho, existem unidades estruturais de C_2 onde as distâncias entre os carbonos variam entre 1.32 e 1.47 Å, e que sugerem dupla ligação

entre C e C [32] [33]. Estas unidades são derivadas dos ânions C_2^{4-} obtidos da completa desprotonação do etileno. A figura 17 ilustra um exemplo típico da unidade $[Co(C_2)^{3-}]$, gerada nos compostos $RCoC_2$, onde a curta distância entre os átomos de carbono sugere dupla ligação entre eles.

Figura 16: Estrutura cristalina de $LaNiC_2$ onde átomos de La formam prismas triangulares centrados com átomos de Ni ou pares de átomos de C.

Fonte: [33]

Figura 17: Representação da unidade aniônica $[Co(C_2)^{3-}]$, mostrando a dupla ligação entre os átomos de carbono.

Fonte: [33]

A extrema diferença de eletronegatividade entre a unidade aniônica representada na Figura 17 e os átomos de R leva para a completa ionização dos lantanídeos. Por este motivo,

estas unidades aniônicas estão imersas numa matriz catiônica que contém o átomo de lantanídeo com estado de oxidação R^{3+} e/ou Th^{4+} . Neste contexto, estas unidades são consideradas canais que se repetem infinitamente no estado sólido, e estes carbetos não convencionais são chamados de materiais organometálicos. Os carbetos organometálicos que seguem a fórmula geral $RCoC_2$ foram descobertos por Gress e Jeitschko [32]. Estas moléculas possuem extraordinários canais organometálicos cuja estrutura eletrônica tem sido estudada por vários autores do ponto de vista de química básica [33].

O ordenamento de longo alcance é encontrado para todos os compostos exceto para os compostos $PrNiC_2$ e $PrCoC_2$ que permanecem paramagnéticos até 1.8 K. Dependendo do elemento R, os compostos $RNiC_2$ se ordenam antiferromagneticamente com T_N de até 23 K no composto $TbNiC_2$ [34] e para os compostos com Cobalto encontra-se ordenamento ferromagnético de maneira uniforme [33]. A estrutura magnética está totalmente confinada nos átomos das terras raras (R) e desta forma é esperado que os compostos $YNiC_2$ e $YCoC_2$ sejam paramagnéticos de Pauli, uma vez que o Y não apresenta nenhum tipo de ordenamento magnético [35]. Observe que $YNiC_2$ e $YCoC_2$ foram caracterizados somente com magnetização versus temperatura com um campo aplicado de 2,0 T, dificultando a observação de qualquer transição supercondutora com $\mu_0 H_{c2}(0) < 2,0$ T. De fato, durante a revisão bibliográfica deste trabalho, a descoberta desta “falha” na caracterização magnética destes compostos, foi uma parte extremamente importante para a motivação deste trabalho de doutorado. A escassa informação na literatura sobre estes compostos específicos é evidente, pois não foi observada nenhuma transição magnética ou supercondutora. Outro caso pouco estudado até a descoberta de supercondutividade foi $LaNiC_2$. Na seção 1.4.4 explicaremos com detalhe este composto.

Contudo, os metais de transição devem influenciar de alguma forma na estrutura magnética do sistema. Isto parece razoável uma vez que todos os compostos com Co ordenam de maneira ferromagnética, enquanto os materiais baseados no Ni ordenam em estruturas antiferromagnéticas variadas. Em contraste ao comportamento uniforme das terras raras para os compostos de Co, uma variedade de configurações antiferromagnéticas é encontrada nos compostos com Ni. O espectro de configurações magnéticas compreende: dois tipos de estruturas colineares, duas configurações antiferromagnéticas incomensuráveis e duas

estruturas de spin orientadas em uma direção cristalográfica específica. Os vetores de propagação de alguns compostos são mencionados no esquema da Fig. 18.

Figura 18: Vetores de propagação magnética descrevendo as configurações magnéticas nos compostos $RNiC_2$ e $RCoC_2$.

ferro	antiferro
$[0,0,0]$	$[1/2, 1/2, 0]$ $[k_x, k_y, k_z]$ $[0,0,1]$
NdCoC ₂	NdNiC ₂
TbCoC ₂	TbNiC ₂
DyCoC ₂	DyNiC ₂
HoCoC ₂	HoNiC ₂
ErCoC ₂	ErNiC ₂
TmCoC ₂	TmNiC ₂

Fonte: [8]

Os compostos possuem um comportamento condutor metálico. As interações magnéticas poderiam então ser mediadas pelo mecanismo de interação RKKY. Isto explicaria a diferença entre os compostos de Co, que precisa de mais elétrons na banda de condução para preencher a banda $3d^7$, que a $3d^8$ do Ni. Assim, a diferença de elétrons de condução influencia na forma da interação indireta de troca, o que resulta em compostos antiferromagnéticos e ferromagnéticos. A interação RKKY, que determina o tipo de ordenamento magnético, é modulada pela energia do retículo cristalino, variando as orientações magnéticas na estrutura no caso do Ni. A diminuição da interação pode-se ver na diminuição sistemática da T_N desde 25 K (Tb), 10 K (Dy) até 7 K (Tm) que é acompanhada pelo crescimento da anisotropia na direção do eixo c [35].

1.4.4. Supercondutividade em $LaNiC_2$ e $ThCoC_2$

Embora o carbeto ternário $LaNiC_2$ pertença a família $RNiC_2$ mencionada anteriormente, suas propriedades magnéticas são radicalmente diferentes, pois apresenta um comportamento supercondutor com $T_C = 2.7$ K [36]. As medidas de C_p , que foram feitas inicialmente, revelaram um comportamento do tipo T^3 quando $T < T_C$, entretanto, estudos de C_p realizados por outros grupos sugerem que um comportamento exponencial BCS convencional. Além de medidas de

C_p , resultados de ^{139}La NMR sugerem uma dependência $1/T$ da relaxação típica de SC convencional e revelaram a relação $2\Delta/(k_B T_C) = 3.34$ muito próxima do valor BCS [37].

Muito embora estes resultados sugiram que este composto é um BCS convencional, recentemente estudos de relaxação de spin de múon [5] mostraram o surgimento de pequenos campos magnéticos intrínsecos começando na T_C e a temperaturas mais baixas. Isto pode ser interpretado como o estado supercondutor com quebra de simetria temporal (TRS) além da simetria de inversão. Em um SC com quebra de TRS, campos magnéticos espontâneos aparecem em lugares onde o parâmetro de ordem não é homogêneo, como por exemplo, paredes de domínio ou fronteiras de grãos. Somente quatro cenários de emparelhamento no estado tripleto são compatíveis com estes resultados, e nenhum estado singleto é capaz de gerar quebra do TRS.

Uma revisão geral dos resultados experimentais foi necessária para conciliar esses resultados que parecem ser antagônicos [38] [39] [40]. Medidas de R vs T , M vs T , C_p vs T e de $\mu_0 H_{c2}(T)$ foram feitas em amostras policristalinas de excelente qualidade, revelando um leve desvio da teoria BCS. Estes desvios são evidenciados nos seguintes parâmetros:

a) O comprimento de penetração λ_L , medida por tunelamento de diodo oscilador (TDO), mostra que $\lambda_L(T)$ possui duas contribuições Δ_1 e Δ_2 que somadas podem ser descritas satisfatoriamente pela teoria BCS modificada para multi-bandas a qual descreve a soma de dois estados BCS em um supercondutor multi-bandas. Na Figura 19 são mostradas as medidas e os ajustes feitos com a teoria BCS e a teoria BCS multi-bandas. A Figura 19 a mostra uma comparação dos ajustes do comprimento de penetração usando a BCS e a BCS modificada para duas bandas.

O ajuste considerando um composto com duas bandas é excelente, sugerindo que este material se comporta como um composto multi-bandas. A Figura 19 b mostra a dependência da densidade de estados com a temperatura, e novamente o ajuste com a BCS modificada está em excelente acordo com os resultados experimentais.

b) Medidas de C_p , mostrada na Figura 20, foram feitas até 0.3 K obtendo resultados idênticos com as referências anteriores, mas com um intervalo de medida que permite um melhor ajuste. Os resultados mostram que o comportamento diverge significativamente do esperado na teoria BCS convencional sendo um comportamento polinomial. Novamente foram considerados dois gaps para este material e o ajuste com a teoria BSC modificada está em excelente acordo com o resultado experimental, sugerindo novamente a natureza multi-bandas deste composto, conforme mostra o inserto da Figura 20.

Figura 19: (a) Longitude de penetração $\Delta\lambda(T)$ de LaNiC_2 . No inset esquerdo se mostra o rango completo de medição, e no inset direito se mostram os dados obtidos por [40]. (b) Densidade do superfluido no condensado $\rho_s(T) = [\lambda_0/\lambda(T)]^2$. O inset mostra os dados obtidos em [42] com diferentes valores de λ_0 . Nos gráficos principais Δ_1 e Δ_2 são somados para obter o ajuste sobre as curvas.

Fonte: [40], [42]

O estudo do $\mu_0 H_{C2}(T)$ considerando R vs T e C_P mostra um comportamento claramente fora dos valores esperados pela teoria BCS. Para ilustrar de maneira melhor o comportamento anômalo, foram incluídos resultados de outros supercondutores reconhecidamente multi-bandas tais como MgB_2 e $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$.

A supercondutividade multi-bandas no LaNiC_2 é evidenciada com estes resultados. Uma forma de explicar de maneira geral o comportamento deste sistema, é usando o ASOC como o mecanismo principal que leva a uma separação no gap do estado supercondutor em duas contribuições: o estado singlete e o estado tripleto. Segundo este ponto de vista, seria lógico pensar que o tamanho da assimetria no acoplamento spin-orbita governa a contribuição do estado não unitário nas propriedades magnéticas. Assim quanto maior fosse o ASOC, maior seria a contribuição do estado tripleto na SC e o desvio da teoria BCS seria mais pronunciado.

Figura 20: $CP(T)$ em $B=0$ de LaNiC_2 . No inserto inferior mostra os dados obtidos por [10].

Fonte: [10].

O composto ThCoC_2 é outro membro desta família de materiais com protótipo CeNiC_2 [41] que apresenta uma transição supercondutora em $T_c=2.65$ K. A descoberta de supercondutividade neste composto foi reportada em 2014 [42]. As medidas de magnetização, resistividade e calor específico reportadas fornecem informação suficiente para uma primeira estimativa do comportamento do $\mu_0 H_{c2}(T)$ e é mostrado na Figura 21.

Figura 21. Comportamento de $H_{c2}(T)$ de ThCoC_2 obtido com três diferentes técnicas de caracterização.

Fonte: [42]

Tabela 1: Exemplos de supercondutores não centrossimétricos. O tamanho calculado de ASOC varia desde 30 até 200 meV.

Material	Grupo espacial	T _c [K]	Bc2 (0) [T]	γ n [mJ/mol-K ²]	E ASOC	Emparelhamento
CePt ₃ Si	Tetragonal P4mm	0.75(max)	3.2(H c), 2.7(H ⊥ c)	390	200meV	singlete & tripleto
CeIrSi ₃	Tetragonal I4mm	1.6(max)	45(H c), 11(H ⊥ c)	100	4meV	tripleto
CeRhSi ₃	Tetragonal I4mm	1.05(max)	30(H c), 7(H ⊥ c)	110	10meV	tripleto
Li ₂ Pt ₃ B	Cubico P43 32	2.6	1.9	7	200meV	tripleto
Li ₂ Pd ₃ B	Cubico P43 32	7.6	6.2	9	30meV	singlete
LaNiC ₂	Orthogonal Amm2	2.75	1.67	7.7	42meV	multibandas
Y ₂ C ₃	Cubico I 43d	16	29	6.3	15meV	multibandas
La ₂ C ₃	Cubico I 43d	13.2	19	10.6	30meV	multibandas
Mg ₁₀ Ir ₁₉ B ₁₆	Cubico I 43m	5	0.77	52.6	> 100 meV	multibandas
BiPd	Monoclínico P21	3.8	0.8(H b)	4	> 100 meV	multibandas
BaPtS ₃	Tetragonal I4mm	2.25	0.05	5.7	> 100 meV	singlete
Re ₃ W	Cubico I 43m	7.8	12.5	15.9	> 100 meV	singlete
Ir ₂ Ga ₉	Monoclínico Pc	2.25	25	6.9	> 100 meV	singlete
Rh ₂ Ga ₉	Monoclínico Pc	1.95	tipo-I	7.9	< 30 meV	singlete
Mo ₃ Al ₂ C	Cubico P41 32	9	15.7	17.8	< 30 meV	singlete
Ru ₇ B ₃	Hexagonal P63 mc	3.3	1.7(H c), 1.6(H ⊥ c)	43.7	< 30 meV	singlete

Fonte: [48]

Este resultado é similar ao obtido para LaNiC₂ e indica novamente a presença de uma contribuição sutil do canal tripleto no parâmetro de ordem. Outro indicativo que suporta esta afirmação é a análise do comportamento do calor específico eletrônico. Da mesma forma que no LaNiC₂, a dependência do C_p(T) não é exponencial como é previsto pela teoria BCS, mas pode ser ajustado facilmente com uma curva polinomial. Uma vez que a transição supercondutora é uma transição de segunda ordem, a termodinâmica exige que a entropia seja conservada antes e depois da transição supercondutora. Isto significa que as áreas acima e embaixo da linha horizontal da componente γ devem ser iguais, e de sinal contrário para se cancelar. Esta condição é satisfeita somente quando é considerada uma função polinomial para a extrapolação de pontos para temperaturas mais baixas.

