UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCAS EDUARDO CORRÊA

Investigação de supercondutividade em boreto do sistema Ta-Zr-B

Lorena - SP
2018

LUCAS EDUARDO CORRÊA

Investigação de supercondutividade em boreto do sistema Ta-Zr-B

Dissertação de mestrado apresentado a Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de mestre do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, na área de concentração: Magnetismo e Supercondutividade

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado

Versão Corrigida

Lorena

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIOCONVENCIONAL 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)

Corrêa, Lucas Eduardo
Investigação de supercondutividade em boreto do sistema Ta-Zr-B / Lucas Eduardo Corrêa; orientador Antonio Jefferson da Silva Machado - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
68 p.

Dissertação (Mestrado 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. 2018

1. Supercondutividade. 2. Protótipo feb. 3. Multibanda. I. Titulo. II. Machado, Antonio Jefferson da Silva, orient.

Dedico essa dissertação aos meus pais, a minha vó e ao meu irmão, pela compreensão e atenção ao longo desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente agradecer aos meus pais, Eliana e Luiz, e irmão, Paulo, por acreditar e confiar em mim.

A minha vó Maria por sempre me apoiar, acreditar e torcer.

Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado pela confiança, apoio e compreensão nessa etapa de minha vida.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos professores Carlos Angelo Nunes e Gilberto Carvalho Coelho por discussões e direcionamento de diversos aspectos técnicos dessa dissertação.

Agradeço a todos amigos pelo apoio e compreensão.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

Corrêa, L. E. **Investigação de supercondutividade em boreto do sistema Ta-Zr-B.** 2018. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Em trabalhos anteriores realizados em síntese e caracterização cristalográfica, a existência de uma nova fase de estequiometria $Ta_{1-x}Hf_xB$ (com x variando no intervalo entre 0,05 e 0,4) que cristaliza no protótipo FeB foi descoberta. Este ternário cristaliza num protótipo diferente do protótipo CrB aceito no binário TaB. Na verdade, essa substituição é capaz de gerar uma mudança significativa na estrutura cristalina de TaB, a qual sofre uma distorção e modifica o protótipo CrB para FeB. Além desta mudança estrutural os compostos de composição global $Ta_{1-x}Hf_xB$ apresentam supercondutividade com temperatura crítica supercondutora acima do binário TaB (T_c ~ 4,0 K). Foi observado que a supercondutividade otimizada na composição $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$ com T_c ~ 6,7 K na qual medidas de calor específico revelam forte assinatura de manifestação multibanda neste novo composto. Motivados por esta descoberta, neste trabalho são investigadas a possiblidade desta transformação estrutural bem como o seu impacto nas propriedades supercondutoras em ligas de composição global $Ta_{1-x}Zr_xB$, devido à similaridade eletrônica entre Zr e Hf na tabela periódica. De fato, resultados publicados a respeito da transformação cristalográfica com a substituição de Ta por Zr revelam o mesmo comportamento observado nas ligas produzidas com Hf e este trabalho revela que os compostos $Ta_{1-x}Zr_xB$ também são supercondutores. A composição com a maior temperatura crítica é $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ e tem uma temperatura de transição aproximadamente 7,8 K. Entretanto, esse composto tem evidencia de um supercondutor não convencional. Assim, este trabalho revela a existência de supercondutividade não convencional em ligas do sistema ternário Ta-Zr-B revelados por medidas de resistividade, magnetização e caracterização estrutural e microestrutural.

Palavras-chave: Supercondutividade. Protótipo FeB. Multibanda.

ABSTRACT

Corrêa, L. E. **Investigation of superconductivity in boron of the Ta-Zr-B system**. 2018. 68 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

In previous works carried out in synthesis and crystallographic characterization, the existence of a new Ta1-xHfxB stoichiometry phase (with x varying in the interval between 0.05 and 0.4) that crystallizes in the FeB prototype was discovered. This ternary crystallizes in a prototype different from the prototype CrB accepted in the TaB binary. In fact, this substitution is capable of generating a significant change in the crystalline structure of TaB, which undergoes distortion and modifies the CrB prototype for FeB. In addition to this structural change, the compounds of global composition $Ta_{1-x}Hf_xB$ present superconductivity with critical superconducting temperature above the TaB Tc ~ 4.0 K. It was observed that the superconductivity optimizes at $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$ composition with Tc ~ 6.7 K in which specific heat measurements reveal a strong multiband manifestation signature in this new compound. Based on this finding, this work investigates the possibility of this structural transformation as well as its impact on the superconducting properties of alloys of global composition $Ta_{1-x}Zr_xB$, due to the electronic similarity between Zr and Hf in the periodic table. In fact, published results on crystallographic transformation with the substitution of Ta by Zr reveal the same behavior observed in the alloys produced with Hf and this work reveals that the $Ta_{1-x}Zr_xB$ compounds are also superconducting. The composition with the highest critical temperature is $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ and has a transition temperature of about 7.8K. However, this compound has evidence of an unconventional superconductor. Thus, this work reveals the existence of unconventional superconductivity in alloys of the Ta-Zr-B ternary system revealed by resistivity, magnetization and structural and microstructural characterization measurements.

Keywords: Superconductivity. FeB prototype. Multiband.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistividade em função da temperatura do mercúrio. 17
Figura 2 – Variação da resistividade elétrica em função da temperatura. Se o campo aplicado for maior que o campo critico, não tem mais estado supercondutor. 18
Figura 3 – As linhas do campo magnético, representadas como flechas, são excluídas de um supercondutor quando este se encontra abaixo da temperatura crítica. 19
Figura 4 - Representação esquemática do diagrama de fases H vs T 20
Figura 5 - Propriedades termodinâmicos de uma transição supercondutora 22
Figura 6 – Calor especifico eletrônico em função da temperatura reduzida do MgB2. 24
Figura 7 - Campo crítico superior do composto $PbTaSe_2$. 26
Figura 8– Campo crítico inferior do monocristal de LiFeAs 27
Figura 9 – Diagrama de Hc1 em função da temperatura das amostras número 1 e número 2 que tem como composição $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$. 28
Figura 10 – Diagrama de fases do binário Ta-B mostrando as possíveis fases que estabilizam com diferentes estequiometrias 29
Figura 11 - Célula unitária TaB, onde Ta são as esferas verdes e Boro as esferas vermelhas 30
Figura 12 – Comparação do difratograma de raios X de composição $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$ com a simulação da estrutura de protótipo FeB. 31
Figura 13 – Variação do Tc por x, onde x é concentração de Hf na composição $Ta_{1-x}Hf_xB$ 32
Figura 14 - Calor especifico eletrônico em função da temperatura. 33
Figura 15 - Difratograma de raios X das amostras com estequiometria global $Ta_{1-x}Zr_xB$, com x variando no intervalo entre 0,1 e 0,35 37
Figura 16 - Variação do parâmetro de rede a,b e c em função da concentração de Zr. 39
Figura 17– Microestrutura da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ com ampliação de 500 vezes 41
Figura 18 - Microestrutura da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ com ampliação de 500 vezes. 42
Figura 19 – Difratograma de raios x da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ comparado com o refinamento feito pelo programa HighScore plus. 44
Figura 20 – Magnetização da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$, nos regimes ZFC e FC. 46
Figura 21– Magnetização da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$. 47
Figura 22 – M vs T e M vs H da amostra de composição $Ta_{0,7}Zr_{0,3}B$. 48
Figura 23 – Temperatura crítica em função da concentração de Zr revelando um comportamento tipo domo onde a transição supercondutora é maximizada. 49
Figura 24 – Resistividade elétrica da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$. 50
Figura 25 – Medida de resistividade elétrica da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 51
Figura 26 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando as isotermas entre 2 K e 7,8 K. 52
Figura 27– Variação do ΔM em função campo magnético aplicado. 53
Figura 28 – Diagrama do campo critico inferior em função da temperatura reduzida do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 54

Figura 29 – Diagrama do Hc1 em função da temperatura reduzida com os pontos experimentais. 55
Figura 30 – Resistividade elétrica em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 56
Figura 31 – Diagrama do μ_0Hc_2 em função da temperatura reduzida do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 57
Figura 32 – Diagrama do μ_0H_{c2} em função da temperatura reduzida com os pontos experimentais *onset* e o ajuste WHH. 58
Figura 33 – Diagrama do μ_0H_{c2} em função da temperatura reduzida do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 59
Figura 34 - C_p/T versus T^2 e $C_e/\gamma T_c$ versus T para a amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 60
Figura 35 - Contribuição supercondutora ao calor especifico linearizada $\ln(C_{es}/\gamma T_c)$ em função da temperatura reduzida para amostra $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. 62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA 16

2.1 Supercondutividade 16

2.2 Supercondutores multibanda 23

2.3 O sistema Ta-B 29

3 MATERIAS E MÉTODOS 34

3.1 Preparações das amostras 34

3.2 Difrações de raios X 34

3.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) 35

3.4 Caracterizações magnéticas, resistivas e calorificas 35

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 37

4.1 Difratograma de raios X do ternário $Ta_{1-x}Zr_xB$ 37

4.2 Microestruturas dos compostos $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ e $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ 41

4.3 Propriedades magnéticas dos compostos $Ta_{1-x}Zr_xB$ 45

4.4 Propriedades resistivas dos compostos $Ta_{1-x}Zr_xB$ 49

4.5 Campo critico inferior, H_{c1}, do composto $Ta_{0.8}Zr_{0.2}B$ 51

4.6 Campo critico superior, $\mu_0 H_{c2}$, do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ 56

4.7 Medida de Calor Especifico do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ 60

5 CONCLUSÃO 63

6 PERSPECTIVAS FUTURAS 64

REFERÊNCIA 65

1 INTRODUÇÃO

A descoberta da supercondutividade no composto MgB_2 (NAGAMATSU et al., 2001; SAMUELY et al., 2005), com temperatura crítica de aproximadamente 40K com a primeira observação de efeito multibanda, reacendeu o interesse em estudar as propriedades dos compostos intermetálicos à base de boro. Recentemente, em um artigo publicado no *Physical Review* B (RENOSTO et al., 2013) foi mostrado que a substituição de Zr por V no composto de estequiometria $Zr_{1-x}V_xB_2$ é capaz de induzir supercondutividade na matriz paramagnética ZrB_2 com temperatura crítica de transição supercondutora máxima de 8,7 K. Este resultado, comportamento não usual, também revela forte evidências de comportamento multibanda no composto $Zr_{0.96}V_{0.04}B_2$. No ano de 2015 foi descoberto outro boreto supercondutor que tem composição $Ta_{1-x}Hf_xB$ com forte manifestação multibanda (MACHADO et al., 2015). Na verdade, a substituição de Ta por Hf causa uma transformação da estrutura, mudando a estrutura cristalina de protótipo CrB (binário TaB) para protótipo FeB neste ternário. Nesse mesmo trabalho foram feitas várias amostras com diferentes composições e a amostra ideal, do ponto de vista supercondutor, apresenta maior temperatura crítica de transição supercondutora na composição $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$ (T_c ~6,7 K). Nessa mesma amostra foi medido o calor especifico em temperaturas muito baixas e a evidência da abertura de um segundo *gap* nas proximidades de 1,4 K foi observada. Este resultado aponta para a possibilidade de existência de um novo composto supercondutor com característica multibanda.

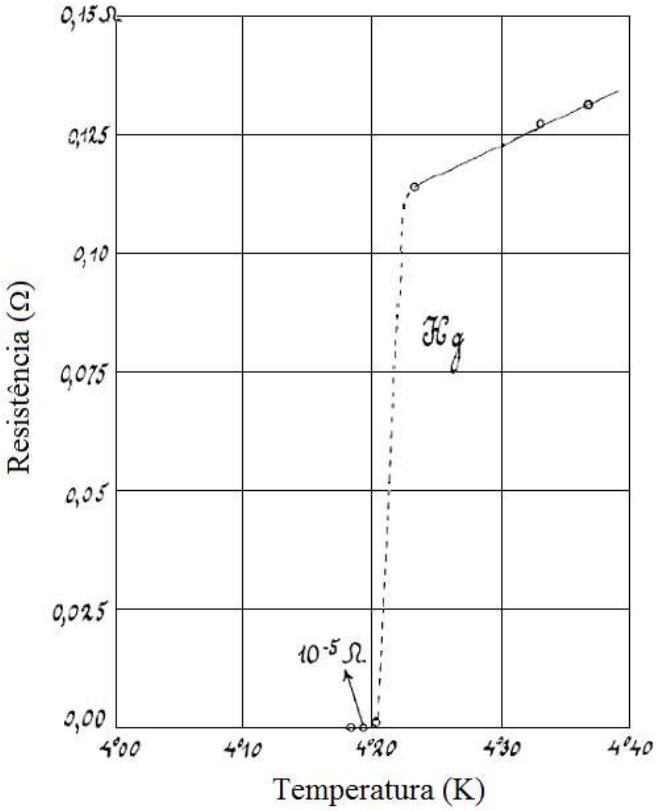
Dentro do contexto apresentado, o objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um novo material supercondutor do sistema ternário Ta-Zr-B. Onde o Zr tem a mesma valência do Hf e tem um tamanho semelhante. Esta investigação se baseia na substituição parcial de Ta por Zr no composto binário TaB, gerando um novo material ainda não reportado na literatura. Assim, o principal objetivo deste trabalho é o estudo da propriedade supercondutora desse novo material, resultados estes que serão apresentados ao longo desta dissertação de mestrado.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Supercondutividade

No começo dos anos 1900, Heike Kamerlingh Onnes conseguiu pela primeira vez liquefazer o hélio cuja temperatura de ebulição é de 4,2 K. Este feito abriu novas perspectivas para medidas de propriedades físicas de materiais em temperaturas tão baixas quanto 2,0 K. Assim, o grupo de Onnes mediu a resistividade em função da temperatura para uma série de metais, estabelecendo uma hegemonia de quase 15 anos do grupo deste pesquisador. Estas medidas revelavam que em baixa temperatura a resistividade do material saturava em um valor de resistividade residual. Além disto, eles observaram que esta resistividade residual dependia do nível de pureza do material. Para entender melhor este comportamento o mercúrio foi escolhido pelo fato do mesmo poder ser purificado com muita facilidade pelo método de destilação. Entretanto, ao medir a resistência elétrica em função da temperatura deste metal, eles observaram um comportamento totalmente surpreendente em torno de 4,1 K. Nesta temperatura ocorria uma brusca queda da resistência, indicando que a resistência elétrica atingia um valor praticamente nulo conforme mostra a figura 1 (ONNES et. al., 1911).

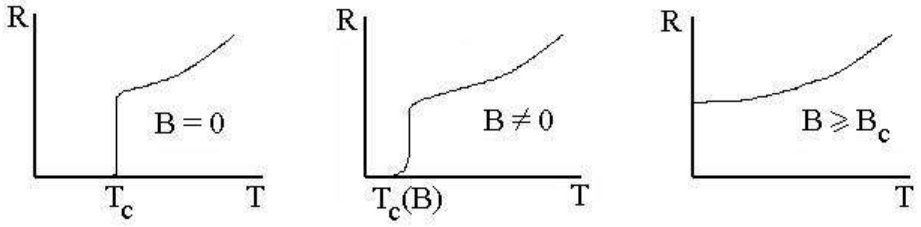
Figura 1 - Resistividade em função da temperatura do mercúrio.



Fonte: Onnes (1911)

Como pode ser visto na figura 1, ocorre uma transição do estado resistivo para o estado de resistência nula em uma temperatura chamada de temperatura crítica (T_c), abaixo da qual a resistência elétrica pode ser considerada zero. Com isso, a temperatura crítica é considerada um parâmetro crítico importante para esta nova classe de materiais. Inicialmente, este fenômeno completamente novo e não usual foi batizado de supracondutividade, este termo foi mais tarde rebatizado de supercondutividade. Desta forma, todo material que “perde” sua resistividade elétrica abaixo de uma temperatura crítica, é considerado um material supercondutor. Desde então, muitos outros materiais foram identificados como supercondutor como por exemplo: chumbo, estanho, índio, gálio, etc. Outro parâmetro crítico importante que foi depois descoberto é que, dependendo do campo magnético aplicado, o material perde sua característica supercondutora se comportando como material resistivo normal. A este campo magnético foi dado o nome de campo magnético crítico (H_c). Este novo parâmetro crítico é representado na figura 2.

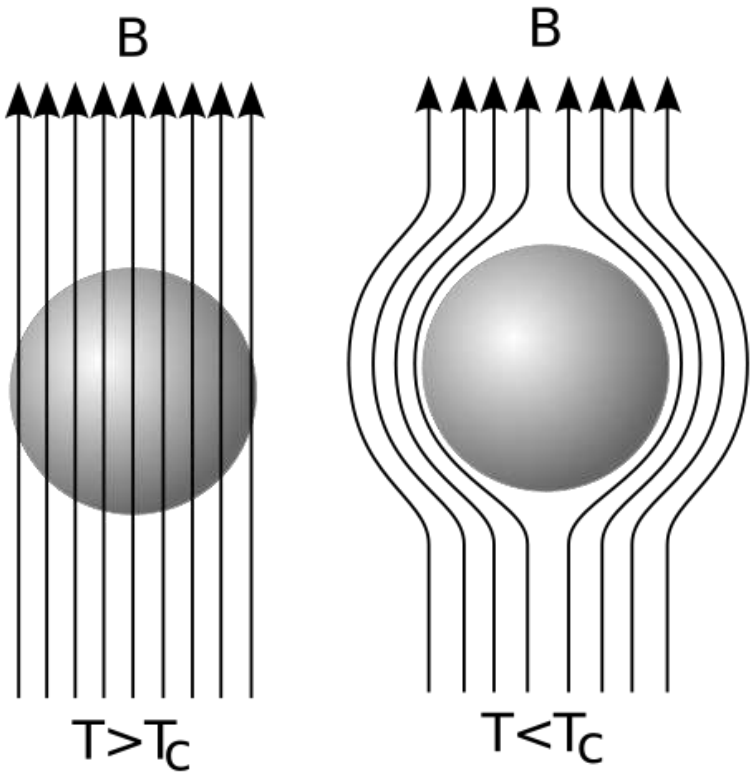
Figura 2 – Variação da resistividade elétrica em função da temperatura. Se o campo aplicado for maior que o campo critico, não tem mais estado supercondutor.



Fonte: Pureur (2012)

Podemos observar na figura 2 que se o campo magnético for suficientemente alto este pode destruir o comportamento supercondutor como em $B \geq B_c$ nesta figura. Mais tarde, na Alemanha na década de 1930, o grupo de Walther Meissner descobriu outros materiais supercondutores cujo melhor exemplo é o Nb com temperatura crítica de 9,2 K, temperatura esta que é a mais alta para um elemento. Além de contribuírem para a descoberta de outros materiais elementares, este grupo também descobriu os primeiros compostos supercondutores cujo destaque é dado para NbN com T_c ~12,0 K, dentre outros. Estas descobertas culminaram numa descoberta ainda mais interessante que é a expulsão do campo magnético por um material supercondutor, o qual se revela como um material diamagnético perfeito. Este fenômeno passou a ser chamado de efeito Meissner Oschsenfield. Este fenômeno, único de um material supercondutor, pode ser visto esquematicamente na figura 3.

