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

SERGIO TUAN RENOSTO

**ESTUDO DA SUPERCONDUTIVIDADE EM DIBORETOS DE METAIS
DE TRANSIÇÃO (MeB_2), COM PROTÓTIPO AlB_2 E SUAS VARIAÇÕES**

**Lorena - SP
2015**

SERGIO TUAN RENOSTO

**ESTUDO DA SUPERCONDUTIVIDADE EM DIBORETOS DE METAIS DE
TRANSIÇÃO (MeB₂), COM PROTÓTIPO AlB₂ E SUAS VARIAÇÕES**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais na Área de Supercondutividade Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Maior, 2015

**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)

Renosto, Sergio Tuan
Estudo da Supercondutividade em Diboretos de
Metais de Transição (MeB₂), com Protótipo AlB₂ e suas
Variações. / Sergio Tuan Renosto; orientador Antonio
Jefferson da Silva Machado - ed. reimpr., corr. - 2015
Lorena, 2015.
152 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Supercondutividade Aplicada) - Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015

Orientador: Antonio Jefferson da Silva Machado
1. Diboretos de metais de transição. 2.
Supercondutividade multibandas. I. Título. II.
Machado, Antonio Jefferson da Silva , orient.

Dedico esse trabalho a memória do técnico
Geraldo Prado

* 20/08/1954 – 20/01/2014

*''People are much better at measuring things than
understanding their significance.''*

Bernd Theodor Matthias

Agradecimentos

Aqueles com os quais já conversei sobre muitas coisas da vida já devem ter me ouvido comparar a seção de agradecimentos de Testes a finais de festas onde o anfitrião, inebriado pelo álcool na companhia de tantos amigos, diz amar a todos no momento de despedida. Esse “amor”, distribuído assim de maneira gratuita e generalizada, acaba por perder seu significado ou, pelo menos, não diferencia as pessoas cujas presenças realmente importaram naquela festa. Aqui, faço a opção de ser um anfitrião comedido e restrinjo-me a agradecer as pessoas que contribuíram na minha vida profissional e, conseqüentemente nesse trabalho, ao longo desses anos. Os amigos que por ventura eu venha esquecer me perdoarão, uma vez que somos amigos, e entenderão a importância de fazer essa seção da forma que farei. Começo agradecendo principalmente à minha amiga e companheira Livia pelo apoio incondicional desde nossa graduação. Aos companheiros de “luta”: *Caju*, Fred, Orlando, Mario, Kahl, Farrão, *Pastor* e *Bombril*, obrigado pela ajuda. Minha ignorância em Ciências, e em coisas da vida, freqüentemente é diminuída em minhas conversas com eles. Muito respeitosamente e ciente da importância na minha formação, agradeço aos Professores Zachary Fisk (UCI), José Albino de Aguiar (UFPe), Victor Moshchalkov (KUL), Roberto Escudero (UNAM), por permitirem que medidas fossem realizadas em seus laboratórios. Contrariando o ditado, “gratidão tem memória curta”, lembro-me de no final do mestrado ter conhecido o Professor Jefferson Machado em um curso praticamente “encomendado” de Quântica. Talvez o Professor não saiba, mas tem grande responsabilidade na minha formação, pelo menos eu acredito a parte bem sucedida dela. Assim com extrema gratidão e respeito agradeço a ele pela orientação e o apoio durante o doutorado. Deste modo não posso deixar de escrever que foi um verdadeiro privilégio ter estado ao lado de todas essas pessoas.

Ainda, sinto-me extremamente grato à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão das bolsas de doutorado (Proj.2011/05961-3) e de estágio pesquisa no exterior (Proj.2014/01581-0), cabendo ainda mencionar que recursos indispensáveis para a execução desse trabalho provem dos projetos 2009/54001-2 e 2010/11770-3, também financiados pela FAPESP.

RESUMO

RENOSTO, S. T. **Estudo da Supercondutividade em Diboretos de Metais de Transição (MeB₂), com Protótipo AlB₂ e suas Variações.** 2015. 152 p. Tese (Doutor em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

O grupo de diboretos isoestruturais ao MgB₂ com estrutura representada pelo protótipo AlB₂ é considerado candidato à supercondutividade. Contudo, a existência do estado supercondutor é um fenômeno raro nesse grupo de materiais, de fato a grande maioria dos diboretos de metais de transição é caracterizada por um T_c menor que 0,7 K. Nesse grupo, os compostos normais HfB₂, VB₂, YB₂ e ZrB₂ exibem assinatura do comportamento paramagnético de Pauli em baixas temperaturas. Nesse trabalho é mostrado que a substituição parcial do metal (Hf e Zr) por V nas amostras M_{1-x}V_xB₂, gera distorções da rede cristalina, com o surgimento de um estado supercondutor volumétrico. As medidas magnéticas, elétricas e térmicas revelam um T_c máximo atingindo 8,7 e 9,3 K para as respectivas amostras de composição Zr_{0,96}V_{0,04}B₂ e Hf_{0,97}V_{0,03}B₂, com valores elevados de $\mu_0 H_{c2(0)}$ (~16 e ~21 T, respectivamente). Nessas amostras, os resultados a cerca do comportamento do $\mu_0 H_{c1}(T)$, do $C_p(T)$ e da $V_{Hall}(T)$, e medidas de ETS (*electronic tunneling spectroscopy*) em um monocristal, revelam a claras assinaturas da supercondutividade multibanda, tal como é reportado para o MgB₂. Ainda, resultados mostram a que a existência do estado supercondutor no ZrB₂ parece não ser uma exclusividade da substituição por V, já que é observada também na amostra de Zr_{0,96}Y_{0,04}B₂, cujo T_c atinge 6,7 K novamente com assinatura de comportamento multibanda. Também são mostrados os resultados da existência dos comportamentos magnéticos competitivos nas amostras do sistema Zr_{1-x}Al_xB₂, com um surpreendente ordenamento ferromagnético. Nesse mesmo cenário, também é mostrado que substituição de Nb por Ni é hábil em elevar a temperatura crítica do composto NbB_{2-δ} de 3,6 K para 6,0 K. Já em outros boretos, como nos sistemas Th_{1-x}M_xB₁₂ (M = Zr, Sc, Y, Ti Hf) em condições especiais de síntese e substituição a fase ThB₁₂ (inexistente no equilíbrio) pode ser estabilizada, onde se observa para amostra Th_{0,97}Zr_{0,03}B₁₂ um T_c próximo a 5,5 K e comportamento supercondutor BCS, porém com um baixo valor do parâmetro k o que abre discussão para uma classe nova de supercondutores do tipo 1,5.

Palavras-chave: Diboretos de metais de transição, Supercondutividade Multibandas

ABSTRACT

RENOSTO, S. T. **Study of the Superconductivity in Metals Transitions Diborides (MeB_2), with AlB_2 Prototype and Variations.** 2015. 152 p. These (Doutor em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

The diborides group isostructural to MgB_2 represented by AlB_2 prototype structure are considered important candidates for superconductivity. However, the existence of the superconducting state is a rare phenomenon in this group of materials, indeed the majority of transition metal diborides are characterized by a T_c lower than 0.7 K. In this group, the normal compounds HfB_2 , VB_2 , YB_2 , and ZrB_2 exhibit signature Pauli paramagnetic behavior at low temperatures. In this work it is shown that the metal partial substitution (Hf and Zr) by V in $\text{M}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$ samples generates distortions of the crystal lattice, with the emergence of a bulk superconducting state. The magnetic, electric and thermal measurements reveal a maximum T_c reaching 8.7 and 9.3 K for the respective samples $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$ and $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$ composition with high values of $\mu_0 H_{c2(0)}$ (~ 16 and ~ 21 T, respectively). In these samples, the results about the behavior $\mu_0 H_{c1}(T)$, $C_p(T)$, and $V_{\text{Hall}}(T)$; and ETS (*electronic tunneling spectroscopy*) measurements in a single crystal; reveal a clear signatures of multiband superconductivity such as reported to the MgB_2 . Furthermore, the results show that the existence of the superconducting state ZrB_2 appears to be not exclusive by V substitution, it is also observed in the sample $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$ whose T_c reaches 6.7 K again with signature multiband behavior. Also shown are the results of the existence of competitive magnetic behavior in samples of $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ system, with a surprising ferromagnetic ordering. In this same scenario, it is also shown that substitution of Nb by Ni is able to raise the critical temperature of the $\text{NbB}_{2-\delta}$ compound from 3.6 K to 6.0 K. Since other borides as in $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}, \text{Hf}$) systems, in special conditions of synthesis and substitution the ThB_{12} phase (non-existent in the equilibrium conditions) can be stabilized, which is observed to $\text{Th}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{B}_{12}$ sample with T_c close to 5.5 K and BCS superconducting behavior, but with a low of the k parameter value opening discussion for a new class of 1.5 type superconductors.

Keywords: Transition metal diborides, Multiband Superconductivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do gap supercondutor (um gap isotrópico).....	19
Figura 2: Medidas dos gap supercondutores das bandas de σ e π por ETS (<i>electronic tunneling spectroscopy</i>), em junções de MgB_2 -isolante-metal.....	20
Figura 3: Estados ligantes σ no nível de Fermi proveniente do orbital $p_{x,y}$ do B; Estados ligantes π no nível de Fermi proveniente do orbital p_z ; Exemplo de um modo vibracional dos átomos de B (E_{2g}) acoplados fortemente pelos estados eletrônicos σ no nível de Fermi.....	21
Figura 4: Medidas da intensidade ARPES (<i>angle-resolved photoemission spectroscopy</i>), a 45 K, para a relação de dispersão na direção do vetor de onda ΓKM (AHL) em um monocristal de MgB_2	22
Figura 5: Dependência da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado, extraída por medidas de calor específico, no MgB_2 em comparação com os resultados conhecidos para o Nb.....	23
Figura 6: Dependência da componente eletrônica do calor específico versus temperatura em amostras de MgB_2 , em comparação com os ajustes ao comportamento convencional proposto pela a teoria BCS.....	24
Figura 7: Dependência da componente eletrônica do calor específico versus temperatura para o MgB_2 (pontos), em comparação com simulações propostas pelo modelo Separável (linhas contínuas) em termos do parâmetro de anisotropia.....	26
Figura 8: Dependência do coeficiente Hall (R_H) com a temperatura e campo magnético aplicado para o MgB_2	28
Figura 9: Esboço da dependência de T_c com a estrutura cristalina dos metais de transição....	30
Figura 10: Medida de C_p versus T para uma amostra de V_3Si mostrando os saltos no calor específico referente à transição supercondutora, fortemente dependente do campo, e da transição martensítica em aproximadamente 23 K. O inserto mostra a contribuição do campo à T_m	31
Figura 11: Representação esquemática da dependência da temperatura crítica e da temperatura martensítica em função da pressão, para o V_3Si	32
Figura 12: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema B – Zr.....	37
Figura 13: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema B – Hf.....	37
Figura 14: Esquema da medida de corrente versus voltagem no tunelamento de elétrons através de um isolante delgado entre os metais normais. A curva é linear para pequenos valores da voltagem de polarização. Curva para o tunelamento através da barreira entre um supercondutor e um metal normal onde a relação não é linear, depende fortemente da temperatura.....	42
Figura 15: Difrátogramas para as amostras de composição nominal $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,09$	43
Figura 16: Variações dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da concentração de vanádio, para as amostras de composição nominal $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$	44
Figura 17: Comparação dos difratogramas entre as ligas de composição $\text{Zr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{B}_2$ e $\text{Zr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{B}_2$	45

Figura 18: Micrografias MEV das microestruturas das amostras de composição nominal (a) $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ e (b) $Zr_{0,95}V_{0,05}B_2$	46
Figura 19: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,99}V_{0,01}B_2$. O inserto desta Figura mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado na isoterma de 2,0 K.....	48
Figura 20: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ com campo de 50 Oe. O inserto desta Figura mostra a dependência de M com o campo aplicado a 2,0 K.....	49
Figura 21: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,8}V_{0,2}B_2$ com campo de 50 Oe. O inserto desta Figura mostra a dependência de M com o campo aplicado a 2,0 K.....	50
Figura 22: Tendência do comportamento da temperatura crítica versus o teor de V, dentro do limite de solubilidade no sistema $Zr_{1-x}V_xB_2$	51
Figura 23: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra $V_{0,98}Zr_{0,02}B_2$, com campo magnético aplicado de 50 Oe.....	52
Figura 24: Difratoograma da amostra de composição $V_{0,98}Zr_{0,02}B_2$	53
Figura 25: Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema binário V-B.....	53
Figura 26: Micrografia MEV da microestrutura da amostra de composição $V_{0,98}Zr_{0,02}B_2$	54
Figura 27: Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$	55
Figura 28: Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$, com diferentes valores de campo magnético aplicado.....	56
Figura 29: Diagrama de $\mu_0 H_{c2}$ versus temperatura, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. A linha contínua corresponde ao comportamento estimado pelo ajuste: $\mu_0 H_{c2(T)} = \mu_0 H_{c2(0)}[1 - (T/T_c)^2]$	56
Figura 30: Medidas do momento magnético em função do campo aplicado, em diversas temperaturas, para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$	58
Figura 31: Diagrama linearizado de H_{irr} em função da temperatura, extraído a partir das medidas de $m(H)$. A linha corresponde ao comportamento de $H_{irr}(T)$ estimado pela teoria GT.....	59
Figura 32: a) Medidas do momento magnético em função do campo aplicado em diversas temperaturas, para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner. b) Diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético.....	60
Figura 33: Diagrama de $\mu_0 H_{c1}$ versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$	61
Figura 34: a) Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida com a estima das contribuições das bandas π e σ , para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. b) Dependência do campo crítico com a temperatura reduzida para o supercondutor de dois gap MgB_2 , a curva sólida foi obtida usando a teoria TG-BCS.....	62
Figura 35: a) Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida com o ajuste usando a teoria TG-GL, para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. b) Dependência do campo crítico com a temperatura reduzida para o supercondutor de dois gap MgB_2 , os pontos cheios referem-se ao ajuste com a teoria TG-GL.....	62

Figura 36: Curva linearizada da medida de C_p/T versus T^2 , em campo magnético nulo, para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. O inserto mostra a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico em função da temperatura.....	64
Figura 37: Contribuição supercondutora ao calor específico linearizada $\ln(C_s/\gamma T_c)$, como função de T_c/T para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. A linha continua corresponde ao comportamento previsto pela teoria BCS.....	65
Figura 38: Difrátograma de raios-X, geometria Bragg-Brentano, do monocristal $Zr_{1-x}V_xB_2$	66
Figura 39: Varredura ômega, <i>Rocking Curve</i> , em torno da condição de Bragg (100) do monocristal $Zr_{1-x}V_xB_2$. No inserto é mostrada a varredura ômega em torno de (200).....	66
Figura 40: Micrografia MEV do monocristal de $Zr_{1-x}V_xB_2$	67
Figura 41: Medida da magnetização versus temperatura, na direção cristalográfica do plano ab, para a amostra monocristalina $Zr_{1-x}V_xB_2$	68
Figura 42: Medidas de magnetização na amostra monocristalina $Zr_{1-x}V_xB_2$ (a) com campo magnético aplicado na direção do eixo c, (b) Comparação das medidas de magnetização versus temperatura nas diferentes direções da célula unitária.....	69
Figura 43: Condutância diferencial normalizada, medida no intervalo de temperatura de 1,7 até 20 K, com voltagem de ± 8 mV (as curvas foram verticalmente deslocadas).....	70
Figura 44: Difrátogramas para as amostras de composição nominal $Hf_{1-x}V_xB_2$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,04$	72
Figura 45: Variações dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da concentração de vanádio, para a liga de composição nominal $Hf_{1-x}V_xB_2$	73
Figura 46: Magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$, com campo aplicado de 50 Oe nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> . O inserto desta Figura mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado, na isoterma de 2,0 K.....	74
Figura 47: Tendência do comportamento da temperatura crítica versus o teor de V, dentro do limite de solubilidade no sistema $Hf_{1-x}V_xB_2$	75
Figura 48: Medida de resistência elétrica versus temperatura, a campo zero, para a amostra de composição $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$	76
Figura 49: Medidas da resistência elétrica normalizada versus temperatura para a amostra de composição $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$, com campo magnético aplicado.....	77
Figura 50: Diagrama de $\mu_0 H_{c2}$ versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$. A linha contínua corresponde ao comportamento estimado pelo ajuste: $\mu_0 H_{c2(T)} = \mu_0 H_{c2(0)}[1 - (T/T_c)^2]$	77
Figura 51: Medidas de Magnetização em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.....	78
Figura 52: Diferença entre a linha Meissner e o sinal de magnetização, obtido para a amostra de composição $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$	79
Figura 53: Diagrama de $\mu_0 H_{c1}$ versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$	79

Figura 54: Medidas em He^3 de calor específico versus temperatura, sem e com campo magnético aplicado para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$. Os insertos apresentam a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico com a temperatura.....	81
Figura 55: Medidas em He^3 de calor específico versus temperatura, sem e com campo magnético aplicado, para a amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$. Os insertos apresentam a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico com a temperatura.....	83
Figura 56: Medidas da voltagem Hall versus temperatura para a amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, utilizando uma corrente de excitação de 5000 μA e um campo magnético aplicado de 9 T.....	84
Figura 57: Medidas do calor específico versus temperatura para as amostras ZrB_2 (em $\mu_0 H = 0$) e $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ (em $\mu_0 H = 0$ e 9 T).....	86
Figura 58: Difratogramas para as amostras de composição nominal $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1-x}\text{C}_x$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,03 < x < 1$	88
Figura 59: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$	89
Figura 60: Magnetização em função do campo magnético aplicado a 2,0 K, para a amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$	90
Figura 61: Difratograma de raios-X da amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$	92
Figura 62: Magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$, nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> . Uma temperatura crítica de transição supercondutora foi observada nas proximidades de 6,7 K.....	93
Figura 63: Dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,5 K para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$, revelando uma assinatura de um supercondutor do tipo II.....	93
Figura 64: Medida de resistência elétrica versus temperatura, a campo zero, para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$, mostrando uma clara transição supercondutora nas proximidades de 6,5 K.....	94
Figura 65: Medidas da resistência elétrica normalizada versus temperatura para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$, com campo magnético aplicado.....	95
Figura 66: Diagrama de H_{c2} versus T , extraído a partir das medidas de resistência elétrica para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$	96
Figura 67 Medidas do momento magnético em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.....	97
Figura 68: Diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético, obtida para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$	97
Figura 69: Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$	98
Figura 70: Medidas do calor específico versus temperatura, sem campo magnético aplicado, para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$	99
Figura 71: Dependência linearizada do calor específico com a temperatura para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$. O inserto apresenta a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico, por γ no estado normal, com a temperatura.....	99

Figura 72: Magnetização versus campo magnético aplicado para a amostra de composição $Zr_{0,99}Al_{0,01}B_2$, na isoterma de 2,0 K.....	101
Figura 73: Magnetização versus temperatura, com a aplicação de uma campo magnético <i>DC</i> de 0,1 T, na amostra $Zr_{0,98}Al_{0,02}B_2$. O inserto mostra o comportamento $M(H)$ nas isotermas de 3,0 e 300 K.....	102
Figura 74: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado para várias isotermas na amostra de composição $Zr_{0,96}Al_{0,04}B_2$	103
Figura 75: Microestrutura da amostra de composição $Zr_{0,96}Al_{0,04}B_2$	104
Figura 76: Medidas de Magnetização em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para as amostras de composição $Zr_{0,98}Al_{0,02}B_2$, $Zr_{0,97}Al_{0,03}B_2$ e $Zr_{0,96}Al_{0,04}B_2$	106
Figura 77: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema B – Nb.....	108
Figura 78: Difrátogramas para as amostras de composição nominal $Nb_{1-x}Ni_xB_2$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,10$	110
Figura 79: Variação dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da concentração de Ni, para o composto de composição nominal $Nb_{1-x}Ni_xB_2$	110
Figura 80: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Nb_{0,99}Ni_{0,01}B_2$, nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.....	111
Figura 81: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Nb_{0,95}Ni_{0,05}B_2$, nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.....	112
Figura 82: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Nb_{0,93}Ni_{0,07}B_2$, nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.....	112
Figura 83: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Nb_{0,91}Ni_{0,09}B_2$, nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.....	113
Figura 84: Magnetização em função da temperatura para a amostra $Nb_{0,90}Ni_{0,10}B_2$, nos regimes <i>ZFC</i> e <i>FC</i> a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.....	113
Figura 85: Medidas do momento magnético em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $Nb_{0,91}Ni_{0,09}B_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.....	114
Figura 86: Diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético, obtida para a amostra de composição $Nb_{0,91}Ni_{0,09}B_2$	115
Figura 87: Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $Nb_{0,91}Ni_{0,09}B_2$	115
Figura 88: Esquema da célula unitária da estrutura do protótipo UB_{12}	117
Figura 89: Diagrama esquemático da dependência do parâmetro de rede nos compostos do tipo $MetalB_{12}$ [123] versus o raio iônico metálico.....	118
Figura 90: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema Th – B.....	119