Desde 2009 diversos materiais SC não-centrossimétricos, com pequeno valor de Anisotropia estrutural e como consequência pequeno ASOC, tem apresentado fenômenos que por um lado indicam SC convencional BCS e por outro indicam supercondutividade não convencional. Estes exemplos de SC não-centrossimétricos são resumidos na Tabela 1. Nesta tabela podemos observar que não existe uma relação direta entre a magnitude do valor de ASOC e o domínio do estado tripleto sobre o singlete. Por outro lado, este conjunto de materiais mostra

que uma teoria que consiga explicar a supercondutividade num material não-centrossimétrico, e que concilie a divergência nos resultados observados na Tabela 1, ainda não existe. Neste cenário de materiais não-centrossimétricos, este trabalho pretende contribuir apresentando, pela primeira vez, a descoberta de supercondutividade no composto YCoC_2 com temperatura crítica máxima próxima de 4,0 K. Neste sentido, nos próximos capítulos mostraremos comportamentos não usuais do ponto de vista de supercondutividade que sugerem um novo material supercondutor não convencional e, provavelmente, um composto multi-bandas.

Finalmente, discutiremos os trabalhos experimentais feitos em LaNiC_2 relacionados com a substituição de La^{3+} por Th^{4+} , na série $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$, assim como a descoberta de supercondutividade no composto $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$.

1.4.5. Supercondutividade em $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$

O trabalho mais relevante feito em LaNiC_2 relacionados com a dopagem química foi realizado um ano depois da descoberta de supercondutividade em 1996 [36] pelo mesmo grupo de pesquisadores. Neste trabalho [43] a motivação foi clara: a substituição dos íons de La^{3+} por Th^{4+} fornece um elétron extra na contribuição do La na densidade de estados, gerando uma “pressão química” pelo fato dos íons de Th^{4+} serem menores que os íons La^{3+} , com a expectativa de modificar o comportamento supercondutor de LaNiC_2 . Os resultados da caracterização estrutural mostram a boa solubilidade de Th no sistema e os parâmetros de rede mostram uma redução gradual do volume da célula unitária com o aumento da concentração de Th na estrutura,

Figura 22. Comportamento da T_c no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ para diferentes valores de x , caracterizado por medidas de magnetização e resistividade versus temperatura.

Fonte: [43]

indicando que a substituição de La por Th é bem sucedida. Os resultados da magnetização e resistividade mostram um aumento na temperatura crítica desde 2,7 (no composto puro) até 7,9 K (maior que 50%) para o composto de (50% atômico de Th), e para concentrações maiores de Th o valor da T_c volta a cair para 5,0 K, conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23. Comportamento da T_c no sistema $Y_{1-x}Th_xNiC_2$ para diferentes valores de x , caracterizado por medidas de magnetização versus temperatura.

Fonte: [44]

Por outro lado, o composto $YNiC_2$ não apresenta supercondutividade no intervalo entre 1,0 e -300 K, porém quando Th foi introduzido na estrutura, na série de compostos $Y_{1-x}Th_xNiC_2$, foi reportada supercondutividade até um máximo na T_c em torno de 8,3 K para o caso com $x=0.5$.

A figura 23 mostra a evolução da T_c com a dopagem de Th, onde uma resposta diamagnética crescente com o aumento da concentração de Th é mostrada. A largura da transição diminui para as amostras com maior teor de Th até a amostra com $x=0.5$ onde a largura chega ao mínimo. Não existem estudos da calorimetria nestes compostos nem uma caracterização sistemática do comportamento supercondutor para entender que efeitos tem esta substituição química na mistura dos canais singleto e tripleto.

Finalmente, uma vez que temos discutido os aspectos gerais da relação entre a ausência de centro de simetria ou centro de inversão e a supercondutividade, podemos expor a motivação principal desse trabalho de doutorado. A família de compostos com protótipo $CeNiC_2$ oferece uma ótima oportunidade de procurar novos materiais supercondutores não-centrossimétricos que exibam um comportamento não convencional, e forneçam informações importantes sobre o comportamento da supercondutividade e do estado tripleto. Os compostos com Y e Lu foram

escolhidos como candidatos para o estudo deste trabalho devido ao fato de estes elementos não apresentarem ordenamento magnético. O fato de observar comportamentos similares como paramagnetismo de Pauli em YCoC_2 , YNiC_2 , LuNiC_2 e LuCoC_2 parecem questionáveis, uma vez que medidas magnéticas em YCoC_2 foram realizadas no regime Field Cooled (FC) com campos magnéticos aplicados de 2,0 T. As substituições nos sítios de Y ou Lu, por íons de Th foram capazes de induzir supercondutividade no composto matriz, que a priori é paramagnético de Pauli e são discutidas na seção 1.4.5. Estes resultados motivaram o estudo da substituição de Lu por Th no composto não centrossimétrico LuNiC_2 . Desta forma podemos estabelecer os dois pontos principais que formam os resultados experimentais deste trabalho que são:

- Investigar as propriedades magnéticas e eletrônicas do composto YCoC_2 em baixas temperaturas, com ênfase na variação das suas propriedades com a variação do Co na estrutura, com o estudo do sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$.
- Investigar as propriedades magnéticas e eletrônicas do composto LuNiC_2 em baixa temperatura, com ênfase na variação das suas propriedades com a introdução de Th nos sítios de Lu no sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$.

Os resultados que serão apresentados nesta tese de doutorado, mostram que ao contrário do que foi inicialmente reportado na literatura, o composto YCoC_2 é um novo supercondutor não centrossimétrico com temperatura crítica supercondutora máxima em 4,1 K. Além disto, os resultados que serão apresentados ao longo deste trabalho, mostram que a supercondutividade exibida por este composto depende da concentração de cobalto e apresentam características de um material supercondutor não convencional, a exemplo de outros membros desta família tais como ThCoC_2 e LaNiC_2 . Finalmente, e não menos importante, a substituição de Lu^{3+} por Th^{4+} é hábil para induzir supercondutividade numa matriz paramagnética de estequiometria LuNiC_2 .

A seguir, no capítulo 2 serão explicados os métodos de síntese e caracterização magnética e eletrônica usados para a análise dos sistemas propostos. Além disto, serão discutidos brevemente os diagramas de fase encontrados na literatura para os sistemas Y-Co-C e Lu-Co-C.

2. Procedimento Experimental

Neste capítulo serão mencionados os métodos de síntese e caracterização estrutural usados para a produção de amostras monofásicas, que depois foram caracterizadas magneticamente para obter as propriedades supercondutoras.

2.1. Preparação e Síntese

Os compostos do sistema YCoC_2 foram preparados, com elementos de alta pureza Y, Co e C em peças (99.99%), na composição nominal $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$, com x assumindo valores iguais a 0, 0.1, 0.2 e 0.3. Todas as amostras foram sintetizadas na forma policristalina por meio de fusão a arco, usando-se atmosfera de argônio ultra-puro (5 N) e getter de Ti (99.9% pureza). Todas as amostras foram fundidas cinco vezes para garantir a homogeneidade do composto final. Devido à baixa pressão de vapor destes elementos, as perdas de massa durante a fusão a arco voltaico foram facilmente controláveis. Com a intenção de otimizar a síntese da fase de interesse dentro deste sistema ternário, alguns fatores importantes foram considerados os quais destacamos a seguir:

- Devido à possibilidade de fuga de estequiometria no processo de fusão, foram tomados cuidados especiais para conservar a estequiometria do composto antes e depois da fusão, como por exemplo, o uso de excesso de carbono durante a síntese, que foi normalmente de 5%.
- Após as primeiras tentativas de preparação do composto YCoC_2 foi observado que este material é extremamente sensível a umidade do ambiente e se decompõe facilmente. Durante a decomposição das amostras foi notado um cheiro característico de acetileno, sugerindo que as ligações de carbono são quebradas com a umidade do ambiente. Assim, a caracterização imediata após a síntese é imperativa para correta caracterização do material. Além disto, observamos que o armazenamento em vácuo mantém as amostras íntegras por longo período, mas não evita a degradação do material ao longo prazo.
- A caracterização por EDS foi considerada como um método semi-qualitativo devido à dificuldade para quantificar a concentração real de C nas amostras

estudadas, deixando a caracterização estrutural principalmente ao estudo por difratometria de raios X.

Os diagramas de fases de equilíbrio termodinâmico disponíveis na literatura são mostrados na Figura 24 onde podemos observar a presença de duas fases ternárias para as isothermas de 400 e 850 °C [45], as quais são YCoC e YCoC₂. Atualmente não existe uma caracterização do diagrama de fases para o sistema Y-Co-C em temperaturas maiores que 827 °C e não se conhecem fases ternárias além das já mencionadas. As primeiras amostras sintetizadas foram aquelas com estequiometria nominal YCoC₂, que conforme os diagramas de fases mencionados, é uma fase estequiométrica, ou seja, sem faixa de solubilidade.

Os primeiros resultados preliminares em amostras com diferentes composições no sistema Y-Co-C mostraram que a fase ternária YCoC₂ poderia ter uma região de solubilidade em temperaturas perto da temperatura de fusão. Com o objetivo de investigar a possibilidade da existência desta região de solubilidade para este composto, seguimos os seguintes procedimentos: 1) várias amostras foram fundidas com $\pm 2\%$ atômico de Y, Co ou C, cobrindo uma faixa de 4% atômico total na composição; 2) estas amostras, depois de fundidas e caracterizadas, foram tratadas na maior temperatura estável disponível (1200 °C) por duas semanas e esfriadas rapidamente, aprisionando as fases presentes em equilíbrio nessa temperatura. A Figura 25 ilustra este esquema de trabalho.

Figura 24: Diagramas de fases ternários do sistema Y-Co-C nas temperaturas de 400 e 827 °C. Somente duas fases ternárias estáveis são encontradas a 400 °C, sendo a fase de interesse $YCoC_2$ a única que foi estudada na isoterma de 827 °C.

Fonte [45].

Figura 25: Representação do estudo da região de solubilidade de YCoC_2 em 1200°C .

Fonte: Arquivo pessoal

Os compostos do sistema LuNiC_2 e $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com x variando no intervalo dado por $0 < x < 0.8$ com passo de 0.1 foram preparados, com elementos de alta pureza Lu (99.9%, laboratório de Ames, USA), Ni (99.99% Aldrich), Th (peça 99.9% Los Alamos, USA) e C (aldrich 99.9995%). Todas as amostras foram sintetizadas na forma policristalina por meio de fusão a arco, usando-se atmosfera de argônio ultra-puro (5 N) e getter de Ti (99.9% pureza). Todas as amostras foram fundidas cinco vezes para garantir a homogeneidade do composto final. Da mesma forma que no sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$, alguns fatores importantes foram considerados os quais destacamos a seguir:

- Devido à possibilidade de fuga de estequiometria no processo de fusão, foram tomados cuidados especiais para conservar a estequiometria do composto antes e depois da fusão, como por exemplo, o uso de excesso de carbono durante a síntese, que foi normalmente de 5%.