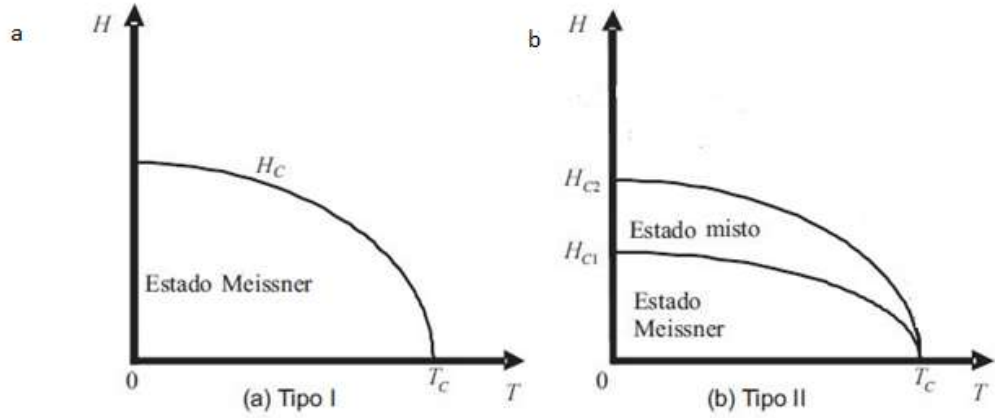
Figura 3 – As linhas do campo magnético, representadas como flechas, são excluídas de um supercondutor quando este se encontra abaixo da temperatura crítica.



Fonte: Elaborada pelo autor

Este efeito ocorre para campos magnéticos aplicados abaixo de um valor crítico de campo chamado de H_c. Este campo crítico é chamado também de campo crítico inferior. A razão desta nomenclatura é que em compostos supercondutores existem dois campos magnéticos críticos, primeiramente observado experimentalmente por Shubnikov (RJABININ; SHUBNIKOW, 1935). Assim em ligas temos a presença de dois campos magnéticos críticos que são chamados de H_{c1} (campo crítico inferior) e H_{c2} (campo crítico superior). Para campos magnéticos aplicados abaixo de H_{c1} o material está no estado de diamagnetismo perfeito ou estado Meissner, acima de H_{c1} o material exibe a coexistência entre estado o supercondutor e o estado normal. Este estado é chamado de estado misto ou estado de vórtices encontrado no intervalo entre $H_{c1} < H < H_{c2}$. Assim, os elementos que exibem um único campo crítico são chamados de supercondutores tipo I e os compostos que exibem dois campos críticos são chamados de supercondutores do tipo II. Podemos observar na figura 4 a diferença do diagrama de fases, campo magnético versus T, de um supercondutor do tipo I (figura 4 a) em relação a um supercondutor do tipo II (figura 4 b).

Figura 4 - Representação esquemática do diagrama de fases H vs T



Fonte: Elaborada pelo autor

Nota: a: Supercondutor tipo I, o qual apresenta apenas um campo crítico.

b: Supercondutor tipo II, com a existência de dois campos magnéticos críticos.

Experimentalmente é observado que em todos supercondutores, ditos convencionais de uma única banda, o campo crítico versus a temperatura reduzida (T/T_c) obedece a relação matemática dado pela equação 1 a seguir:

$$H_c(T) = H_c(0)(1 - t^2) \quad (1)$$

Onde $t = T/T_c$. Em supercondutores convencionais o campo critico inferior e o campo critico superior segue essa mesma função. Pelo comportamento do campo crítico em função da temperatura reduzida t, podemos extrapolar cada curva desta para o zero kelvin e, portanto, definir estes importantes parâmetros críticos nesta temperatura (zero Kelvin).

Foi desenvolvida uma teoria que permite definir com maior precisão o campo magnético crítico superior no zero Kelvin (H_{c2}), no chamado limite sujo (WERTHAIMER; HELFAND; HOHENBERG, 1966), conhecida como teoria WHH. Por esta teoria a definição do campo crítico superior no zero Kelvin é dado pela equação 2 dentro do chamado limite sujo, típico para ligas, como representado a seguir:

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0{,}69 T_c [\left(\frac{dH}{dT}\right)_{T_c}] \quad (2)$$

Conhecendo o valor do campo crítico superior, podemos definir outro parâmetro importante que é o comprimento de coerência sugerido pela teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau. Este comprimento de coerência está relacionado com a distância de interação entre os pares de elétrons no estado

supercondutor, também chamado de pares de Cooper. Assim, a estimativa do comprimento de coerência (ξ) é feita pela equação 3 a seguir:

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2\,(T)} \tag{3}$$

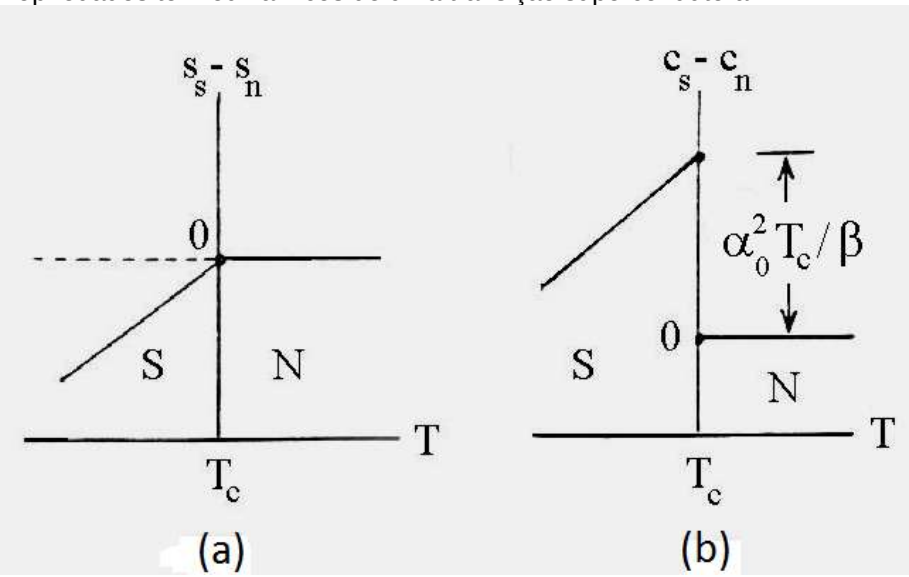
Onde Φ_0 é o quantum de fluxo magnético que tem um valor de 2,07 10^{-7} Oe/cm e ξ é o comprimento de coerência.

Da mesma forma, podemos definir o comprimento de penetração de London λ_L usando a estimativa do campo magnético crítico inferior (dentro do estado Meissner) usando a expressão 4 a seguir:

$$\mu_0 H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_L^2(T)} \tag{4}$$

Uma transição supercondutora é considerada uma transição termodinâmica de segunda ordem sem calor latente envolvido. Este tipo de transição mostra sua assinatura através de uma descontinuidade no calor especifico na região da temperatura critica supercondutora, na medida de calor específico em função da temperatura. A teoria Ginzburg-Landau demonstrou que na região $T=T_c$ não ocorre descontinuidade na entropia e em temperatura abaixo do T_c ocorre uma diminuição da entropia devido a maior organização do estado supercondutor (GINZBURG; LANDAU, 1950). A figura 5 exemplifica os comportamentos da entropia e do calor especifico dessa transformação do estado normal para o estado supercondutor.

Figura 5 - Propriedades termodinâmicos de uma transição supercondutora.



Fonte: Pureur (2012)

Nota: a: Entropia na região do T_c segundo a teoria Ginzburg-Landau.

b: Calor especifico na região do T_c segundo a teoria Ginzburg-Landau.

No entanto, a figura 5 b mostra uma descontinuidade em T = T_c no calor especifico, com um tamanho do salto $\alpha_0^2 T_c/\beta$, α_0 e β são parâmetros fenomenológicos, previsto na teoria Ginzburg-Landau. Posteriormente, Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957) desenvolveram uma teoria microscópica para a supercondutividade, conhecida hoje como teoria BCS. Essa teoria demonstrou que o "salto" da descontinuidade no calor específico, representado por $\Delta c = c_s - c_n$, na temperatura crítica, deve obedecer a seguinte relação: $\Delta c = 1{,}43\gamma T_c$. Além disto, a teoria prevê que abaixo do T_c o calor especifico decresce exponencialmente com a temperatura dado pela equação 5 a seguir:

$$C_s \cong e^{-\frac{2\Delta(0)}{K_b T}} \tag{5}$$

Onde: Δ(0) é *gap* supercondutor, K_b é constante Boltzmann.

Esta teoria sugere a existência de portadores que são formados pelo acoplamento de dois elétrons hoje chamados de pares de Cooper. Esses pares são compostos por dois elétrons com momento de spin opostos. Um elétron atrai o outro fracamente usando o quantum da oscilação rede cristalina, chamado de fônons, como mediadores para a formação dos pares. No estado fundamental supercondutor, todos os elétrons formam pares de Cooper e todos os pares de Cooper estão no mesmo estado quântico de momento nulo comportando-se como Bósons. Portanto, o estado supercondutor pode ser representado por uma função de onda única e coerente. A teoria BCS foi muito bem sucedida na explicação da

supercondutividade para vários elementos e ligas e, por este motivo, foi rapidamente aceita pela comunidade científica e reconhecida como a primeira teoria microscópica da supercondutividade. Pelo sucesso desta teoria os autores ganharam o prêmio Nobel de física em 1972. Embora esta teoria tenha tido sucesso na explicação de um grande número de materiais, hoje chamados de convencionais, esta teoria falha na explicação dos chamados materiais modernos, especialmente os materiais de baixa dimensionalidade. Um exemplo disto são os materiais que exibem comportamento multibanda, inicialmente observado no MgB_2 (NAGAMATSU et al., 2001). Neste sentido, outros exemplos de materiais que exibem este tipo de manifestação são importantes no sentido de "ajudar" a comunidade a entender melhor esta classe de materiais ditos multibanda. Assim, a seguir discutiremos outros materiais que mostram forte evidências deste tipo de manifestação.

2.2 Supercondutores multibanda

Em 2001 foi descoberto supercondutividade no MgB_2 (NAGAMATSU et al., 2001) com temperatura supercondutora critica (T_c) aproximadamente de 40 K, mas o interessante desse composto foi o comportamento de um supercondutor não convencional (GUREVICH, 2007; BOUQUET et. al., 2001; ZHITOMIRSKY, DAO, 2004; UDOMSAMUTHIRUN et. al., 2006). Esse comportamento exótico foi relacionado como um supercondutor que não tem apenas uma banda supercondutora e sim duas bandas relacionada com a supercondutividade. Recentemente, usando algumas técnicas novas, como A*ngle-Resolved Photoemission Spectroscopy* (ARPES) e E*lectronic Tunneling Spectroscopy* (ETS), a existência de dois gaps no MgB_2 foi claramente confirmada. Estas bandas são a banda π e a banda σ. (SOUMA et. al., 2003; ESKILDSEN et.al., 2003; CHEN et. al., 2008). A primeira é uma banda transversal que conecta os anéis de boro no MgB_2, enquanto a segunda (banda σ) está relacionada a ligação boro-boro no plano dos anéis.

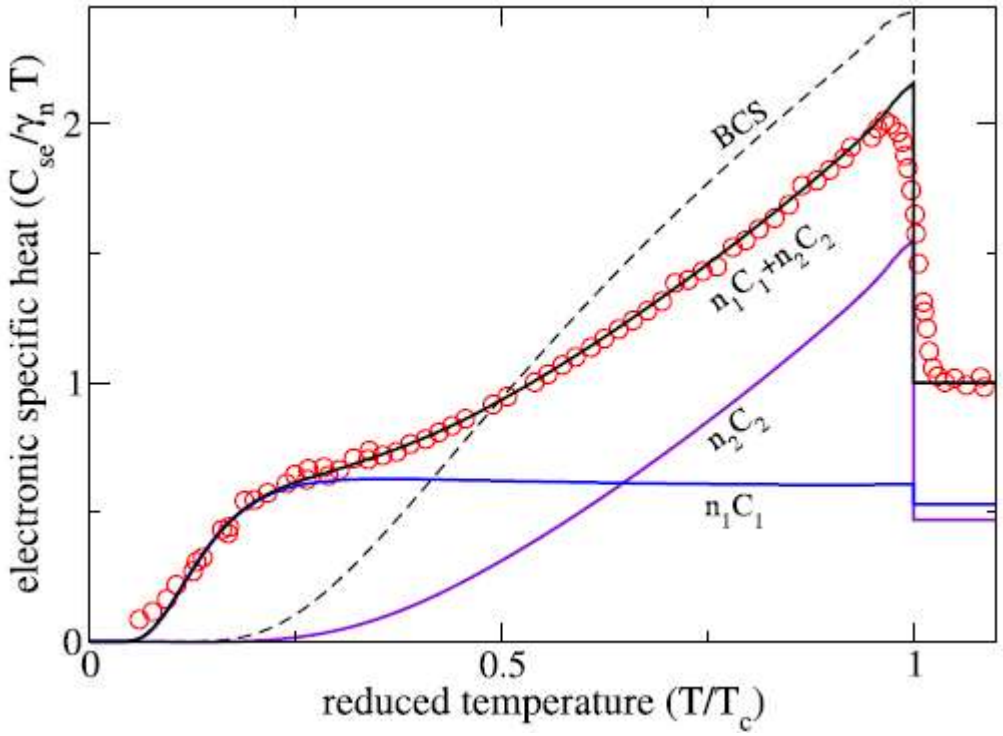
Com essa descoberta nasceu uma nova área de pesquisa, que está relacionada com os supercondutores multibanda. Hoje em dia, já há vários outros supercondutores multibanda, como exemplos de compostos a base de ferro (REN

et. al., 2008; MUN et. al., 2012), o $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ (RENOSTO et. al., 2013), $NbSe_2$ (BOAKNIN et. al., 2003), $PbOs_4Sb_{12}$ (SEYFARTH et. al., 2005), entre outros.

Nesses materiais as suas assinaturas supercondutoras não são similares a um supercondutor convencional. Alguns autores fizeram modificações na teoria Ginzburg-Landau (UDOMSAMUTHIRUN, 2006) e da teoria BCS (SUHL; MATTHIAS; WALKER, 1959) para considerar a interação dessas duas bandas supercondutoras. E essas assinaturas diferentes podem ser vistas em algumas experimentos, como por exemplo calor especifico eletrônico, magnetização e resistividade as quais discutiremos a seguir.

A medida de calor especifico do MgB2 tem um anomalia em baixa temperatura, mostrando a manifestação da segunda banda. Essa medida é mostrada na figura 6 a seguir.

Figura 6 – Calor especifico eletrônico em função da temperatura reduzida do MgB2.



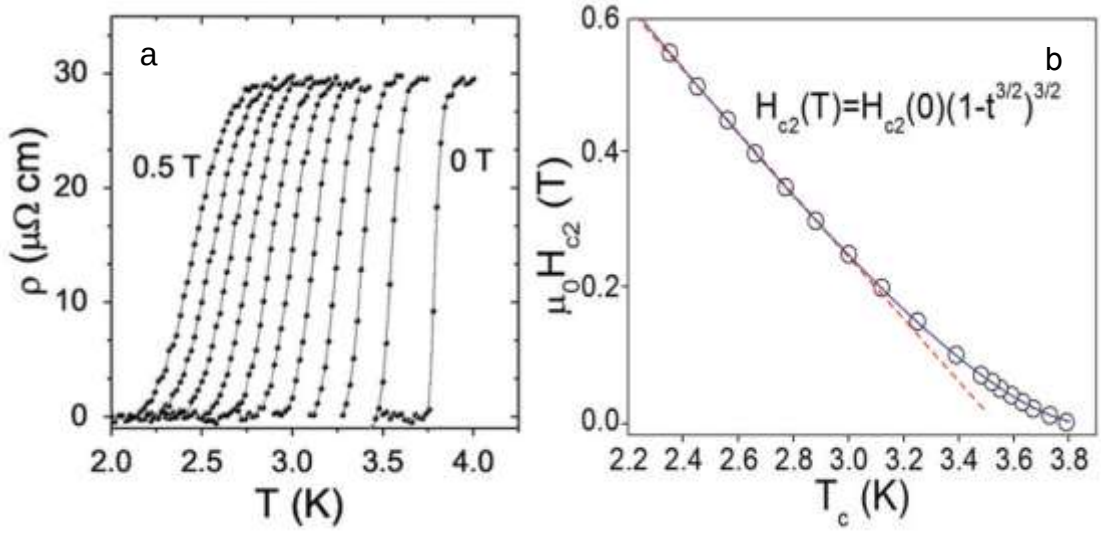
Fonte: Kogan (2009)

Podemos observar na figura 6 o “salto” na transição supercondutora na região do T_c e uma anomalia abaixo da região supercondutora aproximadamente $0,2T_c$, e essa anomalia é uma das assinaturas de um supercondutor multibanda. O interessante que na maioria desses matérias o tamanho do salto supercondutor sempre é menor que o previsto pela teoria BCS, pois o segundo gap está interferindo no primeiro gap.

Estes resultados sugerem que o comportamento do calor especifico em baixa temperatura está sendo dominado pelo banda de menor energia, responsável pelo segundo gap, enquanto o banda de maior energia é responsável pelo primeiro gap na região de alta temperatura próxima ao T_c ~ 39,0 K. Nesse caso, a teoria convencional BCS falha, uma vez que a mesma considera um único gap responsável pelo comportamento supercondutor. Portanto, para resolver este problema o chamado modelo α introduz uma correção à teoria considerando mais de um gap supercondutor proposta por Kogan e colaboradores (KOGAN, MARTIN, PROZOROV, 2009; PADAMSEE; NEIGHBOR; SHIFFMAN, 1973). Embora esse modelo não seja um verdadeiro modelo de duas bandas, que não leva em conta as interações entre elas, foi usado com sucesso para descrever o calor especifico em muitas amostras, através da soma das contribuições de cada banda para a curva de calor específico. Assim, podemos encarar este modelo como um parâmetro de ajuste da curva de calor específico, mas não é suficiente para prever a existência ou não de um material multibanda.

Outra assinatura experimental para observar um supercondutor multibanda é o campo crítico superior, que pode ser facilmente construído a partir das curvas de magnetoresistência para vários campos magnéticos aplicados. Um exemplo de outro supercondutor multibanda é o composto $PbTaSe_2$ (ALI, 2014). A figura 7 mostra a estimativa do campo crítico superior em função da temperatura de um monocristal desse composto.

Figura 7 - Campo crítico superior do composto $PbTaSe_2$.



Fonte: Ali (2014)

Nota: a: Curvas de magnetorresistência para vários campos aplicados do composto $PbTaSe_2$.

b: Diagrama do campo crítico superior em função da temperatura do composto $PbTaSe_2$.

Na figura 7 a podemos observar a magnetorresistência para vários campos magnéticos aplicados do composto $PbTaSe_2$ mostrando que com o aumento do campo aplicado ocorre a diminuição da temperatura supercondutora crítica. Entretanto, na figura 7 b mostra que esse composto tem um campo critico superior em função da temperatura que não se ajusta ao esperado como representado pela equação 1, discutida anteriormente. Além disto, o campo crítico superior no zero Kelvin não pode ser estimado corretamente pelo modelo WHH da equação 2. Ao invés disto, os autores (MICNAS; RANNINGER; ROBASZKIEWICZ, 1990) consideram a interação entre as duas bandas contribuindo para o comportamento do diagrama de fases H_{c2} versus t (temperatura reduzida). Esta consideração leva para um expoente diferente do expoente de segunda ordem esperado como descrito na figura 8b. Esse modelo é usado para explicar o campo magnético superior de alguns supercondutores considerados multibanda, como por exemplo: $LuNi_2B_2C$ (METLUSHKO et al., 1997), YNi2B2C (SHULGA et al., 1998), LaFeAsO0.89F0.11 (HUNT et al., 2008), $Ca_{10}(Pt_4As_8)((Fe_{1-x}Pt_x)_2As_2)_5$ (MUN et al., 2012). É importante esclarecer que existem vários modelos que tentam explicar o comportamento não usual do campo crítico superior, mas nesta dissertação o modelo acima é o que melhor se ajusta ao nosso resultado experimental.