Figura 91: Difratoograma das amostras de composição nominal $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{B}_{12}$	121
Figura 92: Difratoogramas para as amostras de composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,20$	122
Figura 93: Fases observadas nas amostras e variação do parâmetro de rede em função da concentração de Zr, para a liga de composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$	124
Figura 94: Difratoograma de um pedaço da amostra de composição nominal $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ tratado termicamente na temperatura de 1000°C por 5 horas.....	125
Figura 95: Difratoogramas para as amostras de composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ e Hf), com x variando de $0,20$ e $0,10$	126
Figura 96a-c: Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{Th}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. Os inserts mostram a dependência da magnetização com o campo aplicado a $2,0\text{ K}$	127
Figura 97a-b: Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{Th}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,90}\text{Hf}_{0,10}\text{B}_{12}$. Os inserts mostram a dependência da magnetização com o campo aplicado a $2,0\text{ K}$	128
Figura 98: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Th}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{B}_{12}$	129
Figura 99: Medidas do momento magnético em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.....	130
Figura 100: Diferença entre a linha Meissner e o sinal de magnetização, obtido para a amostra de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$	130
Figura 101: Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de momento magnético da amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$	131
Figura 102: Medida de resistividade elétrica versus temperatura, a campo zero, para a amostra de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$	132
Figura 103: Medidas da resistência elétrica normalizada versus temperatura para a amostra de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$, com campo magnético aplicado.....	133
Figura 104: Diagrama de H_{c2} versus τ , extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. A linha continua corresponde ao comportamento de $H_{c2}(\tau)$ estimado pelo ajuste convencional $H_{c2(T)} = H_{c2(0)} [1 - (T/T_c)^2]$	134
Figura 105: Medida de Cp/T versus T^2 , em campo magnético nulo, para a amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. O inserto mostra a dependência contribuição eletrônica do calor específico em função da temperatura.....	135
Figura 106: Curva linearizada da contribuição eletrônica ao calor específico $\ln(Cp_{el}/\gamma T)$ versus T_c/T , em campo magnético nulo, para a amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$	136

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Supercondutividade Multibanda.....	17
1.2 Instabilidades Estruturais.....	29
1.3 Supercondutividade nos Compostos com Estrutura AlB_2	34
1.2 Diagramas de Fase dos Sistemas Zr-B e Hf-B.....	36
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
2.1 Preparação e Síntese.....	39
2.2 Caracterização Microestrutural.....	39
2.3 Caracterização Supercondutora.....	40
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.1 Sistema $Zr_{1-x}V_xB_2$	43
3.1.1 Parâmetros Críticos.....	54
3.1.2 Medida de Calor Específico.....	63
3.1.3 Monocristal.....	65
3.2 Sistema $Hf_{1-x}V_xB_2$	71
3.2.1 Parâmetros Críticos.....	75
3.3 Medidas de Calor Específico em He^3	80
3.4 Sistema $Hf_{0,97}V_{0,03}B_{2-x}C_x$	87
3.5 Sistema $Zr_{1-x}Y_xB_2$	90
3.6 Sistema $Zr_{1-x}Al_xB_2$	100
3.6.1 Medidas de Magnetização em Altas Temperaturas.....	104
3.7 Sistema $Nb_{1-x}Ni_xB_2$	107
3.8 Outros Boretos.....	116
3.8.1 Estrutura UB_{12}	116
3.8.2 Sistemas $Th_{1-x}M_xB_{12}$	120
4 CONCLUSÕES.....	137
REFERÊNCIAS.....	140
ANEXO - Desenvolvimento/Construção do Forno a Arco Vertical.....	148

1 INTRODUÇÃO

1.1 Supercondutividade Multibanda

Quando alguns materiais são aquecidos ou resfriados, eles podem sofrer uma transição de fase para um estado que exibe um novo tipo de ordem. Por exemplo, metais como o ferro e o níquel tornam-se ferromagnéticos em temperatura ambiente, isso ocorre em virtude do emparelhamento dos momentos magnéticos que produz uma rede de magnetização remanescente em campo zero. Outros elementos, como o chumbo e o tântalo tornam-se supercondutores em temperaturas criogênicas gerando uma condução elétrica com resistência nula e diamagnetismo perfeito. De maneira geral, a presença de um estado supercondutor pode ser considerada um fenômeno raro entre a maioria dos materiais conhecidos [1].

O surgimento da supercondutividade num material é acompanhado por um abrupto conjunto de mudanças em várias das propriedades físicas, fator marcante de uma transição de fase. A ordem da transição da fase supercondutora foi uma questão amplamente debatida. Experimentos indicaram que a transição é de segunda ordem, isso significa que não há calor latente, no entanto, na presença de um campo magnético externo isso muda pelo fato de que no estado supercondutor a entropia é menor do que no estado normal. Como consequência disso, quando o campo magnético atinge valores iguais ao campo crítico, a transição de fase do estado supercondutor para o estado normal leva a uma diminuição na temperatura do material supercondutor [2].

Em geral, a presença do parâmetro de ordem supercondutor envolve um tipo muito especial de acoplamento entre elétrons mediado por fônon. A força de atração vem de uma polarização dinâmica da rede, primeiramente sugerida por Fröhlich [3], cujo 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 atrai o segundo elétron em virtude do aumento do potencial local. Nos metais os fônons assumem energia máxima em torno de $\hbar\omega_D \sim 0,01$ e $0,02$ eV, o que indica que apenas uma pequena fração de elétrons nas vizinhanças do nível de Fermi podem ser emparelhados. Cooper na teoria BCS, mostrou que o singlete eletrônico formado por um par de elétrons com spins emparelhados, gera um sistema fortemente correlacionado com uma energia menor do que o dobro da energia de Fermi [4]. Os parâmetros supercondutores como a profundidade de penetração λ_L e o comprimento de coerência ξ emergem como consequências naturais da teoria BCS. A

equação de London é obtida para campos magnéticos que variam lentamente no espaço e assim, o fenômeno central da supercondutividade, o efeito Meissner, é obtido naturalmente. Esses elétrons dos pares de Cooper ocupam o estado fundamental BCS, descrito em termos de uma função de onda ψ macroscópica, onde a energia do estado fundamental BCS é separada dos níveis de energia dos elétrons desemparelhados por um *gap* de energia finito (Δ).

Em um metal normal a componente eletrônica do calor específico é linearmente proporcional à temperatura, como ditada pela expressão de Debye em baixas temperaturas: $C_{p_{ele}} = \gamma T$, onde γ é chamado de constante de Sommerfeld, que reflete a densidade de estados no nível de Fermi ($N(E_F)$). Contudo, em um material supercondutor a transição supercondutora apresenta-se como um “salto” descontínuo em $C_{p_{ele}}$, constituindo-se uma evidência experimental contundente da ocorrência de uma transição de fase em T_c , com uma forte quebra da linearidade após a transição. Esse comportamento é ditado por uma dependência não linear dessa componente com a temperatura, por: $C_{p_{ele}} \sim \exp(-2\Delta/K_B T)$. A dependência exponencial é uma das claras evidências da existência do *gap* supercondutor. Entretanto, é importante ressaltar que o intervalo de energia do *gap* nos supercondutores é de natureza totalmente distinta dos *gap* descritos pela teoria de bandas eletrônicas. Na teoria de bandas, o *gap* origina-se da interação de Bloch dos elétrons com o potencial periódico da rede cristalina. Num supercondutor, o intervalo proibido ocorre em energias próximas ao nível de Fermi, decorrente de um efeito de muitos corpos no gás de elétrons. Tal como é indicado na Figura 1, o *gap* é relacionado à superfície de Fermi de tal modo que não existem estados de Bloch com energias no intervalo $E_F \pm \Delta$.

As excitações de elétrons através do *gap* dão origem ao comportamento exponencial do calor específico no estado supercondutor em temperaturas inferiores ao T_c . Tanto as experiências quanto a teoria mostram que a largura do *gap* é dependente da temperatura e se anula em T_c . De fato, o campo crítico, as propriedades térmicas e as propriedades eletromagnéticas de um supercondutor são conseqüências da existência desse *gap*. Em circunstâncias especiais, a supercondutividade pode ocorrer em materiais com mais de um *gap*. Recentemente a existência de dois *gaps* supercondutores no diboreto de magnésio foi reconhecida em virtude de uma série de evidências experimentais relativas ao seu comportamento supercondutor.

Figura 1: Representação esquemática do *gap* supercondutor (um *gap* isotrópico).

Fonte: Elaborada pelo autor

No MgB_2 numerosas experiências revelaram um comportamento supercondutor não convencional, tais como uma curvatura positiva do campo crítico superior perto da temperatura de transição, uma anomalia no calor específico em baixas temperaturas e anisotropias nas propriedades físicas [5-9]. Esses significativos desvios do comportamento esperado do modelo de uma única banda isotrópica (modelo de onda – s) iniciaram profundas investigações teóricas no cenário da supercondutividade em duas bandas. Assim o diboreto de magnésio praticamente formou entendimento que temos hoje a cerca do modelo de múltiplas bandas para a supercondutividade, cujo foco atual são os novos supercondutores com complexas estruturas eletrônicas, sobretudo os supercondutores a base de Fe. Embora não haja dúvida de que estes novos materiais sejam mesmo supercondutores multibandas [10], o seu comportamento não-convencional é em parte bastante diferente do observado no MgB_2 , o que pode ser devido as superfícies de Fermi completamente distintas. Além destes dois materiais supercondutores, outros materiais conhecidos alguns há muito mais tempo que o próprio MgB_2 , como os boro-carbetos possuem propriedades análogas a eles [11].

Atualmente o comportamento supercondutor não convencional não significa necessariamente que um comportamento de duas bandas. Materiais de uma única banda, mas com uma forte anisotropia podem exibir sinais desse efeito, tal como a supercondutividade explicada no modelo de onda – d [12-13]. Esse efeito se aplica, por exemplo, às propriedades supercondutoras que dependem fortemente da variação do valor do *gap* ou da velocidade de Fermi. No entanto, diferenças claras entre esses materiais são observadas nas propriedades particularmente dependentes do campo aplicado, por exemplo, os materiais que exibem supercondutividade em duas bandas têm suprimida uma das bandas com a aplicação de um campo magnético [8].

Assim as assinaturas claras do comportamento de mais de um *gap* supercondutor são

observadas em diferentes classes de materiais supercondutores, permitindo classificá-los como supercondutores multibandas [14-15]. Apesar de só recentemente a supercondutividade em mais de um *gap* ter sido bem estabelecida, discussões teóricas iniciaram-se em 1959 [16-17] e evidências experimentais de sua existência foram observadas na década de 1980 [18]. Na supercondutividade multibanda se admite a existência de *gaps* supercondutores significativamente diferentes em partes distintas da superfície de Fermi. Este fenômeno incomum surgiu recentemente como uma possível explicação para as propriedades anômalas de alguns supercondutores onda - *s* [19]. Contudo, somente o MgB_2 foi o primeiro material em que os efeitos multibandas são tão dominantes e suas implicações tão completamente exploradas que esse comportamento foi bem estabelecido. De fato, técnicas só recentemente disponíveis tais como, por exemplo, ARPES (*angle-resolved photoemission spectroscopy*) e ETS (*electronic tunneling spectroscopy*) mostraram claramente a existência dos dois *gaps* no MgB_2 , por medidas diretas da dinâmica dos elétrons supercondutores [20-23]. Isso, em conjunto com anomalias observadas no calor específico e no campo crítico inferior, constitui uma evidência experimental direta da supercondutividade em duas bandas nesse material.

O comportamento multibanda foi analisado por vários modelos teóricos com base no papel das diferentes contribuições: das bandas σ e π [24-26], da superfície e do volume [27-29], ou do acoplamento fortemente anisotrópico das vibrações da rede (fônons) [30]. De forma inquestionável, recentemente Chen et. al. apresentaram medidas detalhadas de ETS em amostras de MgB_2 como mostra a Figura 2, onde a existência de dois *gaps* supercondutores, referentes às contribuições das bandas de σ e π com intervalos de energias distintos, foi observada [23].

Figura 2: Medidas dos *gaps* supercondutores das bandas de σ e π por ETS (*electronic tunneling spectroscopy*), em junções de MgB_2 -isolante-metal.

Fonte: Ref. [23]

No MgB_2 a densidade de estados no nível de Fermi é dominada por duas bandas distintas, resultado do acoplamento dos orbitais ligantes σ (paralelo ao plano basal) e π (normal ao plano basal) dos átomos de B. Uma característica importante do MgB_2 é que esses estados eletrônicos são dominados por esses orbitais fortemente acoplados nos planos de B por meio de modos específicos de fônons [25]. A Figura 3 apresenta os estados eletrônicos no nível de Fermi do MgB_2 , e um dos modos de vibração dos átomos de B. Os estados ligantes σ e π no nível de Fermi são provenientes dos orbitais atômicos $p_{x,y}$ e p_z do boro, respectivamente. Também na Figura 3 é apresentado um exemplo de um modo vibracional (conhecido como E_{2g}) dos átomos de B fortemente acoplados pelos orbitais σ no plano. Os átomos de B movem-se nas direções das setas formando ligações encurtadas, marcadas com 'A', o que resultam em regiões ligeiramente mais positivas e atrativas para os elétrons, enquanto que ligações estendidas, marcadas com 'R', tornam-se repulsivas. De forma análoga, a interação entre os anéis dos planos de boro pode produzir um modo específico de fônons conhecido como B_{1g} , resultante do acoplamento forte entre os estados ligantes π . Essa forte anisotropia nos modos de fônons é responsável pela existência do comportamento multibanda neste material [25]. De fato, muitos estudos experimentais sugerem que a supercondutividade no MgB_2 é mediada por um acoplamento elétron – fônons anisotrópico [31], resultando em dois *gaps* com intervalos de energias diferentes entre os estados eletrônicos ocupados e desocupados [24-25].

Figura 3: a,b) Estados ligantes σ no nível de Fermi proveniente do orbital $p_{x,y}$ do B; c) Estados ligantes π no nível de Fermi proveniente do orbital p_z ; d) Exemplo de um modo vibracional dos átomos de B (E_{2g}) acoplados fortemente pelos estados eletrônicos σ no nível de Fermi.

Fonte: Ref. [25]

Efetivamente a 45 K, medidas geradas por ARPES para intensidade da relação de dispersão no vetor de onda ΓKM (AHL), mostram a existência de dispersões em três bandas distintas [20], como é apresentado na Figura 4. A primeira é uma banda de elétrons que atravessa o nível de Fermi (E_F) próximo do ponto $K(H)$. A segunda é uma dispersão do tipo buracos centrada ao ponto $L(A)$ cruzando E_F . A terceira é um pequeno bolsão de elétrons centrado também ao ponto $L(A)$. De acordo com cálculos da estrutura de bandas [32], a primeira e a segunda dispersões são atribuídas aos orbitais ligantes π e σ do boro, respectivamente. A característica larga da banda π reflete sua natureza tridimensional, enquanto que a banda σ afinada mostra seu caráter bidimensional forte. A terceira banda, que não é descrita nos cálculos, foi atribuída a um estado de superfície (ES) [33]. Nessa Figura as setas brancas marcadas com as letras A, B e C indicam os pontos de cruzamento em E_F das bandas π , σ e ES , respectivamente.

Figura 4: Medidas da intensidade ARPES (*angle-resolved photoemission spectroscopy*), a 45 K, para a relação de dispersão na direção do vetor de onda ΓKM (AHL) em um monocristal de MgB_2 .

Fonte: Ref. [20]

Ainda, um comportamento anômalo da dependência da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado, extraída por medidas de calor específico, também é observado em monocristais do supercondutor MgB_2 , como é apresentado na Figura 5 [34]. Autores, como Pribulova et al. sugerem que tanto essa dependência quanto a anisotropia nas diferentes direções do cristal de γ , emergem como conseqüências dos efeitos da contribuição de dois *gaps* distintos superfície de Fermi [36].

Figura 5: Dependência da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado, extraída por medidas de calor específico, no MgB_2 [36] em comparação com os resultados conhecidos para o Nb [35].

Fonte: Ref. [34]

No cenário da supercondutividade multibanda, os principais modelos teóricos que descrevem o comportamento em duas bandas são: o duas bandas Ginzburg-Landau [9], o modelo Separável [37], o duas bandas teoria BCS [38] e a teoria Eliashberg Modificada [39]. Basicamente todos esses modelos de duas bandas são tomados assumindo duas bandas na superfície de Fermi, as quais se diferem por suas propriedades, em particular, interações eletrônicas com intervalos distintos de energias. Além disso, as diferentes velocidades de Fermi, as anisotropias, as assimetrias dos *gaps* com taxas de espalhamentos diferentes e as diferentes densidades de estados, influenciam na descrição desses modelos. Neles, as duas bandas podem estar ligadas por um termo de acoplamento o que resulta em um sistema com apenas uma temperatura de transição supercondutora, um único campo crítico superior e outras propriedades comuns.

Como os modelos teóricos propostos atualmente são generalizações de modelos de uma única banda, os efeitos duas bandas são definidos e distinguidos de outros efeitos, por meio de evidências claras nas alterações no calor específico. Como mostraremos a seguir, o aumento da função de anisotropia de acoplamento elétron – fônons, reduz o “salto” na temperatura de transição, o que leva a uma fuga do comportamento exponencial abaixo da transição como é observado para o MgB_2 apresentado na Figura 6 [40], essa mesma anisotropia gera uma anomalia a baixas temperaturas como foi observado nessa medida experimental de C_p .

Figura 6: Dependência da componente eletrônica do calor específico versus temperatura em amostras de MgB_2 (pontos) [41], em comparação com os ajustes ao comportamento convencional proposto pela a teoria BCS.

Fonte: Ref. [40]

Com o objetivo de discutir as propriedades supercondutoras influenciadas pela presença de uma segunda banda, usaremos o modelo Separável para descrição das observações experimentais mostradas. O modelo separável foi originalmente introduzido por Markovitz e Kadanoff [37], nesse modelo adota-se de uma superfície de Fermi subdividida em duas superfícies ($i = 1$ e 2), cada uma dessas bandas é determinada por um conjunto independente de parâmetros e diferentes densidades de estados (DOS), com contribuições relativas de cada uma delas a DOS total; incluindo ainda valores diferentes para as constantes de acoplamento elétron-fônon λ_i , para as velocidades de Fermi $v_{F,i}$, com o parâmetro de acoplamento entre bandas λ_{ij} ($i \neq j$) e com um fator de anisotropia $a_{\vec{k}}$. O potencial de pareamento anisotrópico $V_{\vec{k}\vec{k}'} = (1 + a_{\vec{k}})V(1 + a_{\vec{k}'})$, se reduz ao valor do potencial de

acoplamento BCS no caso de uma banda isotrópica (V), com $\vec{k}$ e $\vec{k}'$ relativos aos vetores momento dos elétrons (ou quase-partículas) antes e depois do evento de espalhamento. Se assumirmos que $\langle a_{\vec{k}} \rangle = 0$, de modo que seja tomada a média sobre a superfície de Fermi esta função desaparece. Da mesma forma, a função para a interação elétron – fônon anisotrópica é dada por:

$$\lambda_{\vec{k}\vec{k}'}(\omega) = (1 + a_{\vec{k}})\lambda(\omega)(1 + a_{\vec{k}'}) \quad (1)$$

Com $\lambda(\omega)$ sendo o valor médio de $\lambda_{\vec{k}\vec{k}'}(\omega)$ para a superfície de Fermi. A anisotropia total é representada por um único parâmetro $\langle a_{\vec{k}}^2 \rangle$, descrita por uma série chamada de harmônicas da superfície de Fermi [42].

Considerando-se um pseudo-potencial anisotrópico ($\mu_{\vec{k}\vec{k}'}^*$) e a frequência de corte para oscilação das quase-partículas (ω_c), a função para a interação anisotrópica inserida nas equações normalizadas da teoria de Eliashberg para as n frequências ($\omega_k(n)$) e na equação de Matsubara para os *gaps* ($\Delta_k(n)$) [43], conduz a uma expressão modificada para a diferença de energia livre ΔF entre o estado normal e o estado supercondutor, a uma temperatura T , dada por:

$$\Delta F = N(E_F)\pi T \sum_{|n| \leq c} \langle [h_k(n) - |\omega_k(n)|][1 - |\omega_k^0(n)|/h_k(n)] \rangle \quad (2)$$

Com:

$$h_k(n) = \sqrt{\Delta_k^2(n) + \omega_k^2(n)} \quad (3)$$

Onde a $N(E_F)$ representa a densidade de estados no nível de Fermi e $\omega_k^0(n)$ as frequências normalizadas das quase-partículas no estado normal.