- O composto LuNiC_2 é extremamente sensível a umidade do ambiente e se decompõe facilmente. De maneira similar ao composto YCoC_2 , foi notado um cheiro característico de acetileno, sugerindo que as ligações de carbono são quebradas com a umidade do ambiente. Uma diferença curiosa entre os compostos com Y e os formados com Lu nestes sistemas, foi a estabilização da fase LuNiC_2 com um tratamento térmico de 1100°C por duas semanas, enquanto no composto YCoC_2 o mesmo tratamento térmico não tem efeito nenhum na estabilidade final do composto.
- A caracterização por EDS foi considerada como um método semi-qualitativo devido à dificuldade para quantificar a concentração real de C nas amostras estudadas, deixando a caracterização estrutural principalmente para o estudo feito por difratometria de raios X.

Figura 26: Representação do estudo do diagrama ternário Lu-Co-C em 827°C com pressão aplicada de 6 GPa..

Fonte: [58]

A literatura relacionada com o diagrama de fases do sistema Lu-Ni-C assim como do sistema quaternário Lu-Th-Ni-C é muito limitada ou inexistente. Uma revisão extensiva em

diversas bases de dados deu como resultado uma única referência do sistema Lu-Ni-C na temperatura de 827 °C e com pressões aplicadas acima de 5.7 GPa.

A figura 26 mostra o diagrama ternário Lu-Ni-C em 827 °C e com pressão de 6,0 GPa. O equilíbrio da fase de interesse LuNiC_2 com as fases ternárias $\text{Lu}_4\text{Ni}_{13}\text{C}_4$, $\text{Lu}_{11}\text{Ni}_{60}\text{C}_6$ e $\text{Lu}_2\text{Ni}_{22}\text{C}_3$ não foi observada a pressão atmosférica. Embora o diagrama seja relativo a pressões muito altas, o composto LuNiC_2 é estável nas condições normais de pressão.

2.2. Caracterização Microestrutural e cristalográfica.

As amostras foram preparadas metalograficamente, por embutimento em resina a quente, lixamento com lixas 400 até 1200 e subsequente polimento com suspensão de sílica coloidal e pasta de diamante. A evolução da microestrutura foi investigada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM 3000, com um espectrômetro Oxford de energia dispersiva (EDS) acoplado. As micrografias MEV foram obtidas utilizando o sinal do detector de elétrons retroespalhados (BSE), visando uma análise qualitativa da composição.

Em todas as composições acima citadas, foram separadas quantidades apropriadas de material para caracterização cristalográfica em difração de raios x (XRD), pela técnica Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), gerada num difratômetro Panalitical modelo Empyrean com detector PIXcel^{3D} usando radiação $\text{CuK}\alpha$. A simulação de estrutura e o refinamento de parâmetros de rede foram feitos usando-se o método de Rietveld, adotando os dados cristalográficos do YCoC_2 e LuNiC_2 reportados na literatura.

2.3. Caracterização Supercondutora

As caracterizações magnéticas, elétrica e térmicas foram feitas usando um equipamento PPMS EverCool II da Quantum Design Inc. (QDI). As medidas de magnetização versus temperatura foram feitas usando o sistema de amostra vibrante (VSM) com a aplicação de um campo externo de 50 Oe e até 2,0 T, nos regimes de resfriamento em campo zero (Zero Field Cooled - ZFC) e resfriamento com campo aplicado (Field Cooled - FC), no intervalo de temperatura entre 2 e 300 K. Os resultados foram representados na forma da dependência do sinal do momento magnético normalizado pela massa da amostra medida (emu/g) com a temperatura. As curvas de histerese da magnetização versus campo magnético aplicado H , foram obtidas em intervalos de temperatura entre 2,5 e 4,5 K, usando um intervalo de campo

de $-0.5 \leq \mu_0 H \leq 0.5$ T. Medidas de transporte elétrico foram realizadas pelo método das quatro pontas, com corrente de prova de $1000 \mu\text{A}$. A temperatura crítica foi definida como o ponto médio da transição supercondutora. A curva de resistividade elétrica (ρ) versus temperatura foi obtida no intervalo de temperatura entre 2,0 e 300 K. O calor específico foi medido sem a aplicação de campo magnético, no intervalo de temperatura entre 2,0 e 10,0 K usando o método da relaxação térmica em um calorímetro da QDI no PPMS.

Para as medidas de calor específico até 0.5 K foi usado um PPMS Modelo 6000 da QDI com o refrigerador de He 3 da mesma marca. Do mesmo modo foram realizadas medidas de $M(H)$ no intervalo de campo entre $-2,0 \leq \mu_0 H \leq 2,0$ T, no intervalo de temperatura entre 2,0 e 4,5 K, em um magnetômetro SQUID-VSM da QDI. Estes resultados foram obtidos com equipamentos instalados na Universidade de California Irvine, em colaboração com o Professor Zachary Fisk.

No capítulo 3, os resultados da utilização destas técnicas de caracterização, assim como a discussão e a análise desses resultados serão feitas.

3. Resultados

Nesse capítulo serão mostrados os resultados referentes às técnicas adotadas no capítulo 2 para o estudo dos sistemas $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ e $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$. Os resultados apresentados neste capítulo estão focados nas amostras onde foi encontrada supercondutividade e a análise destes resultados está focada na caracterização de supercondutividade dos estados singlete e tripleto nos supercondutores não-centrossimétricos, comparando os resultados com os compostos previamente discutidos no capítulo 1.

3.1. Sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$

O sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ conserva a estrutura CeNiC_2 para valores de até $x=0.3$ onde amostras da composição $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ exibem supercondutividade com temperatura crítica com $T_c = 4,0$ K. A concentração de Co afeta diretamente as propriedades estruturais e supercondutoras das amostras. O análise de amostras da composição $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ revelou que as propriedades supercondutoras neste composto evidencia claramente um comportamento supercondutor não convencional, que apresenta sinais de supercondutividade mediada pelos estados singlete e tripleto, com características de duas bandas no estado supercondutor.

3.1.1. Caracterização cristalográfica.

Um primeiro grupo de amostras com diversas composições nominais em torno da composição estequiométrica YCoC_2 indicou que o sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ conserva a estrutura protótipo CeNiC_2 e mostrou assinaturas de supercondutividade. Estas amostras foram sintetizadas no forno a arco e não foram tratadas em equilíbrio térmicos. Para facilitar a identificação destas amostras serão chamadas “*As cast*”. A Figura 27 mostra um formato similar entre as amostras produzidas neste trabalho com as amostras obtidas na literatura [34].

Figura 27: Comparação da aparência de amostras policristalinas fundidas de YCoC_2 de [33] e as sintetizadas neste trabalho.

Fonte: [33] , arquivo pessoal.

Podemos observar a formação de cristais de composição YCoC_2 com formato de agulha na parte superior da amostra fundida. Estes cristais se formaram imediatamente depois de desligar a corrente elétrica responsável pela geração do arco elétrico. Este tipo de comportamento revela uma alta afinidade do sistema ternário para formar a fase YCoC_2 , ainda em condições fora do equilíbrio térmico.

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios X obtidos para estas amostras, onde a estrutura protótipo CeNiC_2 que é encontrada na amostra com $x=0$ (picos indexados) é suficiente para identificar todos os picos das amostras com $x=0.1$, 0.2 e 0.3 . A amostra com $x = 0.4$ apresentou picos adicionais de difração que foram identificados como C. Um deslocamento suave mas sistemático ocorre em todos os picos de difração conforme o valor de x aumenta, como esperado para a estrutura com deficiência de Co. Para ilustrar a evolução dos picos de difração a Figura 28b mostra uma comparação entre a posição de alguns planos de difração

Figura 28: a) Difratogramas de raios X do sistema $YCo_{1-x}C_2$ com valores de $x=1$ até 0.6. O símbolo * marca os picos adicionais obtidos na amostra com $x=0.6$ identificados como C. b) Comparação da posição dos planos de difração para as mesmas amostras onde um deslocamento é evidenciado.

Fonte: Arquivo pessoal

com a estrutura CeNiC_2 conservada até o valor $x=0.3$ em amostras as cast. Com ajuda do programa de refinamento Rietveld “FULL PROOF” foi possível calcular o tipo e a simetria da estrutura estudada, assim como todas as posições cristalográficas dos átomos dos elementos Y,

Figura 29: Difratoograma de uma amostra policristalina típica de $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$. O difratograma experimental (pontos pretos) é comparado com o difratograma simulado com o programa de simulação “FullProof” (linha continua vermelha). A diferença entre eles (linha azul) se mostra abaixo, tal como foi obtida no refinamento Rietveld

Fonte: Arquivo pessoal

Co e C para todas as amostras. Neste cálculo o índice de desvio entre os dados experimentais e o refinamento, chama-se de função M ou Chi quadrada, que representa a diferença entre os valores de cada pico na curva experimental e a curva simulada. Esta função é mostrada na Equação (8)

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{exp} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2 \quad (8)$$

Nesta equação W_i representa o peso de escala dado para cada ponto considerando fatores do ruído, assimetria do pico e orientação preferencial. A diferença entre os valores experimentais e calculados é representada por $y_i^{exp} - \frac{1}{c} y_i^{calc}$ onde c é o parâmetro de proporcionalidade. Este parâmetro indica a qualidade do refinamento Rietveld mediante a minimização desta

função. Desta forma, valores entre o valor mínimo 1 e 2.5 indicarão uma boa qualidade no refinamento.

Para ilustrar o refinamento Rietveld aplicado nos difratogramas obtidos a Figura 29 mostra um difratograma típico de uma amostra com composição nominal $YCo_{0.7}C_2$ as cast. Os pontos experimentais são representados por cruzes pretas e a simulação do difratograma ajustado está representado pela linha vermelha contínua. A linha azul representa a diferença entre as duas curvas e é proporcional à função M da equação (9).

A Figura 30 mostra que os parâmetros de rede das amostras estudadas tem uma clara evolução vinculada à mudança da composição de Co, sugerindo a existência de uma região de

Figura 30: Evolução dos parâmetros de rede do sistema $YCo_{1-x}C_2$ com a mudança de x .

Fonte: Arquivo pessoal

solubilidade na fase ternária $YCoC_2$. Explicar o comportamento não monotônico destes parâmetros não é uma tarefa óbvia, pois a deficiência de cobalto na estrutura pode gerar mudanças no estado de valência deste elemento pela quebra dos laços covalentes entre cobalto e carbono. Um aspecto interessante que podemos discutir é a expansão no volume da célula

unitária relacionada com a deficiência de Co. Do ponto de vista cristalográfico estes resultados podem ser explicados pela reconfiguração da rede para manter a estabilidade da estrutura com um maior número de defeitos no sítio do Co, o que poderia também induzir uma mudança no estado de valência mista do Co. A contribuição do metal de transição (Co) das ligações covalentes Co-C poderia mudar sutilmente de Co^{3+} para Co^{2+} , onde o tamanho iônico aumenta de 63 para 74 pm respectivamente. Resultados reportados na literatura para $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{C}_2$ [46] mostraram que para valores próximos de $x = 0.25$ a estrutura alcança o valor máximo de solubilidade na substituição de Ni por Cu e os parâmetros de rede aumentam de maneira sistemática. Como o tamanho do íon Cu^{2+} (69 pm) que o Ni^{2+} (72 pm) estes resultados sugerem que o estado de valência do Cu dentro da estrutura deve estar mais perto de Cu^{1+} . Neste trabalho os autores argumentam que esta mudança nos parâmetros de rede está acompanhado de um aumento na T_c de 2.7 para 4.1 K. Contudo é necessária uma análise específica focada no estado de valência do Co na estrutura com espectroscopia Mossbauer ou difratometria de nêutrons para entender o papel da valência do Co nas mudanças estruturais reportadas neste trabalho. A tabela 2 contém os resultados obtidos para o lote de amostras de $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ as cast.

Tabela 2: Dados Cristalográficos obtidos na simulação e refinamento Rietveld do sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$

Composição Nominal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume supercondutor (%)	Fator de ocupação Co
YCoC_2	3.546(8)	4.518(6)	6.033(9)	0.4	1.01
$\text{YCo}_{0.9}\text{C}_2$	3.542(5)	4.517(9)	6.032(5)	0.7	0.92
$\text{YCo}_{0.8}\text{C}_2$	3.535(9)	4.519(3)	6.030(3)	24	0.78
$\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$	3.530(1)	4.526(7)	6.022(5)	59	0.71

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 31 mostra a análise por MEV usado elétrons retro-espalhados (BSE) nas amostras com $\pm 2\%$ de Y, Co ou C. Estas amostras foram fundidas partindo dos elementos na estequiometria desejada, em um forno de três arcos elétricos e usando um cadinho de Cu eletrolítico resfriado a água, permitindo uma taxa de resfriamento da ordem de 100 °C/s. Entretanto não foi feito nenhum tipo de tratamento térmico nestas amostras depois da fusão, e a perda de massa depois da fusão foi sempre menor ao 0.5% em massa, sendo considerada desprezível. A caracterização com difratometria de raios x mostrou que todas as amostras cristalizaram com uma única estrutura protótipo CeNiC_2 . Já com a análise microestrutural mais cuidadosa mediante MEV-BSE, foi possível identificar pequenas impurezas de outras fases

Figura 31: Imagem de MEV-BSE de YCoC_2 com $\pm 2\%$ de Y, Co e C em amostras produzidas pelo método de fusão no forno a arco elétrico, antes do tratamento térmico a 1200°C por duas semanas.