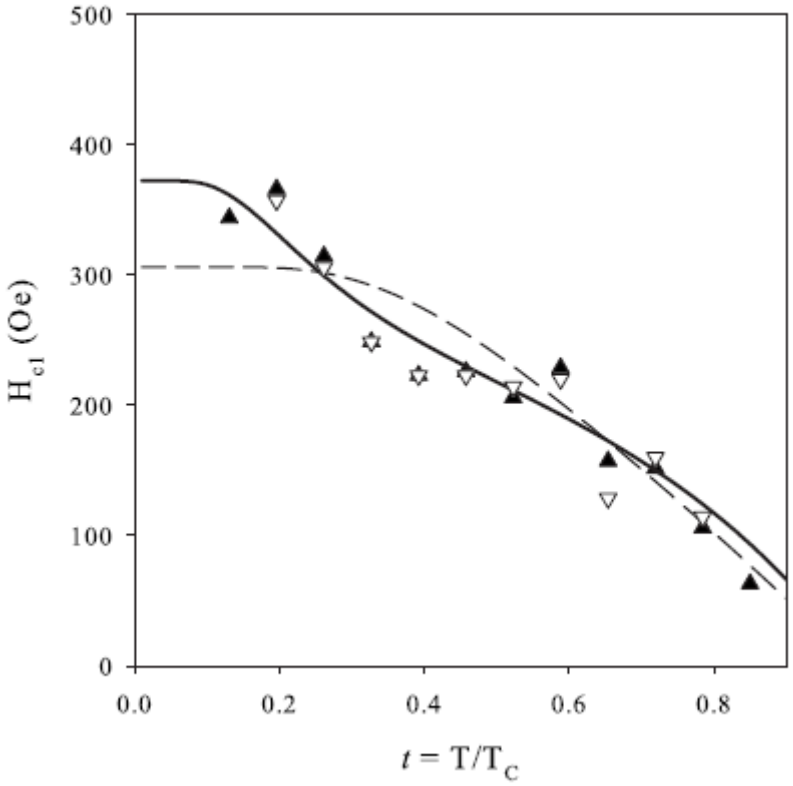
Outra assinatura que normalmente aparece na manifestação de um composto multibanda é a divergência do campo crítico inferior em função da

temperatura reduzida. Esta divergência ocorre no comportamento não monotônico que deveria ser esperado para um composto de uma única banda dado pela expressão 6 a seguir:

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0)[1 - t^2] \quad (6)$$

Um exemplo disto é mostrado na figura 8. Nesta figura é bastante clara a divergência com relação ao comportamento que deveria ser esperado pela expressão 6.

Figura 8– Campo crítico inferior do monocristal de LiFeAs.



Fonte: Salmal (2010)

Podemos observar na figura 8 o diagrama de fases do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida para um material de composição LiFeAs (SALMAL et al., 2010), os símbolos são os pontos experimentais, a linha solida é a estimativa do modelo multibanda e a linha tracejada é a estimativa do ajuste de um supercondutor convencional. Os dados experimentais são melhores ajustados usando um modelo de dois *gaps*. Neste modelo a explicação é dada pela interação existente entre dois gaps supercondutores. O modelo teórico que melhor ajusta esses resultados experimentais foi proposto pelos autores Carrington e Mazano (2008). A ideia dos autores é que cada banda tem uma região de domínio, ou seja,

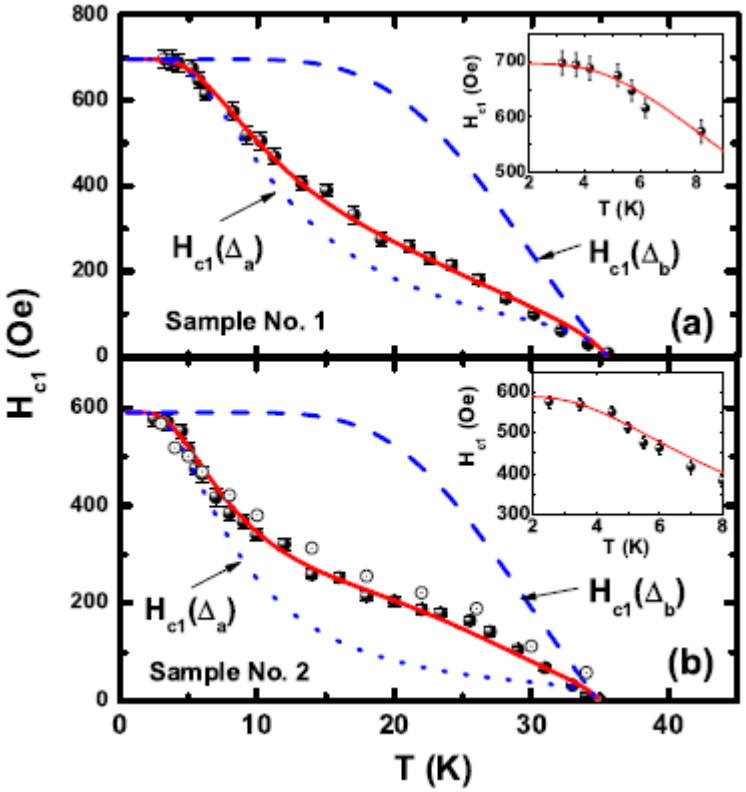
dependendo da temperatura o peso de uma ou outra banda é maior. As ideias destes autores pode ser resumida na equação 7 apresentada a seguir:

$$H_{c1} = \mathrm{r}\rho_s(\Delta_1) + (1-r)\rho_s(\Delta_2) \quad (7)$$

Onde ρ_s é a densidade superfluido, Δ_1 e Δ_2 são os dois *gaps* supercondutores respectivamente.

Esse modelo foi bem sucedido para ajuste do campo magnético crítico inferior de compostos como $SmFeASO_{0,9}F_{0,1}$ (REN et.al., 2009), $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ (REN et.al., 2008), $Cs_2Cr_3As_3$ (ADROJA et al., 2017). A figura 9 mostra a comparação do modelo proposto por Carrington e Mazano com o dado experimental do composto $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ (REN et.al., 2008).

Figura 9 – Diagrama de Hc1 em função da temperatura das amostras número 1 e número 2 que tem como composição $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$.



Fonte: Ren (2008)

Nessa figura podemos observar que a curva não obedece ao ajuste de um supercondutor convencional. A linha vermelha é o ajuste usando o modelo dos autores Carrington e Mazano de dois gaps. Neste modelo em alta temperatura o gap de maior energia vai dominar o comportamento de H_{c1}, enquanto para baixa temperatura o gap de menor energia será preponderante para o comportamento do campo crítico inferior. Assim, cada banda tem a sua região de domínio com a temperatura e, portanto, em temperaturas intermediarias a interação entre elas é

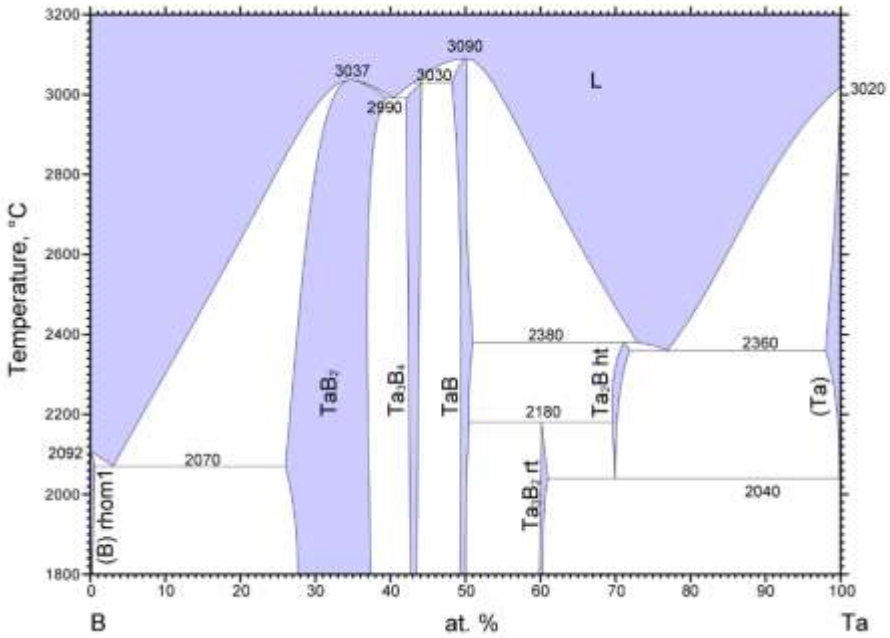
dominante. Esta é, a princípio, a razão para a divergência nas curvas de H_{c1} em função da temperatura reduzida.

Nessa dissertação serão mostradas evidências que o material supercondutor explorado aqui pode ser explicado dentro deste cenário de multibanda. A motivação e a razão para escolha deste material será discutida a seguir.

2.3 O sistema Ta-B

O diagrama de fases binário Ta-B (KAUFMAN et al., 1991) mostra as possíveis fases intermetálicas estáveis com suas diferentes estequiometrias, como por exemplo TaB, TaB_2, Ta_2B e Ta_3B_4, Ta_3B_2, como mostra a figura 10.

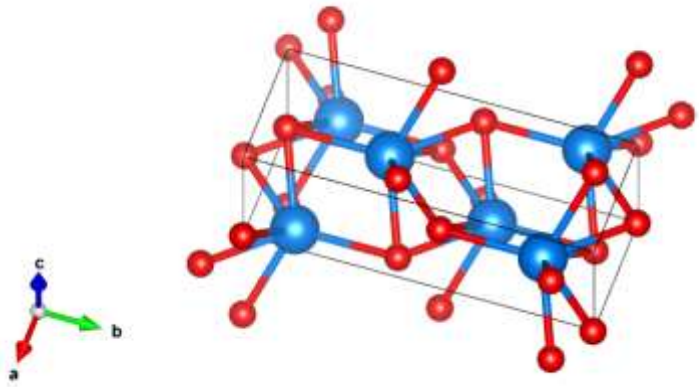
Figura 10 – Diagrama de fases do binário Ta-B mostrando as possíveis fases que estabilizam com diferentes estequiometrias.



Fonte: Okamoto (1993)

O principal interesse nesse trabalho está na fase binária de estequiometria TaB. Essa fase cristaliza na estrutura de protótipo CrB, com simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Cmcm (OKADA et al., 1993). Além disso, ela é supercondutora com uma temperatura critica (T_c) de a proximamente 4,0 K (ROBERTS, 1975). A figura 11 ilustra, de maneira esquemática, a célula unitária da fase TaB cujo protótipo cristalográfico é o CrB.

Figura 11 - Célula unitária TaB, onde Ta são as esferas azuis e Boro as esferas vermelhas.



Fonte: Elaborada pela autor

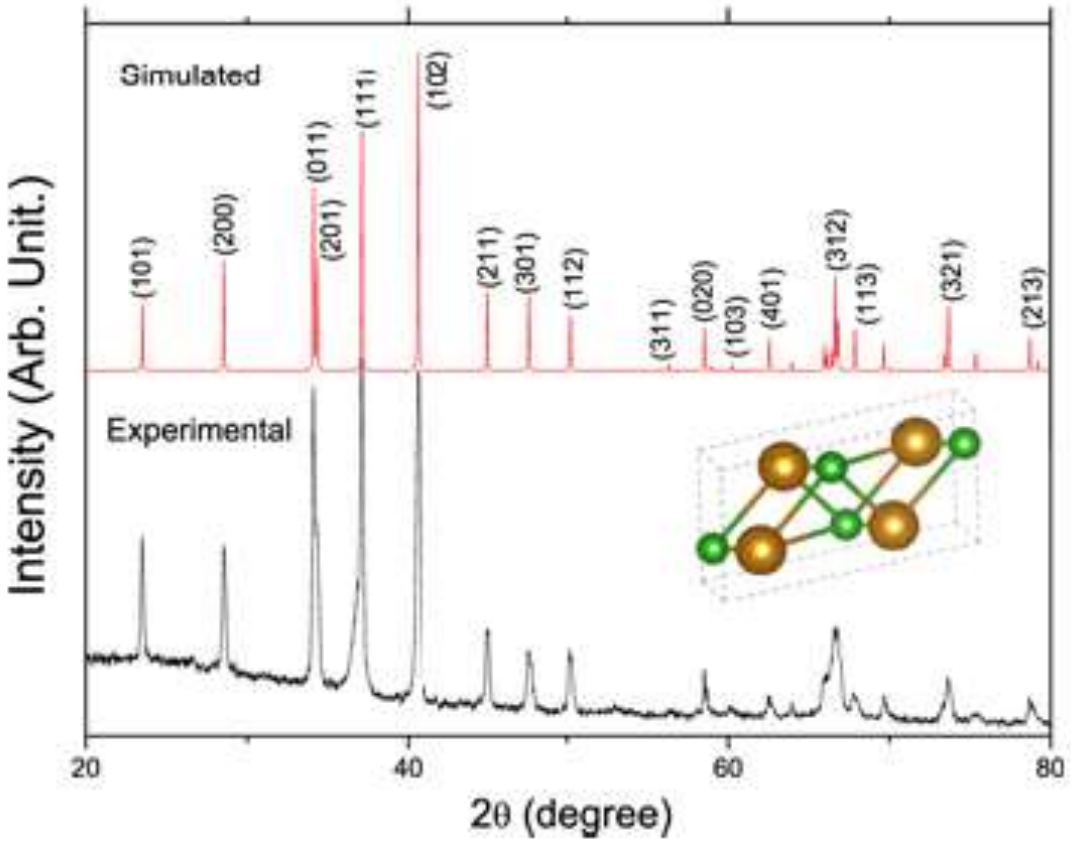
Nesta figura, as esferas azuis representam os átomos de tântalo e as esferas vermelhas representam os átomos de Boro. Esses átomos formam uma estrutura de protótipo CrB que tem como parâmetros de rede a = 0,328 nm, b = 0,867 nm e c = 0,315 nm.

2.4 Escolha do material

Em uma dissertação de mestrado defendida no Departamento de Engenharia de Materiais na antiga Faculdade de Engenharia Química, hoje Escola de Engenharia de Lorena - USP, foi observado pela primeira vez picos extras, quando os autores estudaram o equilíbrio da fase binária TaB. A suspeita levantada nessa dissertação é a possível existência de uma nova fase que não havia sido reportada no diagrama de fases do binário Ta-B (CHAD, 2003).

Recentemente observou-se que substituindo Tântalo por Háfnio ocorre uma mudança significativa na estrutura cristalina da fase TaB (MACHADO et al. 2015). No trabalho publicado pelo Machado foram preparadas amostras com composição $Ta_{1-x}Hf_xB$, com o x variando entre 0,1 até 0,4 com intervalos de 0,05, onde foi observado uma transformação da estrutura cristalina. Isso significa que a fase TaB, protótipo CrB, muda para o protótipo FeB quando os átomos de tântalo são substituídos por átomos de háfnio. Na figura 12 é mostrado o difratograma de raios X da amostra de composição $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$ comparando com uma simulação feita considerando uma estrutura com protótipo FeB.

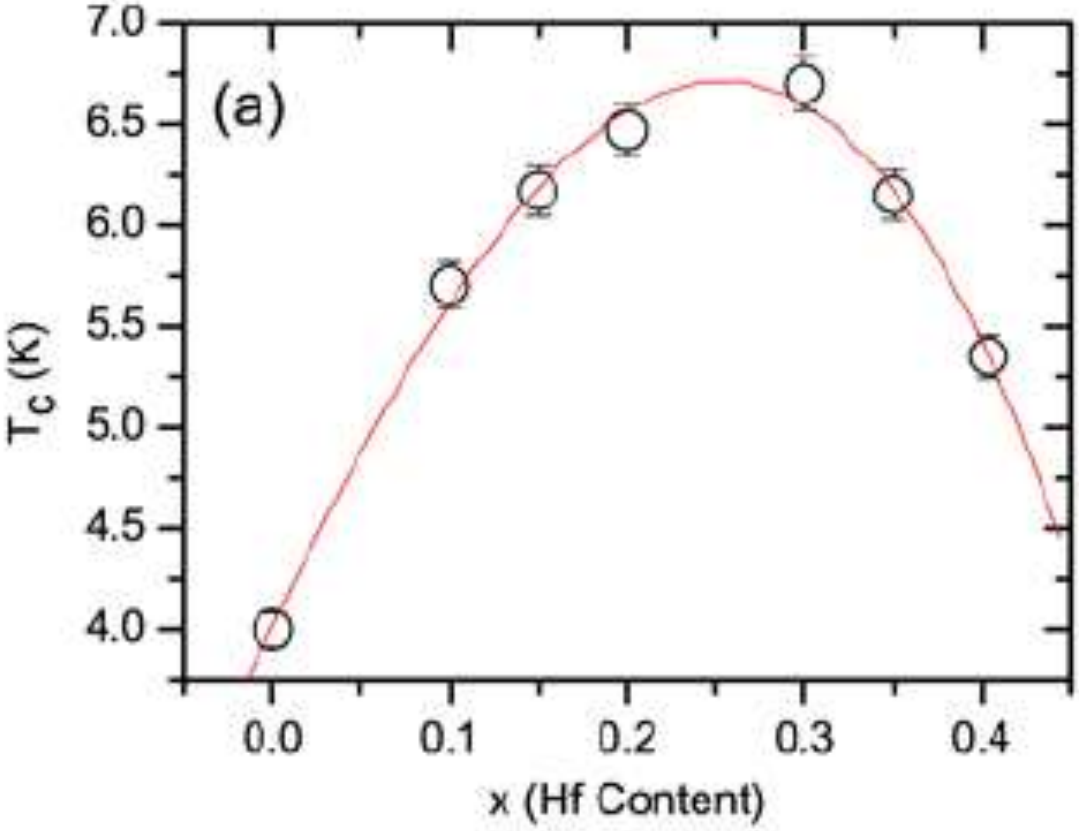
Figura 12 – Comparação do difratograma de raios X de composição Ta0,7Hf0,3B com a simulação da estrutura de protótipo FeB.



Fonte: Machado (2015)

Como verificado nesta figura, todos os picos podem ser indexados como pertencentes ao protótipo FeB, completamente diferente do composto original (sem háfnio) que cristaliza na estrutura tipo CrB. O inserto desta figura mostra uma representação esquemática do novo protótipo FeB, onde as esferas verdes representam os átomos de boro e as esferas douradas representam os átomos de Ta e Hf. Além de ocorrer uma transformação na estrutura cristalina, foi observado que dentro do limite de solubilidade entre Ta e Hf, todas as composições são supercondutoras otimizada na amostra de composição $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$, a qual exibe uma transição supercondutora aproximadamente de 6,7 K. Este comportamento interessante é mostrado na figura 13, cujo comportamento é do tipo domo que é maximizado próximo de x = 0,3.

Figura 13 – Variação do Tc por x, onde x é concentração de Hf na composição Ta1-xHfxB.