O campo crítico termodinâmico ($H_C(T)$) e a diferença do calor específico entre o estado normal e o estado supercondutor ($\Delta Cp(T)$) emergem como conseqüências naturais da teoria termodinâmica com dependência da função energia livre pelas respectivas expressões:

$$H_C(T) = \sqrt{2\Delta F(T)/\mu_0} \quad (4)$$

$$\Delta Cp(T) = -T\partial^2 \Delta F(T)/\partial T^2 \quad (5)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

A grande diferença dos modelos de duas bandas é que o parâmetro de anisotropia no modelo Separável pode variar. Essa característica conduz esse modelo a resultados semelhantes aos observados pelos experimentos em supercondutores de duas bandas,

sobretudo para a temperatura de transição e o campo crítico termodinâmico do supercondutor [6]. De fato, o calor específico normalizado por γ_n (no estado normal) e T para os dados experimentais [41] e simulações para diferentes parâmetros de anisotropias [43], apresentadas na Figura 7 [34], mostram que esse modelo descreve satisfatoriamente o comportamento dessa componente eletrônica em função da temperatura. A mudança no comportamento do calor específico em termos do aumento do parâmetro de anisotropia da função interação elétron – fônon, com $\langle a_k^2 \rangle = 0$ (caso isotrópico) para $\langle a_k^2 \rangle = 0,1, 0,2$ e $0,3$ (casos anisotrópicos), pode ser vista. Esse modelo inclui uma descrição teórica para redução do tamanho do “salto” no calor específico referente à transição supercondutora em termos da anisotropia. Ainda esse modelo descreve o comportamento não convencional do calor específico onde uma mudança na curvatura surge com o aumento da anisotropia, tal como é observado no segundo “salto” em baixas temperaturas.

Figura 7: Dependência da componente eletrônica do calor específico versus temperatura para o MgB_2 (pontos) [41], em comparação com simulações propostas pelo modelo Separável (linhas contínuas) em termos do parâmetro de anisotropia $\langle a_k^2 \rangle = 0$ (caso isotrópico) para $\langle a_k^2 \rangle = 0,1$ (vermelha), $0,2$ (verde) e $0,3$ (azul).

Fonte: Ref. [34]

Assim, resultados teóricos mostraram que o aumento da anisotropia eleva a função de acoplamento elétron-fônon, e esses mesmos resultados mostram que o “salto” no calor específico na temperatura de transição diminui em função dessa anisotropia. As propriedades supercondutoras, tais como o campo crítico superior, dependem da velocidade de Fermi e

também da sua respectiva anisotropia. No cenário do modelo separável a função anisotropia da velocidade de Fermi é definida também por um único parâmetro $\langle b_{\vec{k}}^2 \rangle$. Cabe mencionar que os sinais de $a_{\vec{k}}$ e $b_{\vec{k}}$ são opostos na maioria dos supercondutores, o que sugere que uma alta velocidade de Fermi implica uma pequena interação de acoplamento elétron-fônon, e vice-versa [44-47].

Outros autores [48] mostram que utilizando o parâmetro de anisotropia $\langle b_{\vec{k}}^2 \rangle$ para as diferentes velocidades de Fermi de cada banda, pode-se calcular o comportamento dos campos críticos superior e inferior para esse modelo de duas bandas, cuja descrição resulta na previsão de uma curvatura positiva nas vizinhanças da temperatura crítica no caso de H_{c2} e um comportamento quase linear do campo crítico inferior em função da temperatura, como é observado para o MgB_2 [49]. Tanto o acoplamento entre bandas como a anisotropia das velocidades Fermi aumentam o campo crítico superior, contudo, a existência dessa anisotropia é responsável por uma curvatura positiva nas vizinhanças da temperatura crítica.

De fato, mesmo no estado normal a assinatura do comportamento de duas bandas na superfície de Fermi é observada na anômala dependência do coeficiente Hall (R_H) com a temperatura e campo magnético aplicado, como mostra a Figura 8 [50]. No MgB_2 autores sugerem que essa dependência Hall deve-se a tempos de espalhamentos diferentes em cada banda [51], cuja explicação refere-se à diferença das propriedades nas duas bandas.

Um ponto importante reflete a resposta ao espalhamento por impurezas. A resistência nula do estado supercondutor é explicada em termos do *gap*. Quando um campo elétrico finito é aplicado ao supercondutor um acréscimo de energia é fornecido aos elétrons dos pares de Cooper, igual a δE_{par} . Em tais casos os pares de Cooper não sofrem espalhamento enquanto o aumento de energia for menor que a energia do *gap* $2\Delta - \delta E_{par} > 0$. Pelo modelo Separável, os materiais supercondutores com uma única banda fortemente anisotrópica têm reduzida a temperatura de transição supercondutora por efeito de espalhamentos. No entanto, esse mesmo modelo mostra que os supercondutores com duas bandas possuem diferentes taxas de espalhamento por impurezas, uma dispersão intra-banda e entre-bandas. A dispersão intra-banda aumenta a inclinação de campo crítico superior, mas não afeta a temperatura de transição supercondutora, como é conhecido pela Teoria de Anderson [52], apenas espalhamento entre-bandas por impurezas reduz a temperatura de transição. Consequentemente, o campo crítico superior é alterado quase que independentemente da

temperatura de transição, o que explica a observação de muitos valores diferentes para o campo crítico superior em amostras de MgB_2 com temperatura de transição igual [53].

Figura 8: Dependência do coeficiente Hall (R_H) com a temperatura e campo magnético aplicado para o MgB_2 .

Fonte: Ref. [50]

Nesse trabalho os resultados mostram uma forte evidência da assinatura do comportamento supercondutor com mais de um *gap* nos diboretos dopados dos sistemas $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2$ ($\text{M} = \text{V}$ e Y) e $\text{Hf}_{x-1}\text{V}_x\text{B}_2$. Onde a compreensão dos comportamentos observados em uma série de medidas física podem ser descritos no cenário estabelecido para a supercondutividade multibanda do MgB_2 . De fato, por si só a existência do parâmetro de ordem supercondutor nos diboretos normais ZrB_2 e HfB_2 é um resultado surpreendente, e mostra que a supercondutividade pode ser induzida por instabilidades estruturais, no caso associada a uma estrutura de defeitos formada pela substituição metálica. Essas instabilidades são observadas em diversas classes de materiais supercondutores, tal como será descrito na próxima seção.

1.2 Instabilidades Estruturais

Como mencionado anteriormente, a idéia fundamental da teoria BCS é a formação dos pares de Cooper mediada por fônons. A existência de uma temperatura crítica supercondutora está envolvida diretamente com um acoplamento de elétron – fônons. Assim, tal como o efeito da pressão externa, a estabilidade do estado supercondutor esta relacionada a instabilidades estruturais. Portanto, além da relação direta de T_c com a $N(E_F)$, há também uma correspondência com as características da rede.

Quando um metal está sujeito à alta pressão externa, sua densidade de estados $N(E_F)$ muda, e conseqüentemente a estabilidade do estado supercondutor, em virtude de Δ e T_c , pode sofrer alterações. Esta mudança pode ser detectada por alterações na constante de Sommerfeld. Em um metal convencional, com relação de dispersão parabólica, o fator γ pode ser descrito em termos diretos da densidade de estados no nível de Fermi ($N(E_F)$), por:

$$\gamma = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) N(E_F) k_B^2 \quad (6)$$

Nos elementos supercondutores os elétrons do orbital d semi preenchido dominam $N(E_F)$, com contribuições pequenas dos elétrons de valência restantes. Por exemplo, no vanádio as porcentagens da contribuição a $N(E_F)$ dos elétrons de s , p , d , e f são 1%, 14%, 84%, e 1%, respectivamente, enquanto para o nióbio as porcentagens correspondentes são 3%, 14%, 81%, e 2% [54].

Em geral a derivada de dT_c/dP , onde P é a pressão externa aplicada, pode ser positiva ou negativa, como no vanádio e no tântalo, respectivamente. No caso do vanádio as altas pressões conduzem a uma redução no valor de T_c . Com alguns elementos a situação é um pouco mais complicada, por exemplo, quando o nióbio está sujeito a uma alta pressão o valor de T_c decresce, até aproximadamente 40 kbar, a seguir começa a aumentar com pressão crescente, até 150 kbar [55].

Em alguns metais de transição, o T_c eleva-se drasticamente quando este está na forma de filmes finos. Por exemplo, a temperatura da transição do tungstênio eleva-se a 5,5 K ($T_c \leq 0,015$ K em policristais) [56], para o molibdênio se leva a 7,2 K (policristais geram $T_c \leq 0,915$ K) [57] e o titânio possui T_c de 2,52 K ($T_c \leq 0,40$ K em policristais) na forma de filme monocristalino [55].

Nessa classe de metais, a estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) estável para o número médio de elétrons de valência por átomo (N_e) na faixa de 4,5 - 6,5, já a estrutura

hexagonal compacta (*hcp*) é estável fora desta faixa, como é mostrado na Figura 9 [54]. Os picos de T_c em função de N_e , nas séries dos metais de transição, ocorrem nos limites de instabilidade cristalina, isto é, onde existe uma transição do arranjo cristalino entre os dois tipos de estrutura. O T_c mais baixo ocorre para $N_e \approx 5,5 - 6$ que são onde a estrutura *bcc* é a mais estável.

Figura 9: Esboço da dependência de T_c com a estrutura cristalina dos metais de transição.

Fonte: Ref. [54]

Nesse cenário, as instabilidades estruturais, incipientes ou realizadas por transformação estruturais, são observadas em cada uma das importantes classes de supercondutores. Recentemente, Bollinger *et al.* [58] observaram uma distorção estrutural em baixas temperaturas nos supercondutores elementares Nb, Ta e V, sem a aplicação de pressão externa, acompanhada por uma relaxação dos modos de fônons. Esses resultados ajudaram a explicar a anisotropia observada no estado supercondutor desses elementos [59]. Muitos dos compostos supercondutores conhecidos exibem sinais dessa instabilidade, sendo observadas em baixas temperaturas nos compostos do tipo CsCl, fases Lavres, fases Chevrel, e uma série de outros supercondutores [60].

Entre os compostos intermetálicos, os binários cúbicos (A_3B) chamados compostos A15 apresentavam o mais alto T_c até a descoberta de cupratos supercondutores. As instabilidades cristalinas apresentadas, no Nb, Ta e V, são semelhantes às observadas nos compostos A15, decorrentes da transformação martensítica T_m (cúbica – tetragonal). As

distorções estruturais associadas a esses compostos foram satisfatoriamente descritas [61]. Pertencentes a família A-15, o Nb_3Sn e o V_3Si , com T_c de 18,0 K e 17,1 K, respectivamente, apresentam instabilidades estruturais decorrentes da transformação T_m , que ocorrem em temperaturas muito próximas a do T_c máximo, como é mostrado na Figura 10 [62].

Figura 10: Medida de C_p versus T para uma amostra de V_3Si mostrando os “saltos” no calor específico referente à transição supercondutora, fortemente dependente do campo, e da transição martensítica em aproximadamente 23 K. O inserto mostra a contribuição do campo à T_m .

Fonte: Ref. [62]

O diagrama de fase de T_m e T_c versus pressão aplicada para o V_3Si mostra que a linha da fase martensítica intercepta exatamente o limite de estabilidade do estado supercondutor. Um exemplo qualitativo deste tipo de comportamento pode ser observado na Figura 11 [63]. Dados existentes além do cruzamento extrapolado mostram que as distorções martensíticas podem ocorrer mesmo abaixo de T_c , no regime de pressão aplicada. Esse comportamento pode ser descrito em termos de uma relaxação da rede, decorrente de um acoplamento elétron-fônon forte. Tanto a distorção martensítica quanto a supercondutividade surgem a partir deste acoplamento. Quando o estado supercondutor ocorre a uma temperatura mais elevada que a distorção da rede cristalina, a energia do *gap* se abre, criando estados fora do estado supercondutor. Ao mesmo tempo, flutuações de estado dão origem à distorção estrutural [64-65], nesta situação os estados competem pelo mesmo recurso fonônico.

Figura 11: Representação esquemática da dependência da temperatura crítica e da temperatura martensítica em função da pressão, para o V_3Si .

Fonte: Ref. [63]

Um comportamento similar é observado nos supercondutores *heavy fermions* (HF). Nesses materiais uma ordem antiferromagnética (AF) compete com o estado supercondutor, ambos resultantes de acoplamento eletrônico forte na flutuação magnética do agora do gás de elétrons pesados. Os supercondutores HF são encontrados nas vizinhanças de um ponto crítico quântico, onde a ordem AF é conduzida em $T = 0$ K. O comportamento geral dos cupratos de alto T_c é muitas vezes discutido em termos do diagrama de fase observado para os HF, sobretudo em função do teor de dopagem, onde uma linha conhecida como *pseudo-gap* intercepta o T_c máximo num ponto do domo de existência do estado supercondutor. O debate sobre se a linha de *pseudo-gap* representa uma verdadeira transição de fase ainda permanece [66]. Novamente, as semelhanças com as instabilidades aqui discutidas são evidentes, com a temperatura do *pseudo-gap* interceptando o máximo de T_c contra o nível de dopagem.

Desde meados de 1970 um novo grupo de condutores quase-unidimensionais tem sido descobertos, estes apresentando um diferente tipo de transição de fase, ocorrendo tanto abaixo, como acima da temperatura ambiente, esses são chamados condutores CDW (*Charge Density Wave*). Em geral, esses materiais apresentam propriedades elétricas anisotrópicas, constantes dielétricas gigantes, e até mesmo supercondutividade. Em muitos aspectos, o estado CDW é similar ao estado supercondutor, sendo assim, a explicação desse fenômeno é um dos desafios modernos da física da matéria condensada contemporânea [67].

O estado CDW é uma alteração na densidade de elétrons de condução, associada à alterações das posições atômicas no reticulado cristalino. Embora alterações similares sejam observadas em diferentes tipos de sólidos, os materiais CDW apresentam propriedades incomuns de baixa dimensionalidade. O mecanismo pelo qual o estado CDW pode-se formar foi inicialmente discutido por Peierls [68]. A teoria de Peierls mostra que, com uma interação atrativa apropriada entre os elétrons de condução e os potenciais locais da rede, cria-se uma instabilidade na estrutura de bandas que origina o estado fundamental de um CDW. Este estado fundamental está separado por um *gap* de energia finito do seu estado excitado anterior.

Em geral materiais que apresentam uma assinatura do comportamento CDW, exibem transição metal-isolante em uma determinada temperatura. Esse comportamento é observado em óxidos e calcogênios de baixa simetria. Em baixas temperaturas, nesses materiais o custo da energia elástica para alterar as posições atômicas é menor do que o ganho de energia dos elétrons de condução, assim o estado fundamental será o CDW. Em altas temperaturas o ganho na energia eletrônica é reduzido pela excitação térmica dos elétrons através do *gap*, logo o comportamento condutor (metálico) é estável. A transição de fase de segunda ordem que ocorre entre o estado metálico e o CDW é conhecida como transição Peierls [69]. À primeira vista, o estado CDW parece possuir uma energia maior do que a do estado de Fermi, porém, a energia potencial atrativa atua no sentido de diminuir a energia total do estado CDW em relação ao estado de Fermi.

Esta discussão é relevante quando pensamos nos recentes supercondutores a base de Fe. Nesses materiais dois estados concorrentes competem pelo mesmo recurso. Um deles supercondutor e outro responsável por uma instabilidade estrutural (CDW) ou mesmo uma alteração na densidade de spins SDW (*Spin Density Wave*). Uma pressão aplicada ou mesmo uma dopagem específica pode suprimir a transição estrutural ou a rede de spins, assim a supercondutividade pode coexistir com o SDW ou fase estruturalmente distorcida (CDW). Dados reportados parecem sugerir que a temperatura crítica da transição supercondutora ou a fração supercondutora pode ser maximizada pela supressão de ambos os fenômenos. Isso indica assim que o parâmetro de ordem supercondutor, o CDW e/ou SDW são competitivos e, portanto, otimização dos estados envolve a supressão de outro.

Os supercondutores orgânicos apresentam um comportamento similar ao que ocorre nos cupratos de alta temperatura crítica. Nesses casos a maximização do T_c supercondutor parece envolver a supressão de uma fase secundária, que concorre junta com o estado

supercondutor. Estas experiências sugerem que o estado supercondutor faz uso das flutuações de estado, que suportam a ordem dessas fases.

Mesmo em sistemas de baixa dimensionalidade instabilidades desempenham um papel fundamental no comportamento supercondutor [70-71], onde a pressão aplicada suprime o estado CDW, e em alguns casos o antiferromagnetismo, elevando o valor da temperatura crítica. Dentro deste cenário encontra-se a supercondutividade nos compostos que se cristalizam na estrutura representada pelo protótipo AlB_2 . A seguir discutiremos as evidências entre a existência de uma estrutura de defeitos e/ou distorções no reticulado cristalino gerando um estado supercondutor. Este estado supercondutor pode ser originado por um extremo no espectro de fônons destes materiais.

1.3 Supercondutividade nos Compostos com Estrutura AlB_2

O grupo dos diboretos hexagonais do tipo MB_2 (M: metal), isoestrutural ao MgB_2 , são considerados importantes candidatos a supercondutores multibandas. Investigações teóricas do diagrama de bandas mostram que os mais promissores candidatos são os diboretos de metais AI e AII, por exemplo, o metaestável CaB_2 [72], o LiB_2 e o ZnB_2 [73]. Além disso, Kwon et al. [74] previram uma possível transição supercondutora acima de 50 K nos pseudo-compostos AgB_2 e AuB_2 . No entanto, esses resultados não foram confirmados experimentalmente. Algo semelhante é observado nos diboretos de metais de transição, como o composto VB_2 onde a presença de supercondutividade não foi experimentalmente observada [75]. Leyarovska et al. [76], investigaram as propriedades supercondutoras da série de compostos do tipo MB_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Mo, Nb, Hf, V, Ta e Cr}$), mostrando que esses diboretos estequiométricos 1:2, são caracterizados por um T_c menor que 0,7 K.

O primeiro supercondutor a cristalizar-se na estrutura do protótipo AlB_2 foi reportado em 1951 por Hulm e Mathias [77]. Nesse trabalho os autores mostraram que o composto NbB_2 com deficiência de B ($\text{NbB}_{1,94}$) apresenta uma temperatura crítica próxima de 1,2 K. A supercondutividade no composto NbB_2 também foi reportada por Cooper et al. [78]. Neste trabalho os autores mostraram que o composto NbB_2 , bem como o MoB_2 podem apresentar supercondutividade. No entanto, foi observado que não é o composto estequiométrico NbB_2 , mas o composto com excesso de B ($\text{NbB}_{2,5}$), que é responsável pela supercondutividade volumétrica, com T_c de 3,87 K determinado a partir de medidas de calor específico. No mesmo artigo os autores discutiram que a fase paramagnética MoB_2 , só estável em altas

temperaturas (~ 1500 °C), podia ser obtida por *splat-cooling*. Uma transição supercondutora em 7,45 K foi observada na amostra com composição de $\text{MoB}_{2,5}$, indicando que o resfriamento rápido compelia a estrutura a acomodar o excesso de boro. Em contrapartida, cristais de NbB_2 preparados pelo método do fluxo exibiram supercondutividade com T_c próximo a 9,4 K, como reportado por Schirber et. al. [79]. Entretanto, esses resultados não foram confirmados por outros autores [80], sugerindo assim uma possível contaminação por Nb. Yamamoto et. al. [81] observaram um T_c de 9,2 K em amostras de NbB_2 sintetizadas sob alta pressão. Posteriormente, este resultado foi reproduzido por Kotegawa et. al. [82].

Outro composto interessante que apresenta um T_c relativamente elevado é o supercondutor CaSi_2 . A fase de equilíbrio é hexagonal pertencente ao grupo $R-3mh$. No entanto, quando este composto é submetido a altas pressões, ≥ 15 GPa, uma transformação alotrópica ocorre, levando o material para o protótipo AlB_2 . Nesta estrutura o composto exibe um comportamento supercondutor, com T_c nas proximidades de 14 K [83].

Como ocorre nos diboretos de metais de transição, o diagrama de bandas do MoB_2 mostra que os orbitais ligantes sigma do B estão preenchidos e o nível de Fermi é dominado pelas interações antiligantes metal-metal, diferentemente do que ocorre no MgB_2 , onde a condutividade é essencialmente eletrônica [84]. Recentemente, Muzzy et al. [85] reportaram a supercondutividade no composto $(\text{Mo}_{0,96}\text{Zr}_{0,04})_x\text{B}_2$, onde a estrutura AlB_2 é estabilizada. Nesse estudo, os autores reportaram uma elevação no T_c de 5,9 K na amostra estequiométrica ($x = 1$), para 8,2 K com a introdução de vacâncias nos sítios metálicos ($x = 0,85$). Esses resultados revelaram que o comportamento supercondutor acompanha uma desordem estrutural. Nesse mesmo trabalho os autores, por meio de medidas espectroscópicas, verificaram modificações significativas nas propriedades eletrônicas do diboreto matriz. Estimativas do acoplamento elétron – fônon revelaram uma elevação desse fator com o aumento das distorções no reticulado cristalino causadas pelas vacâncias metálicas.