Fonte: Arquivo pessoal

presentes em algumas das composições estudadas. Para as amostras com as variações de $\pm 2\%$ de Y, $\pm 2\%$ de C e -2% de Co foi encontrada uma tendência forte que sugere que a relação entre os valores percentuais de Y-Co-C se mantém constantes com a composição $\text{YCoC}_{2.3-2.4}$. Essa aparente inconsistência é explicada pela incapacidade do detector MEV-BSE para determinar com precisão a quantidade de elementos leves, tais como o C, o que leva o equipamento a determinar as porcentagens desse elemento de maneira incorreta. Entretanto, é possível fazer uma estimativa mais precisa das impurezas dos metais Y, Co ou ligas binárias destes elementos químicos. Usando diferentes canais de detecção também é possível estimar a deficiência ou excesso de alguns componentes, na amostra com excesso de Co $+2\%$, é possível observar Co segregado como fase adicional, conforme mostra a Figura 31.

Depois da fusão, as amostras foram quebradas e uma peça de cada amostra foi selada em vácuo dentro de um tubo de quartzo e tratada termicamente a 1200°C durante duas semanas. Os resultados da caracterização no MEV-BSE pode ser visto na Figura 32.

Figura 32: Imagem de MEV-BSE de YCoC_2 com $\pm 2\%$ de Y, Co e C em amostras produzidas pelo método de fusão no forno a arco elétrico, depois do tratamento térmico a 1200°C por duas semanas.

Fonte: Arquivo pessoal

Em algumas das amostras foram encontradas fases secundárias que surgem depois do tratamento térmico. Para as composições Y -2% e C-2% se observam regiões com deficiência de Y e C com ajuda das representações do mapeamento EDS para Y e C. Na difração de raios X as amostras continuam apresentando uma única fase cristalina, o qual é esperado, tendo em vista que o limite de detecção do equipamento de XRD é de 5% em volume. Entretanto, as amostras com excesso de Y 2% e C 2% apresentaram segregações de Y e C nas correspondentes amostras tratadas, mesmo quando nas difrações de raios X não são observadas a presença destas impurezas. A amostra com deficiência de Co -2%, apresenta a formação de algumas esferas, que foram estudadas com EDS mostrando um conteúdo de C do 98%, sendo o resto Y e Co. A diferença marcada na intensidade do brilho na imagem de BSE sugere fortemente que se trata de segregações de C na estrutura. A amostra com excesso de Co 2% apresentou uma formação pronunciada de Co como segunda fase. A figura 33 resume estes resultados num diagrama esquemático.

Figura 33: Representação da possível existência de uma região de solubilidade para temperaturas acima de 1200 °C no sistema Y-Co-C, segundo os resultados obtidos.

Fonte: Arquivo pessoal

De maneira geral estes resultados sugerem que as amostras produzidas fora do equilíbrio térmico (representado por 1), cristalizaram na estrutura de interesse desde a superfície liquidus em temperaturas maiores que 1200 °C. Quando a solidificação ocorre com taxa de resfriamento rápido, que é o caso da técnica de fusão a arco, a fase ternária YCoC_2 (representada por pontos vermelhos) é obtida, e toda solidificação converge para amostras monofásicas do sistema YCoC_2 , mesmo para amostras com deficiência de cobalto. Quando estas amostras foram levadas para o equilíbrio térmico na isoterma a 1200 °C (representado por 2) a fase YCoC_2 não foi capaz de solubilizar os excessos ou deficiências nos elementos, formando impurezas visíveis no MEV-BSE. Este comportamento sugere fortemente a existência de uma região de solubilidade da fase YCoC_2 em temperaturas altas (não conhecidas) que diminui para temperaturas menores, convergindo no ponto estequiométrico YCoC_2 reportado nos diagramas ternários a 824 e 400 °C.

A existência dessa faixa de solubilidade permite estudar a mudança nas propriedades magnéticas do composto YCoC_2 , que foi inicialmente classificado como paramagnético de Pauli [34], como discutido anteriormente. A resposta magnética de um composto supercondutor é sensível ao campo magnético aplicado, portanto, é fundamental procurar a

supercondutividade em presença de campos magnéticos baixos, por exemplo entre 10 e 100 Oe. Conforme mencionado, quando testamos estas amostras para verificação de supercondutividade com campo aplicado de 50 Oe, foi encontrada uma transição típica supercondutora em torno de $T_C = 4,0\text{ K}$. Os resultados obtidos por DRX e MEV-BSE são mostrados na Tabela 3. Como informação complementar, os dados obtidos para as amostras de outras composições também são incluídas nesta tabela.

Tabela 3: Dados cristalográficos e informação complementar das amostras YCoC_2 com $x=0, 0,1, 0,2$ e $0,3$ e outras amostras com diferentes composições.

Composição Nominal	a(Å)	b (Å)	c (Å)	Composição Mev-BSE	Volume supercondutor (%)	T_C (K)
Amostras supercondutoras antes do tratamento térmico a 1200 °C						
YCoC_2	3.546(8)	4.518(6)	6.033(9)	$\text{YCoC}_{2,29}$	0.4	3.7
$\text{YCo}_{0,9}\text{C}_2$	3.542(5)	4.517(9)	6.032(5)	$\text{Y}_{1,01}\text{Co}_{0,91}\text{C}_{2,38}$	0.7	4.1
$\text{YCo}_{0,8}\text{C}_2$	3.535(9)	4.519(3)	6.030(3)	$\text{Y}_{1,03}\text{Co}_{0,79}\text{C}_{2,25}$	24	3.85
$\text{YCo}_{0,7}\text{C}_2$	3.530(1)	4.526(7)	6.022(5)	$\text{Y}_{99,4}\text{Co}_{0,71}\text{C}_{2,32}$	52	4.0
$\text{YCo}_{0,6}\text{C}_2$	3.537(3)	4.523(9)	6.025(6)	$\text{Y}_{1,02}\text{Co}_{0,93}\text{C}_{2,25}$ +C+Co	16	3.58
Amostras não supercondutoras depois de tratamento térmico a 1200 °C						
$\text{Y}_{0,9}\text{CoC}_2$	3.5432	4.5180	6.0342	$\text{YCoC}_2 + \text{C}$	—	-
$\text{Y}_{1,1}\text{CoC}_2$	3.5413	4.5185	6.0332	$\text{YCoC}_2 + \text{C}$	—	-
$\text{YCo}_{1,1}\text{C}_2$	3.5415	4.5201	6.0337	$\text{YCoC}_2 + \text{Co}$	—	-
$\text{YCoC}_{2,1}$	3.5407	4.5181	6.0331	$\text{YCoC}_2 + \text{C}$	—	-

Outro aspecto importante estudado foi a degradação das amostras expostas ao ar e sua relação com a estrutura cristalina. A suspeita de que o composto libera gás acetileno ao degradar foi testada com espectroscopia infravermelho, devido à boa sensibilidade desta técnica verificadas com os modos de vibração de moléculas orgânicas e ligações C-H.

A

Figura 34 mostra os espectros de absorção de infravermelho para a amostra $\text{YCo}_{0,7}\text{C}_2$ em duas condições: a linha contínua preta corresponde à amostra as cast e a linha contínua vermelha corresponde à mesma amostra exposta ao ar por 7 dias.

Figura 34: Espectros de infravermelho da amostra $YCo_{0.7}C_2$ *as cast* (linha contínua preta) e depois de 7 dias exposta ao ar (linha contínua vermelha).

Fonte: Arquivo pessoal

Os picos de absorção correspondentes às ligações C-H, C=C e H-O-H foram identificadas para os dois espectros e foram coloridos para facilitar a discussão. Os picos correspondentes à ligação C-H estão diretamente relacionados com a presença de acetileno (C_2H_2). Depois da exposição da amostra ao ar observou-se um aumento de acetileno comprovando assim que existe uma perda de C na estrutura com a exposição ao ar. Os picos de absorção da ligação dupla C=C também apresentaram uma mudança apreciável tanto em intensidade como na posição. Na amostra *as cast* o a ligação C=C aparece perto de 1700 cm^{-1} e a intensidade menor. Isto sugere que o modo de vibração de estiramento simétrico é favorecido sobre o modo assimétrico, próprio de uma estrutura cristalina. Já para a amostra exposta, o pico é deslocado para valores menores o que indica fortemente uma tendência a formar ligações simples C-C junto com as ligações duplas C=C. Isto é plenamente justificado com a perda de C na estrutura, colapsando parcialmente a estrutura ao quebrar a ligação dupla C=C. Outra

informação importante recolhida pela espectroscopia infravermelho é a presença da ligação H-O-H que corresponde à molécula H_2O . Isto significa que provavelmente o composto $YCo_{0.7}C_2$ é higroscópico, pois a presença de H_2O aumentou significativamente com o tempo de exposição ao ar. Contudo, amostras similares foram seladas em tubos de quartzo em alto vácuo imediatamente depois da fusão e foi observada degradação depois de duas ou três semanas.

O comportamento supercondutor encontrado nas amostras *as cast* do sistema $YCo_{1-x}C_2$ foi suprimido rapidamente quando as amostras foram tratadas termicamente a $1200\text{ }^{\circ}C$ ou temperaturas menores. Note que uma primeira estimativa do volume supercondutor nas amostras *as cast* aumenta progressivamente até $x=0.4$, onde não foi possível obter amostras monofásicas. Este comportamento é reproduzível e sistemático, delineando o procedimento básico para a obtenção de amostras supercondutoras do sistema $YCo_{1-x}C_2$. Portanto, no restante do trabalho somente serão considerados para discussão as amostras monofásicas com os valores de deficiência de cobalto entre 0 e 0.3 sem tratamento térmico. Finalmente, estes resultados sugerem fortemente que o defeito no sítio de cobalto é fundamental para a supercondutividade, e a supercondutividade vêm de uma fase estável em alta temperatura. A seguir discutiremos as caracterizações das propriedades de transporte eletrônico e supercondutividade destas amostras.

3.1.2. Caracterização das propriedades de transporte elétrico e magnética dos sistema Y-Co-C.

Os resultados apresentados nesta secção estão focados na descoberta de supercondutividade pela primeira vez no sistema Y-Co-C e as propriedades magnéticas como função da temperatura e campo aplicado, assim como serão mencionados os resultados obtidos nas amostras $YCo_{1-x}C_2$ com $x = 0, 0.1$ e 0.2 com o objetivo de situar ao leitor no contexto dos resultados e a sua interpretação.

A figura 35 mostra a dependência da magnetização em função da temperatura para as amostras com $x = 0, 0.1$ e 0.2 , nos regimes ZFC e FC. O inserto desta figura mostra uma ampliação destas medidas representando a temperatura crítica de transição supercondutora com mais detalhes. É possível observar uma flutuação da temperatura crítica supercondutora em torno de um valor médio em $4,0\text{ K}$. Nos detalhes do inserto é possível definir estas temperaturas como sendo: $3,85\text{ K}$ para $x = 0,2$, $4,1\text{ K}$ para $x = 0,1$ e $3,75\text{ K}$ para $x = 0$. É difícil definir um padrão para esta variação em função da deficiência de cobalto na estrutura, uma vez que a variação de temperatura não supera 10% do valor máximo de T_c observado. Podemos atribuir esta variação a um regime de flutuações e que não tem, a princípio, nenhuma importância física relevante. Entretanto, um padrão importante para ser comparado é o volume

supercondutor observado. Neste sentido, os volumes supercondutores foram estimados a partir dos resultados obtidos no regime ZFC.

Figura 35: Magnetização em função da temperatura para $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ com $x = 0, 0.1, 0.2$. O inserto mostra a variação da TC devido as baixa homogeneidade na composição das amostras.