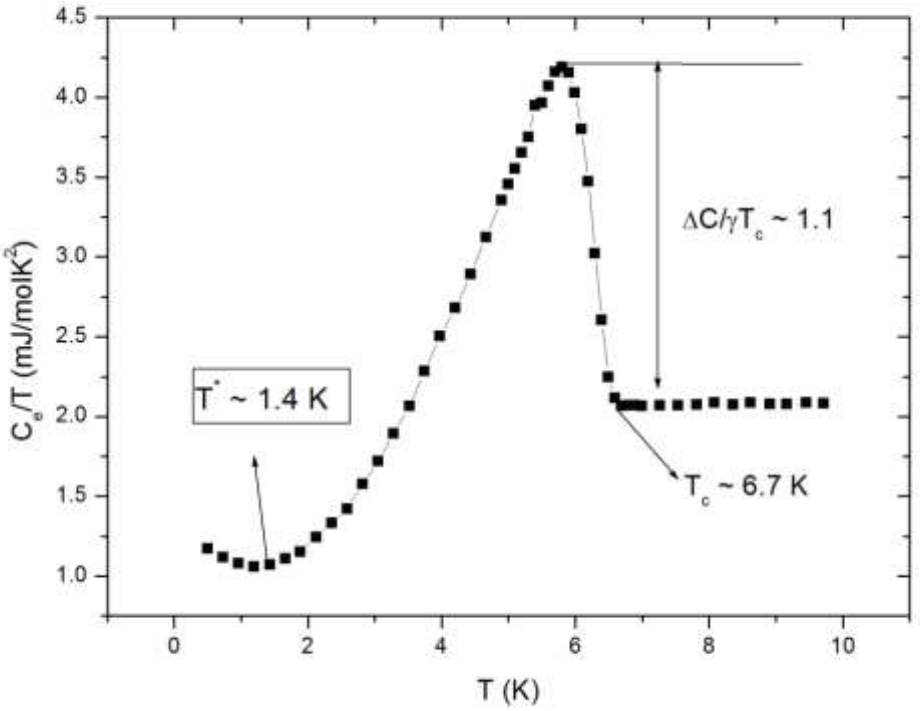


Fonte: Machado (2015)

Todos os materiais que apresentam tal comportamento (domo) advêm de alguma instabilidade juntamente com o comportamento supercondutor, seja ela, magnética, estrutural ou mesmo fonônica.

Neste trabalho o estudo das propriedades supercondutoras foi focado na amostra de composição $Ta_{0,7}Hf_{0,3}B$, uma vez que é nesta composição que a temperatura crítica é maximizada. A figura 14 mostra a medida de calor específico para esta amostra apresentando uma clara anomalia (representada por um “salto”) nas proximidades de 6,7 K.

Figura 14 - Calor especifico eletrônico em função da temperatura.



Fonte: Machado (2015)

O “salto” no calor específico nas proximidades de 6,7 K é consistente com todas as outras técnicas de medidas utilizadas, como por exemplo, a medida de resistividade. O tamanho do “salto” no calor específico está muito próximo do valor BCS esperado que é de 1,43. Entretanto, o nascimento de uma segunda anomalia surge próximo da temperatura de 1,4 K, chamado na figura de T^*. Esta segunda anomalia parece ser o surgimento de um segundo gap, que é consistente com a ideia de um supercondutor de multibanda. Assim, estes resultados mostram de forma inequívoca um novo supercondutor de estrutura protótipo FeB com fortes evidências de comportamento multibanda.

Devido à alta semelhança físico-quimica dos elementos Hf, Zr e Ti é provável a formação da estrutura FeB quando substituímos o tântalo por zircônio ou titânio. De fato, a estrutura FeB pode também ser estabilizada pela substituição parcial de Ta por Zr ou Ti (FAILAMANI et al., 2015).

Por esta razão, nesse trabalho foca na investigação da possibilidade de existência de supercondutividade em ligas de composição global $Ta_{1-x}Zr_xB$ cujos resultados serão discutidos nos próximo capítulos.

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Preparações das amostras

As amostras foram preparadas através de um forno à arco, que usa um eletrodo de tungstênio não consumível. Juntamente com a amostra fundida, uma pedaço Ti é usado para purificar a atmosfera de argônio dentro do forno. Assim, durante o processo de fusão, o arco é primeiramente aberto sobre o pedaço Ti que é levado à fusão. Após este processo, o arco é aberto sobre a amostra que se pretende fundir. As amostras nesse processo foram preparadas nas composições $Ta_{1-x}Zr_xB$, com x variando entre 0,1 e 0,35 com intervalo de 0,05, totalizando seis amostras. Cada amostra foi pesada de acordo com a estequiometria adequada para uma massa total de 0,3g, a partir de peças de Ta, Zr e B, com alto grau de pureza. Essas fusões foram repetidas por quatro vezes para garantir a homogeneidade do produto final. Depois da última fusão, cada amostra foi pesada para observar se ocorreu perda de massa durante a fusão.

3.2 Difrações de raios X

Uma alíquota de cada amostra foi moída e passada em peneira de 350 *mesh*. Após isso, o pó é colocado em uma placa de vidro com graxa de silicone, para caracterização por difração de raios-X. Esta técnica é feita pelo método do pó na geometria Θ-2 Θ em um difratômetro com sistema de aquisição de dados e radiação Cu Kα com comprimento de onda de 1,540598 Å. As medidas obtidas foram efetuadas geralmente no intervalo de ângulo entre $10 \leq 2\Theta \leq 90$, passo angular de 0,01° e tempo de contagem de 80s em um equipamento da Panalytical – modelo Empyrean. Para analisar e refinar os resultados experimentais foram usadas os PowderCell (KRAUS et. al., 1996) e HighScore Plus.

3.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS)

As amostras de composições $Ta_{0.75}Zr_{0.25}B$ e $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ foram cortadas usando um disco diamantado e em seguida embutidas a quente (prensagem a quente com uma baquelite). Após isso, as amostras embutidas foram passadas em uma sequência de lixas, 600, 800, 1000 e 1200 micras. Em seguida, para fazer o acabamento foi feito o polimento usando um pano convencional com uma solução diamantada. As imagens da microestrutura com várias aumentos, foram feitas em um equipamento da marca Hitachi modelo MT3000. Nesse mesmo equipamento foram feitas as microanálises eletrônico *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) para estimar a composição atômica entre Ta e Zr ao longo da microestrutura da amostra.

3.4 Caracterizações magnéticas, resistivas e calorificas

Todas as medidas magnéticas, resistivas e calorificas foram realizadas um *Physical Properties Measurement System* (PPMS) *EverCool II*, da empresa *Quantum Design*.

As medidas magnéticas foram feitas num sistema de amostra vibrante, *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) instalado neste equipamento. As medidas são realizadas por meio da oscilação da amostra dentro de uma bobina, esta oscilação é responsável pela indução magnética dentro de duas bobinas enroladas em oposição e o sinal de voltagem é convertido em sinal de momento magnético. As amostras foram medidas nos regimes de *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Além da magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC, a dependência de M versus H foi medida em várias isotermas diferentes.

A medida resistiva foi feita pelo método convencional das quatros pontas, com uma corrente elétrica aplicada de 0,1 mA, no intervalor de temperatura entre 2 a 300K e aplicando campo magnético que varia entre 0 a 9 T. As amostra foram cortadas em formas de barras e lixadas parar ter a menor espessura e com isso, aumentando a resistência da amostra.

A medida calorifica foi realizada pelo método de relaxação. Neste método, um resistor aquece uma plataforma com uma taxa controlada depois desliga o resistor.

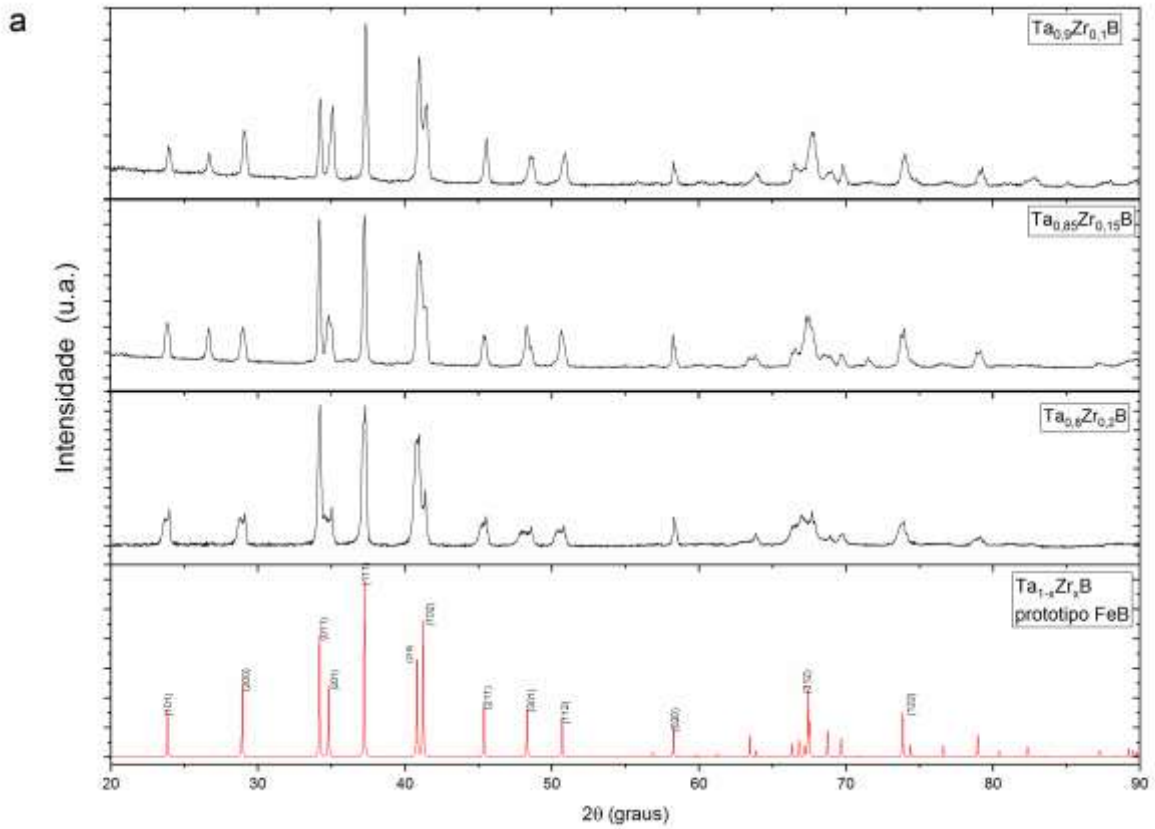
A partir disso, a plataforma resfria e a temperatura em função do tempo de relaxação é adquirida, com isso é possível calcular a capacidade calorifica da plataforma, isso é conhecida como *addenda*. Após essa medida é colocada a amostra nessa plataforma e repedido o mesmo procedimento. Consequentemente, a determinação da capacidade calorifica da amostra é calculada na subtração simples dos valores da primeira medida e da segunda medida. Essa medida foi realizada em função da temperatura variando de 2 K a 15 K.

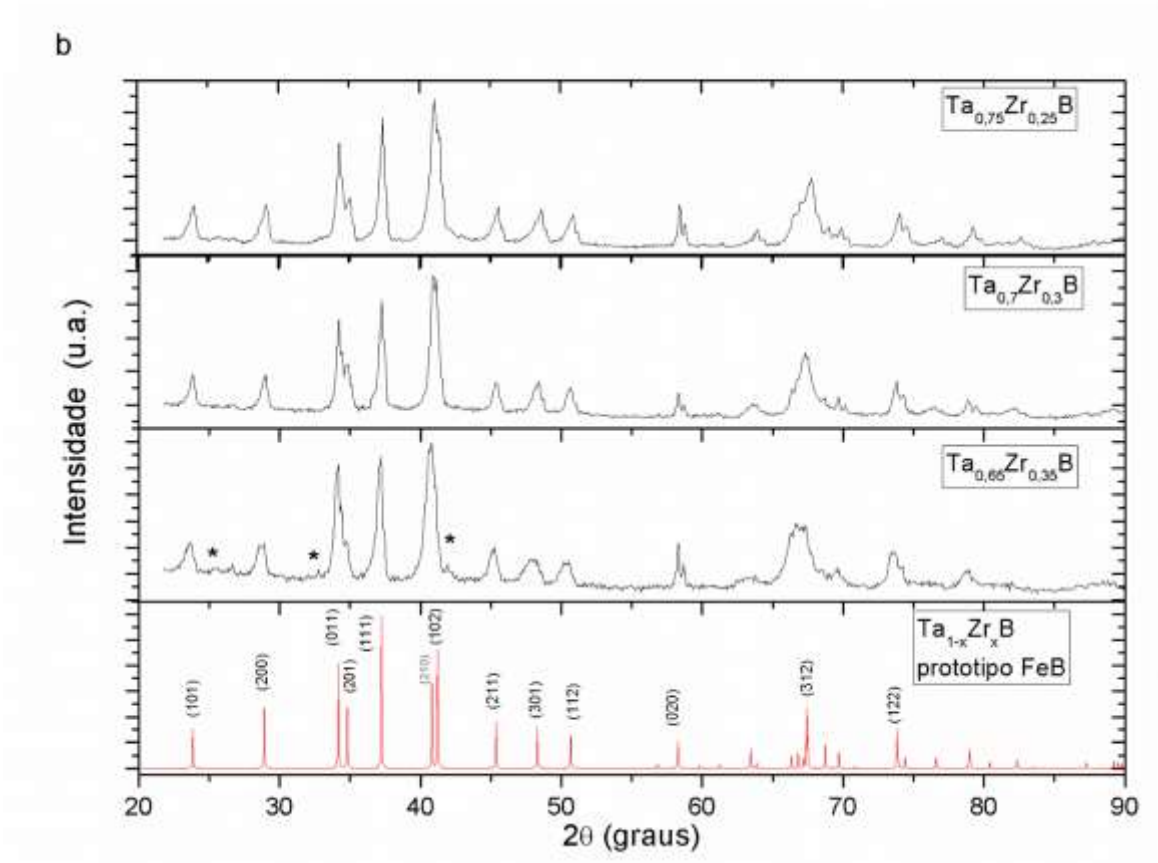
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difratograma de raios X do ternário $Ta_{1-x}Zr_xB$

Como citado no capítulo anterior (Metodologia) as amostras foram sintetizadas pelo método de fusão a arco, fizemos seis amostras de composição entre Ta e Zr na composição geral dada por $Ta_{1-x}Zr_xB$, com x variando de 0,1 a 0,35 com intervalo de 0,05. Conforme discutido anteriormente (capítulo de introdução) a substituição parcial de Ta por Zr é capaz de estabilizar a estrutura protótipo FeB, com simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pmna. As figuras 15 a e b, mostram resultados dos difratogramas de raios X para essas seis amostras sintetizadas nesse trabalho.

Figura 15 - Difratograma de raios X das amostras com estequiometria global $Ta_{1-x}Zr_xB$, com x variando no intervalo entre 0,1 e 0,35.



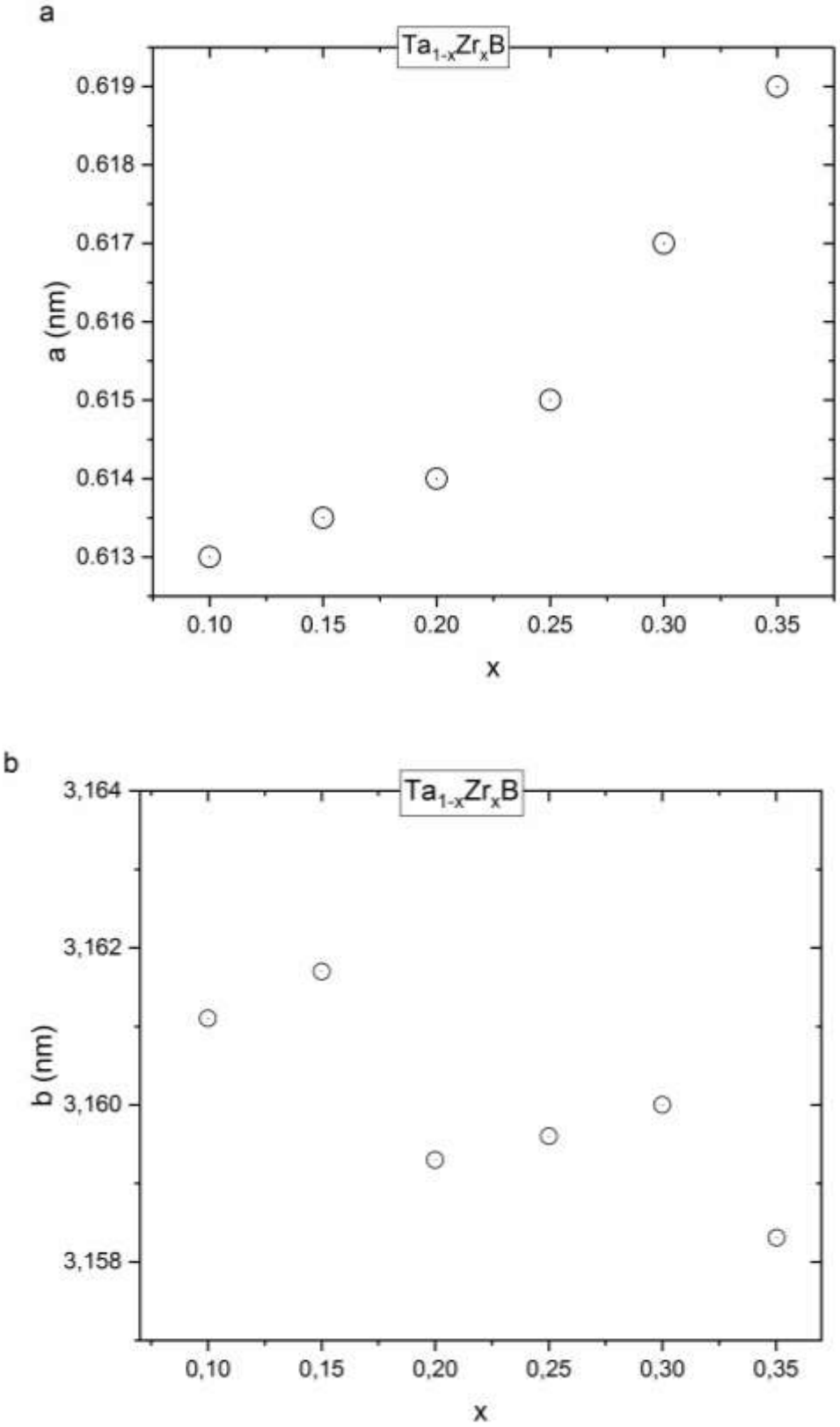


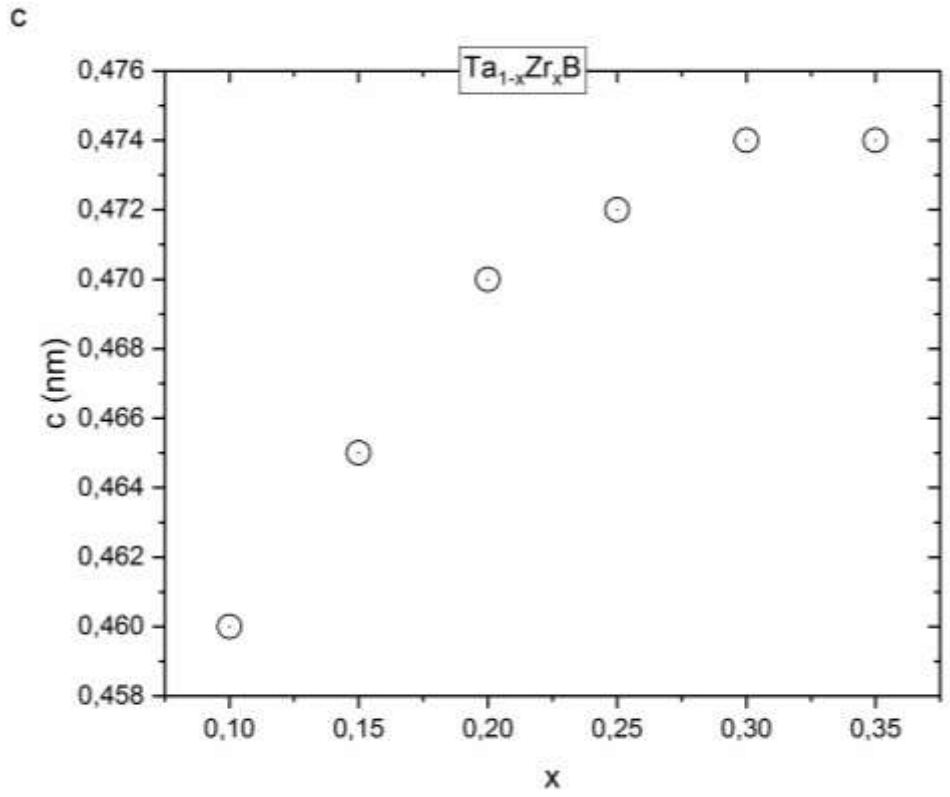
Fonte: Elaborada pelo autor

Quando comparamos a simulação do difratograma considerando a estrutura protótipo FeB, com os resultados experimentais apresentados nestas figuras (Figura 15 *a* e *b*), verificamos que no intervalo de composições entre 0,1 e 0,3 as amostras são monofásicas do ponto de vista cristalográfico. Entretanto, para a amostra com x = 0,35 picos de fases secundárias começam a ser revelados no difratograma experimental marcados na figura com símbolo *, que tem como composição Ta_3B_4. Isto sugere que o limite de solubilidade para estabilização da fase com protótipo FeB está próximo desta composição.