Recentemente foi reportada a existência de supercondutividade em outros diboretos, com valores de T_c suficientemente altos, 5,5 K para o ZrB_2 [86] e 9,5 K para o TaB_2 [87]. Entretanto, esses resultados parecem não ser consistentes, uma vez que o comportamento supercondutor em ZrB_2 e TaB_2 não foi confirmado por outros autores [88]. O estado supercondutor observado em 5,5 K no ZrB_2 , por Gasparov et al. [86] pode ser devido a contaminação com ZrB_{12} , um supercondutor conhecido que exibe T_c de ~ 5 K e campo crítico superior ($\mu_0 H_{c2}$) $\sim 0,2$ T [89]. Neste mesmo trabalho a supercondutividade no NbB_2 e no TaB_2 não foram observadas. Já no TaB_2 o $T_c \sim 9,5$ K, observado na referência [87], pode estar relacionado com contaminação com Nb. De fato, autores como Pereira et al. [90] estudaram

experimentalmente o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura sob pressão aplicada até 50 GPa em amostras de ZrB_2 , onde nenhuma transição supercondutora foi observada. Da mesma maneira, Naidyuk et al. [91] investigaram experimentalmente o parâmetro de interação elétron – fônon (λ) no ZrB_2 , encontrando o valor de $\lambda \sim 0,1$ e questionando a supercondutividade volumétrica nesse composto. Trabalhos teóricos a respeito da densidade de estados e do diagrama de bandas do ZrB_2 [92] não mostram a existência de um *gap* supercondutor nesse composto em 0 K. Ainda, resultados de medidas feitas em monocristais deste composto (ZrB_2) não indicam a evidência da presença do estado supercondutor [93].

Contudo, fica claro nesses diboretos, a exemplo do que ocorre no NbB_2 , que os resultados até então encontrados na literatura ora não são consistentes ora são controversos, e sugerem fortemente que a questão de se observar ou não supercondutividade nestes sistemas parece estar relacionada a uma estrutura de defeitos favorável para o surgimento do parâmetro de ordem supercondutor. Motivados por este aspecto intrigantes a cerca desses compostos, iniciamos o estudo sistemático investigando os efeitos da criação de uma estrutura de defeitos pela substituição parcial de átomos, que como será mostrado nos itens seguintes, suportam o surgimento do estado supercondutor nos diboretos normais ZrB_2 e HfB_2 . Antes porém, iremos discutir o diagrama de equilíbrio de fases nos sistemas binários Zr-B e Hf-B.

1.4 Diagramas de Fase dos Sistemas Zr-B e Hf-B

O sistema binário Zr-B apresenta três fases intermetálicas de composições: ZrB , ZrB_2 e ZrB_{12} [94], como é mostrado na Figura 12. Dentre as quais somente a ZrB_2 e a ZrB_{12} são fases de equilíbrio cuja existência é bem estabelecida na literatura. Um diagrama de fases similar é observado na Figura 13 para o sistema Hf – B, onde a existência duas fases intermetálicas de composições HfB_2 e HfB [94] é reportada. Em ambos os sistemas a existência de uma faixa de composições em torno das fases estequiométricas até o mento não é bem estabelecida, todavia isso pode sugerir que as fases de estequiometria ZrB_2 e HfB_2 , que cristalizam-se na estrutura representada pelo protótipo AlB_2 , podem admitir uma estrutura de defeitos tanto nos sítios metálico quanto nos sítios de B, em torno da composição estequiométrica 1:2. Também pode ser observado nesses diagramas a existência de um alto ponto de fusão, $\sim 3300^\circ\text{C}$, sem qualquer transformação na estrutura AlB_2 dessas fases de

estequiometria ZrB_2 e HfB_2 , o que indica uma forte estabilidade química e estrutural nesses compostos.

Figura 12: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema B – Zr.

Fonte: Ref. [94]

Figura 13: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema B – Hf.

Fonte: Ref. [94]

Essas fases ZrB_2 e HfB_2 exibem estrutura cristalina hexagonal de grupo espacial $P6/mmm$ isoestrutural ao composto MgB_2 . Onde átomos metálicos ocupam os sítios (0,0,0) formando a matriz hexagonal, já os átomos de B residem nos sítios (1/3, 2/3, 1/2) formando um plano hexagonal entre as acamadas de átomos de Zr. Os átomos da camada hexagonal de B formam ligações híbridas sp^2 , tal que as ligações σ direcionais são totalmente preenchidas, restando o orbital π disponível para receber elétrons dos átomos de Zr. Isso resulta em átomos de B com uma carga líquida negativa e os átomos metálicos ligeiramente positivos [95].

Como mencionado, a descoberta de supercondutividade no MgB_2 [96] que cristaliza na mesma estrutura protótipo do composto ZrB_2 , reacendeu a pesquisa de novos supercondutores em compostos que tenham elementos químicos e estruturais semelhantes ao diboreto de magnésio. Embora exista uma enorme família de materiais que cristalizam no mesmo protótipo, em particular para este trabalho os compostos MB_2 (onde M representa os metais transição tais como Ti, Zr, V, Nb, Ta, Hf, etc.), somente a supercondutividade no NbB_2 é bem estabelecida na literatura. Os resultados que serão reportados aqui mostram que os compostos com substituição parcial dos átomos de Zr ou Hf por V no composto MB_2 apresentaram temperatura de transição supercondutora e campo crítico superior surpreendentemente altos, chegando a $T_c = 9,7 \text{ K}$ e $\mu_0 H_{c2(0)} \sim 21 \text{ T}$, cabendo mencionar novamente que experimentalmente a fase VB_2 não apresenta supercondutividade, de fato resultados de cálculos de estrutura de bandas mostram que o estado supercondutor no VB_2 é totalmente improvável [97], nesse mesmo trabalho os autores concluem ainda que os diboretos de Cr e Ti não seriam supercondutores.

Independentemente de questões teóricas, os resultados que permitem afirmar que os compostos com composição $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$ apresentam T_c significativamente maior que qualquer contaminante existente nesse sistema. Neste trabalho também são discutidos os resultados de um estudo sistemático da substituição de Zr por V no composto matriz ZrB_2 e a substituição de V por Zr no composto matriz VB_2 . Os resultados mostram que a supercondutividade pode ser induzida apenas no composto matriz ZrB_2 , eles também sugerem que outros compostos desta família poderão exibir supercondutividade com a dopagem adequada, como por exemplo, $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_2$.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação e Síntese

Os compostos apresentados nesse trabalho foram preparados a partir de elementos de alta pureza ($< 99,9\%$) ou ultra-puros ($99,9999\%$). Todas as amostras foram sintetizadas na forma policristalina por meio de fusão a arco, usando-se atmosfera de argônio ultra-puro e getter de Ti, sendo fundidas cinco vezes para garantir a homogeneidade no composto final. Devido à baixa pressão de vapor dos elementos, as perdas de massa durante após a fusão de arco puderam se negligenciadas ($< 0,5\%$).

Ensaio de um tratamento térmico de equilíbrio $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24h, aplicado as amostras do sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$ visando estudar seus efeitos nas propriedades supercondutoras dessas amostras, foram conduzidos em um forno bipolar de alto-vácuo com atmosfera de argônio ultra-puro, elemento resistivo de Ta e cadinho alumina. Adotando-se uma fonte de corrente DC de 500 A, produzida pela ESS Inc..

A amostra monocristalina de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ foi obtida utilizando o forno tri-arco pelo método Czochralski, onde um extrator de W foi desenvolvido como suporte para a semente no crescimento. Nesse forno circunferência do cadinho refrigerado é mantida aquecida por três arcos e o monocristal é puxado a partir de uma semente que gira de forma ascendente a partir do centro do material líquido.

2.2 Caracterização Microestrutural

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 (QBSD), visando uma análise qualitativa da composição.

Em todas as composições acima citadas, foram separadas alíquotas de pós para caracterização cristalográfica, pela técnica Bragg-Brentano, gerada num difratômetro Panalitical modelo Empyrean com detector PIXcel^{3D} usando radiação CuK_α . A simulação de

estrutura e o refinamento de parâmetros de rede foram feitos usando-se o método de Rietveld, adotando os dados cristalográficos reportados na literatura.

Nesse mesmo equipamento, foi utilizada a geometria de varredura angular ômega, conhecida como *Rocking Curve*. Essa varredura é utilizada para identificar imperfeições associadas, sobretudo, desorientações e não uniformidades cristalinas em monocristais, nesse caso o deslocamento 2θ do detector é desacoplado do deslocamento θ , no caso a fonte. Assim, numa condição de Bragg específica o detector é mantido fixo e a varredura $\pm\Delta\theta$ é realizada em torno de θ (ângulo ômega). No diagrama θ versus intensidade, um monocristal quase perfeito pode exibir um pico, nesse caso chamado de delta, com diminuta largura a meia altura (FWHM) [98].

2.3 Caracterização Supercondutora

Inicialmente as caracterizações magnéticas, elétrica e térmicas iniciais foram conduzidas utilizando-se o equipamento PPMS EverCool II fabricado pela Quantum Design Inc.. As medidas de magnetização (M) versus temperatura foram feitas usando o sistema de amostra vibrante (VSM) com a aplicação de um campo magnético DC externo, nos regimes de resfriamento em campo zero (ZFC) e resfriamento com campo aplicado (FC). Os resultados foram representados na forma da dependência do sinal da magnetização M , obtida pela razão do momento magnético pela massa medida (emu/g). As dependências do momento magnético em função do campo magnético aplicado (H) foram obtidas em isotermas específicas, e na maioria dos casos representadas na forma de $M(H)$. Medidas de transporte o foram realizadas em pedaços regulares cuidadosamente cortados das amostras, posteriormente adotando-se o método das quatro-pontas com resina de prata epóxi para fixação dos contatos e corrente elétrica de prova de 5000 μA . O comportamento do calor específico (C_p) em função da temperatura foi medido em campo magnético nulo usando o método da relaxação térmica em um calorímetro da QDI no PPMS EverCool II. Nesse equipamento também foram conduzidas medidas da dependência da voltagem Hall (V_H) em função da temperatura foram realizadas pelo método de Van der Pauw com a aplicação de campo magnético de 9 T e corrente de 5000 μA .

As medidas detalhadas de magnetização em baixas e altas temperaturas foram conduzidas em um MPMS SQUID-VSM na Universidade da Califórnia em Irvine (UCI), em colaboração com o Professor Zachary Fisk. Durante a vigência da bolsa estágio pesquisa no

exterior (BEPE), na UCI sob supervisão do Prof. Fisk, medidas do comportamento do calor específico de certas amostras foi obtido em um PPMS-9T com aplicação de campos magnéticos de até 9 T até temperaturas de 0,5 K. Utilizando-se um calorímetro acoplado a um refrigerador de He^3 ambos produzidos pela Quantum Design Inc..

A medidas complementares do comportamento da resistividade versus temperatura com a aplicação de campo magnético *DC* de até 11,5 T foram realizadas em um magnetômetro MagLab de 12 T da Oxford Inc., instalado na Universidade Católica de Leuven (Bélgica), em colaboração com o Professor Victor Moshchalkov. E medidas exploratórias do comportamento da magnetização versus temperatura foram realizadas em um magnetômetro SQUID (MPMS-XL da QDI) de 5 T, instalado no Laboratório de Supercondutividade do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, em colaboração com o Professor José Albino de Aguiar.

As medidas diretas do *gap* supercondutor, sua dependência com a temperatura, foram realizadas pela técnica de ETS (*electronic tunneling spectroscopy*) em junções de supercondutor-isolante-metal utilizando como criostato um magnetômetro SQUID (MPMS-XL da QDI) da Universidade Nacional Autônoma do México, em colaboração com o Professor Roberto Escudero. O *gap* supercondutor pode ser medido com muita precisão por meio dessas medidas como apresentado pela primeira vez por Giaever [99]. Consideremos inicialmente dois metais normais, separados por uma delgada barreira isolante, como é mostrado na Figura 14a. Se for aplicada uma voltagem de polarização V entre os dois metais, os elétrons podem transferir-se entre os metais, gerando uma corrente elétrica I através da junção. Valores pequenos dessa voltagem geram uma relação linear para $I(V)$ (comportamento ôhmico). Porém, se um dos dois metais for substituído por um supercondutor mantido a uma temperatura menor que a temperatura crítica, como é mostrada na Figura 14b, ocorre um efeito muito pouco comum. À medida que a diferença de potencial aumenta não se observa nenhum sinal de corrente até que se atinge um valor limite V_t .

Uma análise detalha mostra que se o produto V pela carga do elétron for pelo menos tão grande quanto à metade do *gap*, então o tunelamento pode ocorrer entre o metal normal e supercondutor, obtendo-se então uma medida experimental direta da metade do *gap* supercondutor pela razão $V_t = \Delta/e$. Para os supercondutores elementares os valores de Δ obtido pelas da contribuição eletrônica do calor específico tem uma grande concordância com os valores obtidos pelo tunelamento eletrônico [100-101]. A curva $I-V$ mostrada na Figura 14b, apresenta a relação não linear da junção, podemos observar também que quando a temperatura se eleva aproximando-se de T_c , há certa corrente de tunelamento em voltagens

menores que V_t . Essa corrente é o resultado da combinação de elétrons termicamente excitados como partículas isoladas (normais) e da diminuição da largura do *gap*, com o aumento de temperatura [102].

Figura 14: Esquema da medida de corrente versus voltagem no tunelamento de elétrons (a) através de um isolante delgado entre os metais normais. A curva é linear para pequenos valores da voltagem de polarização. (b) Curva para o tunelamento através da barreira entre um supercondutor e um metal normal onde a relação não é linear, depende fortemente da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$

Após a síntese, no estado bruto de fusão, as amostras de composição nominal $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$ com x assumindo valores de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,07, 0,09, 0,1 e 0,2, foram inicialmente caracterizadas por difratometria de raios-X. A Figura 15 mostra a sequência dos difratogramas de parte das amostras produzidas até o limite da composição $\text{Zr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{B}_2$. Nesta sequência podemos observar que os picos podem ser indexados com fase de estrutura representada pelo protótipo AlB_2 . O inserto apresenta uma Figura esquemática da estrutura cristalina da fase ZrB_2 , onde os átomos metálicos são representados por esferas em azul e os átomos de B são representados por esferas em amarelo.

Figura 15: Difratogramas para as amostras de composição nominal $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,09$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Embora pareça que a solubilidade de V é integral dentro do limite estudado, a avaliação dos parâmetros de rede indica que isto não é verdadeiro. De fato, uma análise detalhada, mostra que para a composição $Zr_{0,9}V_{0,1}B_2$ uma pequena quantidade de uma fase secundária é segregada, quase dentro do ruído da difração, e aparece em equilíbrio coexistindo com a fase de interesse.

Podemos avaliar que a diferença entre os raios atômicos é relevante na formação da solução sólida, assim o fato do V (134 pm) ser menor que o Zr (160 pm), sugere que a substituição cria rapidamente uma instabilidade na estrutura gerando uma fase secundária que advém do colapso da rede. A variação do parâmetro de rede basal ($a \equiv b$) praticamente não se altera com o teor de V. Entretanto, uma variação sutil, porém consistente é observada no parâmetro de rede perpendicular ao plano basal (c), mostrando uma tendência de comportamento que aponta na direção da contração da célula unitária. Estes resultados podem ser verificados na Figura 16.

Figura 16: Variações dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da concentração de vanádio, para as amostras de composição nominal $Zr_{1-x}V_xB_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar que existe uma variação significativa do parâmetro c até a composição correspondente a $Zr_{0,95}V_{0,05}B_2$, a partir da qual o parâmetro de rede não se altera. Estes resultados sugerem que a substituição, de V por Zr, provoca uma contração na célula na direção c , mas não provoca nenhuma mudança radical no plano basal. No composto VB_2 o parâmetro de rede a é da ordem de 3,0 Å, enquanto o parâmetro de rede c é da ordem de

3,02 Å [103]. No composto ZrB_2 o parâmetro de rede basal é de 3,17 Å enquanto o parâmetro de rede c é de 3,53 Å [104]. Assim, a diferença entre os dois compostos é de cerca de 5% no plano basal e de 14% no eixo c . Isto de certa forma explica porque a célula é mais suscetível à variação no eixo c do que no plano basal. Assim, como a variação do eixo c nas duas células é relativamente grande, uma substituição pequena provoca um rápido colapso da estrutura. Por este motivo, acreditamos que o limite de $x = 0,05$ represente o limite de solubilidade para esse composto. Desse modo, quando aumentamos a substituição para valores superiores à $x = 0,05$, o único efeito observado é o aumento da segregação da segunda fase. Isto pode ser verificado na Figura 17, onde é apresentada uma comparação entre as amostras de composição $\text{Zr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{B}_2$ e $\text{Zr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{B}_2$.

Figura 17: Comparação dos difratogramas entre as ligas de composição $\text{Zr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{B}_2$ e $\text{Zr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

As amostras com $x > 0,05$ uma maior fração volumétrica da fase secundária permitiu que esta fosse indexada como a VB. Os parâmetros de rede para esta fase são consistentes com os valores reportados na literatura [105]. Já para a fase com estrutura AlB_2 , os parâmetros de rede a e c permanecem constantes acima do limite da substituição. Assim, as análises destes resultados sugerem que o limite de solubilidade de V no composto matriz ZrB_2

é pequeno, com substituição não superior a 1,7 % at. Estes resultados de difratometria de raios-X são consistentes com a análise microestrutural dessas amostras. A Figura 18a-b apresentam uma micrografia MEV da microestrutura das amostras de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ e $Zr_{0,95}V_{0,05}B_2$, respectivamente.

Figura 18: Micrografias MEV das microestruturas das amostras de composição nominal (a) $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ e (b) $Zr_{0,95}V_{0,05}B_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 18a podemos observar os grãos referentes à amostra monofásica $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. Este resultado é totalmente consistente com o resultado observado na difratometria de raios - X, onde todos os picos puderam ser indexados como sendo o diboreto hexagonal de interesse. Na Figura 18b podemos observar a existência de uma região de tonalidade diferente nos contornos de grão, associada a uma pequena segregação de fase adicional. Como mencionamos, esta fase é a VB verificada na difração de raios x, para composições $x > 0,05$. A fase segregada para na amostra com $x = 0,05$, não possui fração volumétrica suficiente para ser observada na difratometria de raios - X, por este motivo, a amostra foi considerada monofásica do ponto de vista cristalográfico. A diferença de tonalidade observada nos grãos está relacionada as diferentes orientações cristalográficas, e a

diferença entre os tamanhos médio dos grãos nas duas amostras pode ser explicado em termos da precipitação da segunda fase nos contornos de grão, que oferece uma barreira ao crescimento dos grãos da fase majoritária na amostra com $x = 0,05$ [106]. De fato, nessa amostra contendo a fase secundária as análises obtidas por EDS mostram uma composição aproximada de $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ nos grãos, estimada a partir da relação metálica. Estes resultados são totalmente consistentes com os resultados observados para os parâmetros de rede obtidos pela difratometria de raios-X. Como discutimos no início desse trabalho, instabilidades estruturais podem induzir o estado supercondutor, sobretudo pelo acoplamento elétron – fônon. Nesse cenário, os resultados a respeito da estrutura de defeitos criada no ZrB_2 pela substituição por V, poderiam sugerir uma significativa alteração tanto na estrutura eletrônica como no espectro de fônons nesse material, modificando radicalmente as propriedades físicas do composto matriz (ZrB_2).

A Figura 19 apresenta a medida de magnetização versus temperatura para a amostra com teor inferior de substituição com composição $Zr_{0,99}V_{0,01}B_2$. Uma transição supercondutora nas proximidades de 6,4 K é bastante clara, com sinal de magnetização alto o que indica um estado supercondutor volumétrico. O inserto desta Figura mostra o comportamento da magnetização com o campo magnético aplicado na isoterma de 2,0 K, o qual revela claramente a assinatura típica de um supercondutor tipo II. Surpreendentemente, estes resultados mostram que para esta pequena substituição, a matriz ZrB_2 torna-se supercondutora com temperatura crítica próxima de 6,4 K.