Fonte: Arquivo pessoal

Esta estimativa revela uma variação do volume supercondutor entre 0,4% para $x = 0$ e valor máximo de 2,4 % para a amostra com $x = 0,2$, ou seja, o composto mais deficiente em cobalto apresenta maior volume supercondutor. Estranhamente, estes resultados revelam, neste primeiro momento, que a supercondutividade neste composto é filamental. A magnetização como função do campo aplicado em temperatura fixa fornece informação sobre o comportamento da histerese e do comportamento da linha de irreversibilidade criado pelos centros de aprisionamento de vórtices. A Figura 36, mostra a magnetização em função do campo aplicado das amostras com $x=0, 0,1$, e $0,2$. A resposta magnética para YCoC_2 não indica supercondutividade pois não existe uma resposta diamagnética apreciável com o campo aplicado, pelo qual concluímos que a supercondutividade neste composto é filamental. O comportamento de M vs H para as outras composições indicam um aumento significativo do sinal supercondutor, consistente com a estimativa feita no regime ZFC da figura 35. Um fato

interessante que merece destaque é que um campo magnético aplicado de 1000 Oe é suficiente para destruir qualquer sinal supercondutor em todas as amostras. Isto talvez seja a origem do erro cometido na literatura que classifica este composto como um composto que exibe paramagnetismo de Pauli [41]. Neste artigo os autores realizaram as medidas magnéticas com campo magnético aplicado de $B = 2,0$ T. Já nas amostras $\text{YCo}_{0.9}\text{C}_2$ e $\text{YCo}_{0.8}\text{C}_2$ existe uma componente diamagnética característica do estado supercondutor. Entretanto, é possível observar uma pequena contribuição paramagnética acima do campo crítico superior. Em outras

Figura 36: Magnetização em função do campo aplicado para $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ com $x = 0, 0.1, 0.2$. A resposta diamagnética do material cresce com a deficiência de Co na estrutura, que mostra um comportamento típico supercondutor.

Fonte: Arquivo pessoal

palavras, a magnitude do sinal paramagnético é comparável com a magnitude do sinal supercondutor ou diamagnético, que é consistente novamente com os volumes estimados no regime ZFC. Estes resultados sugerem que uma maior deficiência de cobalto, dentro do limite de solubilidade, seria importante para o acréscimo de volume supercondutor. Neste sentido, uma amostra de composição global $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ foi preparada nas mesmas condições e o volume supercondutor é compatível com supercondutividade volumétrica. A seguir prosseguiremos discutindo os resultados para esta composição.

A Figura 37 mostra a magnetização em função da temperatura para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$, com campo aplicado de 50 Oe. A porcentagem de material supercondutor é de 52% considerando o valor no estado ZFC e comparando com o diamagnetismo perfeito dado por $-1/4\pi$ segundo o sistema CGS. A grande diferença de valor entre o ZFC e FC é um indicativo de densidade alta de centro de aprisionamento, característico de um supercondutor tipo II. No inserto da Figura é apresentado a magnetização em função do campo magnético aplicado na isoterma de 2,5 K. Note que a magnitude do sinal diamagnético é muito maior que a magnitude do sinal paramagnético revelado pelo inserto desta figura. Este resultado sugere fortemente que $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ é um supercondutor volumétrico em 4 K.

Figura 37: Magnetização em função da temperatura para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ no campo aplicado de 50 Oe. O inserto mostra a magnetização como função do campo aplicado em temperatura 2.5 K.

Fonte: Arquivo pessoal

Neste tipo de supercondutores (supercondutores do tipo II), ao invés do desaparecimento total da supercondutividade no campo crítico inferior $\mu_0 H_{C1}$ existe uma penetração discreta de fluxo magnético quando o campo aplicado excede o valor deste campo crítico $\mu_0 H_{C1}$ até alcançar o valor de um segundo campo crítico, chamado de campo crítico superior $\mu_0 H_{C2}$. O intervalo entre $\mu_0 H_{C1} < B < \mu_0 H_{C2}$ é chamado estado “misto”. Devido à existência deste estado nos supercondutores tipo II, outro fenômeno chamado de aprisionamento de fluxo magnético pode acontecer. Dentro do estado misto, se criam pequenos fluxos magnéticos quantizados que penetram no material em regiões de defeitos chamados de vórtices. Nas imperfeições do material, os vórtices são aprisionados deixando o fluxo magnético e restando da resposta diamagnética do material as contribuições dessas regiões onde

não existe blindagem pelo efeito Meissner. Se consideramos o método de síntese das amostras analisadas, assim como a natureza da composição não estequiométrica dos compostos, fica claro que existirá um grande aprisionamento de vórtices que provocará uma histerese na magnetização como é observado. Uma outra maneira de enxergar este alto volume seria por uma medida de transporte elétrico, cuja discussão faremos a seguir.

Figura 38: Magnetorresistência de $YCo_{0.7}C_2$ de 300 até 2,5 K. No inserto se ilustram algumas curvas de resistividade em diferentes campos aplicados.

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 38 mostra a resistividade elétrica em função da temperatura com campo aplicado $\mu_0 H = 0$ para $YCo_{0.7}C_2$. A amostra apresenta um comportamento típico de um metal dentro do intervalo de temperatura entre 300 K e 4,0 K. Quando o sistema atinge esta temperatura (4,0 K), uma abrupta transição de estado, do estado resistivo para o estado supercondutor é observado. Em outras palavras, podemos considerar que a temperatura crítica de transição supercondutora deste material é de 4,1, chamado de T_c de onset. A largura de transição observada é de apenas 0,2 K, o que atesta a excelente qualidade da amostra policristalina obtida. Esta característica é muito importante para concluir que existe supercondutividade neste material é de fato volumétrica, pois um bom caminho de percolação é indicativo de uma boa conexão elétrica entre grãos supercondutores, o qual acontece em um volume alto de material supercondutor. No inserto desta figura, é mostrado o comportamento

das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para campos magnéticos aplicados desde $H=0$ até 1250 Oe. O deslocamento da temperatura de transição com o aumento do campo magnético aplicado é uma assinatura clara de supercondutividade, e também fornece informação sobre o campos crítico superior $\mu_0 H_{c2}(T)$. As medidas de magnetização e resistividade em função da temperatura são apropriadas para estudar as propriedades supercondutoras, porém não fornecem informação conclusiva do comportamento termodinâmico do material, o qual é a prova definitiva de supercondutividade volumétrica no material estudado. Apesar da estimativa de volume no regime ZFC indicar algo em torno de 52% de volume supercondutor, e a resistividade atinge o valor de resistência nula abaixo de 4,1 K, e com isto, sugerir fortemente que este é um supercondutor volumétrico (bulk), somente a resposta na medida de calor específico poderá confirmar esta natureza. Isto porque a transição supercondutora é uma transição de segunda ordem e deve se estender a todo volume do material, por este motivo uma medida termodinâmica como o comportamento do calor específico é de fundamental importância para definir se este supercondutor é de fato volumétrico. Entretanto, esta discussão deixaremos para o item seguinte onde todas as justificativas poderão ser apresentadas no contexto correto.

3.1.3 - Medidas de calor específico versus temperatura com campo aplicado.

No estado normal, o calor específico é a soma das contribuições eletrônicas lineares γT (coeficiente de Sommerfeld) e contribuições fonônicas com T ao cubo representado pelo termo βT^3 , como mostrado na equação (10). A contribuição δT^5 considera os termos anarmônicos dos modos normais de vibração na rede, ou seja, os componentes desacopladas da vibração da rede.

$$C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + AT^{-2} + BT^{-3} + CT^{-4} + FT^{\frac{3}{2}} \quad (10)$$

Os termos AT^{-2} , BT^{-3} e CT^{-4} representam a contribuição nuclear da separação dos níveis energéticos nucleares. Esta separação pode ser causada por um campo magnético forte dos elétrons 4f ou por acoplamento quadrupolar elétrico do núcleo. O termo $FT^{\frac{3}{2}}$ representa a interação de troca dos spins eletrônicos quando existe um ordenamento magnético, e para nosso caso será desprezível. A teoria BCS prevê uma anomalia no calor específico $C_p(T)$ na

temperatura crítica supercondutora de tamanho $\Delta C/\gamma T_c \sim 1,43$ para uma amostra com 100% de volume de material supercondutor. Esta anomalia é causada pela diminuição de entropia no sistema quando os elétrons são ordenados no espaço recíproco, e é uma excitação térmica descrita com a função $C_p(T) = Ae^{-b/2K_B T}$ onde b é a energia da banda proibida. Ou seja, a transição de fase é descrito por um mecanismo termicamente ativado do tipo Arrhenius. Na maioria dos materiais, a aproximação de Debye para baixas temperaturas se ajusta muito bem com os resultados experimentais dado por $C_p/T = \gamma + \beta T^2$, sem considerar qualquer termo anarmônico para o calor específico. Assim, é sempre útil fazer um gráfico de C_p/T vs T^2 , onde um resultado linear em baixas temperaturas é esperado em acordo com a aproximação de Debye. Neste contexto, a Figura 39 mostra o comportamento do calor específico $C_p(T)/T$ versus T^2 para $YCo_{0.7}C_2$. Uma descontinuidade no C_p na temperatura entre 3.8 e 4.1 K, é consistente com as medidas de resistividade e magnetização. Esta transição de fase de segunda ordem é uma demonstração clara que a supercondutividade nesta composição é volumétrica. A medida foi realizada com campo magnético aplicado nulo, usando uma excitação térmica do 2% da temperatura em cada ponto. Para a análise da curva foram considerados somente os termos $C_n = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$ pois não encontramos evidencia de ordenamento magnético e na faixa de medição de temperatura (2.5-300 K) não foi detectado algum acoplamento quadrupolar na amostra. Para simplificar o ajuste é conveniente trabalhar sobre o gráfico $\frac{C_n}{T}(T^2)$.

Figura 39: Calor específico C_p/T versus T^2 para $YCo_{0.7}C_2$. O valor calculado para a constante da contribuição fonônica é $\gamma = 3.3 \text{ mJ/molK}^2$. No inserto, se mostra a componente eletrônica C_e/T versus T . O tamanho da anomalia é 0.91, e não o valor previsto na teoria BCS de 1.42.

Fonte: Arquivo pessoal

Um ajuste da curva no estado normal oferece informação das contribuições fonônicas e eletrônicas do calor específico onde os valores calculados foram $\gamma = 3.3 \text{ mJ/molK}^2$, $\beta = 0.067 \text{ mJ/molK}^4$ e $\delta = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mJ/molK}^6$, obtendo o valor da temperatura de Debye $\theta_D = 507 \text{ K}$. A pequena contribuição do termo δ indica uma moderada presença de anarmonicidade da rede, que pode ser esperada quando se tem uma estrutura não-centrossimétrica. O inserto da Figura 39 mostra a componente eletrônica $C_e(T)/T$ em função de T onde foi subtraído o termo fonônico da rede. A análise da componente eletrônica isolada do calor específico permite calcular o tamanho da descontinuidade, sendo esta aproximadamente $\frac{\Delta C_e}{\gamma_n T_c} = 0.91$ e não 1.42, como está previsto na teoria BCS. Essa contradição pode ser explicada se considerarmos um volume supercondutor inferior a 100%, como estimado nas medidas de magnetização versus temperatura, onde 64% de volume supercondutor seria capaz de gerar uma anomalia de tamanho comparável ao observado na medida de calor específico. Entretanto, uma estimativa confiável precisa considerar o balanço de entropia como será explicado a seguir.

Em uma transição de segunda ordem, a entropia dos estados normal é supercondutor deve ser igual em $T = T_c$, isto é $S_N(T_c) = S_S(T_c)$. Em contraste, o calor específico apresenta uma descontinuidade em $T = T_c$ onde $C_N(T_c) < C_S(T_c)$. Esta desigualdade significa que o estado supercondutor é dominante para temperaturas menores que T_c . Lembrando da definição de calor específico $C/T = \partial S / \partial T$ podemos igualar as entropias na T_c como segue:

$$\int_0^{T_c} \frac{C_N(T)}{T} dT = \int_0^{T_c} \frac{C_S(T)}{T} dT \quad (II)$$

Isto significa que as curvas integradas para $C_N(T)$ e $C_S(T)$ devem ser iguais para todo o intervalo $0 < T < T_c$. Esta ideia pode ser facilmente comprovada se calculamos as áreas da

Figura 40: Representação do $C_e T$ versus T/T_c mostrando o balance de entropia necessário em uma transição supercondutora. As áreas A e B devem ser iguais no intervalo $0 < T < T_c$.