Com esses difratogramas fizemos os refinamentos dos parâmetros de rede da estrutura estabilizada para todas as amostras usando o programa HighScore plus. Estes resultados são mostrados nas figuras 16 a, b e c.

Figura 16 - Variação do parâmetro de rede a,b e c em função da concentração de Zr.





Fonte: Elaborado pelo autor

Nestas figuras podemos observar um aumento sistemático tanto do parâmetro de rede *"a"* quando o parâmetro de rede *"c"*. Podemos observar que no parâmetro "c" a saturação deste parâmetro sugere a existência de um limite de concentração de Zr, indicando que essa composição seja o limite de solubilidade substitucional. Este aumento, observado nos parâmetros a e c é consistente com o fato de que nestas direções a ligação metal-metal é predominante e o Zr é cerca de 10% maior que o Ta, provocando como consequência uma dilatação da célula nestas direções. No entanto, não observamos nenhuma mudança ou tendência de mudança que seja significativa na direção relativa ao parâmetro de rede *b*. Nesta direção a ligação é predominantemente entre metal e o boro, ou seja, uma ligação de caráter fortemente covalente explicando porque a variação deste parâmetro b não é significativa ou inexistente.

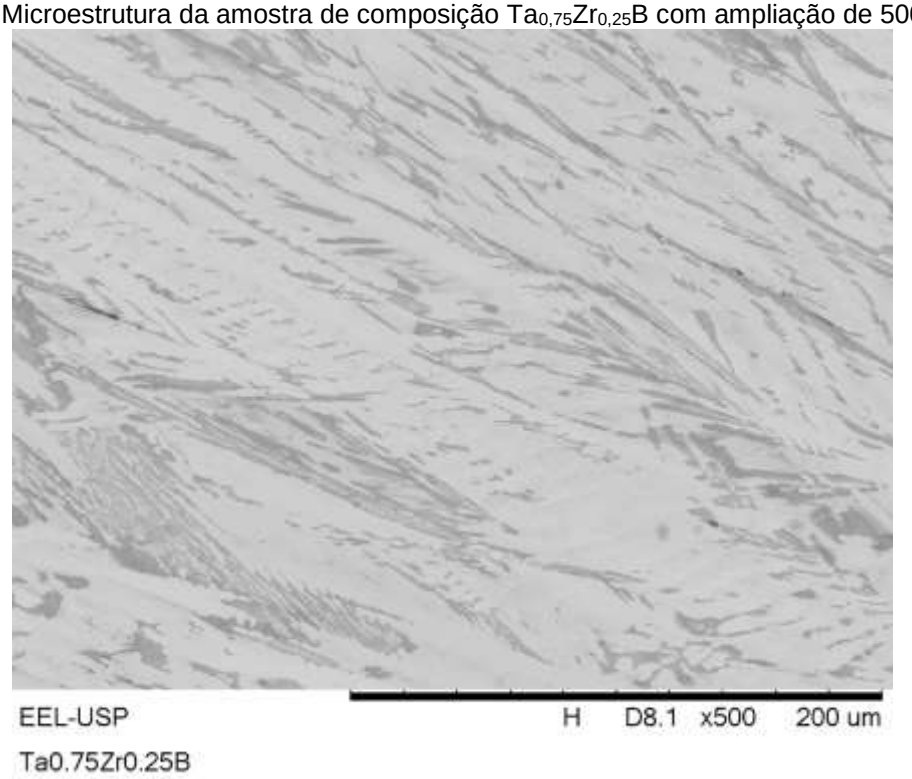
Estes resultados mostram claramente que a substituição de tântalo por zircônio no composto binário é hábil para promover uma mudança radical de estrutura, saindo do protótipo CrB no binário TaB, para o protótipo FeB no ternário $Ta_{1-x}Zr_xB$. Com a caracterização cristalográfica consistente mostrada nestas figuras, a análise microestrutural é de suma importância para definirmos se o

material é de fato monofásico. Isto porque a caracterização cristalográfica apresenta uma limitação com relação a fases secundárias com, em geral, concentração inferior à 5% em peso. Assim, nos próximos itens serão explorados a microestrutura das amostras de composição global dada por $Ta_{1-x}Zr_xB$.

4.2 Microestruturas dos compostos $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ e $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$

Conforme discutido no tópico anterior, as amostras são monofásicas no ponto de vista cristalográfico. Com isso, preparamos uma amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$, conforme explicado no capítulo anterior, para análise da microestrutura verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 17 mostra a microestrutura da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ com ampliação de 500 vezes.

Figura 17– Microestrutura da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ com ampliação de 500 vezes.



Fonte: Elaborada pelo autor

Esta imagem mostra de maneira bastante clara uma fase primária, mais clara, e outra fase mais escura. Em outras palavras, esta imagem sugere que este material não é monofásico o que não é consistente com os resultados de difração de raios X apresentados na figura 15 b. A análise de EDS feita em ambas as fases (fase matriz clara e fase escura) são mostrados na tabela 1. Estes resultados

mostram uma diferença considerável entre a razão Ta/Zr em ambas as fases para o material policristalino de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$.

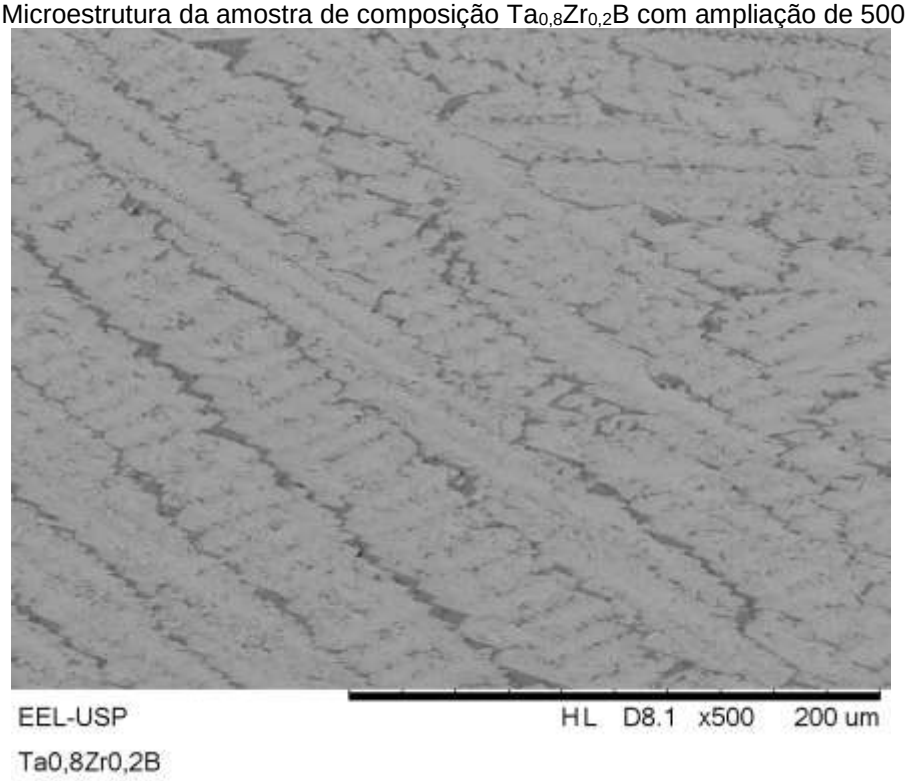
Quadro 1 – Porcentagem atômica entre Ta e Zr das duas fases observadas na microestrutura.

Fase Clara		Fase Escura	
Elementos	Porcentagem atômica	Elementos	Porcentagem atômica
Tântalo	77,258 %	Tântalo	47,538 %
Zircônio	22,742 %	Zircônio	52,462 %

Fonte: Elaborada pelo autor

Para comparação, foi preparada uma amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ para análise microestrutural. Este experimento tem como objetivo verificar se observamos o mesmo resultado encontrado para o material anterior de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$. Assim, a figura 18 mostra a microestrutura da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.

Figura 18 - Microestrutura da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ com ampliação de 500 vezes.



Fonte: Elaborada pelo autor

Esta figura mostra que o material policristalino de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ têm duas fases uma mais escura e outra mais clara, da mesma forma que o observado para a amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ discutida anteriormente. A fase mais clara é dominante nas duas composições. A análise de EDS realizada em ambas as fases (clara e escura) para o material policristalino de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ é mostrada na tabela 2.

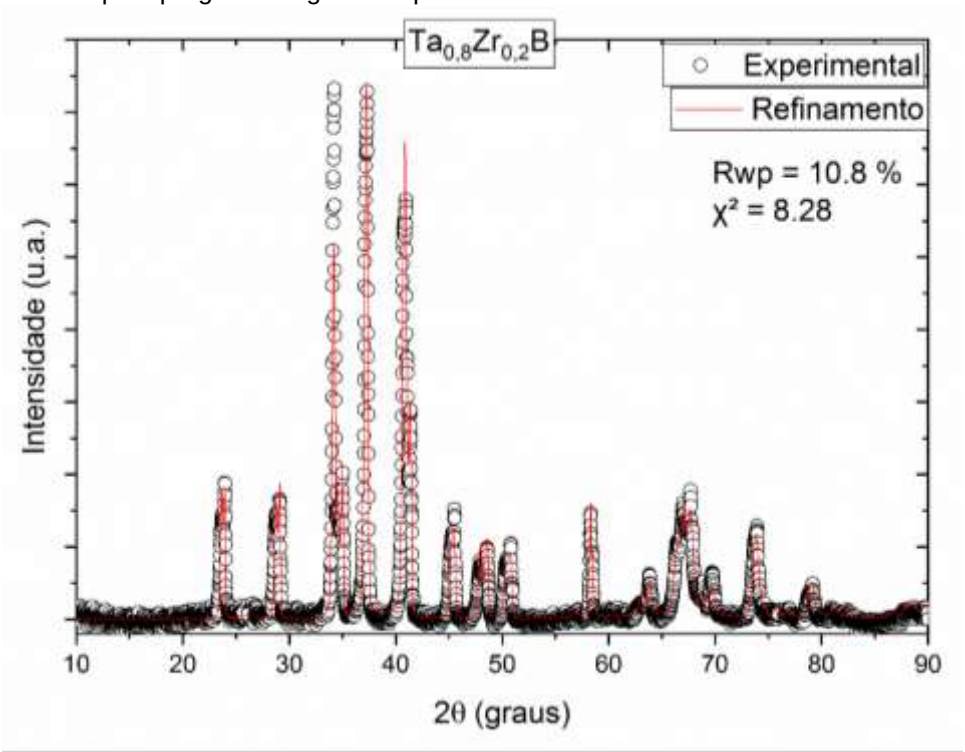
Quadro 2 – Porcentagem atômica entre Ta e Zr das duas fases observada na microestrutura.

Fase Clara		Fase Escura	
Elementos	Porcentagem atômica	Elementos	Porcentagem atômica
Tântalo	81.498%	Tântalo	59.109%
Zircônio	18.502%	Zircônio	40.891%

Fonte: Elaborada pelo autor

Nessa tabela, a exemplo da tabela 1 anterior, são mostrados os resultados de microanálise entre Ta e Zr, pois pelo fato do boro ser um elemento muito leve a precisão desta microanálise fica totalmente prejudicada. Nas duas análises da fase clara, considerada aqui como fase matriz, apresenta uma razão de Ta/Zr muito próximo da composição nominal desta amostra. Isto nos permite dizer que a fase majoritária (fase matriz) é a manifestação da estrutura tipo FeB observada na difração de raios X na figura 16. Por outro lado, a análise composicional na fase escura mostra que esta fase secundária é rica em Zr. Um análise grosseira permite dizer que esta fase secundária é bastante significativa em volume devendo, portanto, ser observada na difração de raios X. Entretanto, como mostra a figura 16 b o difratograma apresentado revela um material monofásico. Este resultado, aparentemente estranho, sugere que ambas as fases possuem a mesma simetria cristalográfica. Se isto for verdade, a estrutura FeB é possível tanto do lado rico em tântalo como do lado rico em zircônio, formando para isto uma espécie de superestrutura. Com esta possibilidade em mente, no refinamento feito pelo programa HighScore plus, foi levado em consideração a troca de posições Wyckoff no protótipo FeB por tântalo e zircônio. O resultado deste refinamento é mostrado na figura 19, onde podemos observar um excelente ajuste dos picos de difração.

Figura 19 – Difratograma de raios x da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ comparado com o refinamento feito pelo programa HighScore plus.



Fonte: Elaborada pelo autor

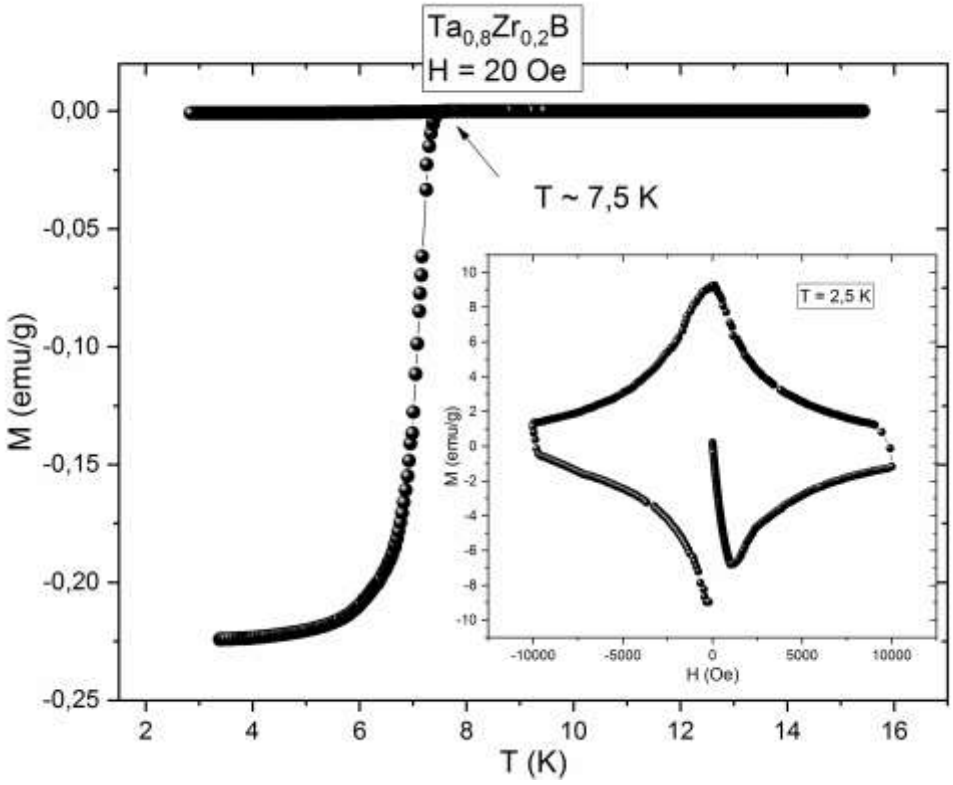
Na figura 19 fazendo o refinamento sujere um resultado interessante que é a existência de duas estequiometrias diferentes de mesma estrutura, protótipo FeB. Cada fase tem uma relação diferente de composição entre Ta e Zr. Na figura 19 o resultado desse refinamento tem duas composições distintas de nome TaZrB (13.4%) e TaZrB II (86.4%). Este resultado sugere fortemente que a estrutura protótipo FeB pode ser estabilizada em ambas as regiões de fases, seja ela rica em Ta ou rica em Zr. De fato, o artigo publicado sobre o equilíbrio de fases no ternário Ta-Zr-B (FAILAMANI et al., 2015), cujas amostras foram preparadas pelo nosso grupo, sugerem que tal comportamento é possível. Assim, temos a certeza que apesar da distribuição de composições observadas nas microestruturas acima mostradas, a fase mais clara sempre está perto da composição nominal sendo, portanto, a fase matriz. A pergunta natural que surge neste momento é a seguinte: qual o impacto que estas substituições têm num provável comportamento supercondutor?

Para responder esta pergunta o capítulo a seguir é dedicado à caracterização magnética das amostras preparadas neste trabalho.

4.3 Propriedades magnéticas dos compostos $Ta_{1-x}Zr_xB$

A primeira composição global dada pela fórmula química $Ta_{0.9}Zr_{0.1}B$, com estrutura protótipo FeB conforme discutido anteriormente, apresenta um comportamento supercondutor revelado pelos regimes ZFC e FC, com temperatura crítica de transição supercondutora de aproximadamente 4,4 K. Embora um comportamento supercondutor possa ser observado, o volume supercondutor estimado no regime ZFC não passa de 2% do volume da amostra. Isto indica que a substituição de Ta por Zr, além de promover uma mudança estrutural, também é hábil para induzir uma fase supercondutora cuja temperatura crítica é superior ao composto binário TaB. O mesmo comportamento pode ser observado para a estequiometria $Ta_{0.85}Zr_{0.15}B$ com um aumento na temperatura crítica de transição supercondutora para próximo de 6,0 K. Entretanto, mais uma vez o volume supercondutor sugere a formação de supercondutividade filamentar. No entanto, para a amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ um resultado totalmente diferente pode ser observado. A figura 20 mostra a medida de magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC para esta amostra. Uma transição supercondutora com temperatura crítica nas proximidades de 7,5 K pode ser claramente observada. O inserto mostra o comportamento de M versus H na isoterma de 2,5 K, o qual sugere que este material é um supercondutor do tipo II.