Assim, como mencionado na introdução desse trabalho, no artigo publicado na literatura que reporta supercondutividade em ZrB_2 [86] apresenta uma temperatura crítica similar a do composto ZrB_{12} ($T_c \sim 6,0$ K) e a possibilidade de existência deste composto nessa amostra inicialmente não pode ser totalmente descartada. Uma análise do volume supercondutor ou do nível de blindagem diamagnética pode ser estimada a partir das curvas $M(T)$ ou $M(H)$. No sistema CGS, o campo magnético no interior do material obedece à expressão:

$$H_{int} = H_{aplic} + 4\pi M \quad (7)$$

Nesta equação o H_{int} representa o campo magnético interno, H_{aplic} o campo aplicado e M o valor da magnetização.

Figura 19: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,99}V_{0,01}B_2$. O inserto desta Figura mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado na isoterma de 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

No estado puramente Meissner, um supercondutor exibe diamagnetismo perfeito com campo interno nulo, e consequentemente uma suscetibilidade magnética (χ) característica dada por:

$$\chi = -1/4\pi \quad (8)$$

Cujo valor representa 100% de blindagem diamagnética.

Sendo assim, desconsiderando o fator de desmagnetização, a fração supercondutora (f_s) a certa temperatura pode ser estimada pela expressão:

$$f_s = -4\pi \left[\frac{M \cdot d}{H_{aplic}} \right] \quad (9)$$

Onde: M corresponde ao valor da magnetização (em unidades: emu/g), d é a densidade da amostra (em g/cm³) e H_{aplic} é o valor do campo magnético aplicado (em Oe).

Os dados da Figura 19 mostram que o sinal do momento magnético, em 2,0 K, é de -0,2 emu/g, onde estimamos um volume supercondutor de cerca de 40%. Com essa fração volumétrica supercondutora a possibilidade de contaminação pela fase ZrB_{12} , ou de qualquer outra fase espúria foi totalmente descartada uma vez que nenhum sinal de fase adicional é verificado na difratometria de raios-X. Assim, a única hipótese plausível foi que a substituição parcial, do Zr por V, induz supercondutividade na matriz não supercondutora ZrB_2 . De fato,

esta tendência se mantém para outros níveis de substituição. Na Figura 20 é mostrado o comportamento de $M(T)$ e $M(H)$ para a amostra de composição nominal $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$.

Figura 20: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ com campo de 50 Oe. O inserto desta Figura mostra a dependência de M com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Uma clara transição supercondutora nas proximidades de 8,7 K pode ser observada nesta Figura. Novamente o inserto mostra um comportamento típico de um supercondutor tipo II revelado pela dependência de $M(H)$ em 2,0 K. Um aumento significativo de T_c com relação aos resultados mostrados sugere que este nível de substituição de Zr por V, provoca uma mudança significativa na estrutura eletrônica do ZrB_2 gerando um supercondutor com T_c mais elevado. Isso é consistente com a variação dos parâmetros de rede nessa amostra. Além do aumento de T_c , este resultado também mostra que em 2,0 K a fração volumétrica supercondutora é de cerca de $\sim 70,0$ % na amostra. Assim podemos considerar que essa de substituição além de promover o volume supercondutor também provocou uma aumento expressivo de 30% de T_c em relação a $Zr_{0,99}V_{0,01}B_2$. Assim, de forma incontestável a supercondutividade não vem da segregação de ZrB_{12} ou de qualquer outra fase conhecida nesse sistema.

Fora do limite de solubilidade, o comportamento supercondutor também é observado, contudo o valor de T_c não sofre alteração significativa. Esse resultado é confirmado na amostra de composição $Zr_{0,8}V_{0,2}B_2$ mostrada na Figura 21, onde podemos observar que a transição supercondutora permanece próxima a 8,2 K. Podemos ressaltar que embora o T_c não se altere, o volume supercondutor é significativamente menor que o volume observado na Figura 20 sugerindo que acima do limite de solubilidade, a segregação de uma fase adicional reduz o volume supercondutor.

Figura 21: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,8}V_{0,2}B_2$ com campo de 50 Oe. O inserto desta Figura mostra a dependência de M com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

O inserto desta Figura mostra o comportamento do momento magnético com o campo aplicado, o qual revela novamente a assinatura de um supercondutor do tipo II. Entretanto, o volume supercondutor estimado está muito abaixo do volume estimado para as outras composições mostradas anteriormente. Neste caso o volume estimado da Figura 21 é de cerca de 10 % na temperatura de 2,0 K.

A Figura 22 mostra a tendência de comportamento da temperatura crítica supercondutora versus o teor de V dentro do limite de solubilidade. Podemos observar que o pico de T_c ocorre nas vizinhanças do limite de estabilidade cristalina em função da

substituição por V, onde nas amostras ocorre a decomposição em duas fases com arranjos cristalinos distintos.

Figura 22: Tendência do comportamento da temperatura crítica versus o teor de V, dentro do limite de solubilidade no sistema $Zr_{1-x}V_xB_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tratamentos térmicos de equilíbrio realizados na temperatura de 2400 °C durante 24 horas suprimem totalmente o estado supercondutor em todas essas composições estudadas. Estes resultados sugerem que as amostras sintetizadas por fusão a arco atingem valores de solubilidade que são superiores aos valores normalmente estabelecidos no equilíbrio termodinâmico, isso se deve ao fato de a fusão ocorrer em temperaturas superiores a 3300 °C. Nesta temperatura os mecanismos de criação de vacâncias e defeitos são muito mais eficientes do que pode sugerir a criação de um regime de supersaturação nos compostos produzidos. Esta faixa de solubilidade não pode existir no estado termodinâmico ideal, deste modo o tratamento de equilíbrio desloca o sistema para teores menores de substituição com a segregação de V. Isso indica que esta supersaturação promove distorções estruturais associadas a uma estrutura de defeitos que conseqüentemente modificam tanto o espectro de fônons quanto a estrutura eletrônica, o que por sua vez é responsável pelo comportamento supercondutor encontrado em todas essas amostras no estado bruto de fusão. Esta interpretação é um exemplo da existência do estado supercondutor nas vizinhanças de um

ponto de instabilidade, tal como ocorre nos compostos A-15 e em outros exemplos apresentados na introdução deste trabalho. Assim como o limite de solubilidade do V no composto matriz de diboreto de Zr é pequeno, a pergunta seguinte pode ser naturalmente feita: o que deve ocorrer com a dopagem de Zr no VB_2 ?

Para responder a esta pergunta, uma amostra de composição $\text{V}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{B}_2$ foi sintetizada nas mesmas condições empregadas para síntese das amostras ricas em Zr. A Figura 23 mostra o comportamento da magnetização em função da temperatura para esta amostra. Nenhuma evidência da presença de um sinal supercondutor é observado no intervalo de temperatura medido. De forma oposta, é verificado um comportamento paramagnético praticamente independente da temperatura, o que sugere um paramagnético de Pauli.

Figura 23: Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{V}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{B}_2$, com campo magnético aplicado de 50 Oe.

Fonte: Elaborada pelo autor

O resultado da difratometria de raios-X dessa amostra indica que neste teor de substituição de V por Zr, uma fase secundária não identificada é segregada na matriz e aparece coexistindo com a fase de estrutura do protótipo AlB_2 , como é mostrado na Figura 24. Estes resultados indicam que a solubilidade no outro extremo de composição (região rica em V) é muito menor do que a solubilidade na região rica em Zr. Analisando o diagrama de equilíbrio entre V-B podemos verificar que a fase VB_2 é uma fase estequiométrica cuja faixa de existência em torno da composição estequiométrica é negligenciável. Isso pode indicar que esta fase, ao contrário de ZrB_2 , não admite defeitos em nenhum dos sítios do protótipo AlB_2 , como vacâncias nos sítios metálicos ou nas posições do B. Este diagrama é apresentado na

Figura 25 o qual mostra que a última fase na região rica em boro é uma fase de composição VB_2 [94].

Figura 24: Difrátograma da amostra de composição $\text{V}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 25: Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema binário V-B.

Fonte: Ref. [94]

Como a célula unitária do VB_2 é ligeiramente menor que a célula do ZrB_2 é razoável admitir que o limite de solubilidade com um átomo maior, neste caso o Zr, seja extremamente pequeno. Isto é consistente com a microestrutura observada na micrografia MEV mostrada na Figura 26, para essa amostra. Assim, como a solubilidade é pequena a composição global da amostra durante a fusão é deslocada para a região rica em B. Por este motivo os pontos pretos podem ser referentes a uma fase rica em B dissolvida na matriz $\text{V}(\text{Zr})\text{B}_2$.

Figura 26: Micrografia MEV da microestrutura da amostra de composição $\text{V}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Estes pontos pretos podem indicar que o caminho da solidificação secundária seguiu para a região eutética, com equilíbrio entre as fases VB_2 e B. No entanto, embora a solubilidade seja muito menor, de Zr em VB_2 do que de V em ZrB_2 , o resultado de difratometria de raios-X para a amostra $\text{V}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{B}_2$, indica que os parâmetros de rede são ligeiramente diferentes que o composto puro (VB_2), consistente com a existência de um pequeno limite de solubilidade.

3.1.1 Parâmetros Críticos

Retornando ao sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$, o comportamento da resistividade em função da temperatura para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ é mostrada na Figura 27, onde a temperatura crítica supercondutora de 8,5 K apresentada é consistente com o valor a medido na magnetização mostrado. A clara transição supercondutora observada, com $\rho \rightarrow 0$ em T_c , sugere um caminho supercondutor suficientemente percolativo para a corrente, corroborando com a discussão sobre o alto volume supercondutor nessa amostra ($\sim 70\%$), como foi estimado pelas medidas de magnetização.

Figura 27: Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A dependência da magnetoresistividade para essa amostra de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ é apresentada na Figura 28. Nessa Figura a resistividade versus temperatura foi medida com a aplicação de campos magnéticos no intervalo entre de $0 \leq \mu_0 H \leq 11,5$ T. Surpreendentemente, podemos observar que com um campo aplicado de 11,5 T a temperatura crítica supercondutora se mantém próxima a 4,4 K, cujo resultado sugere um campo crítico superior ($\mu_0 H_{c2}$) suficientemente elevado nesse novo material supercondutor.

O campo crítico superior $\mu_0 H_{c2}(T)$ pode ser obtido a partir dos valores médios ($0,5\rho$) das transições apresentadas na Figura 28. Uma estimativa do $\mu_0 H_{c2(0)}$ foi realizada utilizando a teoria Werthamer, Helfand, Hohenberg (WHH) [107] no limite sujo do livre caminho médio dado por:

$$\mu_0 H_{c2(0)} = -0,693 T_c (dH_{c2}/dT)_{T=T_c} \quad (10)$$

Pela expressão 10 o campo crítico superior da amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$, em zero Kelvin, é estimado em $\mu_0 H_{c2(0)} \sim 16,3$ T, surpreendentemente elevado para esta classe de material. A Figura 29 mostra o comportamento de $\mu_0 H_{c2}(T)$ experimental dessa amostra, em relação ao ajuste parabólico $\{\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2(0)}[1 - (T/T_c)^2]\}$ que se ajusta bem aos dados experimentais e conduz ao valor de $\mu_0 H_{c2(0)}$ estimado pela teoria WHH.

Figura 28: Medida de resistividade elétrica versus temperatura para a amostra de composição $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$, com diferentes valores de campo magnético aplicado.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 29: Diagrama de $\mu_0 H_{c2}$ versus temperatura, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao comportamento estimado pelo ajuste: $\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2(0)}[1 - (T/T_c)^2]$.

Fonte: Elaborada pelo autor

O valor estimado pela teoria WHH permite uma estimativa do comprimento de coerência ξ (comprimento de correlação dos elétrons do par de Cooper) desse supercondutor, para tal foi utilizada a expressão de Ginzburg-Landau (GL):

$$\mu_0 H_{c2(0)} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_0^2} \quad (11)$$

Onde ϕ_0 é um quantum de fluxo magnético ($2,068 \times 10^{-15} \text{ T/m}^2$), cujo resultado obtido é de $\xi_0 \sim 4,5 \text{ nm}$ a 0 K .

A Figura 30 apresenta os resultados das medidas do momento magnético (m) para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$, em função do campo magnético aplicado em diversas isotermas. Pode se observar a assinatura típica de um supercondutor tipo II. Esse comportamento da curva $m(H)$, poder ser compreendida desta maneira: abaixo do campo crítico inferior $\mu_0 H_{c1}$, devido ao comportamento diamagnético perfeito (estado Meissner), o fluxo magnético não penetra no supercondutor, o que produz uma magnetização negativa linearmente dependente do campo aplicado. Aumentando o campo no estado misto, a densidade de vórtices aumenta até o ponto em que os núcleos dos vórtices se sobrepõem: este é o campo crítico superior $\mu_0 H_{c2}$. O campo crítico superior representa o valor de campo no qual o estado supercondutor é suprimido. O diagrama campo aplicado versus temperatura crítica compreende o estado Meissner a campos magnéticos $\mu_0 H_{apl} < \mu_0 H_{c1}(T)$, o estado misto (ou estado de Schubnikov [108]) no intervalo de campo $\mu_0 H_{c1}(T) < \mu_0 H_{apl} < \mu_0 H_{c2}(T)$, onde o campo magnético penetra no supercondutor na forma de vórtices. Tal como a medida anterior, pode-se observar que o campo crítico superior suficientemente elevado, onde o momento magnético nulo não pode ser observado no intervalo de campo utilizado.

O comportamento de irreversibilidade magnética, na curva $m(H)$ com $H \rightarrow H_{c2}(T)$, deve-se ao aprisionamento de vórtices no interior da amostra. Isso ocorre porque nos defeitos, tais como discordâncias e contornos de grãos, há uma supressão do parâmetro de ordem supercondutor, e como o vórtice é uma excitação topológica do material onde o parâmetro de ordem também se anula, torna-se energeticamente favorável para o material combinar estes dois elementos.

Figura 30: Medidas do momento magnético em função do campo aplicado, em diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 31 apresenta o comportamento do campo de irreversibilidade $H_{irr}(T)$ usando o critério de $\Delta m = 10^{-4}$ emu. O campo H_{irr} separa uma fase magneticamente irreversível, com campo interno menor do que no estado termodinâmico ideal (*vortex glass*), de uma fase magnética reversível. Para amostras com alta conexão intergranular, o comportamento da curva de irreversibilidade pode ser descrito pela teoria de Gabay –Toulouse (GT) [109], em termos da expressão:

$$H_{irr(T)} = b \left[1 - \frac{T}{T_{irr}} \right]^a \quad (12)$$

Onde a e b são parâmetros de ajuste, e a temperatura de irreversibilidade T_{irr} corresponde à temperatura crítica em campo magnético nulo.

Os dados do campo de irreversibilidade magnético seguem a lei de potência ditada pela teoria Gabay – Toulouse, mostrado na Figura 31. A ocorrência de um comportamento GT é a assinatura clara de um sistema onde a dinâmica de vórtices ocorre na região intragranular e a ancoragem ou aprisionamento se dá predominantemente por defeitos colunares [110]. Esse resultado corrobora com a discussão sobre a não existência de fases normais nos contornos e indica uma alta conexão intergranular, o que é consistente com a baixa resistividade elétrica no estado normal ($10^{-8} \Omega.m$) observada nesse material.

Figura 31: Diagrama linearizado de H_{irr} em função da temperatura, extraído a partir das medidas de $m(H)$. A linha corresponde ao comportamento de $H_{irr}(T)$ estimado pela teoria GT.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 32a apresenta medidas do momento magnético em função do campo aplicado nas vizinhanças do estado Meissner para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. O campo crítico inferior pode ser obtido a partir da parte linear da magnetização, conhecida como linha Meissner. Uma forma comum para extrair os valores para o campo crítico inferior, pelas isotermas em baixos campos, é considerar o campo em que o momento magnético desvia-se da linha Meissner sobre o declive inicial da curva $m(H)$ usando o critério de $\Delta m = 10^{-3}$ emu [49], como é mostrado na Figura 32b. No entanto, em supercondutores com aprisionamento de vórtices o momento magnético se desvia gradativamente do diamagnetismo perfeito, sobretudo para amostras com alta densidade de corrente crítica (J_c) e, portanto, o valor de $\mu_0 H_{C1}$ extraído pelo método acima se torna discutível. Nesse cenário, estabelece-se aqui um critério complementar para extração do valor de $\mu_0 H_{C1}$ como mostra a Figura 32c. De acordo com o modelo de Bean [2] a penetração de vórtices em supercondutores com centros de aprisionamento têm a magnetização expressa por: $-4\pi M = H - (10B_{eq}^2 / 4\pi J_c D)$, onde $B_{eq}(H)$ é a densidade de fluxo magnético em equilíbrio no interior do supercondutor e D é a espessura da amostra. Sendo $\Delta M = (H-M)$, pela expressão acima temos que $B_{eq}(H) = 2\pi\sqrt{(2J_c D / 5)}(\Delta M)^{1/2}$, no estado puramente Meissner admitisse que $B_{eq}(H) \approx 0$, e somos conduzidos à aproximação $(\Delta M)^{1/2} \rightarrow 0$, com respeito ao fato dos outros termos dessa expressão serem constantes. A Figura 33 mostra o comportamentos de $\mu_0 H_{c1}(T)$ em função da temperatura reduzida ($\tau = T/T_c$).

Figura 32: a) Medidas do momento magnético em função do campo aplicado em diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner. b) Diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético. c) Raiz quadrada da diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético.

Fonte: Elaborada pelo autor

Em geral, o comportamento de $\mu_0 H_{c1}$ com a temperatura reduzida pode ser descrito em termos de uma curva monotônica, ditada pela função empírica: $\mu_0 H_{c1}(\tau) = \mu_0 H_{c1(0)}(1 - \tau^2)$. A tendência de $\mu_0 H_{c1}(\tau)$, mostrada nas Figuras 33, sugere um valor estimado de $\mu_0 H_{c1(0)}$ em torno de $\sim 2,5$ mT. Entretanto, esses dados revelam um comportamento não convencional, onde uma mudança na curvatura na curva $H_{c1}(\tau)$ pode ser observada em $\tau \sim 0,3$, como é indicado. Em geral, este tipo de comportamento pode ser observado em compostos supercondutores considerados como multibanda [49,111]. O desvio, observado em $\mu_0 H_{c1}$ versus τ é também encontrado no supercondutor MgB_2 , decorrente de interações das bandas σ e π [112-113] dos átomos de boro.

Figura 33: Diagramas de $\mu_0 H_{c1}$ versus temperatura reduzida, extraídos a partir das medidas de magnetização da amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$. Dependência extraída utilizando os critérios: a) de $\Delta m = 10^{-3}$ emu (Figura 32b); b) de $(\Delta M)^{1/2} \rightarrow 0$ (Figura 32c) com efeito do fator de desmagnetização.

Fonte: Elaborada pelo autor

Usualmente duas teorias de dois *gaps*: *two-gaps dirty-limit BCS* (TG-BCS) [111] e *two-gaps Ginzburg-Landau* (TG-GL) [6], geralmente são utilizadas para descrever satisfatoriamente o comportamento de $\mu_0 H_{c1}(\tau)$ no MgB_2 . Com base neste raciocínio somos levados a especular que o composto $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$ poderia ser outro exemplo de um supercondutor multibanda com estrutura no mesmo protótipo, como indicado pelo comportamento não usual de $\mu_0 H_{c1}(\tau)$.

Nesse cenário, a Figura 34a apresenta um adequação do diagrama de $H_{c1}(\tau)$ da amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$ frente as contribuições das bandas π e σ . Podemos observar certa similaridade em comparação com o diagrama da Figura 34b [111], que mostra a dependência esquemática do campo crítico inferior com a temperatura reduzida para 2 filmes de MgB_2 com orientações perpendiculares entre si. Pode ser observado no inserto dessas Figuras a média da contribuição do campo magnético H oblíquo às componentes de H_{c1} π e σ referentes às direções do eixo c do cristal. A curva sólida foi obtida usando a teoria TG-BCS.

No mesmo cenário, a Figura 35a apresenta o diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida para a amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$ usando o ajuste proposto pela teoria TG-GL. A abordagem da teoria TG-GL mostra que a curvatura negativa do campo crítico inferior, pode ser explicada de forma razoável pela procura de soluções analíticas à duas bandas na teoria de Ginzburg-Landau em termos de um parâmetro ϵ de interação entre elas. Na Figura 35b [6] é

mostrado a dependência do campo crítico com a temperatura reduzida para o supercondutor de dois *gaps* MgB_2 , os círculos vazios abertos mostram os dados experimentais de Li et al [49], enquanto os quadrados vazios mostram os dados experimentais de Sharoni et al [114]. Os pontos sólidos representam as duas bandas na teoria GL, não interagente ($\varepsilon = 0$) e cálculos envolvendo a interação entre bandas no MgB_2 ($\varepsilon = 0,09$).

Figura 34: a) Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida com a estima das contribuições das bandas π e σ , para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$. b) Dependência do campo crítico com a temperatura reduzida para o supercondutor de dois *gaps* MgB_2 , a curva sólida foi obtida usando a teoria TG-BCS.