Fonte: Arquivo pessoal

curva $C_e(T)/T$ em função de T como mostrado na Figura 40. Uma vez que estamos considerando somente o termo eletrônico no calor específico, podemos igualar $\int_0^{T_c} \frac{C_S(T)}{T} dT = cte$ onde podemos concluir que as áreas A e B devem ter o mesmo valor.

Medidas de calor específico até 0.5 K foram realizadas na Universidade da Califórnia – Irvine (UCI) em colaboração com o Prof. Zachary Fisk, para executar esse análise e obter informação importante sobre o volume supercondutor. A Figura 41 mostra a componente eletrônica $C_e(T)/T$ versus temperatura para $YCo_{0.7}C_2$ até 1 K. O inserto mostra o ajuste obtido com os valores $\gamma = 3.04 \text{ mJ/molK}^2$, $\beta = 0.04843 \text{ mJ/molK}^4$ e obtendo o valor da temperatura de Debye $\theta_D = 543 \text{ K}$. Estes valores concordam claramente com os obtidos nas medidas de calor específico em He4 e a pequena diferença pode ser explicada pela calibração diferente nos equipamentos usados. O balanço de entropia foi analisado usando a função exponencial do tipo $C_p(T) = Ae^{-b/T}$ e com uma função polinomial do tipo $C_p(T) = A + Bx + Cx^2 + x^3$. O balanço de entropia não foi alcançado com o ajuste da função exponencial e valores $C_p(T) = -5,83704e^{-0.13554T}$, onde os valores em vermelho correspondem aos valores das áreas calculadas correspondentes a 1.308 e 1.031. A análise feita com a função

polinomial, deu como resultado, um balanço de entropia satisfatório com valores em azul de 0.96 e 0.989 para a função $C_p(T) = 2,22993 - 0,00423x + 0,31967x^2 - 0,052693x^3$. Se consideramos a constante de Sommerfeld residual obtido ao extrapolar a função até $T=0$ obtemos o valor $\gamma_r = 2.2 \text{ mJ/molK}^2$.

Figura 41: Calor específico C_e/T versus T para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$. O valor calculado para a constante da contribuição fonônica é $\gamma = 3.3 \text{ mJ/molK}^2$. No inserto, se mostra o C_p/T versus T^2 .

Fonte: Arquivo pessoal

Usando este valor, e lembrando que a $T=0 \text{ K}$ um supercondutor deve apresentar $C_S=0$, podemos estimar que aproximadamente 30% da amostra é supercondutora e o restante é responsável pela contribuição residual de gamma γ_r . Independentemente do volume supercondutor, o comportamento da anomalia no $C_p(T)$ deve ser uma função exponencial, segundo a teoria BCS, entretanto o resultado obtido é uma assinatura clara que sugere supercondutividade não convencional neste composto. Note que o comportamento polinomial foi encontrado também em LaNiC_2 e ThCoC_2 com medidas de calor específico e comprimento de penetração [42] [47], onde uma aproximação de duas bandas pode explicar esta divergência. Considerando que YCoC_2 cristaliza na mesma estrutura protótipo de LaNiC_2 e ThCoC_2

(CeNiC₂), é razoável admitir que o comportamento não convencional vêm do fato de estas estruturas não serem centrossimétricas.

Figura 42: Ajuste logarítmico de C_e para $YCo_{0.7}C_2$ até 0.5 K

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 43: Calor específico C_e/T versus T para $YCo_{0.7}C_2$ até 0.5 K. Uma segunda anomalia identificada como Schottky Nuclear em torno de 1 K aumenta com o aumento do campo aplicado.

Fonte: Arquivo pessoal

Finalmente para ilustrar esta divergência com o análise usual, a Figura 42 mostra a linearização do termo eletrônico do calor específico supercondutor no gráfico $\ln(\frac{c_e}{\gamma_n T_c})$ versus T/T_c . O comportamento exponencial esperado deveria ser transformado em uma linha reta neste gráfico, uma vez que a teoria BCS propõe um mecanismo termicamente ativado na transição de fase. Entretanto, como mostra a linha vermelha pontilhada (comportamento BCS) os nossos dados divergem do comportamento BCS esperado, sugerindo mais uma vez um comportamento não convencional como observado nos compostos da mesma família LaNiC_2 e ThCoC_2 . A Figura 43 mostra a componente eletrônica $C_e(T)/T$ versus temperatura do $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ até $T=0.5$ K. A anomalia supercondutora é facilmente identificada em 4 K e se desloca para temperaturas menores quando o campo aplicado aumenta, como esperado, oferecendo mais uma prova de supercondutividade neste composto. Entretanto, existe uma segunda anomalia em torno de 1 K que aumenta com o campo aplicado. Para a medida com campo aplicado $H=5000$ Oe, a transição supercondutora é totalmente suprimida, enquanto a segunda anomalia permanece e, de fato, aumenta com o campo aplicado. Este comportamento indica que uma anomalia Schottky nuclear causada pelo acoplamento quadrupolar nuclear pode ser uma possível explicação.

Figura 44: $C_p T^2$ versus T^3 para $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ até 0.5 K para o campo aplicado $H=5000$ Oe. Um ajuste linear realizado nos pontos experimentais é suficiente para obter o valor do coeficiente Schottky de primeira ordem.

Fonte: Arquivo pessoal

A anomalia nuclear Schottky ocorre em materiais onde os níveis energéticos disponíveis são limitados, obrigando o preenchido de energia $E(T)$ aumentar em degraus bem definidos. Considerando que o calor específico é definido pela variação da energia interna com a temperatura ($C_p(T) = \partial E / \partial T$), toda vez que um novo nível energético é preenchido haverá uma mudança notável no $C_p(T)$. Para poder examinar este comportamento no composto estudado é necessário retomar a equação (12), e fazer algumas considerações gerais. Se consideramos unicamente a componente eletrônica do calor específico poderemos transformar a equação (11) como segue:

$$C_p(T)T^2 = \gamma T^3 + A + BT^{-1} + CT^{-2} \quad (13)$$

O objetivo desta manipulação matemática é obter uma curva facilmente ajustável em um gráfico do tipo $C_p(T)T^2$ como função de T^3 . A Figura 44 mostra o gráfico proposto realizado na medida com campo aplicado $H=5000$ Oe. Esta medida foi escolhida pois nessa intensidade de campo magnético aplicado, nenhuma transição pode ser observada na medida de C_p , ou seja, nenhuma transição supercondutora contribui para o comportamento observado no calor específico, especificamente no aumento de C_p (uppturn). A figura mostra claramente um comportamento linear que pode ser ajustado usando o coeficiente Schottky de primeira ordem e a constante de Sommerfeld. Os valores obtidos são $\gamma = 3.56$ mJ/molK⁻² e $A_{Schottky} = 0.34$ mJ/molK⁻¹. O valor obtido para γ está em excelente acordo com os valor obtido anteriormente sem estas considerações. Assim, o aumento do campo magnético aplicado induz um aumento na densidade de estados ao aumentar a energia interna do sistema. Isto sugere fortemente que uma anomalia nuclear Schottky é responsável pelo aumento do calor específico em baixas temperaturas. O valor obtido $A_{Schottky} = 0.34$ mJ/molK⁻¹ somado ao fato da ausência de elétrons 4f no YCo_{0.7}C₂ indica que um acoplamento quadrupolar fraco é responsável pela anomalia Schottky. Informação adicional sobre se os átomos de Y ou Co são responsáveis por esta anomalia são desejáveis e se enquadram em sugestões para trabalhos futuros deste doutoramento.

O comportamento do campo critico superior $H_{c2}(T)$ oferece informação valiosa sobre a natureza do parâmetro de ordem supercondutor, e comumente é analisado por vários métodos para obter resultados confiáveis. Na seguinte seção serão discutidos os resultados da análise do $H_{c2}(T)$ para o composto YCo_{0.7}C₂ usando as medidas de magnetização, resistividade e calor específico.

3.1.4 - Análise do comportamento dos campos críticos inferior $H_{c1}(T)$ e superior $H_{c2}(T)$

As medidas de magnetização versus campo aplicado (M-H), resistividade versus temperatura com campo aplicado (R-T-H) e calor específico como função da temperatura com campo aplicado (C-T-H), fornecem informações dos campos críticos supercondutores, $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$. A primeira estimativa será feita considerando as curvas M-H como descrevemos a seguir.

A equação (14) obtida de observações experimentais é usada comumente para a caracterização do $H_{c1}(T)$:

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad (14)$$

. Onde o valor $H_{c1}(0)$ é constante para $T=0$ K. Para o $H_{c2}(T)$, a Teoria GL junto com a teoria Werthamer, Helfand, and Hohenberg (WHH) permitem ter uma estimativa dentro do limite de caminho livre meio pequeno para supercondutores tipo II, mediante as Equações (15) e (16).

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \frac{1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2}{1 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^2} \quad (15)$$

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0.693 T_c (dH_{c2}/dT)_{T=T_c} \quad (16)$$

Onde o valor constante $H_{c2}(0)$ corresponde à $T=0$ K. A Figura 45 mostra a magnetização em função do campo aplicado, nas isotermas de 2 a 4 K para $YCo_{0.7}C_2$. O estado Meissner blinda o material da penetração do campo aplicado (indicado pela linha vermelha contínua), até o valor do campo crítico $H_{c1}(T)$ (indicado por setas), onde linhas de campo magnético penetram o material coexistindo com regiões supercondutoras. O critério usado para

o cálculo do $H_{c2}(T)$ em cada isoterma foi baseado no campo de irreversibilidade que é mostrado no inserto da mesma figura.

Figura 45: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para $YCo_{0.7}C_2$. A linha vermelha indica o estado Meissner. As setas indicam os valores de $H_{c1}(T)$ para cada isoterma. O inserto mostra o critério usado para a obtenção de $H_{c2}(T)$ para cada isoterma.

Fonte: Arquivo pessoal

O critério de análise usado nas medidas de R-T-H assim como para as medidas C-T-H foi baseado na metade da transição supercondutora respeito ao campo aplicado para essa medida, sendo o erro 0 e 100% da transição supercondutora para os dois casos. A Figura 46 ilustra o critério usado para as duas técnicas.

Figura 46: Critério usado para o análise do $H_{c2}(T)$ nas medidas de R-T-H e C-T-H.

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 47 mostra o comportamento obtido para $H_{c1}(T)$. O melhor ajuste da curva para $H_{c1}(T)$, que é mostrado com a linha contínua preta conforme descrito na teoria GL anteriormente. A dependência do campo crítico $H_{c1}(T)$ parece ser descrito satisfatoriamente pela teoria GL e o valor $H_{c1}(0) = 58$ Oe pode ser extrapolado do ajuste.

Figura 47: Comportamento do campo crítico $H_{c1}(T)$ obtido das medidas de $M-T-H$ de $YCo_{0.7}C_2$, e o ajuste para a teoria GL.

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 48 mostra a dependência do campo crítico supercondutor $H_{c2}(T)$ calculado a partir das medidas $M-T-H$, $R-T-H$ e $C-T-H$. É evidente que o comportamento obtido não parece seguir a equação 17 com a correção WHH correspondente à equação 18, pois apresenta uma curvatura positiva com a dependência da temperatura. O comportamento do $H_{c2}(T)$ obtido é sistemático para as três medidas, sendo os dados obtidos por $M-T-H$ maiores devido ao critério usado. Já os dados obtidos das medidas $R-T-H$ e $C-T-H$ são similares pois em ambos os casos foi usado mesmo critério, porém foi achado o mesmo comportamento. Este comportamento foi encontrado em $LaNiC_2$ [48], MgB_2 [49] e $ThCoC_2$ [42] entre outros, onde existe uma correlação entre a divergência da anomalia obtida em medidas de C_p e $H_{c2}(T)$. Para o caso de MgB_2 , que tem sido intensamente estudado, existem muitas provas que indicam a existência de uma segunda banda onde elétrons condensam no estado supercondutor com uma segunda temperatura crítica, menor que a primeira. Em $LaNiC_2$ a mistura dos estados singlete e tripleto

parecem contribuir na formação de pares de Cooper em diferentes bandas, dando como resultado o comportamento não convencional.

Figura 48: Comportamento do campo crítico $H_{c2}(T)$ obtido a partir das medidas de $M-T-H$, $R-T-H$ e $C-T-H$ de $YCo_{0.7}C_2$, e o ajuste da teoria GL com a correção WHH.