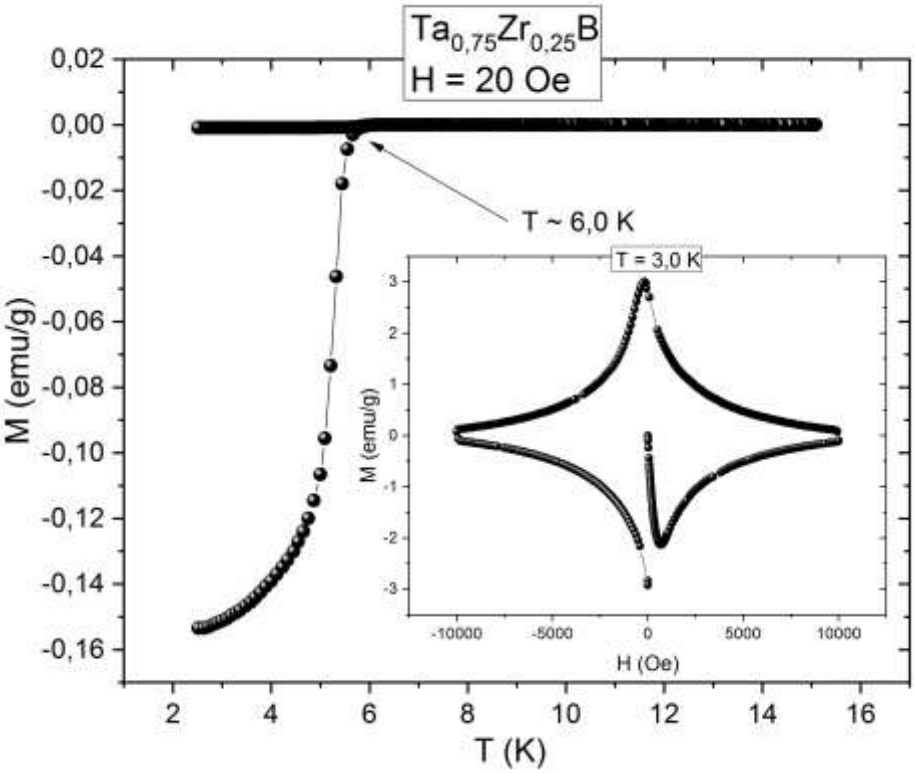
Figura 20 – Magnetização da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$, nos regimes ZFC e FC.



Fonte: Elaborada pelo autor

Além disto, a magnitude do sinal diamagnético, ao contrário das composições anteriores, sugere um volume supercondutor estimado em torno de 100% no estado Meissner. Em outras palavras podemos afirmar que este material apresenta uma supercondutividade volumétrica (bulk). Assim, este resultado mostra que este nível de substituição de Ta por Zr (x = 0,2) é suficientemente hábil para induzir supercondutividade no protótipo FeB com sinal suficientemente robusto. Continuando nossa análise, a figura 21 mostra a magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ nos regimes ZFC e FC.

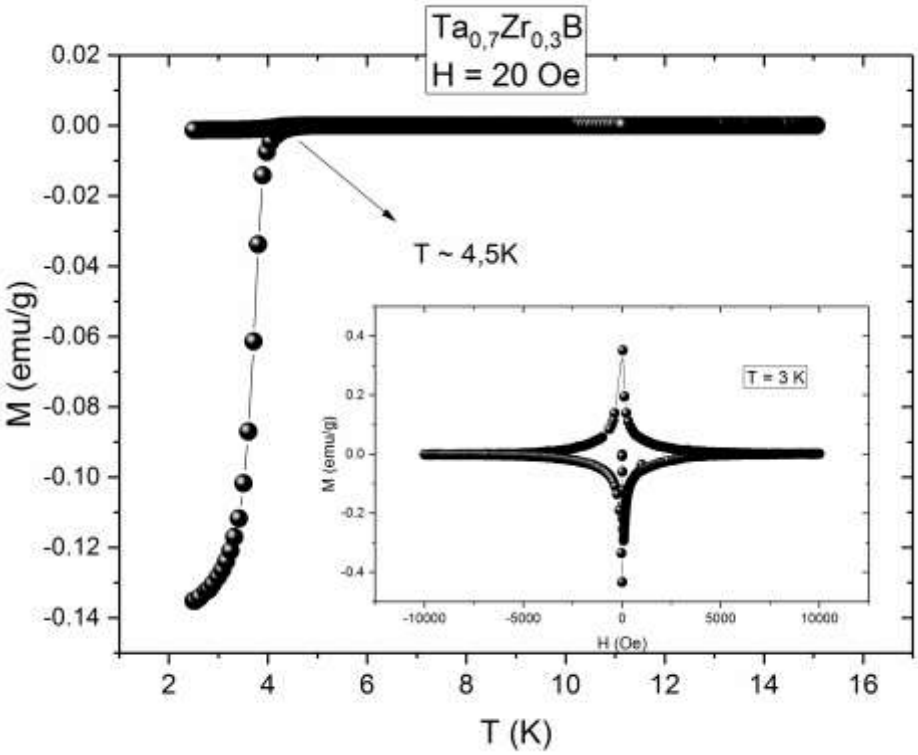
Figura 21– Magnetização da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos afirmar que a amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ é supercondutora com uma temperatura de transição próxima de 6,0 K. O volume supercondutor estimado é cerca de 90% no estado Meissner. Comparando com a figura 22 a temperatura de transição teve uma redução de 1,5 K. O inserto desta figura revela a característica de um supercondutor do tipo II. Para verificar se esta tendência de variação continua ocorrendo, a amostra de composição $Ta_{0,7}Zr_{0,3}B$ foi medida e o resultado é apresentado na figura 22.

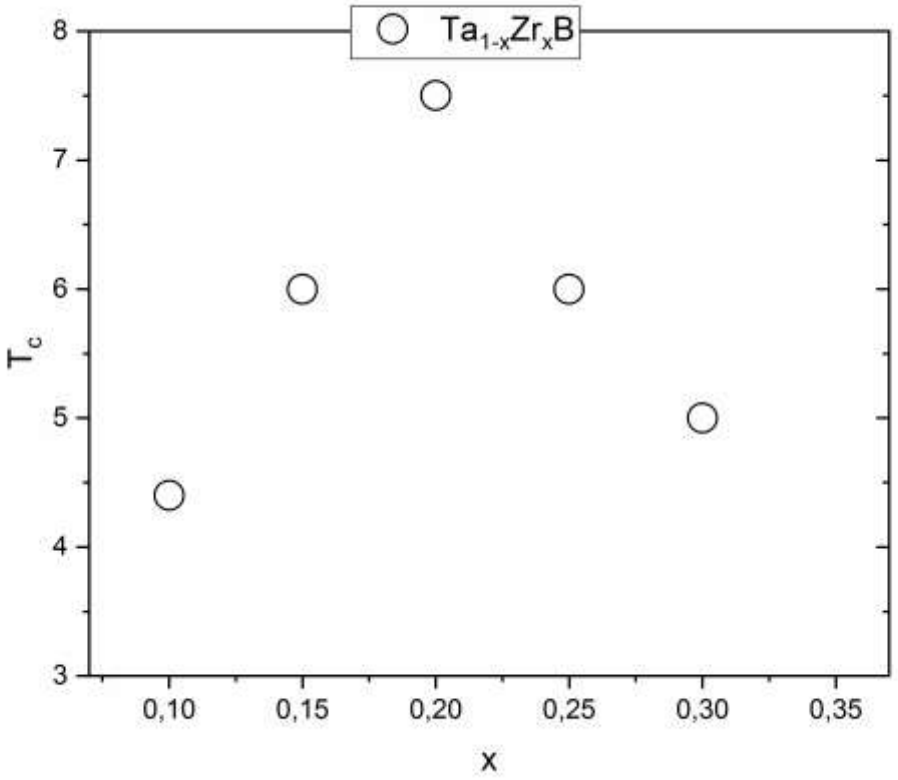
Figura 22 – M vs T e M vs H da amostra de composição $Ta_{0,7}Zr_{0,3}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Esta figura mostra que a transição supercondutora continua existindo com volume alto revelando novamente que esta composição gera um supercondutor volumétrico. Entretanto, a temperatura crítica supercondutora é próxima de 4,5 K, ou seja, cerca de 2,5 K inferior a amostra anterior. Novamente a assinatura de supercondutor tipo II é mostrada no inserto desta figura, mas agora com campo crítico superior muito inferior as amostras mostradas nas figuras 22 e 23. Este resultado sugere que a composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ otimiza as propriedades supercondutoras, enquanto composições superiores de Zr deterioram esta propriedade. A figura 23 mostra o comportamento da temperatura de transição supercondutora em função da concentração de Zr.

Figura 23 – Temperatura crítica em função da concentração de Zr revelando um comportamento tipo domo onde a transição supercondutora é maximizada.



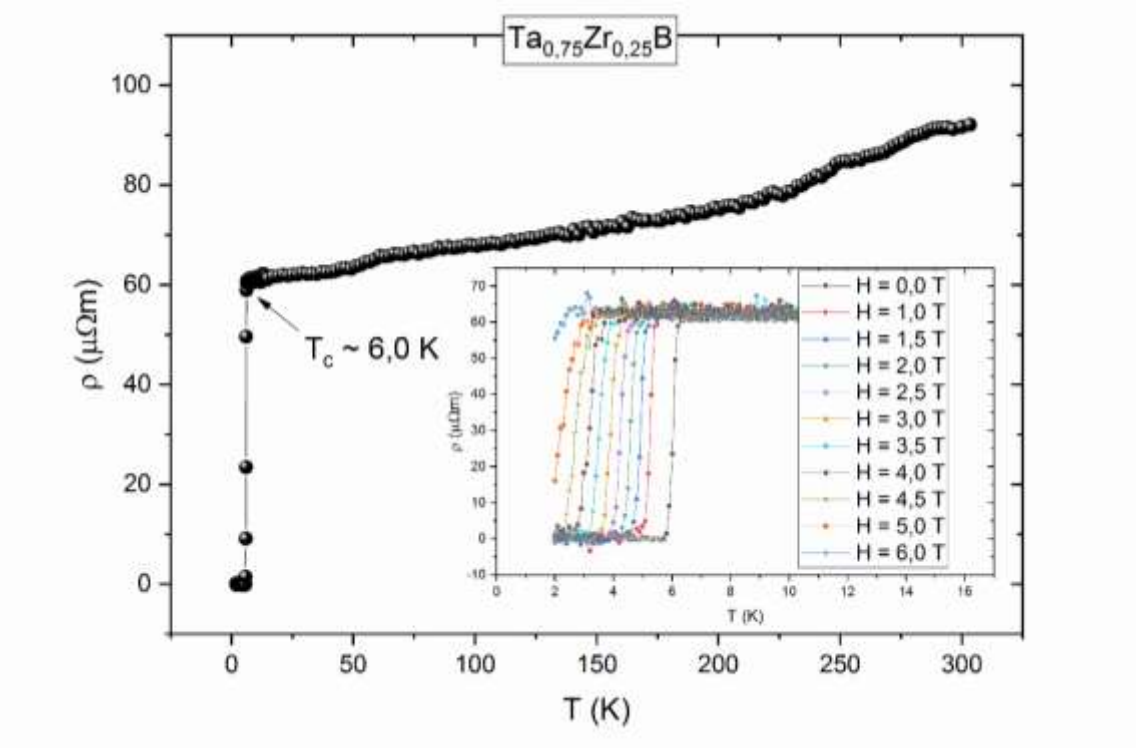
Fonte: Elaborada pelo autor

Confirmando nossa suspeita, o comportamento observado é típico de um domo com máximo de T_c para a amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. Para as composições $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ e $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$, com maiores temperaturas críticas de transição supercondutoras, foram medidas a resistividade em função da temperatura que será discutida a seguir.

4.4 Propriedades resistivas dos compostos $Ta_{1-x}Zr_xB$

A figura 24 mostra a medida de resistividade elétrica da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$ em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

Figura 24 – Resistividade elétrica da amostra de composição $Ta_{0,75}Zr_{0,25}B$.

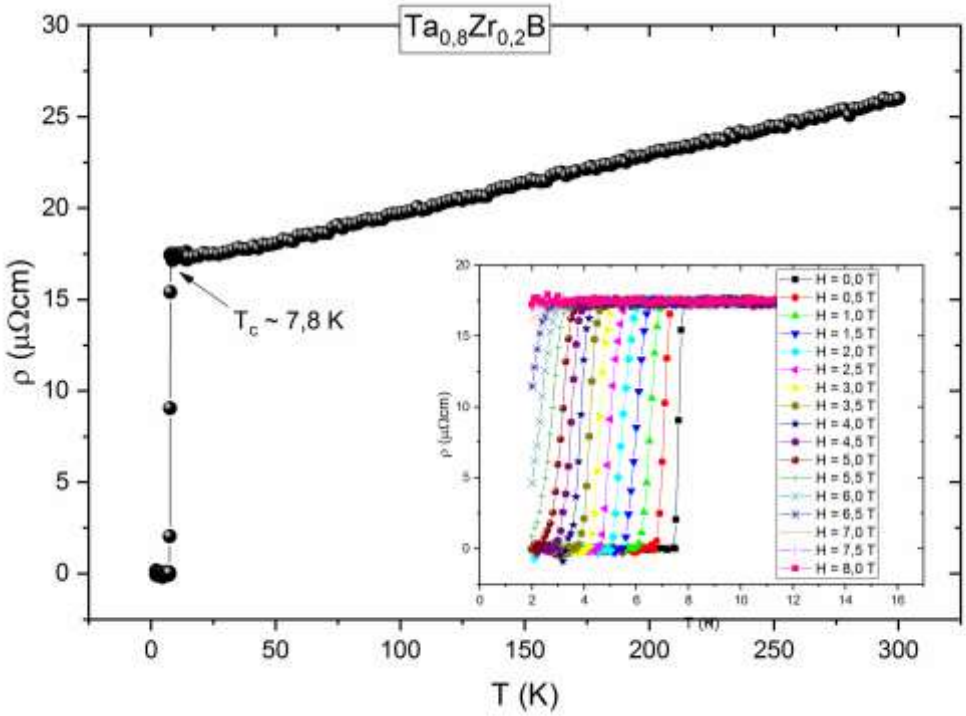


Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar nesta figura uma clara transição supercondutora com temperatura crítica de *onset* de 6,0 K, consistente com a medida de magnetização apresentada na figura 21. Este resultado mostra que o volume supercondutor está dentro do limite percolativo, confirmando que essa composição é um supercondutor volumétrico. O inserto dessa figura mostra a dependência da temperatura de transição supercondutora com o campo magnético aplicado, onde o deslocamento da temperatura crítica para baixas temperaturas é típico de uma real transição supercondutora.

O resultado de resistividade da amostra de composição $Ta_{0.8}Zr_{0.2}B$ é mostrada na figura 25 a qual comprova o resultado na medida de magnetização apresentada na figura 20, cuja temperatura crítica de "*onset*" é de aproximadamente 7,8 K muito próxima, portanto, da medida magnética.

Figura 25 – Medida de resistividade elétrica da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



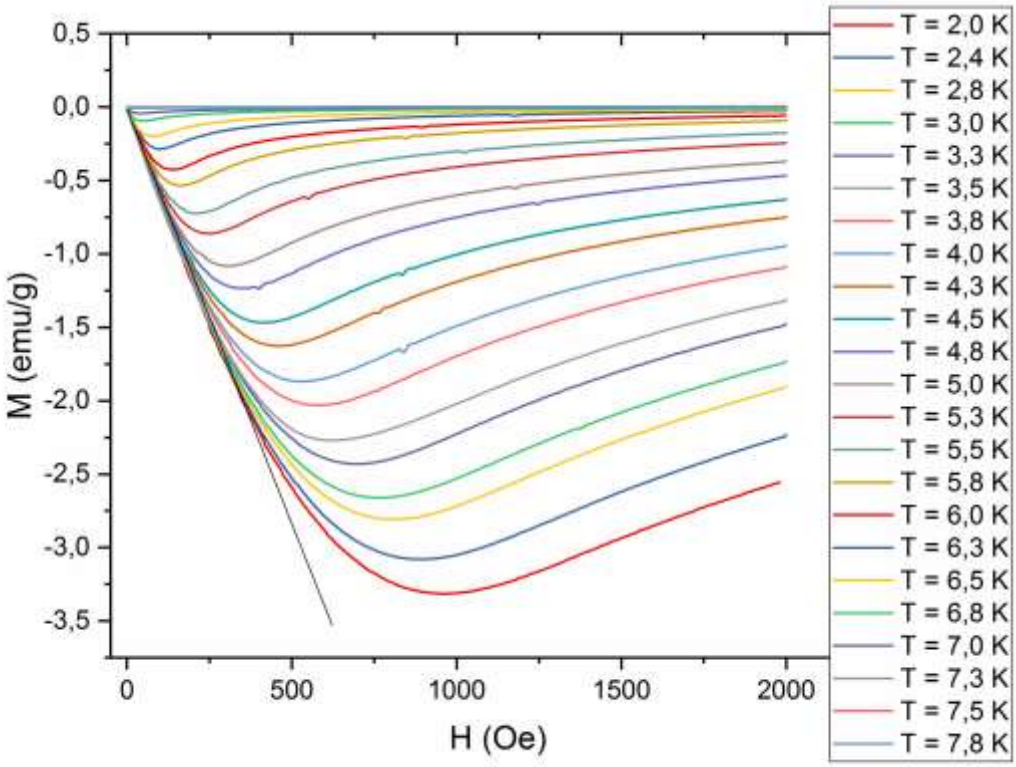
Fonte: Elaborada pelo autor

A transição supercondutora é considerada uma transição de boa qualidade, pois a diferença da temperatura de "*onset*" e "*offset*" é de aproximadamente de 0,3 K. O inserto da figura mostra dependência da transição supercondutora em relação ao campo magnético aplicado, que a exemplo da figura anterior representa um real estado supercondutor. Estes resultados mostram que a substituição de Ta por Zr induzem a transição estrutural no monoboreto de CrB para FeB, além de induzirem um comportamento supercondutor com temperatura crítica otimizada ao redor de 7,8 K para o policristal de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$. Pelo fato desta última composição otimizar a temperatura crítica de transição supercondutora, concentraremos as próximas caracterizações nesta amostra. Começaremos nossa discussão pelo comportamento do campo crítico inferior H_{c1}. Na sequência deste trabalho as estimativas foram feitas no composto, que é de maior T_c.

4.5 Campo critico inferior, H_{c1}, do composto $Ta_{0.8}Zr_{0.2}B$

Campo critico inferior pode ser obtido com base da parte linear da magnetização. A figura 26 apresenta as medidas do momento magnético em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas, variando as isotermas entre 2 K e 7,8 K.