Fonte: (a) Elaborada pelo autor, (b) Ref. [111]

Figura 35: a) Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida com o ajuste usando a teoria TG-GL, para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$. b) Dependência do campo crítico com a temperatura reduzida para o supercondutor de dois *gaps* MgB_2 , os pontos cheios referem-se ao ajuste com a teoria TG-GL.

Fonte: (a) Elaborada pelo autor, (b) Ref. [6]

Assim, uma vez que o composto $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ cristaliza-se na mesma estrutura protótipo (AlB_2) do MgB_2 , existe a possibilidade de que esse mecanismo também seja responsável pela supercondutividade nesse material. Sendo assim, podemos afirmar que, com uma estrutura eletrônica similar à do MgB_2 , a redução do parâmetro de rede c no ZrB_2 , pela adição de V, pode promover o acoplamento π entre os anéis de boro nesta estrutura. A dopagem de V pode gerar, como consequência, modos específicos de fônons favoráveis à formação dos pares de Cooper. O ajuste obtido pela teoria TG-GL apresentado na Figura 28a fornece um parâmetro de interação entre bandas igual a $\varepsilon \sim 0,05$ para o composto $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$, cujo próximo ao valor reportado para o MgB_2 . Isso pode sugerir tanto a existência de dois *gaps* quanto a existência de uma interação entre eles.

3.1.2 Medida de Calor Específico

A presença de uma estado supercondutor volumétrico na amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ pode ser confirmada por medidas termodinâmicas. Como mencionado no início desse trabalho transições de fases são muito bem caracterizadas por medidas de calor específico, tal como a transição de segunda ordem do estado normal para supercondutor. Esse comportamento é demonstrado nas medidas iniciais do calor específico (C_p) em função da temperatura. A transição supercondutora é observada a descontinuidade representada como um “salto” no calor específico (transição do tipo λ), na curva linearizada de C_p/T versus T^2 mostrada na Figura 36.

A temperatura crítica observada de aproximadamente 8,7 K é consistente com os resultados obtidos pelas medidas de resistividade e magnetização. O ajuste com a expressão de Debye para C_p no estado normal em baixas temperaturas: $C_p = \gamma T + \beta T^3$, é obtido pelo método dos mínimos quadrados, gerando valores de $\gamma = 3,8$ (mJ/molK²) e $\beta = 0,034$ (mJ/molK⁴). O valor de β corresponde a uma temperatura de Debye estimada em $\Theta_D \sim 555,6$ K e o coeficiente γ representa a densidade de estados no nível de Fermi. A subtração da contribuição fonônica permite isolar a contribuição eletrônica ao calor específico, representado na forma de C_e/T versus T , como mostrado no inserto dessa Figura.

Figura 36: Curva linearizada da medida de C_p/T versus T^2 , em campo magnético nulo, para a amostra $Zr_{0.96}V_{0.04}B_2$. O inserto mostra a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados mostram de forma inequívoca que de fato o composto $Zr_{0.96}V_{0.04}B_2$ é um supercondutor volumétrico. Ainda, o tamanho do “salto” ($\Delta C_e/\gamma_n T_c$) resulta em um valor próximo a 0,49 que é significativamente menor que o valor previsto para o acoplamento (1,43) pela teoria BCS, o que pode novamente sugerir que a supercondutividade possua uma origem não convencional. De fato, uma análise detalhada da teoria BCS mostra que, nas temperaturas inferiores a T_c , a componente eletrônica do calor específico é dominada por um termo que varia com a exponencial de $(-2\Delta/k_B T)$, onde Δ é a metade do *gap* de energia. Assim, como mostra a Figura 37 da curva linearizada de $\ln(C_s/\gamma T_c)$ versus T_c/T , observa-se uma pronunciada diferença em relação ao comportamento previsto pela teoria BCS já nas proximidade de T_c .

Figura 37: Contribuição supercondutora ao calor específico linearizada $\ln(C_s/\gamma T_c)$, como função de T_c/T para a amostra $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$. A linha contínua corresponde ao comportamento previsto pela teoria BCS.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.1.3 Monocristal

Até este ponto os resultados obtidos apontam para uma direção importante que contribui no entendimento do comportamento supercondutor em compostos que cristalizam no protótipo AlB_2 . É interessante observar que o V possa induzir supercondutividade, talvez não convencional, numa matriz não supercondutora com uma temperatura crítica e com campo crítico superior relativamente elevados. Nesse cenário, medidas quanto às propriedades supercondutoras em monocristais desse composto são fundamentais para responder questões a cerca da existência de mais de um *gap* e a anisotropia supercondutora.

Assim, com a operacionalização do forno fusão tri-arco uma semente policristalina de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ foi usada no crescimento. O material-fonte foi preparado com a mesma composição da semente, com ponto de fusão próximo a 3250 °C. Um pequeno lingote foi obtido, em seguida foi cortado em discos finos com aproximadamente 1 mm de espessura por 2 mm de diâmetro.

O alto grau de orientação cristalográfica do monocristal é confirmado pela medida de difratometria de raios-X (geometria Bragg-Brentano), apresentada na Figura 38. Nessa Figura

é possível observar picos de difração referentes aos planos cristalográficos (100) e (200) pertencentes à mesma família de planos. Esse resultado sugere que o crescimento segue uma direção paralela ao eixo c, perpendicular ao plano de maior densidade atômica.

A Figura 39 mostra varredura ômega (*Rocking Curve*) por difratometria de raios-X em torno da condição de Bragg (100), e (200) no inserto. Nessa Figura, uma *delta* com largura a meia altura (*FWMH*) de $0,05^\circ$, confirma a qualidade cristalina dessa amostra.

Figura 38: Difratoograma de raios-X, geometria Bragg-Brentano, do monocristal $Zr_{1-x}V_xB_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 39: Varredura ômega, *Rocking Curve*, em torno da condição de Bragg (100) do monocristal $Zr_{1-x}V_xB_2$. No inserto é mostrada a varredura ômega em torno de (200).

Fonte: Elaborada pelo autor

Este monocristal foi também preparado metalograficamente e submetido à análise por microscopia eletrônica de varredura. A micrografia MEV desse monocristal é mostrada na Figura 40, onde podemos observar a não existência de contornos de grão. Entretanto, os pontos claros dessa micrografia indicam a presença de uma pequena fase segregada na estrutura desse monocristal, essa fase foi identificada como Zr puro pela análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Esse resultado indica que a composição final desloca-se para a região de menor teor de boro. Isso se deve à alta temperatura que o líquido é mantido durante o crescimento, causando a perda de uma pequena fração de boro por evaporação durante o processo. Apesar de indesejável, o zircônio puro não causa nenhuma preocupação do ponto de vista supercondutor, uma vez que este elemento exibe supercondutividade nas proximidades de 0,5 K. Resultados por EDS no monocristal crescido sugere que não há contaminação por cobre (do cadinho refrigerado) ou tungstênio (do porta-semente), já as medidas do teor de V nesse monocristal $Zr_{1-x}V_xB_2$, sobre 10 pontos, resultam em um valor de $x \sim 0,04$.

Figura 40: Micrografia MEV do monocristal de $Zr_{1-x}V_xB_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Esse resultado indica que a composição final desloca-se para a região de menor teor de boro. Isso se deve à alta temperatura que o líquido é mantido, causando a perda uma pequena fração de boro por evaporação durante o processo de crescimento. Apesar de indesejável, o zircônio puro não causa nenhuma preocupação do ponto de vista supercondutor, uma vez que este elemento exibe supercondutividade nas proximidades de 0,5 K. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no monocristal crescido sugere que a contaminação por cobre ou tungstênio é nulo (no limite de detecção do equipamento), já as medidas do teor de V nesse monocristal $Zr_{1-x}V_xB_2$, sobre 10 pontos, resultam em um valor de $x \sim 0,04$.

Estes resultados mostram que o monocristal obtido pela técnica de Czochralski é de boa qualidade cristalográfica, permitindo assim uma avaliação das propriedades físicas deste material em função da direção cristalográfica. Nesse contexto, para a medida de magnetização inicialmente o monocristal foi disposto com a face maior paralela ao campo magnético aplicado, ou seja, na mesma direção do plano basal *ab* da célula unitária.

A Figura 41 apresenta as medidas de magnetização versus temperatura nos regimes *ZFC* e *FC* para o monocristal $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$, com o campo magnético de 50 Oe aplicado paralelamente ao plano basal. Nesta Figura pode ser observada a clara transição supercondutora com temperatura crítica de $\sim 9,3$ K. Esse valor é maior que o T_c de 8,7 K observado a amostra policristalina de composição similar.

Figura 41: Medida da magnetização versus temperatura, na direção cristalográfica do plano *ab*, para a amostra monocristalina $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Já a Figura 42a apresenta as medidas de $M(T)$ para a mesma amostra, mas com o campo magnético de 50 Oe aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico *c*. No inserto dessa Figura é apresentada a curva de $M(H)$, na isoterma de 2,0 K, com o campo aplicado também na direção do eixo *c*, que indica um típico comportamento de supercondutor tipo II. Nessa podemos observar que a transição supercondutora em 9,3 K se mantém inalterada, independentemente da direção do campo aplicado. Por outro lado, uma segunda transição pode ser observada em aproximadamente 2,8 K, sugerindo uma possível contribuição de um

segundo *gap* supercondutor nessa temperatura. Essa contribuição ocorre na mesma temperatura já vista na Figura 33 do diagrama do campo crítico inferior. Esse resultado pode sugerir que os estados no segundo *gap* supercondutor só podem ser acessados numa direção específica do cristal, indicando uma possível anisotropia nas propriedades supercondutoras como mostra a Figura 42b.

Figura 42: Medidas de magnetização na amostra monocristalina $Zr_{1-x}V_xB_2$ (a) com campo magnético aplicado na direção do eixo c, (b) Comparação das medidas de magnetização versus temperatura nas diferentes direções da célula unitária.

Fonte: Elaborada pelo autor

Sendo assim, com o objetivo de determinar a existência do segundo *gap* supercondutor medidas foram realizadas por meio da técnica de ETS (*electronic tunneling spectroscopy*), como descrito no capítulo anterior. A Figura 43 apresenta os resultados obtidos das medidas de tunelamento eletrônico para o monocristal de $Zr_{1-x}V_xB_2$. As medidas de I - V foram realizadas em diversas temperaturas no intervalo entre 1,7 e 20 K, com a aplicação da voltagem na polarização nos dois sentidos da direção do eixo cristalográfico c . Foi utilizada a voltagem de ± 8 mV para a medida do sinal de corrente. As curvas foram obtidas a partir da derivada $dI/dV = G_0$ (condutância), normalizada pela condutância no estado normal G_N . Nessa Figura, dentro da sensibilidade experimental, podemos observar o aparecimento do primeiro *gap* supercondutor, que se desloca para valores maiores de Vt com a redução da temperatura, indicando um alargamento do *gap* como esperado pela teoria BCS. Indiscutivelmente, a existência e o comportamento volumétrico (caminho percolativo) de um segundo *gap* supercondutor também pode ser visto. Esse segundo *gap* surge no intervalo de medida entre 3 e 2,5 K, com temperatura similar a segunda transição observada na medida de magnetização versus temperatura apresentada na Figura 42. Concomitantemente, podemos observar que esse segundo *gap* desloca-se para valores de menor energia com a diminuição aumento da temperatura.

Figura 43: Condutância diferencial normalizada, medida no intervalo de temperatura de 1,7 até 20 K, com voltagem de ± 8 mV (as curvas foram verticalmente deslocadas).

Fonte: Elaborada pelo autor

De forma clara, apesar de questões teóricas permaneceram abertas, seguramente esses resultados até aqui apresentados para o sistema $Zr_{1-x}V_xB_2$ mostram que o mecanismo responsável pela supercondutividade nesses compostos são absolutamente intrigantes. Motivados por esses resultados promissores decidimos investigar os efeitos do vanádio na substituição parcial em outro diboreto normal: o HfB_2 . Cabe mencionar nesse ponto que sistema Hf-B foi escolhido por não apresentar nenhuma outra fase supercondutora conhecida com T_c maior que 0,7 K. Surpreendentemente os resultados que serão apresentados a seguir, apontam novamente na existência de um estado supercondutor não convencional, com temperatura crítica supercondutora e campo crítico superior superiores aos observados no sistema $Zr_{1-x}V_xB_2$. Estes resultados indicam que as distorções estruturais estão diretamente relacionadas a uma radical mudança tanto no espectro de fônons como na estrutura eletrônica do diboreto matriz.

3.2 Sistema $Hf_{1-x}V_xB_2$

Os compostos do sistema $Hf_{1-x}V_xB_2$ foram preparados, com elementos de alta pureza, com x assumindo valores iguais a 0,01, 0,02, 0,03 e 0,04. As amostras foram sintetizadas na forma policristalina por meio de fusão a arco, usando-se atmosfera de argônio ultra-puro e *getter* de Ti. Todas as amostras foram viradas e 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 por arco podem ser negligenciadas. Após a sintetização, no estado bruto de fusão, as amostras foram inicialmente caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) usando radiação CuK_{α} . A simulação de estrutura e o refinamento de parâmetros de rede foram feitos usando-se o método de Rietveld, adotando os dados cristalográficos do HfB_2 reportados na literatura [102].

A Figura 44 mostra o conjunto de difratogramas da sequência de amostras de composição nominal $Hf_{1-x}V_xB_2$. Podemos observar que todos os picos deste difratograma podem ser indexados com a fase de estrutura representada pelo protótipo AlB_2 .

Figura 44: Difratomogramas para as amostras de composição nominal $\text{Hf}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,04$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Embora nesses difratogramas pareça que a solubilidade de V é integral dentro do limite estudado, uma análise detalhada mostra que isto não é verdadeiro. De fato, para a composição $\text{Hf}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$ uma pequena quantidade de uma fase secundária é segregada, quase dentro do ruído da difração, e aparece em equilíbrio coexistindo com a fase de interesse.

O interessante neste caso é que o limite de solubilidade é um pouco menor do que o observado para o composto $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$, com $x \sim 0,05$, consistente com a maior razão entre os raios atômicos do Hf/V em relação ao Zr/V. Assim, nesse sistema também podemos avaliar que a diferença entre os raios atômicos é relevante na formação da solução sólida, assim o fato do V (131 pm) ser menor que o Hf (156 pm), sugere que a substituição cria rapidamente uma instabilidade na estrutura gerando uma fase secundária que advém do colapso da rede. Nesse sistema a variação do parâmetro de rede basal ($a \equiv b$) não é relativamente significativa em função do teor de V. Novamente tal como no sistema com Zr, uma variação sutil, porém consistente é observada no parâmetro de rede c perpendicular ao plano basal, mostrando uma

tendência de comportamento que aponta na direção da contração da célula unitária. Estes resultados podem ser verificados na Figura 45.

Figura 45: Variações dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da concentração de vanádio, para a liga de composição nominal $\text{Hf}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar que existe uma variação significativa do parâmetro c até a composição correspondente a $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, a partir da qual o parâmetro de rede não se altera. Estes resultados sugerem que a substituição, de V por Hf, provoca uma contração na célula na direção c , mas não provoca nenhuma mudança radical no plano basal. Como citado o composto VB_2 o parâmetro de rede a é da ordem de 3,0 Å, enquanto o parâmetro de rede c é da ordem de 3,02 Å [103]. Como mencionado anteriormente, no composto HfB_2 o parâmetro de rede basal é de 3,14 Å enquanto o parâmetro de rede c é de 3,48 Å. Assim, a diferença entre os dois compostos é de aproximadamente 4,5% no plano basal e de 10% no eixo c . Isto de certa forma explica porque a célula é mais suscetível à variação no eixo c do que no plano basal. Assim, como a variação do eixo c nas duas células é relativamente grande, uma

substituição pequena provoca um rápido colapso da estrutura. Por este motivo, acreditamos que o limite de $x \sim 0,03$ represente o limite de solubilidade para esse composto. Desse modo, se aumentamos o teor de substituição para valores superiores à $x = 0,04$, o único efeito observado seria o aumento da fração volumétrica dessa segunda fase.

Como discutimos, as instabilidades estruturais podem induzir o estado supercondutor, sobretudo pelo acoplamento dos orbitais semi-preenchidos π . Nesse cenário, os resultados a respeito do limite de solubilidade da estrutura cristalina do HfB_2 durante a substituição por V, poderiam sugerir uma significativa alteração nas propriedades do composto matriz (HfB_2).

A Figura 46 apresenta a medida de magnetização versus temperatura para a amostra no extremo de variação do parâmetro de rede c , com composição igual a $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, utilizando-se um campo de excitação de 50 Oe.

Figura 46: Magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, com campo aplicado de 50 Oe nos regimes ZFC e FC. O inserto desta Figura mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado, na isoterma de 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nessa Figura uma transição supercondutora nas proximidades das temperaturas de 9,4 K pode ser observada claramente. O alto sinal do momento magnético normalizado pela massa da amostra (emu/g) indica a assinatura de um supercondutor volumétrico. O inserto desta Figura mostra o comportamento do momento magnético com o campo magnético aplicado na isoterma de 2,0 K, o qual revela visivelmente o comportamento típico de um

supercondutor do tipo II com um campo crítico superior alto. Estes resultados indicam que para esta pequena substituição, a matriz HfB_2 torna-se supercondutora com temperatura crítica chegando a 9,4 K. Como descrito anteriormente, uma análise da fração volumétrica supercondutora a 2,0 K foi estimada em 70 % obtida a partir da blindagem diamagnética. Esse resultado sugere o comportamento de um estado supercondutor volumétrico.

A Figura 47 mostra a tendência de comportamento da temperatura crítica supercondutora versus o teor de V. Novamente, podemos observar que o pico de T_c ocorre nas vizinhanças do limite de estabilidade cristalina em função da substituição por V, onde ocorre a decomposição em duas fases com arranjos cristalinos distintos.

Figura 47: Tendência do comportamento da temperatura crítica versus o teor de V, dentro do limite de solubilidade no sistema $\text{Hf}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.1 Parâmetros Críticos

No prosseguimento das caracterizações, o comportamento de supercondutor volumétrico pode ser confirmado pelas medidas de transporte. A Figura 48 apresenta a medida de resistência elétrica em função da temperatura para a amostra de composição $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$, onde a temperatura crítica supercondutora de 9,7 K é consistente com o valor

obtido pela magnetização. A clara transição supercondutora observada com $R \rightarrow 0$ em T_c , sugere um caminho supercondutor suficientemente percolativo para a corrente, corroborando com a discussão sobre o alto volume supercondutor nessa amostra ($\sim 70\%$), como estimado pela medida de magnetização. Além disto, a estreita transição supercondutora (transição *sharp*) indica a boa qualidade do material supercondutor.

Figura 48: Medida de resistência elétrica versus temperatura, a campo zero, para a amostra de composição $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 49 podemos observar a dependência da magnetoresistência normalizada pela resistência no estado normal, com diferentes campos magnéticos aplicados. A dependência da temperatura crítica supercondutora com o campo aplicado para a amostra de composição $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$ é observada com a aplicação de campo no intervalo entre de $0 \leq \mu_0 H \leq 6 \text{ T}$. O deslocamento da temperatura crítica supercondutora é consistente com o estado supercondutor observado na amostra. Surpreendentemente mesmo com campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 6,0 \text{ T}$ a transição supercondutora de *onset* é superior a 7,8 K, que sugere um campo crítico superior extremamente alto nesse sistema, superior ao observado na amostra do sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$.

O campo crítico superior $\mu_0 H_{c2(T)}$ pode ser obtido a partir dos valores médio ($0,5\rho$) das transições apresentadas na Figura 49. Uma estimativa do $\mu_0 H_{c2(0)}$ foi realizada utilizando a teoria WHH [107]. Pela expressão 10, o campo crítico superior $\mu_0 H_{c2(0)}$ da amostra

$\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$, em zero Kelvin, é estimado em ~ 21 T, surpreendentemente elevado para esta classe de material. A Figura 50 mostra o comportamento de $\mu_0 H_{c2}(\tau)$ em relação ao ajuste empírico $\{\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2(0)}[1 - (T/T_c)^2]\}$, que conduz ao valor de $\mu_0 H_{c2(0)}$ estimado pela teoria WHH.

Figura 49: Medidas da resistência elétrica normalizada versus temperatura para a amostra de composição $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$, com campo magnético aplicado.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 50: Diagrama de $\mu_0 H_{c2}$ versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao comportamento estimado pelo ajuste: $\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2(0)}[1 - (T/T_c)^2]$

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 51 apresenta medidas cuidadosas da magnetização em função do campo aplicado nas vizinhanças do estado Meissner, em diferentes isotermas, na amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$. Novamente, o campo crítico inferior $\mu_0 H_{c1}(T)$ pode ser obtido a partir da parte linear da magnetização, conhecida como linha Meissner.

Figura 51: Medidas de Magnetização em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.