Fonte: Arquivo pessoal

Os experimentos de ressonância de spin de muon praticados em $LaNiC_2$ são um indicativo claro da contribuição dos canal tripleto na supercondutividade, o qual poderia estar acontecendo no composto similar $ThCoC_2$ e no $YCo_{0.7}CoC_2$. A Figura 49 mostra o comportamento do $H_{c2}(T)$ normalizado para os compostos $LaNiC_2$ [48], MgB_2 [49], $ThCoC_2$ [42], e os resultados obtidos para $YCo_{0.7}C_2$ para ilustrar este comportamento anômalo. Uma vantagem de normalizar estes resultados é a possibilidade de mostrar uma única curva da teoria GL-WHH para todos os compostos que satura no valor 0.693, segundo a equação 18. Na figura esboça um comportamento similar, onde $LaNiC_2$ e $ThCoC_2$ pertencem à família de compostos não-centrossimétricos de protótipo $CeNiC_2$. Um análise mais completo de esta anomalia precisa de métodos complementários que ajudem na identificação da natureza dos fenômenos que geram este comportamento, não obstante isso escapa do alcance deste trabalho de pesquisa.

Um último esforço para entender o papel da deficiência do Co na estrutura do $YCoC_2$ consistiu no cálculo básico mediante aproximação de densidade local (LDA) para obter informação sobre as contribuições dos átomos de Y, Co e C na densidade de estados ao nível de Fermi. A continuação serão apresentados estes resultados.

Figura 49: Comportamento do $H_{c2}(T)$ normalizado para MgB_2 , $LaNiC_2$, $ThCoC_2$ e $YCo_{0.7}C_2$ (M vs T e R vs T) mostrando uma clara divergência da teoria GL-WHH.

Fonte: Arquivo pessoal

3.1.5 Cálculo de Densidade de estados

A Figura 50 mostra a densidade de estados total calculada para $YCoC_2$ pelo método de densidade local funcional LDA usando o programa Wien2K e usando os seguintes parâmetros: $a=3.546\text{Å}$, $b=4.518\text{Å}$, $c=6.033\text{Å}$ e as posições atômicas mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Dados cristalográficos usados no cálculo LDA de $YCoC_2$

Átomo	Z	Wyck	X	Y	Z	SOF	B
C	6	4d	0	0.339	0.195	1	0.5
Y	39	2b	0.5	0	0.39	1	0.5
Co	27	2 ^a	0	0	1	1	0.5

Fonte: [34]

Figura 50: LDA calculado para a densidade total de estados de YCoC_2 mostrando as contribuições do Y, Co, e C. A linha pontilhada representa o nível de Fermi.

Fonte: Arquivo pessoal

É importante estabelecer que o resultado mostrado na Figura 50 foi calculado para o composto estequiométrico YCoC_2 , devido à complexidade da estatística requerida para simular a deficiência de Co desejada na estrutura. Embora exista esta limitação, é possível discutir a considerável contribuição do Co na densidade total de estados no nível de Fermi, o que explicaria a sensibilidade do sistema às mudanças nos sítios específicos de Co, ou relacionadas com esse elemento na estrutura. Lembrando os resultados da expansão da célula unitária com a deficiência de Co, podemos especular de maneira geral que uma possível flutuação na valência dos íons Co^{3+} para Co^{2+} poderia ser responsável por esse comportamento. Nesse caso existiria uma mudança na densidade de estados assim como no acoplamento elétron-fônon, mediante uma relaxação da estrutura e por conseguinte uma mudança na frequência fônica da rede.

Contudo, é necessário um estudo mais detalhado antes de propor um mecanismo específico que explique o surgimento da supercondutividade neste composto. O grupo de resultados apresentados até agora, caracterizam as propriedades estruturais, supercondutoras e de transporte eletrônico do sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ pela primeira vez, demonstrando sem lugar a dúvidas a existência de supercondutividade na fase metaestável $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$, onde de maneira interessante foi encontrado um comportamento não convencional de maneira sistemática por

várias técnicas de medição. Estes resultados constituem a base para trabalhos futuros, focados na correta identificação do parâmetro de ordem que governa a supercondutividade neste composto.

A continuação na seguinte seção serão discutidos os resultados obtidos para o sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$, assim como na parte final deste trabalho escrito serão apresentadas as conclusões correspondente aos dois sistemas estudados.

3.2. Sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$

Conforme discutido na seção 1.4.5, a investigação de supercondutividade no sistema LuNiC_2 mediante a substituição de Lu^{3+} por Th^{4+} foi realizada e os resultados obtidos serão apresentados nesta seção.

3.2.1. Caracterização cristalográfica

A Figura 51: Difratoograma de raios X do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0-0.4$ nas amostras “as cast” e tratadas duas semanas à 1200 °C. mostra os difratogramas de raios X obtidos das amostras do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.4 . A maioria dos picos obtidos puderam ser identificados como a estrutura LuNiC_2 com o protótipo CeNiC_2 , sendo membro da mesma família de compostos não-centrossimétricos do $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$. Outros picos foram identificados como impurezas de grafite que é marcado com um símbolo + e LuC_2 , que foi reportado como supercondutor com $T_c=3.3$ K [50]. Contudo, um deslocamento dos picos de difração foi encontrado com a introdução de Th nos sítios de Lu na estrutura.

Um tratamento térmico a 1200 °C por duas semanas foi feito para tentar estabilizar a fase desejada e diminuir a proporção das fases secundárias. Depois deste tratamento térmico, as amostras mostraram que a fase $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ foi favorecida e embora as fases secundárias continuem presentes, diminuíram em proporção comparado com o pico de maior intensidade da fase de interesse.

Figura 51: Difratoograma de raios X do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0-0.4$ nas amostras “as cast” e tratadas duas semanas à 1200°C .

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 52: Comportamento dos parâmetros de rede para sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0-0.4$ obtido das amostras tratadas termicamente.

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 52: Comportamento dos parâmetros de rede para sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0-0.4$ obtido das amostras tratadas termicamente. mostra o comportamento dos parâmetros

de rede calculados mediante o refinamento Rietveld, onde é possível ver uma clara tendência da estrutura a aumentar com a introdução de Th nos sítios de Lu. Este resultado é esperado já que o tamanho do Th^{4+} (108 pm) é maior que o tamanho do Lu^{3+} (101 pm). O aumento sistemático do parâmetro de rede a , sugere que a introdução de Th na estrutura aumenta a separação entre as unidades NiC_2 , o que concorda com o reportado anteriormente na literatura [43]. Embora não seja possível estabelecer uma estimativa no limite de solubilidade, é possível observar as mudanças nas propriedades eletrônicas desta série de compostos. No seguinte item serão mostrados os resultados da caracterização das propriedades supercondutoras encontradas nas amostras que foram tratadas termicamente devido à melhor qualidade dessas amostras quando comparadas com as amostras como fundidas chamadas neste trabalho de “as cast”.

3.2.2. Caracterização das propriedades supercondutoras

A Figura 53 mostra a magnetização versus temperatura para o sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ das amostras com $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.4 depois do tratamento térmico mencionado no item anterior. Uma resposta diamagnética foi observada nas amostras dopadas com Th, onde a resposta diamagnética vai crescendo conforme aumentamos a concentração de Th representado por x . Uma estimativa da fração do volume supercondutor na amostra com $x=4$ indica que a supercondutividade é volumétrica e ocorre quase em 100 % do volume do material. A Figura 54 mostra a magnetização versus campo aplicado para a amostra com $x=4$, onde uma histerese supercondutora foi encontrada. Da figura também é possível estimar que o campo critico superior parece ser maior que 1,0 T, que é um valor similar ao encontrado no sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ [28].

Figura 53: Magnetização versus temperatura do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0-0.4$

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 54: Magnetização versus campo aplicado para $\text{Lu}_{0.6}\text{Th}_{0.4}\text{NiC}_2$ em $T=2.5\text{ K}$

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 55 mostra a resistência como função da temperatura sem campo magnético aplicado para as mesmas amostras. Os resultados mostram um comportamento metálico com uma diferença sutil na curvatura da resistência desde 300 K até a transição supercondutora.

Figura 55: Resistência versus temperatura do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ com $x=0-0.4$ sem campo aplicado.

Fonte: Arquivo pessoal

Ao analisar o comportamento da resistência no intervalo de temperaturas entre 2 K e 10 K, algumas temperaturas de transições supercondutoras podem ser observadas para diferentes concentrações de Th. Ao mesmo tempo, podemos observar que para o composto puro de

composição LuNiC_2 nenhuma transição supercondutora pode ser observada até a temperatura de $T = 2,0 \text{ K}$. A largura das transições para os compostos com $x=0.1$ e 0.2 , sugerem que estas amostras não possuem uma boa homogeneidade, e concordam com o comportamento encontrado nas medidas de magnetização versus temperatura. Estes resultados demonstram que a amostra com $x = 0.4$ otimiza a propriedade supercondutora com temperatura de transição supercondutora entre $8,1 \text{ K}$ (onset) e $7,2 \text{ K}$ (resistência nula).

Usando as medidas de resistividade e magnetização versus temperatura foram estimadas as temperaturas de transição dos compostos como função da dopagem com Th. A !!!!! mostra os valores da T_c para todos os compostos estudados. A tendência da T_c é crescente com o aumento de x , e sugere a existência de um domo com uma T_c máxima perto de 8 K . É importante mencionar que estes resultados são preliminares e devido à dificuldade para obter Th metálico não foi possível sintetizar amostras com dopagens maiores e assim complementar estes resultados. Contudo é possível afirmar que a substituição de Th por Lu no composto representado pela fórmula geral $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$, é hábil para induzir supercondutividade com diferentes T_c , num composto que originalmente não é supercondutor, assim como ocorre em $\text{Y}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$, onde Th também induz supercondutividade. Neste sentido, o comportamento supercondutor parece ter a mesma origem em ambos os sistemas.

Figura 56: Dependência da T_c como função de x , usando as medidas de Magnetização e resistividade versus temperatura.

Fonte: Arquivo pessoal

4. Conclusões e proposta de trabalho futuro

Os resultados para o sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ mostram pela primeira vez que um estado supercondutor emerge da síntese em alta temperatura de amostras com $x=0.1, 0.2$, e 0.3 , composições estas que correspondem ao limite de solubilidade indicado pela difração de raios x. De fato, as análises dos resultados obtidos por difratometria de raios-X e SEM-BSE mostram que até o valor $X=0.3$, encontra-se unicamente a fase de interesse representada pelo protótipo CeNiC_2 . Os resultados obtidos pelas medidas de magnetização versus temperatura, em amostras com diferentes teores de Co, sugerem que a maximização das propriedades supercondutoras estão relacionadas com a deficiência de Co na estrutura. Medidas da dependência da magnetização, da resistividade e do calor específico com a temperatura na amostra policristalina de composição $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$, indicam de forma clara uma temperatura crítica próxima de $4,0\text{ K}$. Esses resultados também confirmam um comportamento supercondutor volumétrico, e mostram uma assinatura típica de um supercondutor tipo II. Resultados do campo crítico superior, obtidos pelas medidas de magnetização, resistividade e calor específico em diferentes temperaturas, sugerem um comportamento não convencional, que pode ser associado à mistura dos canais singleto e tripleto, a exemplo do que ocorre com o composto irmão de estequiometria LaNiC_2 . Além disso, o comportamento do salto no calor específico é claramente diferente ao previsto pela teoria BCS, similar ao que ocorre em outros supercondutores da mesma família e outros supercondutores não-centrossimétricos. Também foi observado um considerável desvio do comportamento convencional no comportamento do campo crítico superior $H_{c2}(T)$. Estes resultados sugerem que o parâmetro de ordem supercondutor em $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$, da mesma forma que LaNiC_2 , é governado por uma mistura dos emparelhamentos de estados singletos e tripletos, consequência da ausência de um centro de inversão na estrutura cristalográfica. Um aumento sistemático dos parâmetros de rede com a deficiência de Co na estrutura assim como os resultados do cálculo de DOS pelo método LDA sugerem que uma flutuação da valência dos íons Co^{2+} para Co^{3+} poderia aumentar a densidade de estados no nível de Fermi e ao mesmo tempo explicariam a expansão da célula unitária deste sistema.

Os resultados preliminares do estudo das propriedades magnéticas e estruturais do sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ indicaram pela primeira vez que a supercondutividade surge da substituição de Lu^{3+} por Th^{4+} . A caracterização estrutural mostrou claramente um aumento no volume da célula unitária, o que indica que a substituição de Lu^{3+} por Th^{4+} é possível. Os resultados apresentados nesta tese mostram que tal substituição induz supercondutividade com

temperatura crítica máxima de 8,0 K. Estes resultados são surpreendentes e ao mesmo tempo promissores, pois a substituição cria um estado supercondutor numa matriz não supercondutora no composto original de estequiometria LuNiC_2 . Este, portanto, é mais um exemplo de um material supercondutor não centrossimétrico ainda não reportado na literatura.