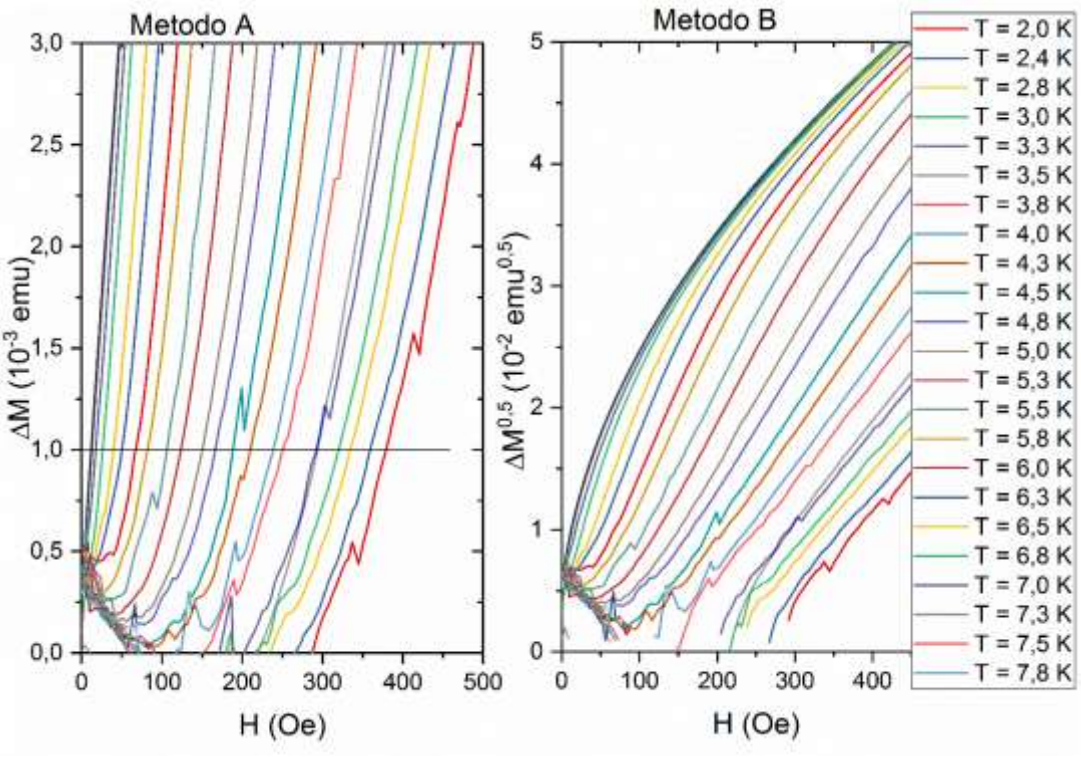
Figura 26 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando as isotermas entre 2 K e 7,8 K.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como discutido em capítulos anteriores, podemos construir um diagrama de fases representando o comportamento do campo crítico inferior (H_{c1}) com a temperatura reduzida t. O valor de H_{c1} para cada isoterma foi estimado na quebra da linearidade na medida de magnetização em função do campo magnético aplicado, usando dois métodos diferentes, que chamamos aqui de método *A* e método *B*. No método *A* usamos como critério de corte o valor de $\Delta M = 10^{-3}$ emu (LI et. al., 2001), ou seja, quando o valor de H_{c1} é estimado quando o valor de ΔM de 10^{-3} emu for atingido. No chamado método *B* o critério usado é $\sqrt{\Delta M}$ (ABDEL-HARFIEZ et. al., 2013), onde H_{c1} é estimado extrapolando a parte linear para zero, $\sqrt{\Delta M} \rightarrow 0$. Estes critérios são mostrados nas figuras 27 a e b.

Figura 27– Variação do ΔM em função campo magnético aplicado.



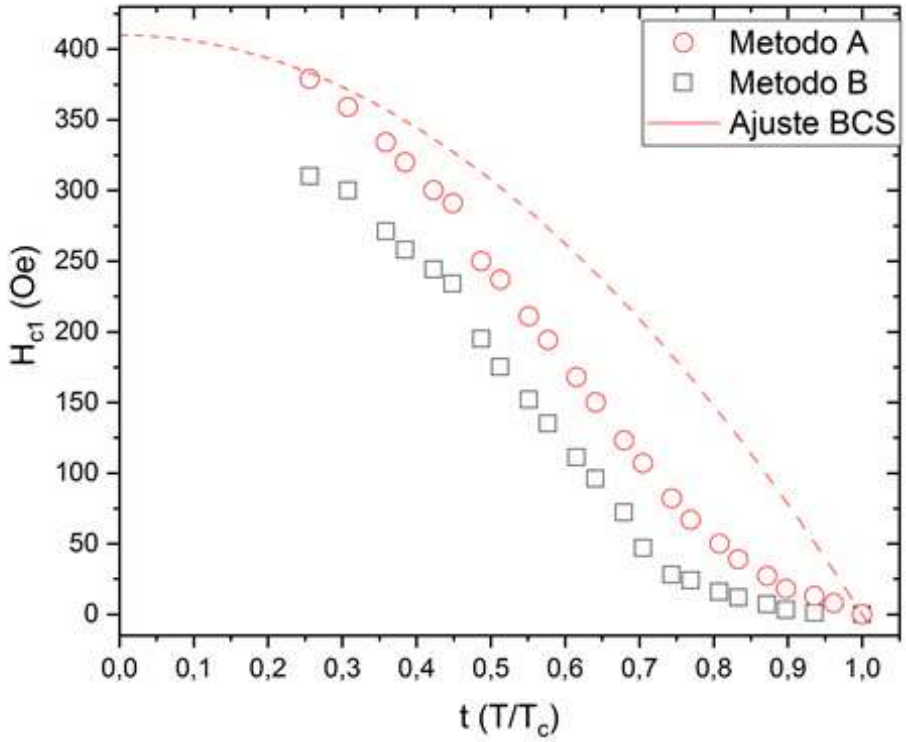
Fonte: Elaborada pelo autor

Nota: a: Método A variação do ΔM em função campo magnético aplicado, usando o critério ΔM = 10^{-3} meu.

b: Método *B* mostra a variação do $\sqrt{\Delta M}$ em função do campo magnético aplicado, onde o valor de H_{c1} é determinado pela extrapolação do $\sqrt{\Delta M} \rightarrow 0$.

Com esses métodos podemos estimar os valores experimentais do campo critico inferior em função da temperatura reduzida, $t = T/T_c$, e em supercondutores convencionais esse comportamento deve obedecer a equação 1 da revisão bibliografia. A figura 28 mostra o comportamento do diagrama de fases de H_{c1} versus t para ambos os métodos de definição de H_{c1}. O resultado, independentemente do método utilizado, diverge do comportamento usual esperado para um supercondutor de uma única banda (linha tracejada).

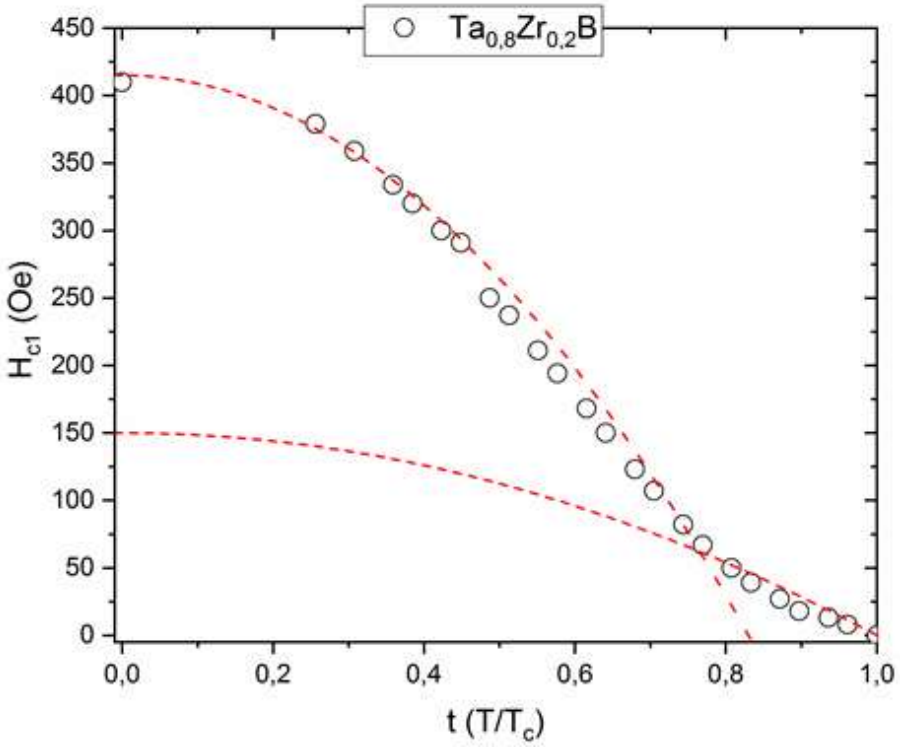
Figura 28 – Diagrama do campo critico inferior em função da temperatura reduzida do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Usando os dados experimentais definidos pelo modelo *A* discutido, o comportamento de H_{c1} com a temperatura reduzida pode ser ajustado através do modelo de dois gaps discutido na revisão bibliográfica. Para tanto foram atribuídos o ajuste de duas bandas supercondutoras independentes e com isso teve um melhor ajuste do comportamento do campo critico inferior. Esse ajuste esta mostrado na figura 29.

Figura 29 – Diagrama do Hc1 em função da temperatura reduzida com os pontos experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor

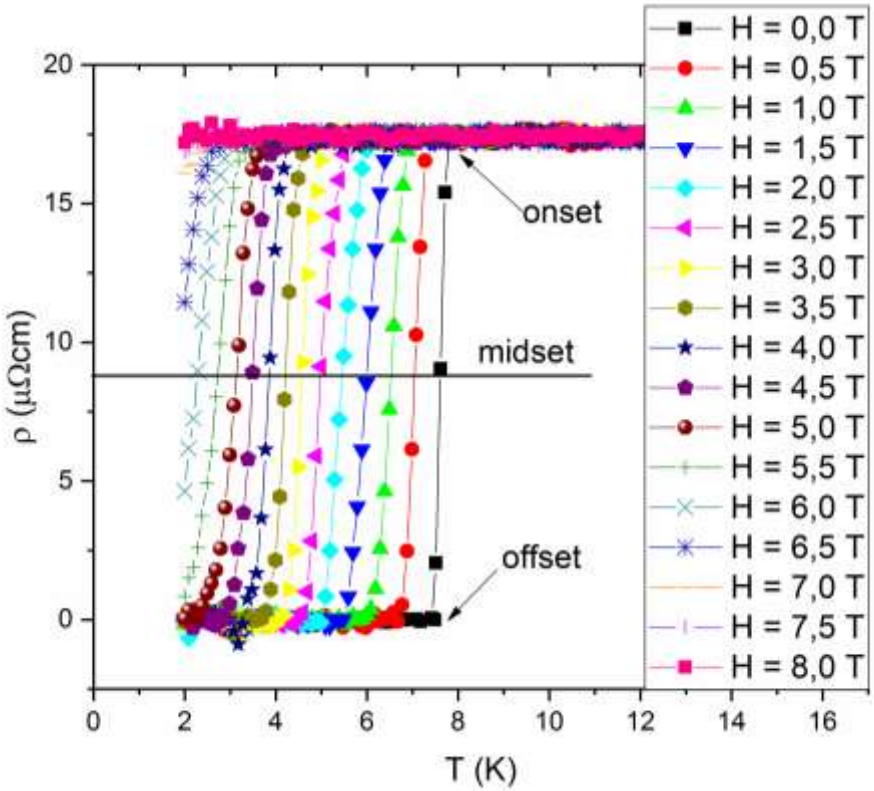
Podemos observar na figura 29 que os pontos experimentais se ajustam muito bem quando supomos a existência de dois *gaps* supercondutores fazendo o ajuste usando dois ajustes como fosse cada banda independente, dois ajustes usando a equação 1. Assim, o comportamento apresentado na figura 29 sugere fortemente que o composto policristalino de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ é um material multibanda. Esta especulação é reforçada pelo fato de este ajuste também é observado em alguns supercondutores aceitos pela comunidade como materiais supercondutores de multibanda, como por exemplo: FeAs, MgB_2, $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ e $SmFeAsO_{0,9}F_{0,1}$.

Usando a equação 4 podemos estimar o comprimento de penetração de London, uma vez que o valor de H_{c1} no zero Kelvin é de aproximadamente 430 Oe. Atribuindo este valor de H_{c1} no zero Kelvin e aplicando a equação 4 teremos um comprimento de penetração de London de aproximadamente 87,5 nm.

4.6 Campo critico superior, $\mu_0 H_{c2}$, do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$

Como discutido no capítulo de introdução, o diagrama de fases do comportamento de $\mu_0 H_{c2}$ em função da temperatura reduzida, pode ser construído usando os dados experimentais da magnetoresistência. Estes dados são novamente reproduzidos aqui na figura 30 para a amostra policristalina de composição $Ta_{0.8}Zr_{0.2}B$. Nesta figura a temperatura crítica de transição supercondutora em função do campo magnético aplicado foi estimada usando três critérios diferentes que são: *onset*, *offset* e *midset* representados nesta figura.

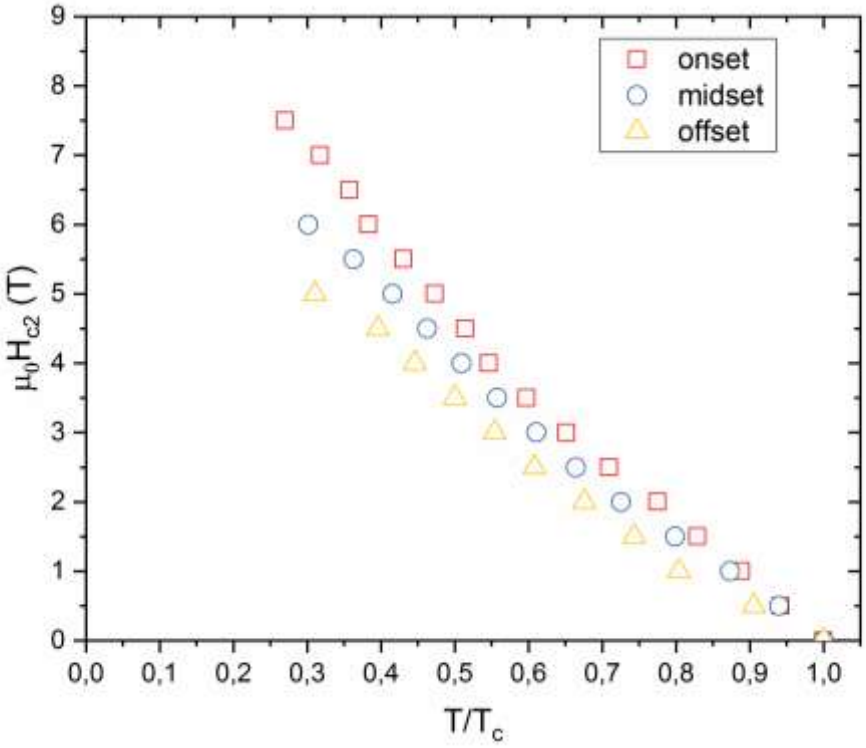
Figura 30 – Resistividade elétrica em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados da amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser observada nesta figura a largura de transição supercondutora no campo magnético nulo é de apenas 0,3 K atestando a boa qualidade do material policristalino obtido como discutido anteriormente. O uso destes três critérios permite construir o diagrama de fases apresentado na figura 31.

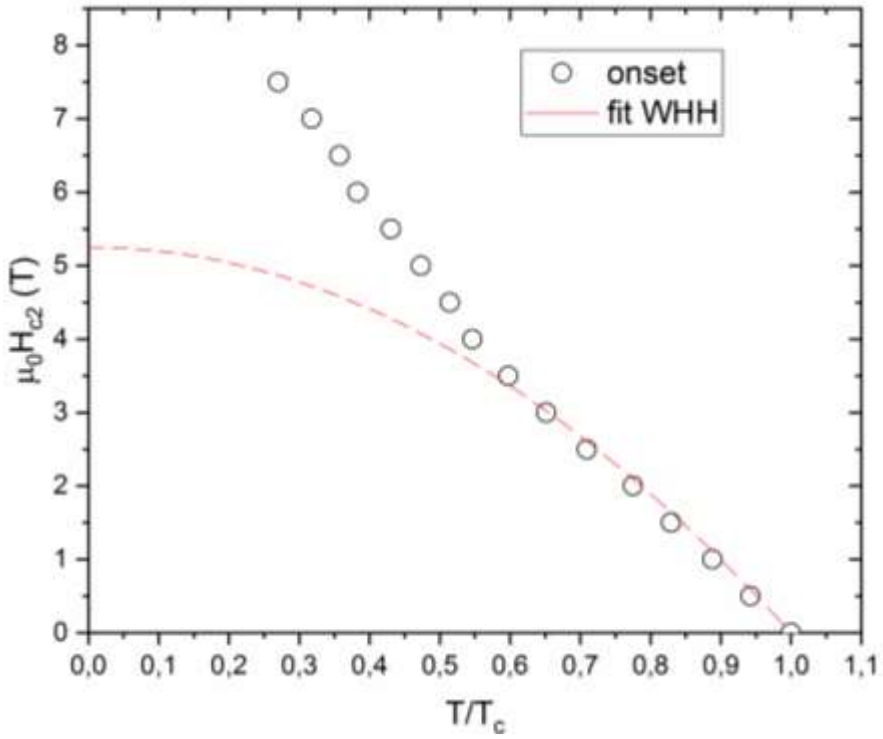
Figura 31 – Diagrama do $\mu_0 H_{c2}$ em função da temperatura reduzida do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Independente do critério utilizado o comportamento das curvas apresentam uma curvatura positiva que não é usual para um supercondutor convencional de uma única banda. A estimativa de $\mu_0 H_{c2}$ feita através da teoria WHH no limite sujo dado pela equação 2, leva para algo em torno de 5,5 T, que é um valor muito pouco realista uma vez que o material ainda é supercondutor mesmo com campo magnéticos aplicados de 5,0; 6,0 ou 8,0 T dependendo do critério utilizado na isoterma de 2,0 K. Pelo fato da transição ser relativamente estreita (largura de 0,3 K), usamos o critério de *onset* e montamos o diagrama de fases apresentado na figura 32. Nesta figura é fácil observar a forte divergência entre o ajuste, com campo crítico superior de 5,5 T no zero Kelvin, estimado pelo modelo WHH e os resultados experimentais.

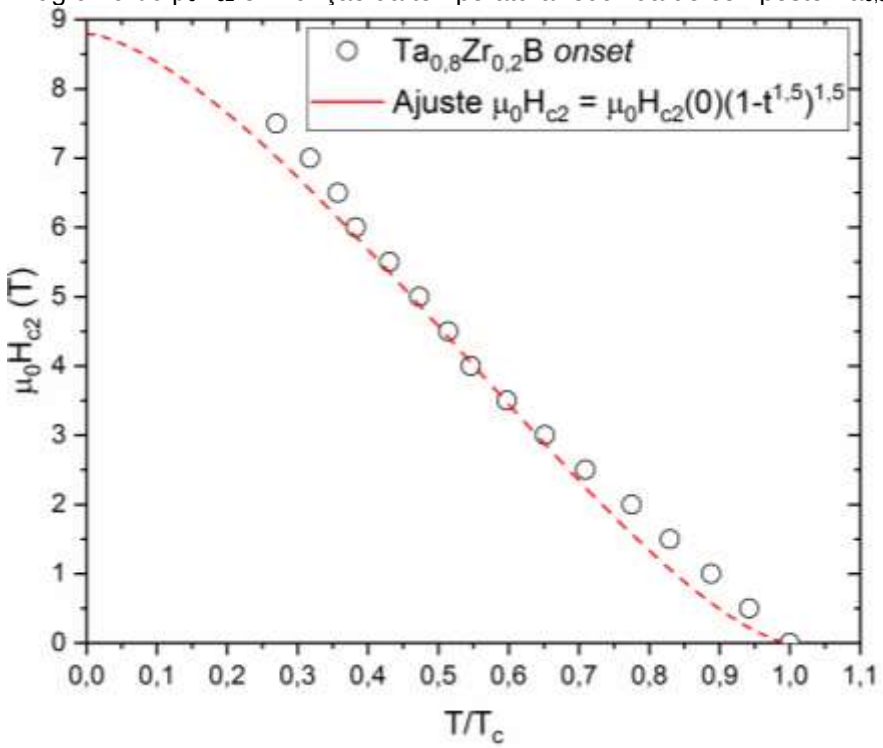
Figura 32 – Diagrama do $\mu_0 H_{c2}$ em função da temperatura reduzida com os pontos experimentais *onset* e o ajuste WHH.