Fonte: Elaborada pelo autor

A dependência do campo crítico inferior com a temperatura foi determinada adotando-se o critério de $\Delta M = 10^{-3}$ emu para a diferença entre a linha Meissner e o sinal obtido pela magnetização, como já discutido anteriormente para o sistema Zr-V-B, este resultado é mostrado na Figura 52. A Figura 53 mostra o comportamento de $\mu_0 H_{c1}$ em função da temperatura reduzida τ (onde: $\tau = T/T_c$) extraídas das medidas apresentadas na Figura 45.

Figura 52: Diferença entre a linha Meissner e o sinal de magnetização, obtido para a amostra de composição $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 53: Diagrama de $\mu_0 H_{c1}$ versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A tendência de $H_{c1}(\tau)$ mostrada na Figura 53, sugere um valor estimado de $\mu_0 H_{c1(0)}$ em torno de $\sim 3,5$ mT. Novamente, a dependência do campo crítico inferior com a temperatura reduzida revela um comportamento não convencional. Onde uma sutil mudança na curvatura na curva $\mu_0 H_{c1}(\tau)$ pode ser observada em torno de $\tau \sim 0,3$. No entanto, mesmo que essa pequena mudança de curvatura seja associada um desvio experimental, por si só o

comportamento linear já indica um comportamento não convencional. Esse comportamento linear já foi observado em amostras de MgB_2 e esta associado a uma penetração de vórtices não convencional nesse material [49]. Esse comportamento observado em $\mu_0 H_{c1}$ também pode sugerir que a amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ seja um outro exemplo de supercondutor multibanda tal como observado no MgB_2 .

3.3 Medidas de Calor Específico em He^3

Até o momento foi reportado que a substituição parcial de Zr e Hf por V nas amostras de composição $\text{Zr}_{x-1}\text{V}_x\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{x-1}\text{V}_x\text{B}_2$, têm produzido distorções na rede e/ou instabilidades estruturais favoráveis ao surgimento da supercondutividade com máximo T_c atingindo $\sim 8,7$ e $\sim 9,7$ K, respectivamente. O campo crítico superior obtido por medidas de magnetoresistência, sugerem valores surpreendentemente altos de 16,3 T ($\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$) e 21,0 T ($\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$) a 0 K. Medidas detalhadas do campo crítico inferior, do comportamento do calor específico e do tunelamento eletrônico no monocristal sugeriam fortemente a existência de um estado supercondutor não convencional (BCS), cujo comportamento é similar ao reportado nos supercondutores atualmente considerados como multibanda. Até este momento as medidas iniciais sugeriam fortemente que o estado supercondutor nesses compostos não poderia ser descrito puramente em termos do modelo de uma única banda isotrópica (convencional), e até então, questões sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade nesses materiais permaneciam abertas.

Nesse ponto do trabalho as propriedades supercondutoras desses diboretos foram investigadas até baixas temperaturas por medidas de calor específico em He^3 com e sem a aplicação de campos magnéticos. A transição de segunda ordem do estado normal para o estado supercondutor foi verificada por meio de medidas de calor específico (C_p) obtidas um calorímetro acoplado a uma ponta de He^3 instalada em um PPMS. A Figura 54a-d apresenta os resultados das medidas de calor específico na amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$. Na Figura 54a é mostrada a curva bruta da dependência do calor específico com a temperatura, a qualidade dessa medida pode ser observada com $C_p \rightarrow 0$ em $T = 0$ K, como previsto pela teoria de Debye.

As Figuras 54b-54d mostram as curvas de C_p linearizadas pela expressão de Debye para C_p no estado normal em baixas temperaturas, com a aplicação de campos magnéticos entre $0 < \mu_0 H < 9,0$ T. Nessas Figuras uma clara transição supercondutora é observada, onde

as temperaturas críticas em função do campo magnético observadas são consistentes com os resultados do diagrama de $\mu_0 H_{c2}$ versus T , reportado para a amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$. De forma inquestionável, uma clara assinatura de uma segunda transição volumétrica pode ser observada em aproximadamente 2,7 K, independentemente da intensidade do campo magnético aplicado. Essa temperatura é idêntica a temperatura onde a anomalia é observada no diagrama do campo crítico inferior para a amostra policristalina e uma segunda transição é vista para o monocristal de mesma composição nas medidas de ETS (Figura 43).

Figura 54: Medidas em He^3 de calor específico versus temperatura, sem e com campo magnético aplicado para a amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$. Os inserts apresentam a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico com a temperatura

Fonte: Elaborada pelo autor

Os ajustes lineares com a expressão de Debye para C_p em baixas temperaturas foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados. O valor obtido para o termo fonônico de C_p (em $\mu_0 H = 0$) é igual $\beta = 0,0221$ (mJ/mol.K⁴) o que conduz ao um valor para a temperatura de

Debye estimada em $\Theta_D \sim 641$ K. Os valores adquiridos para a contribuição eletrônica (γ) ao calor específico (const. de Sommerfeld) sugerem um alta densidade de estados no nível de Fermi e surpreendentemente, uma clara dependência direta com o valor do campo magnético aplicado pode ser observada, com valores de 2,102, 2,168 e 2,454 (mJ/molK²) a 0, 3 e 9 T, respectivamente. A subtração da contribuição fonônica permite isolar a contribuição eletrônica ao calor específico como mostrado no inserto dessas Figuras. Novamente a altura do “salto” de C_{el} versus T (em $\mu_0 H = 0$) resulta em aproximadamente 0,53, cujo valor é muito menor que o previsto para o acoplamento pela teoria BCS (1,43).

Com o objetivo de avaliar se assinatura do segundo *gap* supercondutor em baixas temperaturas é experimentalmente consistente foram realizadas na amostra de $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ com $\mu_0 H_{c2}$ mais elevado. A Figura 55a-h apresenta os resultados dessas medidas de C_p para a amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$. As Figuras 55a-55g mostram as curvas de C_p/T versus T^2 linearizadas, com a aplicação de campos magnéticos entre $0 < \mu_0 H < 9,0$ T. Nessas Figuras a clara transição supercondutora pode ser observada. Isso confirma novamente a existência de um estado supercondutor volumétrico, com um campo critico superior extremamente alto. De forma inquestionável, igualmente a assinatura da segunda transição pode ser observada, agora em 2,0 K. Da mesma forma essa segunda transição parece ser independente do campo magnético aplicado, o que descarta por completo a existência de uma segunda fase supercondutora nessa amostra. Esse resultado mostra a ocorrência de uma hierarquia na supressão do parâmetro de ordem supercondutor nas bandas, com uma significativa dependência do T_c mais elevado com o campo aplicado. Os valores obtidos para o termo fonônico β são sistematicamente os mesmos, $\sim 0,0315$ (mJ/molK⁴), o que conduz a uma temperatura de Debye ($\Theta_D \sim 570$ K) de independente do campo aplicado. Entretanto, os valores de γ mostram uma dependência sistemática com o campo magnético aplicado, como é mostrado na Figura 49g. O valor de $\gamma \sim 0,787$ (mJ/molK²) a 0 T, sugere uma densidade de estados significativamente menor que a encontrada na amostra de $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$. Novamente, a altura do “salto” de C_{el}/T versus T (apresentadas nos insertos) resulta em um valor menor que o previsto pela teoria BCS, de aproximadamente 0,75 (em $\mu_0 H = 0$).

De forma inquestionável, tal como ocorre no supercondutor MgB_2 , os resultados mostram que nessas amostras de $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ a supercondutividade ocorre em mais de uma banda, com uma clara assinatura de um segundo *gap* supercondutor em aproximadamente $\sim 0,3$ da temperatura crítica das amostras.

Figura 55: Medidas em He^3 de calor específico versus temperatura, sem e com campo magnético aplicado, para a amostra $\text{Hf}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{B}_2$. Os inserts apresentam a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico com a temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

De forma sistemática, tal como foi mostrado na introdução desse trabalho, nessa amostra também foi observado a existência de uma forte dependência da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado com é mostrado na Figura 55h (marcada com a caixa vermelha). No MgB_2 os efeitos dessa dependência foram explicados em termos da existência de duas bandas na superfície de Fermi. Nesse sistema também, mesmo no estado normal a assinatura do comportamento de duas bandas na superfície de Fermi é observada na anômala dependência da voltagem Hall com a temperatura, onde autores sugerem que essa dependência Hall deve-se a tempos de espalhamentos diferentes em cada banda [93]. De forma incontestável, essa dependência pode ser observada na amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ como apresentada na Figura 56.

As medidas de efeito Hall foram realizadas pelo método de Van der Pauw no intervalo de temperatura de 2 á 300 K, como descrito em detalhes na referencia [115]. Tal como mencionado anteriormente, o diagrama de bandas dos diboretos de metais de transição mostram que os orbitais ligantes σ do B estão fortemente acoplados, e o nível de Fermi é dominado pelas interações antiligantes na sub-rede metal-metal [84]. Assim de forma oposta ao ocorre no MgB_2 , o sinal negativo voltagem Hall na amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ confirma que a densidade de estados no nível de Fermi é dominada por elétrons. Utilizando as expressões de Van der Pauw [115], somos conduzidos a uma densidade de portadores da ordem de $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, cujo o valor moderado é consistente com o valor para a constante de Sommerfeld ($\gamma_{9T} \sim 1,434 \text{ mJ/mol.K}^2$) obtida em 9 T na medida de calor específico (Figura 55g).

Figura 56: Medidas da voltagem Hall versus temperatura para a amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, utilizando uma corrente de excitação de 5000 μA e um campo magnético aplicado de 9 T.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como mencionado na introdução desse trabalho, a explicação desses efeitos em um supercondutor de duas bandas refere-se à diferença das propriedades nas duas superfícies de Fermi anisotrópicas. Resultados teóricos mostraram que o aumento da anisotropia eleva a função de acoplamento elétron-fônon no supercondutor no MgB_2 . De forma similar ao observado no MgB_2 [96], as amostras dos diboretos $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, apresentam um “salto” no calor específico em baixas temperaturas nas medidas de C_p . De forma clara as medidas $C_p(H)$ apresentadas, a temperatura do segundo *gap* não se altera independentemente do valor do campo magnético aplicado, em contraste com o primeiro *gap* suscetível ao campo, o que sugere a existência de uma blindagem entre-bandas talvez por efeito de proximidade.

De forma clara, as amostras dos diboretos $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ apresentam desvios significativos do comportamento isotrópico (BCS). Os resultados aqui mostrados coincidem muito bem com a descrição para a supercondutividade em duas bandas como proposto pelo modelo Separável, incluindo anisotropia nas superfícies de Fermi. Isso sugere que muito dos efeitos incomuns encontrados, por exemplo, no MgB_2 , são semelhantes para supercondutores reportados aqui.

Outro ponto fundamental observado nas medias de C_p reflete de forma surpreendente os efeitos da estrutura de defeitos criada nesses diboretos dopados, onde se supõe que o V ocupe os sítios da sub-rede do metal, nas propriedades físicas do diboreto matriz. De fato, como são apresentadas na Figura 57, medidas do calor específico em baixas temperaturas comparando o comportamento das amostras de ZrB_2 (em $\mu_0 H = 0$) e $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ (em $\mu_0 H = 0$ e 9 T), mostram que a substituição parcial de Zr por V gera profundas alterações tanto no espectro de fônons quanto na estrutura eletrônica.

O caráter não supercondutor é confirmado no comportamento de C_p para o diboreto ZrB_2 . O ajuste com a expressão de Debye para C_p no estado normal em baixas temperaturas: $C_p = \gamma T + \beta T^3$, foi obtido pelo método dos mínimos quadrados e conduz a valores de $\gamma = 0,901$ (mJ/molK²) e $\beta = 0,049$ (mJ/molK⁴) para a amostra de ZrB_2 . Este valor de β corresponde a uma temperatura de Debye estimada em $\Theta_D \sim 480$ K e o coeficiente γ sugere uma densidade de estados no nível de Fermi significativamente menor do que a observada para o sistema ZrB_2 dopado com V ($\sim 2,1$ mJ/molK²), sugerindo que o dopante substitucional tem um papel decisivo na estrutura eletrônica desse diboreto.

Figura 57: Medidas do calor específico versus temperatura para as amostras ZrB_2 (em $\mu_0 H = 0$) e $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$ (em $\mu_0 H = 0$ e 9 T).

Fonte: Elaborada pelo autor

Uma análise detalhada destes termos fonônicos mostra que a estrutura de defeito criada por essa dopagem substitucional de Zr por V é capaz de alterar de forma extrema a estrutura de fônons do diboreto precursor. Para amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{B}_2$, como esperado para um material diamagnético, os valores da temperatura de Debye são independentes do campo magnético aplicado, cujo valor estimado é cerca de $\Theta_D \sim 641$ K, significativamente maior do que a temperatura de Debye observada no ZrB_2 (480 K) o que mostra um aumento na rigidez da rede. Isso sugere que a dopagem induz enlaces químicos mais fortes, possivelmente derivados de um forte acoplamento entre os átomos de B, o que promove o surgimento de modos específicos de fônons favoráveis ao surgimento do parâmetro de ordem supercondutor tal como foi discutido para o MgB_2 no início desse trabalho.

3.4 Sistema $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{2-x}\text{C}_x$

Como mostrado nas ultimas seções desse trabalho, o diboreto de Hf com substituição parcial de Hf por V, apresenta uma temperatura de transição supercondutora surpreendentemente alta, com T_c chegando a $\sim 9,7$ K para a composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$. Esses resultados mostrados nos permite afirmar que o composto com composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ apresenta T_c significativamente maior do que qualquer possível contaminante existente nesse sistema. Assim, motivados por esses resultados iniciamos um estudo investigando os efeitos da substituição de B por C na estabilidade da fase e na temperatura critica supercondutora dos compostos de estequiometria $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{2-x}\text{C}_x$. Os resultados que serão mostrados a seguir indicam que a estrutura do protótipo AlB_2 se mantém estável somente com baixos teores de substituição de B por C. Ainda é mostrado que essa substituição diminui significativamente a temperatura crítica do composto $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$.

Os compostos desse sistema foram preparados, com elementos de alta pureza, na composição nominal $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{2-x}\text{C}_x$, com x assumindo valores iguais a 0,03, 0,05, 0,10, 0,30, 0,50 e 1,00. Nesse sistema as amostras também foram sintetizadas por de fusão a arco da mesma maneira que os sistemas apresentados anteriormente. A simulação de estrutura e o refinamento de parâmetros da amostra monofásica foi feito usando-se o método de Rietveld, adotando os dados cristalográficos do $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ reportado nas seções anteriores.

A Figura 58 apresenta a sequência dos difratogramas das amostras de composição nominal $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{2-x}\text{C}_x$. Podemos observar que todos os picos da amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$ podem ser indexados com a fase HfB_2 de estrutura representada pelo protótipo AlB_2 . Contudo, como é mostrado nos outros difratogramas o aumento na substituição de B por C, gera como efeito o surgimento de uma segunda fase coexistindo com a fase de estrutura AlB_2 . Essa segunda fase foi indexada como sendo a fase HfC .

Figura 58: Difratoformas para as amostras de composição nominal $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{2-x}\text{C}_x$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,03 < x < 1$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Resultados obtidos por refinamento de Rietveld para a amostra monofásica $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$, apontam para parâmetros de redes com valores iguais a $a = 3,012 \text{ \AA}$ e $c = 3,470 \text{ \AA}$. Esse resultado do parâmetro c é similar ao observado na amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$ ao contrário do que ocorre com o parâmetro a ($a = 3,142 \text{ \AA}$ e $c = 3,462 \text{ \AA}$), que é significativamente menor. Sendo assim, ao oposto do que ocorre na substituição dos átomos metálicos, Hf por V, onde é observada uma contração da célula unitária na direção do eixo c sem alterações significativas dos eixos a e b , a substituição de átomos de B por C geral uma variação significativa no parâmetro de rede a , o que pode indicar uma tendência de comportamento que aponta na contração da célula unitária no plano basal.

A Figura 59 apresenta as medidas da magnetização versus temperatura para a amostra de composição $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$. Uma clara transição supercondutora pode ser observada nessa amostra, com um T_c de aproximadamente 7,2 K. O sinal do momento magnético normalizado pela massa das amostras (emu/g) pode sugerir a assinatura de um estado supercondutor volumétrico. De fato, a análise do valor mínimo do sinal da magnetização, indica uma fração volumétrica supercondutora estimada acima de 20 %, obtida a partir da blindagem diamagnética. O comportamento da magnetização versus o campo magnético aplicado, na isoterma de 2,0 K, é mostrado na Figura 60.

Figura 59: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 60: Magnetização em função do campo magnético aplicado a 2,0 K, para a amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Essa medida apresentada na Figura 60 revela uma assinatura típica de um supercondutor do tipo II, com um campo crítico superior relativamente alto tal como observado na amostra sem C. Estes resultados podem sugerir que a substituição parcial dos átomos de B por C no composto $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$ é possível, com a célula unitária contraindo-se nos eixos pertencentes ao plano basal. Contudo, as medidas de magnetização indicam que essa mesma substituição reduz a fração volumétrica supercondutora e significativamente o valor da temperatura crítica do composto $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$, de 9,7 K para 7,2 K na amostra $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_{1,97}\text{C}_{0,03}$.

3.5 Sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_2$

Como mencionado no início desse trabalho, os compostos ZrB_2 e HfB_2 exibem um comportamento paramagnético de Pauli em baixas temperaturas e diferentemente do que ocorre no MgB_2 , a condutividade em baixas temperaturas possui caráter puramente de eletrônico sem nenhuma evidência de supercondutividade. Contudo, como mostrado a questão de se observar ou não supercondutividade nestes sistemas, parece estar relacionada a uma estrutura de defeitos favorável ao surgimento do parâmetro de ordem supercondutor. Durante o trabalho, importantes discussões a fim de entender os efeitos da dopagem substitucional de Zr e Hf por V na estrutura eletrônica do ZrB_2 e HfB_2 foram conduzidas. Entretanto, o estado

de múltiplas valências do íon de V (2+, 3+, 4+ e 5+) torna-se um significativo problema na obtenção do diagrama de bandas dos compostos $Zr_{1-x}V_xB_2$ e $Hf_{1-x}V_xB_2$ e no entendimento exato do que ocorre com a superfície de Fermi quando em ambas as matrizes (ZrB_2 e HfB_2) é feita a substituição parcial do metal por vanádio.

Motivados por esses resultados iniciamos um estudo investigando os efeitos da substituição de Zr por um metal de transição com valência fixa no diboreto ZrB_2 . Inicialmente foi escolhido para o estudo o Y (3+) no composto de estequiometria $Zr_{x-1}Y_xB_2$. Os resultados que serão mostrados a seguir indicam que a estrutura do protótipo AlB_2 se mantém estável para o teor de substituição estudado, onde uma temperatura crítica supercondutora de aproximadamente 6,7 K é observada nas medidas de magnetização, resistência elétrica e calor específico em He^3 .

O composto desse sistema foi preparado a partir de elementos de alta pureza, na composição nominal $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$. Essa amostra foi sintetizada na forma policristalina por meio de fusão a arco, da mesma forma que as outras amostras apresentadas foram produzidas. Novamente, perdas de massa após as fusões são tão pequenas que podem ser negligenciadas. Após a síntese, no estado bruto de fusão, a amostra foi inicialmente caracterizada por difratometria de raios-X. A Figura 61 mostra o difratograma da amostra de composição $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$, onde todos os picos apresentados podem ser indexados com a fase de estrutura representada pelo protótipo AlB_2 . O inserto apresenta uma Figura esquemática da estrutura cristalina da fase ZrB_2 , onde os átomos metálicos são representados por esferas em azul e os átomos de B são representados por esferas em amarelo.

Como reportado na literatura, o composto YB_2 apresenta o parâmetro de rede a da ordem de 3,289 Å, enquanto o parâmetro de rede c é da ordem de 3,843 Å [116]. No composto ZrB_2 o parâmetro de rede basal é de 3,169 Å enquanto o parâmetro de rede c é de 3,531 Å. Assim, a diferença entre esses dois compostos binários é de aproximadamente 4% no plano basal e de 8% no eixo c . Esse resultado pode sugerir que a célula unitária é mais suscetível à variação no eixo c do que no plano basal. Onde a diferença do eixo c nas duas células é relativamente grande, sugerindo que uma substituição pequena deve provocar um rápido colapso da estrutura. Entretanto, um fato interessante foi observado nos resultados do refinamento de estrutura dessa amostra de composição $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$, onde nenhuma variação significativa dos parâmetros de rede em relação ao ZrB_2 foi observada. Na realidade, os resultados do refinamento apontam valores desses parâmetros: $a = 3,169$ Å e $c = 3,533$ Å, absolutamente idênticos ao reportados para o ZrB_2 .