Os resultados obtidos para ambos os sistemas demonstraram que a família de compostos não-centrossimétricos com protótipo CeNiC_2 oferecem uma ótima oportunidade para a busca de novos supercondutores com propriedades interessantes devido à natureza da sua estrutura cristalina. Entretanto existem várias questões que precisam ser respondidas e formam parte da proposta de trabalho futuro deste projeto de pesquisa.

O fenômeno que atua na expansão da célula unitária no sistema $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$ poderia ser vista como uma mudança no estado de oxidação dos íons Co^{3+} , como foi proposto na discussão de resultados, contudo existem várias técnicas que podem fornecer informação suficiente para entender a causa desta mudança. Uma correta caracterização das propriedades magnéticas com difração de nêutrons poderia fornecer tal informação além de outros dados complementares. Por outro lado, a natureza do parâmetro de ordem da supercondutividade no composto $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ poderia ser estudada de maneira mais específica com ressonância de spin de muon. Esta técnica permite obter informação sobre os estados de emparelhamento possíveis acontecendo neste composto, o que ajudaria na classificação das simetrias quebradas no estado supercondutor, por exemplo a quebra de simetria temporal.

Os resultados obtidos das medidas de magnetização e resistividade versus temperatura no sistema $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$ precisam ser complementados com medidas de calor específico para obter informação adicional sobre a evolução das propriedades supercondutoras com a variação do teor de Th. Outro aspecto importante para avaliar é o comportamento dos campos críticos inferior e superior para saber se este sistema apresenta características não convencionais quando entra no estado supercondutor. Finalmente, esta proposta será executada como parte do projeto de pesquisa de uma estadia pós-doutoral na Universidade da Califórnia – San Diego em colaboração com o grupo de pesquisa do Professor Brian Maple.

5. Considerações finais

Participações em Congressos no Período

1. **Cigarroa O.V.**; Renosto S.; dos Santos C. A. M.; Fisk Z.; Machado A.J.S.
Superconductivity in a new non-centrosymmetric compound YCoC₂- IV Workshop on Frontiers of Superconductivity and Magnetism, 2012, Olinda, Pernambuco, 2012. **Oral Presentation**
2. Renosto, S. T., **Cigarroa, O.V.**, Fisk, Z., Santos, C.A.M., Aguiar, J.A., Jung, S.G., Vanacken, J., Moshchalkov, V.V., Machado, A.J.S.. Possibility of unconventional behavior in a new superconductor material of Zr_{1-x}V_xB₂ compounds. In: IX Brazilian School of Superconductivity - IV Workshop on Frontiers of Superconductivity and Magnetism, 2012, Olinda, Pernambuco, 2012. **Oral Presentation**
3. **Cigarroa, O.V.**, Renosto, S. T., Machado, A.J.S.. Supercondutividade em materiais não centrossimétricos: YCoC₂ . In: SCT – DEMAR, Lorena. Universidade de São Paulo - EEL, 2012. **Oral Presentation**
4. **Cigarroa, O.V.** Renosto, S. T. Técnicas de Caracterização de novos Materiais Supercondutores. In: SCT – DEMAR, Lorena. Universidade de São Paulo - EEL, 2012. **Minicurso**
5. Renosto, S. T., Cigarroa, **O.V.**, **Machado**, A.J.S.. Operacionalização do Forno Tri-Arco com Sistema de Crescimento de Cristais pela Técnica Czochralski. In: SCT – DEMAR, Lorena. Universidade de São Paulo - EEL, 2012. **Poster**
6. **Cigarroa, O.V.**, Fisk, Z., T. Grant, S. T. Renosto, A. J. S. Machado, P. F. S. Rosa, Machado Unconventional superconductivity in YCo_{0.7}C₂. In: XXXVII ENFMC Brazilian Physical society Meeting 2015, Foz do Iguaçu, Paraná. **Poster**.

7. **O. Cigarroa**, T. Grant, A. J. S. Machado, P.F.S. Rosa, A. Fisk. Unconventional Superconductivity in $\text{YCo}_{0.7}\text{C}_2$ and ThCoC_2 . XXIV International Materials Research Congress, Cancun, Mexico 2015. **Oral Presentation.**
9. **O. Cigarroa**, T. Grant, A. J. S. Machado, P.F.S. Rosa, A. Fisk. Superconductivity in the non-centrosymmetric system $\text{Lu}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiC}_2$. M2S 2015 Conference, Geneva, 2015. Poster.

Artigos Publicados

1. **O. V. Cigarroa**, S. T. Renosto, A. J. S. Machado. Conventional Superconductivity properties of the ternary boron-nitride Nb_2BN . Supercond. Sci. Technol. 27 035005 doi:10.1088/0953-2048/27/3/035005 Impact Factor: 2.79.
2. **O. Cigarroa**, P.F.S. Rosa, B.S. de Lima, M. S. da Luz, S. T. Renosto, Z. Fisk, and A. J. S. Machado. Possible Unconventional Superconductivity on non centrosymmetric $\text{YCo}_{1-x}\text{C}_2$. Artigo submetido à Phys. Rev. B 2015.
3. A.J.S. Machado, F.B. Santos, B.S. de Lima, S.T. Renosto, L.E. Corrêa, **O.V. Cigarroa**, M.S. da Luz, Z. Fisk. Superconductivity in the ternary ZrVGe compound. Phys. Lett. A. doi:10.1016/j.physleta.2015.02.002 Impact Factor: 1.76
4. J. S. Machado, L. E. Corrêa, F. B. Santos, B. S. de Lima, S. T. Renosto, **O. V. Cigarroa**, M. R. Custódio, C. A. Nunes, G. C. Coelho, M. S. da Luz, P. F. Rogl, P. F. S. Rosa, D. J. Kim, and Z. Fisk. $\text{Ta}_{1-x}\text{Hf}_x\text{B}$: new FeB-prototype superconductor. Artigo em correções. Supercond. Sci. Technol. 2015. Impact Factor: 2.79.

Referencias

1. GINZBURG, L. **Z. Eks. Teoret. Fiziki**, v. 20, p. 1064, 1950.
2. BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. **Phys. Rev.**, n. 108, p. 1175-1204, 1957.
3. BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. **Zeitschrift für Physik**, v. 64, p. 189, 1986.
4. TOTH, L. **J. Less-Common Metals**, n. 13, p. 129, 1967.
5. HILLIER, A. D.; QUINTANILLA, J.; CYWINSKI, P. **Phys. Rev. Lett**, n. 102, p. 117007, 2009.
6. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley, 1993.
7. HALASYAMANI, P. S. **The center for the chemical design of materials**. Disponível em: <http://www.cdm.ucsb.edu/index.html>, Acesso em: 01/19/2014.
8. TURSINA, A. I. et al. **J. All Comp.**, v. 383, p. 239, 2004.
9. BAUER, E. et al. **Phys. Rev. Lett.**, n. 92, p. 027003, 2004.
10. TAKEUCHI, T. et al. **J. Phys. Soc. Jpn.**, n. 76, p. 014702, 2007.
11. AMATO, A.; BAUER, E.; BAINES, S. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 092501, 2005.
12. BAUER, E. et al. **Physica B**, n. 359, p. 360, 2005.
13. NICKLAS, M. et al. **Physica B**, v. 386, p. 360, 2005.
14. BAUER, E. et al. **J. Phys. Soc. Jpn.**, n. 76, p. 051009, 2007.
15. KIMURA et al. **Phys. Rev. Lett**, n. 95, p. 247004.
16. USONO, E.; JUNG, W. **J. Solid State Chemistry**, n. 133, p. 21, 1997.
17. BADICA, P.; KONDO, T.; TOGANO, K. **J. Phys. Soc. Jpn**, n. 74, p. 1014, 2005.
18. TOGANO, K. et al. **Phys. Rev. Lett**, n. 93, p. 247004, 2004.
19. BADICA, P. et al. **Appl. Phys. Lett**, n. 85, p. 4433, 2004.
20. LEE, K.W.; PICKET, W. E. **Phys. Rev. B**, n. 72, p. 174505, 2005.
21. NISHIYAMA, M.; INADA, Y. **Phys. Rev. Lett**, n. 98, p. 047002, 2007.
22. TOTH, L.; ZBASNIK, P. **Acta Met**, n. 16, p. 1177, 1968.
23. BAUER, E. et al. **Phys. Rev. B**, n. 82, p. 064511, 2010.
24. KARKI, A. B. et al. **Phys. Rev. B**, n. 82, p. 064512, 2010.

25. KRUPKA, C. et al. **J. Less Common Met**, n. 69, p. 113, 1969.
26. GIORGI, A. L. et al. **J. Less Common Met**, n. 20, p. 131, 1970.
27. STEWART, G.; GIORGI, A. L.; KRUPKA, M.C. **Solid State Commun**, n. 27, p. 413, 1978.
28. KIM, J. S. et al. **Phys. Rev. B**, v. 76, n. 76, p. 014516, 2007.
29. HARADA, A. et al. **J. Phys. Soc. Jpn.**, n. 76, p. 023704, 2007.
30. KUROIWA, S. et al. **Phys. Rev. Lett**, n. 100, p. 097002, 2008.
31. SUGAWARA, K. et al. **Phys. Rev. B**, n. 76, p. 132512, 2007.
32. MARUSIN, O.I. **Dopov. Akad. Nauk Ukr**, n. A, p. 1048, 1979.
33. KOTSANIDIS, P. et al. **J. Less-Common Met**, n. 152, p. 287, 1989.
34. YAKINTHOS, J. K.; KOTSANIDIS, P. A.; SCHAFER, W. **J. Magn. Magn. Mater**, n. 81, p. 163, 1989.
35. ONODERA, H. et al. **J. Magn. Magn. Mater**, n. 137, p. 35, 1994.
36. LEE, W. H. et al. **Physica C**, n. 266, p. 138, 1996.
37. IWAMOTO, Y. et al. **Phys. Lett. A**, n. 250, p. 439, 1998.
38. BONALDE, S. et al. **New J. Physics**, n. 13, p. 123022, 2011.
39. MUKHERJEE, S. P.; CURNOE, S. H. **Physica C**, n. DOI j.physc.2014.01.008, 2014.
40. RASHBA, L. P.; GOR'KOV; I, A. E. **Phys. Rev. Lett**, n. 87, p. 037004, 2011.
41. WAFFER, P.M. et al. **Mater. Res. Bull**, v. 21, p. 209, 1986.
42. GRANT, T. et al. **Supercond. Sci. Technol.** , v. 27, 2014.
43. ZENG, W. et al. **Sol. state Comm.** , v. 101, n. 5, p. 326, 1997.
44. SYU, K. J. **Sol. Stat. Comm** , v. 141, n. 9, p. 519, 2007.
45. Alloy Phase Diagram Center Database, 2014. Disponível em: <http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>. Acesso em: 2014.
46. SUNG, S. et al. **J. Phys. Condens. Matter** **20 (2008)** , v. 20, 2008.
47. YAMANAKA, S. **J. Mat. Chem.**, n. 20, p. 2922, 2010.
48. LEE, K. et al. **Nature**, n. 494, p. 336, 2013.
49. MULLER, F. H. et al. **J. Alloys Compounds**, v. 322, p. L10, 2001.
50. R. W. GREEN, E. et al. **J. Applied physics**, v. 40, n. 8, 1969.

51. TOTH, L. E.; ZBASNIK, J. **Acta Met.**, n. 16, p. 1177.
52. SIMON, A.; KOEHLER, T. **J. Less-Common Met**, n. 116, p. 279, 1986.
53. MARUSIN, P. **J. Mat. Science Lett.**, n. 7, p. 1229, 1988.
54. CAVA, R. J.; ZANDBERGEN, H. W.; BATLOGG, B. **Nature**, n. 372, p. 245, 1994.
55. SYU, K. J. et al. **Physica C.**, n. 470, p. 662, 2010.
56. CUI, X. et al. **Physics Procedia**, n. 50, p. 433, 2013.
57. GUNTER, P. **Phase diagrams of ternary metal-boron-carbonsystems**. Austria: MSIT-ASM International, 1998.
58. ANDERSON, P. **Inorg. Mater.**, v. 27, p. 1299, 1991.