Fonte: Elaborada pelo autor

Assim, para tentar um melhor ajuste no diagrama de campo critico superior, foi usado o modelo proposto pelos autores Micnas, Ranninger e Robasziewcz (1990) que levam em conta que o mecanismo de acoplamento dos pares de Cooper não usual. Esse ajuste esta mostrado na figura 33.

Figura 33 – Diagrama do μ_0H_{c2} em função da temperatura reduzida do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

O comportamento do campo critico superior da amostra $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ se ajusta com o modelo discutido na revisão bibliográfica, que é usado para descrever o comportamento do H_{c2} em alguns supercondutores multibanda, como por exemplo o comportamento do composto $TaPbTe_2$. Esse modelo leva em conta que os pares de Cooper formam em um mecanismo incomum. Usando esse modelo de ajuste temos um campo critico superior aproximadamente de 8,8 T.

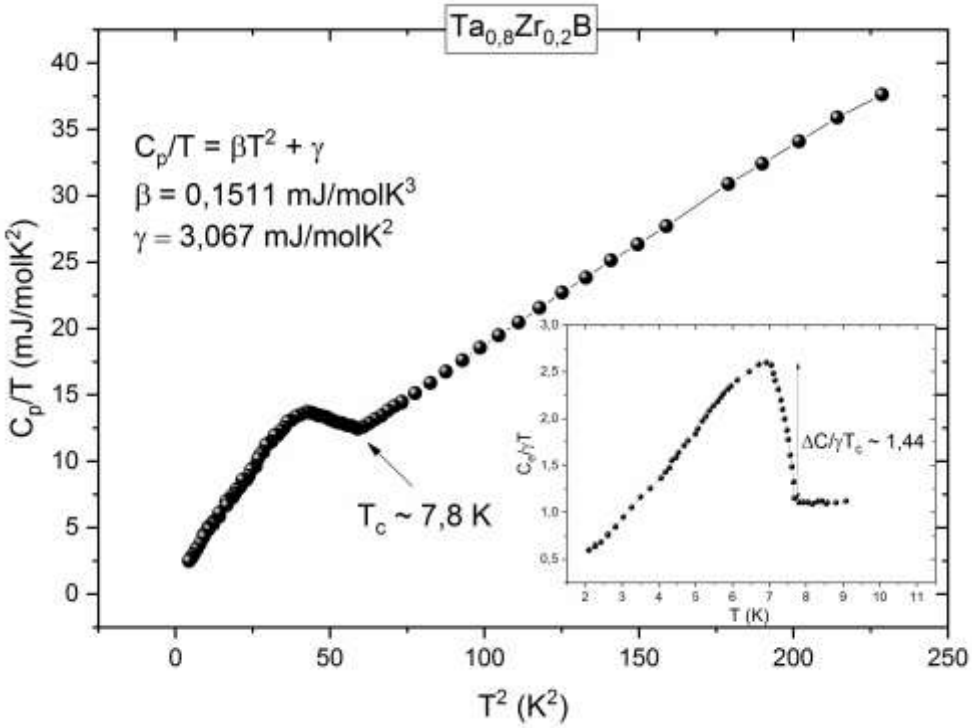
Com o valor do campo critico superior no zero Kelvin o comprimento de coerência pode ser estimado usando a equação 3 discutida no capítulo de revisão. Usando estes dados a estimativa do comprimento de coerência é de aproximadamente 6,12 nm no zero Kelvin.

Novamente a divergência encontrada no comportamento do campo crítico superior no zero Kelvin pode ser melhor entendida no cenário de material multibanda. Mais uma vez e a exemplo do resultado de H_{c1} podemos classificar este material como mais um exemplo de material supercondutor multibanda.

4.7 Medida de Calor Especifico do composto $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$

Para confirmar um estado supercondutor volumétrico na amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ foram feitas medidas termodinâmicas. Como mencionada na revisão bibliográfica a transição de fases em um estado normal para estado supercondutor é considerada uma transição de segunda ordem, pois não tem calor latente envolvido nessa transformação. Como discutido no capítulo de revisão, a transição de segunda ordem se manifesta através de uma descontinuidade representada por um “salto” na temperatura crítica de transição supercondutora. Esta assinatura no calor específico sugere sem ambiguidade que o material supercondutor obtido é volumétrico (bulk), pois trata-se de uma transição termodinâmica que depende de volume para ser observada. A figura 34 mostra o comportamento de C_p/T em função do quadrado da temperatura, a qual revela sem nenhuma dúvida uma transição de segunda ordem que ocorre na temperatura crítica de transição supercondutora.

Figura 34 - C_p/T versus T^2 e $C_e/\gamma T_c$ versus T para a amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

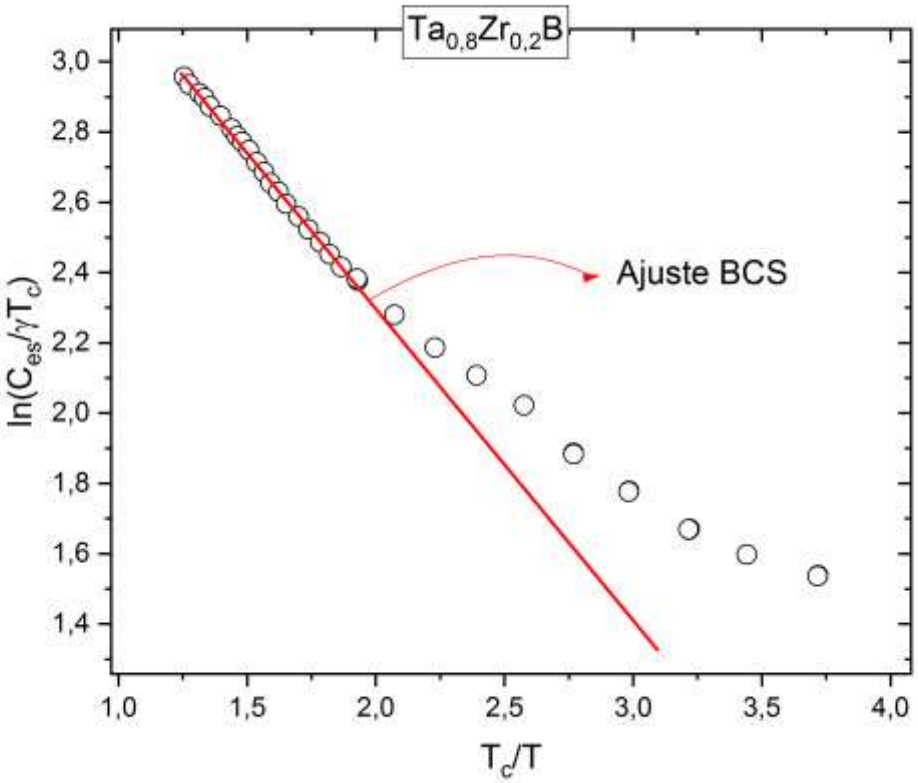
A temperatura critica supercondutora observada de aproximadamente 7,8 K é consistente com as outras medidas magnéticas e resistivas desse composto. O ajuste com a expressão de Debye dada por $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ no estado normal em

baixa temperatura permite estimar a constante de Sommerfeld em γ = 3,067 mJ/molK^2 e o coeficiente fonônico β = 0,1511 mJ/molK^4. Como explicado anteriormente, podemos estimar a temperatura de Debye com o valor do coeficiente fonônico β usando a equação 8.

$$\theta_D^3 = \frac{12\pi^4 R}{5\beta} \quad (8)$$

Onde R é constante dos gases e θ_D é a temperatura de Debye. O valor estimado da temperatura de Debye de aproximadamente 295 K. O valor de γ = 3,067 mJ/molK^2 representa uma densidade de estados moderada no nível de Fermi. Assim, separando estes coeficiente e subtraindo a contribuição fonônica do calor específico, representado na aproximação de Debye acima pelo termo βT^2, isolamos apenas a contribuição eletrônica para o calor específico. Esta contribuição eletrônica normalizada por γT_c permite avaliar com boa precisão o tamanho do salto na transição. O resultado desta operação é mostrado no inserto desta figura (figura 34), onde podemos observar que a magnitude do salto é de aproximadamente 1,44 muito perto, portanto, do valor previsto pela teoria BCS. Muito embora estes resultados sugiram um supercondutor convencional BCS o comportamento abaixo de T_c, ou seja, para temperaturas menores que T_c, um excesso de entropia surge sugerindo a existência de mais uma manifestação para o calor específico. De fato, de construirmos um gráfico de da dependência entre o $\ln(C_e/\gamma T_c)$ versus T_c/T, a teoria BCS prevê um comportamento linear, pois trata-se de um mecanismo termicamente ativado. Em outras palavras, para temperaturas inferiores a T_c a componente eletrônica do calor especifico é dominada por um termo que varia com a exponencial de $(-2\Delta/K_bT)$, onde Δ é a metade do gap de energia. A figura 35 mostra que tal comportamento não é observado, ao contrário, uma divergência é observada com relação ao comportamento linear esperado pela teoria BCS.

Figura 35 - Contribuição supercondutora ao calor especifico linearizada $\ln(C_{es}/\gamma T_c)$ em função da temperatura reduzida para amostra $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Um aspecto interessante é que o comportamento começa a divergir nas proximidade de $0,5T_c$ do comportamento esperado pela BCS. Esta mesma divergência é observada no diagrama de fases do campo crítico superior em função da temperatura reduzida mostrada na figura 36. Nesta figura a divergência com relação ao comportamento convencional esperado ocorre, de forma mais pronunciada, próximo de $0,5T_c$. Assim, este conjunto de resultados parece estar vinculado de forma mais clara ao cenário de materiais chamados de multibanda.

Este trabalho mostra evidências muito claras de manifestação multibanda no novo material de protótipo FeB, cuja composição ótima do ponto de vista de supercondutividade é $Ta_{0.8}Zr_{0.2}B$. Por este motivo, o crescimento de monocristais é de fundamental importância para que os dados acima sejam corroborados, uma vez que nenhum efeito de contorno ou fase adicional seria responsável pelo comportamento observado. Por este motivo, propomos isto para trabalhos futuros a serem realizados por nosso grupo de pesquisa.

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a substituição de Ta por Zr estabiliza a estrutura de protótipo FeB, assim como ocorre no composto de estequiometria $Ta_{1-x}Hf_xB$ (MACHADO et. al., 2015). Além disto, os resultados mostram que além da transição estrutural de CrB para FeB, os compostos estudados são supercondutores com a temperatura crítica dependente da concentração de Zr nas ligas. A amostra de composição $Ta_{0,8}Zr_{0,2}B$ tem a maior temperatura de transição supercondutora que é aproximadamente 7,8 K e essa amostra tem um comportamento de um supercondutor não convencional. Esse comportamento não usual se ajusta quando comparado com alguns modelos teóricos e experimentais de supercondutores multibanda, com isso, esse composto apresenta forte evidências de um supercondutor multibanda. Esse trabalho também sugere que a fase TaB tem um polimorfismo, a estrutura de protótipo FeB é, na verdade, uma estrutura de alta temperatura, na qual a substituição por Zr é capaz de estabilizar este protótipo.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Na amostra com maior temperatura crítica observada nesse trabalho é o composto $Ta_{0.8}Zr_{0.2}B$ Se a manifestação for observada no calor específico, pretendemos completar a possibilidade de existência do segundo gap para medidas feitas em refrigerador de diluição em colaboração com o Prof. Dr. Renato F. Jardim. Finalmente, e não menos importante, serão feitas medidas de efeito Hall para entendermos o tipo e a concentração de portadores responsáveis por este comportamento. Tentar crescer um monocristal dessa composição para poder fazer as técnicas como ARPES e ETS e confirmar a evidencia que esse trabalho sugere ao longo destas páginas.

REFERÊNCIAS

ALI, M.N. et al. Noncentrosymmetric superconductor with a bulk three-dimensional Dirac cone gapped by strong spin-orbit coupling. **Physical Review B**, v. 89, n. 2, p. 020505, 2014.

ABDEL-HAFIEZ, M. et al. Temperature depedence of lower critical field $H_{c1}(T)$ shows nodeless superconductivity in FeSe, **Physical Review B**, v. 88, n. 7, p.174512, 2013.

ADROJA, D. et al. Nodal Superconducting Gap Structure in the Quasi-One-Dimensional $Cs_2Cr_3As_3$ Investigated Using μSR Measurements. **Journal of the physical Society of Japan**, v. 86, n. 1, p. 44710, 2017.

BARDEEN; J. COOPER; L. N.; SCHRIEFFER, J.R. Theory of Superconductivity. **Phys. Rev.**, v. 108, p. 1175, 1957.

BOUQUET, F. et al. Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB_2. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, n.6, p. 856-862, 2001.

BROAKNUN, E. et al. Heat Conduction in the Vortex State of NbSe2: Evidence for Multiband Superconductivity. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 11, p. 117003, 2003.

CARRINGTON, A.; MANZANO, F. Magnetic penetration depth of MgB_2. **Physical C**, v. 385, n. 1, p. 205-214, 2003.

CHAD, V. M. **Estudo experimental e calculo termodinâmico do sistema tântalo boro.** 2003. 71f. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, 2003.

CHEN, K. et al. Study of MgB_2/I/Pb tunnel juctions on MgO (211) substrates. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 1, p. 12502, 2008.

ESKILDSEN, M.R. et al. Vortex Imaging in the π Band of Magnesium Diboride. **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, n. 18, p. 187003, 2003.

FAILAMANI, F. et al. High Temperature FeB-type Phases in the Systems Ta-{Ti,Zr,Hf}-B. **Journal of Phase Equelibria and Diffusion**, v. 36, n. 6, p. 620-631, 2015. ISSN 1547-7037.

GINZBURG; V. L.; LANDAU, L. D. **J. Exptl. Theoret. Physo**, v. 20, p.1064, 1950.

GUREVICH, A. Limits of the upper critical field in dirty two-gap superconductors. **Physica C**, v. 456, n. 1, p. 160-169, 2007.

HARDY, G. F.; HULM, J. K. The Superconductivity of Some Transition Metal Compounds. **Physical Review Journals Archive**, v. 93, n. 5, p. 1004-1016, 1954.

HUNT, F. et al. Two-band superconductivity in $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$ at very high magnetic fields. Nature, v. 453, p. 903-905, 2008. ISSN 1476-4687

KAUFMAN, I. Coupled termochemical and phase diagram data for tantalum based binary alloys, **Calphad**, v. 15, n.3, p. 243-259, 1991.

KOGAN, V.G.; MARTIN, C. e PROZOROV, R. Superfluid density a specific heat within a self-consitent scheme for a two-band superconductor. **Physic Review B**, v. 80, n. 1, p. 14507, 2009.

KRAUS, W.; NOLZE, G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **J. Appl. Cryst.**, v. 29, p. 301-303, 1996. ISSN 0021-8898

MACHADO, A. J. S. et al. $Ta_{1-x}Hf_xB$: a new feb-prototype superconductor. **Superconductor science and technology**, v. 28, n. 9, p. 095016, 2015.

MATTHIAS, B. T.; HULM, J. K. A Search for New Superconducting Compounds, **Phys. Rev.**, v. 87, n. 5, p. 799-806, 1952.

MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleifahigkeit. **Naturwissenchaften**, v. 21, n. 44, p. 787-788, 1933.

METLUSHKO, V. et al. Anisotropic Upper Critical Field of LuN_2B_2C. **Physics Reviews Letters**, v. 79, n. 9, p. 1738-1741, 1997.

MICNAS, R; RANNINGER, J.; ROBASZKIEWICZ, S. Superconductivity in narrow-band systems with local nonretarded attractive interactions. **Reviews of Modern Physics**, v. 62, n. 1, p. 113-171, 1990.

MUN, E. et al. Anisotropic Hc2 up to 92 T and the signature of multiband superconductivity in $Ca_{10}(Pt_4As_8)((Fe_{1-x}Pt_x)_2As_2)_5$. **Physical Review B**, v. 85, n. 10, p. 100502, 2012.

NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature**, v. 410, p. 63-64, 2001. ISSN 1476-4687

OKADA, S. et al. Single crystals of TaB, Ta_3B_4 and TaB_2, as obtained from high-temperature metal solutions, and their properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 128, n. 1, p.1120-1124, 1993.

OKAMOTO, H. Comment on B-Ta (Boron-Tantalum). **J. Phase Equilib.**, v. 14, n. 3, p. 393-394, 1993.

ONNES, H.K. The resistance of pure mercury at helium temperatures. **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 12, n.1, 1911.

PADAMSEE, H.; NEIGHDOR, J. E.; SHIFFMAN, J. Quasiparticle phenomenology for thermodynamics of strong-coupling superconductors. **Low Temp. Phys.**, v.12, n.3, p. 387-411, 1973.

PUREUR, P. Supercondutividade: uma introdução. **XI Escola do CBPF**, v.1, p. 60, n.1, 2012.

RENOSTO, S. T. et al. Evidence of multiband behavior in the superconducting alloy $Zr_{0.96}V_{0.04}B_2$. **Phys. Rev. B**, v. 87, n.17, p. 174502, 2013.

REN, C. et al. Evidence for two Energy Gaps in superconducting $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ Simgle Crystals and the Breakdown of the Uemura Plot. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 1, 2008.

REN, C. et al. Temperature dependence of the lower critical field Hc1 in SmFeASO0.9F0.1 and Ba0.6K0.4Fe2As2 iron-arsenide superconductors. **Physical C**, v. 469, n. 9, p. 599-605, 2009.

RJABININ, J. N.; SCHUBNIKOW, L.W. Magnetic properties and critical currents of superconducting alloys. **Nature**, v. 7, p. 122–125, 1935.

ROBERTS, B.W. Survey of Superconductive Materials and Critical Evaluantion of Selected Properties. **General Electric Research and Development, Box 8, Schenectady**, N.Y. 12301, 1975.

SASMAL, K. et al. Lower critical field, anisotropy, and two-gap features os LiFeAs. **Physical Review B**, v. 81, n. 14, p. 144512, 2010.

SAMUELY, P. et al. Point-contact spectroscopy of MgB_2. **Physica C**, v. 385, n. 1, p. 244-254, 2003.

SEYFARTH, G. et al. Multiband Superconductivity in The Heavy Fermion Compound. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 10, p. 107004, 2005

SHULGA, S. et al. Upper Critical Field Peculiarities of Superconducting YNi_2B_2C and $LuNi_2B_2C$. **Physics Review Letters**, v. 80, n. 8, p.1730-1733, 1998.

SOUMA, S. et al. The origin of multiple superconducting gaps in MgB_2. **Nature Materials**, v. 423, p. 65, 2003.

SUHL, H.; MATTHIAS, B.T.; WALKER, L.R. Bardeen-Cooper-Schrieffer Theory of Superconductivity in the Case of Overlapping Bands. **Phys. Rev. Lett.**, v. 3, n. 12, p. 552-554, 1959.

UDOMSAMUTHIRUN, P. et al. H_{c2} of anisotropy two-band superconductors by Ginzburg–Landau approach. **Physica C**, v. 434, n. 1, p. 62-66, 2006.

WERTHAMER, N. R.; HELFAND, E.; HOHENBERG, P. C. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2}. III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. **Physics Review**, v. 147, n. 1, p. 295-302, 1966.

ZHITOMIRSKY, M.E.; DAO, V.H. Ginzburg-Landau theory of vortices in a multigap superconductor. **Phys. Rev. B***,* v. 69, n. 5, p. 054508, 2004.