Figura 61: Difratoograma de raios-X da amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

As propriedades físicas do composto $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$ foram inicialmente investigadas por medidas de magnetização (M). As medidas de M em função da temperatura foram obtidas com um campo de excitação *DC* de 50 Oe nos regimes *zero field cooling* e *field cooling*.

A Figura 62 apresenta as medidas da magnetização versus temperatura para essa amostra. Uma clara transição supercondutora nas proximidades da temperatura de 6,7 K pode ser observada. O sinal do momento magnético normalizado pela massa da amostra (emu/g) pode sugerir a típica assinatura de um estado supercondutor volumétrico. A Figura 63 mostra o comportamento da magnetização versus o campo magnético aplicado na isoterma de 2,5 K, o qual revela visivelmente o comportamento característico de um supercondutor do tipo II com um campo crítico superior relativamente baixo ($\mu_0 H_{c2} \sim 700$ Oe) a 2,5 K. Estes resultados indicam que essa substituição de Zr por Y não só torna estável a estrutura AlB_2 , mas também é hábil em induzir um comportamento supercondutor no composto normal ZrB_2 com temperatura crítica chegando a 6,7 K.

No prosseguimento das caracterizações detalhadas por medidas elétricas, magnéticas e térmicas foram focadas nessa amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Y}_{0,04}\text{B}_2$. Nas medidas de resistência elétrica um pedaço regular da amostra foi cuidadosamente cortado, e posteriormente contatos foram colados na amostra com resina epóxi de prata. A queda de tensão na amostra foi monitorada usando-se uma corrente de excitação *AC* de 5000 μA .

Figura 62: Magnetização em função da temperatura para a amostra de composição $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$, nos regimes *ZFC* e *FC*. Uma temperatura crítica de transição supercondutora foi observada nas proximidades de 6,7 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 63: Dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,5 K para a amostra de composição $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$, revelando uma assinatura de um supercondutor do tipo II.

Fonte: Elaborada pelo autor

O comportamento da resistência em função da temperatura dessa amostra é mostrado na Figura 64, onde a temperatura crítica supercondutora *onset* de 6,5 K é consistente com o valor a medido na magnetização. A clara transição supercondutora observada, com $\rho \rightarrow 0$ em T_c , sugere um caminho supercondutor suficientemente percolativo para a corrente, corroborando com a discussão sobre o estado supercondutor volumétrico nessa amostra. A larga transição supercondutora observada com um $\Delta T_c \pm 2,0$ K, pode sugerir que nesse sistema $Zr_{x-1}Y_xB_2$ esse teor de Y não seja referente à composição otimizada quanto às propriedades supercondutoras.

Figura 64: Medida de resistência elétrica versus temperatura, a campo zero, para a amostra de composição $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$, mostrando uma clara transição supercondutora nas proximidades de 6,5 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 65 podemos observar a dependência da magnetoresistência, normalizada pela resistência no estado normal, com o campo magnético aplicado. A dependência da temperatura crítica supercondutora com o campo aplicado para a amostra $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$ é observada com a aplicação de campo no intervalo entre de $0 \leq \mu_0 H \leq 2500$ Oe. O deslocamento da temperatura crítica supercondutora e o alargamento da transição são consistentes a existência de um estado supercondutor na amostra. Diferentemente do que ocorre na substituição de Zr por V onde foi observado um campo crítico superior suficientemente alto (~ 16 T em 0 K), essa amostra de $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$ apresenta um campo

crítico superior ($\mu_0 H_{c2}$) muito menor que o composto com vanádio. Isto pode ser visto na medida resistiva com campo magnético aplicado apresentado nessa Figura, onde podemos observar que para campo magnético aplicado da ordem de 0,25 T a temperatura crítica do estado de resistência nula é inferior a 2,0 K.

Figura 65: Medidas da resistência elétrica normalizada versus temperatura para a amostra de composição $Zr_{0.96}Y_{0.04}B_2$, com campo magnético aplicado.

Fonte: Elaborada pelo autor

O comportamento do campo crítico superior $\mu_0 H_{c2}(T)$ pôde ser obtido utilizando-se o critério do valor médio das transições (0,5 R) apresentadas na Figura 65. Uma estimativa do $\mu_0 H_{c2(0)}$ foi realizada utilizando novamente a teoria WHH [107]. O campo crítico superior dessa amostra $Zr_{0.96}Y_{0.04}B_2$, em zero Kelvin, é estimado em $\sim 0,23$ T, surpreendentemente mais baixo que o estimado para o sistema dopado com V. A Figura 66 mostra o diagrama da dependência de $\mu_0 H_{c2}$ com a temperatura, onde os dados conduzem ao valor estimado de $\mu_0 H_{c2(0)}$. Contudo, tentativas de um ajuste da função quadrática de $\mu_0 H_{c2}$ aos pontos experimentais não conduzem ao resultado estimado de $\mu_0 H_{c2(0)}$ (WHH), pois apresenta um desvio em relação a tendência de comportamento.

Figura 66: Diagrama de H_{c2} versus T , extraído a partir das medidas de resistência elétrica para a amostra $Zr_{0.96}Y_{0.04}B_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 67 apresenta medidas cuidadosas do momento magnético (m) em função do campo aplicado para diversas temperaturas, para a amostra $Zr_{0.96}Y_{0.04}B_2$. Novamente o campo crítico inferior $H_{c1}(T)$ pode ser obtido a partir da parte linear do momento, conhecida como linha Meissner (linha continua na Figura). O valor de $H_{c1}(T)$ foi determinado usando o critério de $\Delta m = 10^{-3}$ emu para a diferença entre a linha Meissner e o sinal de m , como é mostrado na Figura 68.

A Figura 69 mostra o comportamento de H_{c1} em função da temperatura reduzida τ (onde: $\tau = T/T_c$) extraídas a partir das medidas apresentadas na Figura 67. Surpreendentemente, a tendência de $H_{c1}(\tau)$ mostrada sugere um valor estimado de $\mu_0 H_{c1(0)}$ em torno de ~ 1 mT. Em geral, o comportamento do campo crítico inferior com a temperatura reduzida pode ser descrito em termos de uma curva monotônica, com uma dependência quadrática ditada pela função empírica: $H_{c1}(\tau) = H_{c1(0)}(1 - \tau^2)$. Esse tipo de comportamento não pode ser observado nessa Figura, o que sugere que também nesse caso a penetração de vórtices neste material pode não obedecer ao comportamento de um supercondutor convencional descrito puramente pela teoria BCS.

Figura 67 Medidas do momento magnético em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner

Figura 68: Diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético, obtida para a amostra de composição $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$.

Figura 69: Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A existência do estado supercondutor volumétrico na amostra de composição $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$ foi verificada por meio de medidas de calor específico (C_p) em baixas temperaturas. Essas medidas foram obtidas pelo método de relaxação térmica em um calorímetro com refrigerador de He^3 instalado em um PPMS – 9 T, todos os equipamentos produzidos pela Quantum Design Inc.. A transição de segunda ordem do estado normal para o estado supercondutor pode ser observada na Figura 70. Nessa Figura é mostrada a curva bruta da dependência do calor específico com a temperatura, onde a qualidade dessa medida pode ser observada com $C_p \rightarrow 0$ em $T = 0$ K, como previsto pela teoria de Debye.

Uma clara transição supercondutora é observada na curva linearizada C_p/T versus T^2 , apresentada na Figura 71. A temperatura crítica observada de aproximadamente 4,6 K é consistente com os resultados de T_c *offset* obtido pelas medidas de resistividade e magnetização. O ajuste com a expressão de Debye para C_p no estado normal em baixas temperaturas: $C_p = \gamma T + \beta T^3$, foi obtido pelo método dos mínimos quadrados e conduz a valores de $\gamma = 0,752$ (mJ/molK²) e $\beta = 0,0104$ (mJ/molK⁴). O valor de β corresponde a uma temperatura de Debye estimada em $\Theta_D \sim 819$ K e o coeficiente γ sugere uma densidade de estados no nível de Fermi significativamente menor do que o valor observado para o sistema ZrB_2 dopado com V (~ 2 mJ/molK²), sugerindo que o estado de valência do dopante substitucional tem um papel decisivo na estrutura eletrônica desses diboretos.

Figura 70: Medidas do calor específico versus temperatura, sem campo magnético aplicado, para a amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 71: Dependência linearizada do calor específico com a temperatura para a amostra $\text{Zr}_{0.96}\text{Y}_{0.04}\text{B}_2$. O inserto apresenta a dependência da contribuição eletrônica ao calor específico, por γ no estado normal, com a temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

Até esse ponto do comportamento anômalo de H_{c1} e H_{c2} no composto $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$, estas medidas mostram que a supercondutividade nesse material também poderia ser característico da evidência da supercondutividade em dois *gaps*, tal como ocorre nos outros diboretos estudados. Na Figura 71 uma segunda transição pode ser observada na temperatura de 1,7 K, isso é surpreendente para a amostra monofásica $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$. De fato, tal como mencionado a segunda transição em baixas temperaturas é a clara assinatura da ocorrência da supercondutividade em duas bandas, também observada nas amostras $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ e $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$. De forma inquestionável, a assinatura desse segundo *gap* em baixas temperaturas pode ser observada também aqui para a amostra $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$. A subtração da contribuição fonônica permite isolar a contribuição eletrônica ao calor específico ($Cp/T - \beta T^2 = Cp_{ele}$), representado na forma da razão de Cp_{ele} pelo γ no estado normal versus T , como é mostrado no inserto dessa Figura 71.

Estes resultados mostram de forma inequívoca que o novo composto $Zr_{0,96}Y_{0,04}B_2$ apresenta um estado supercondutor volumétrico, com claras assinaturas do comportamento multibanda. Novamente como é mostrado no inserto da Figura 71, que o tamanho do “salto” observado na transição supercondutora para a contribuição eletrônica do calor específico em $T \rightarrow T_c$, é menor que o valor previsto (1,43) para o acoplamento eletrônico pela teoria BCS, cujo valor estimado é de aproximadamente 1,10.

3.6 Sistema $Zr_{1-x}Al_xB_2$

Com o objetivo de investigar os efeitos de outros átomos pela substituição parcial no ZrB_2 , de forma surpreendente os resultados observados na substituição de Zr por Al na sub-rede do metal, cujos resultados serão apresentados a seguir, apontam a existência de comportamentos competitivos entre um ordenamento ferromagnético e um diamagnetismo fortemente dependente do campo magnético aplicado. Estes resultados indicam que as distorções estruturais associadas as mudanças na estrutura eletrônica, estão diretamente relacionadas com o átomo que substitui o metal de transição. Isso sugere uma radical mudança tanto no espectro de fônons como na estrutura eletrônica do diboreto matriz.

A Figura 72 mostra os resultados da medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra de composição $Zr_{0,99}Al_{0,01}B_2$. O comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado revela um resultado extraordinário: a competição entre ferromagnetismo e diamagnetismo neste material. O fato realmente

surpreendente é que nenhum elemento desse composto é ferromagnético, que possa gerar a assinatura desse comportamento. Além do mais a existência de um comportamento diamagnético é outra surpresa, uma vez que tanto ZrB_2 quando AlB_2 exibem comportamento paramagnético de Pauli. A existência do sinal diamagnético pode novamente estar ocorrendo devido ao acoplamento π entre os anéis de boro, gerando uma hibridização puramente covalente B-B entre os planos. Isso gera como consequência um aumento na densidade de estados com a redução na da transferência de carga do metal ao orbital p_z do B anteriormente semi-preenchido. Contudo, a explicação do comportamento ferromagnético permanece completamente aberta.

Figura 72: Magnetização versus campo magnético aplicado para a amostra de composição $\text{Zr}_{0,99}\text{Al}_{0,01}\text{B}_2$, na isoterma de 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 73 apresenta a medida de magnetização versus temperatura para a amostra com composição igual a $\text{Zr}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{B}_2$. O inserto dessa Figura mostra o comportamento do momento magnético com o campo magnético aplicado nas isotermas de 3,0 e 300 K. Essas medidas revelam que em campos elevados o sinal diamagnético sobrepõe-se ao ordenamento ferromagnético em ambas as temperaturas. Essa surpreendente coexistência entre um ordenamento ferromagnético e o sinal diamagnético também pode ser observada na Figura 74. Nessa Figura são apresentadas as medidas de magnetização versus campo magnético para a amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{B}_2$, em diversas temperaturas. Novamente em temperaturas mais altas o

diamagnetismo volta a competir com o comportamento ferromagnético, uma redução no campo coercivo também pode ser observado com a elevação da temperatura, o que é consistente com os efeitos do aumento da entropia magnética.

Figura 73: Magnetização versus temperatura, com a aplicação de uma campo magnético *DC* de 0,1 T, na amostra $\text{Zr}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{B}_2$. O inserto mostra o comportamento $M(H)$ nas isotermas de 3,0 e 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados sugerem que a temperatura de Curie esteja acima de 300 K. Ao mesmo tempo para campos magnéticos maiores que 1,0 kOe o diamagnetismo é dominante em relação ao ferromagnetismo na temperatura de 300 K. O fato da temperatura de Curie ser superior a 300 K pode gerar questões a cerca de impurezas ferromagnética presentes no alumínio utilizado, mesmo que este seja 99,99%. Entretanto, esta suspeita não explica porque a intensidade do sinal ferromagnético de uma possível impureza diluída no Al é tão grande, isso associado ao teor de alumínio na amostra que é reduzido ($x = 0,01$ e $0,02$). Além do mais, não consegue explicar um sinal diamagnético tão fortemente dependente do campo aplicado, provavelmente associado a uma alta densidade de estados.

Figura 74: Medidas de magnetização versus campo magnético aplicado para várias isotermas na amostra de composição $\text{Zr}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Cabe mencionar que a síntese das amostras policristalinas de estequiometria $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$, com $x = 0,01, 0,02, 0,03$ e $0,04$, foi realizada da mesma maneira que as amostras dos outros sistemas. Para todas estas composições os resultados de difratometria de raios-X revelam que as amostras nesse teor de substituição são rigorosamente monofásicas. De fato, a Figura 75 apresenta a micrografia MEV da microestrutura da amostra $\text{Zr}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{B}_2$ com maior teor de Al, essa micrografia revela claramente a microestrutura típica de um material monofásico, onde nenhuma evidência de segunda fase foi observada nos contornos de grão o que é consistente com a análise obtida pela difração de raios-X.

Figura 75: Microestrutura da amostra de composição $Zr_{0,96}Al_{0,04}B_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A análise química feita por EDS revela que a composição média das regiões intra e entre grãos é rigorosamente a mesma composição global. No entanto, o mais importante é que nenhuma evidência de contaminação por ferro ou outra impureza ferromagnética foi observada. Apesar de esses resultados serem preliminares, seguramente o mecanismo por trás desses comportamentos são absolutamente intrigantes.

3.6.1 Medidas de Magnetização em Altas Temperaturas

Até este momento, as medidas de magnetização foram obtidas no limite da temperatura de 300 K, e sugeririam que a resposta diamagnética nas amostras monofásicas do sistema $Zr_{1-x}Al_xB_2$, dominava o sinal magnético em altas temperaturas e em altos campos magnéticos. O fato realmente surpreendente é que nenhum elemento desse composto é ferromagnético. As propriedades magnéticas do sistema $Zr_{1-x}Al_xB_2$, foram investigadas por medidas de magnetização versus campo magnético aplicado no intervalo de temperaturas entre 300 e 750 K. Essas medidas tinham como objetivo determinar o valor da T_{curie} dessas amostras, comparando e excluindo qualquer contaminação ferromagnética. Ainda assim, para evitar discussões extras sobre a contaminação do alumínio, as amostras foram novamente sintetizadas durante o estágio pesquisa no exterior, utilizando Al de ultra-pureza 99,9999%, adquirido do fabricante *AlphaCeasar*. A síntese dessas amostras policristalinas do sistema $Zr_{1-x}Al_xB_2$, ($x = 0,02, 0,03$ e $0,04$) foi realizada por fusão a arco adotando-se o mesmo procedimento aplicado às outras amostras reportadas anteriormente.

As medidas de magnetização *DC* foram realizadas no magnetômetro SQUID – VSM com o acessório para medidas em alta temperatura, ambos fabricados pela Quantum Design Inc.. Nessas medidas um pedaço de cada amostra foi cuidadosamente cortado e disposto no porta-amostra de tal forma que o campo magnético aplicado sempre estivesse alinhado na direção do comprimento, a fim de minimizar o fator de desmagnetização. A unidade de magnetização foi convertida de emu/g para unidades de magnétons de Bohr (μ_B) por formula unitária, pela expressão:

$$M_{(\mu_B)} = M_{(emu/g)} M_w / N_A \mu_B, \quad (12)$$

Onde M_w é referente a massa molecular da amostra e N_A é o número de Avogrado. Admite-se que o momento magnético de spin de um elétron corresponda a um magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,274 \times 10^{-21}$ erg/G).

A Figura 76a-c mostra a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado (subindo e descendo) para as amostras de composição $Zr_{0,98}Al_{0,02}B_2$, $Zr_{0,97}Al_{0,03}B_2$ e $Zr_{0,96}Al_{0,04}B_2$, respectivamente. A clara competição entre a ordem ferromagnética e o sinal diamagnético pode ser vista. Esses resultados sugerem que no sistema $Zr_{1-x}Al_xB_2$ o ordenamento magnético pode não ser resultado de uma impureza diluída, mas sim uma característica intrínseca da estrutura eletrônica do composto. De forma inquestionável, baixo teor de Al nas amostras ($x = 0,02, 0,03$ e $0,04$) corrobora com essa discussão.

Os resultados da magnetização com o aumento da temperatura são consistentes com a frustração de um ordenamento ferromagnético, sobretudo pelo aumento da entropia nos momentos. Em todas as amostras também pode ser vista a dominância do estado diamagnético em altos campos. A sobreposição dos sinais da magnetização (em campo magnético aplicado ascendente e descendente) sugere uma remanência nula ou pelo menos muito próxima à zero, o que pode indicar a não existência de uma interação de troca significativa entre os momentos, ou ainda momentos magnéticos localizados. Um modelo para um ordenamento ferromagnético orbital foi descrito para os metais Kondo pela teoria RKKY [117-118]. Nesses metais estados semi-preenchidos nos orbitais f geram momentos magnéticos localizados acopláveis somente em baixas temperaturas por intermédio da polarização do gás fermiônico via interação indireta de troca entre spins.

Figura 76: Medidas de Magnetização em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para as amostras de composição $\text{Zr}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{B}_2$, $\text{Zr}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{B}_2$ e $\text{Zr}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nesse sistema, tão surpreendente quanto à assinatura do ordenamento ferromagnético é a existência do sinal competitivo diamagnético tão fortemente dependente do campo aplicado. A existência do sinal diamagnético pode ser o resultado de uma elevação significativa da densidade de estados, resultante do acoplamento π entre os anéis de B. Nessa Figura pode ser observada uma sutil elevação na intensidade do sinal diamagnético na amostra com maior teor de Al ($x = 0,04$), e uma temperatura de Curie próxima a 750 K pode ser estimada. Esse valor é significativamente menor que o observado para a temperatura de Curie do Fe (1100 K), excluindo essa contaminação ferromagnética.

O ruído aleatório nas curvas de magnetização pode revelar a clara assinatura do efeito Barkhausen, sendo observado como uma série de mudanças abruptas no tamanho e na orientação dos domínios magnéticos. Esse efeito evidencia que nessas amostras a magnetização afeta regiões macroscópicas, ao invés de momentos magnéticos elementares isolados [119-120]. Além disso, essa assinatura Barkhausen pode sugerir que o ferromagnetismo observado pode não ser itinerante, mas o resultado do acoplamento entre os setores de spin no regime fortemente interagente em pontos específicos na superfície de Fermi. A competição entre os dois diferentes sinais magnéticos (ferromagnetismo e diamagnetismo) são o resultado dos momentos magnéticos localizados e da resposta à interação do campo magnético com mar fermiônico gerados por duas bandas distintas na superfície de Fermi.

3.7 Sistema $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$

Diferentemente dos sistemas Zr-B e Hf-B, no sistema Nb-B é bem estabelecido que a estabilidade da fase NbB_2 abrange uma ampla faixa de solubilidade o que pressupõe defeitos nas posições do B e nas posições do Nb, tal como mostrado no diagrama na Figura 77 [94]. Recentemente, Nunes et al. realizaram um estudo sistemático da solubilidade do B no composto NbB_2 [121]. A homogeneidade do composto foi sistematicamente acompanhada por difração de nêutrons e um T_c máximo de 3,6 K foi observado. Neste estudo foi levantada a questão sobre a natureza da estrutura de defeitos gerada nesses compostos, onde a fase NbB_x (com estrutura do protótipo AlB_2) apresenta um faixa de existência de $1,92 \leq x \leq 2,28$ para a teor de B.

Figura 77: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema B – Nb.

Fonte: Ref. [94]

Nesse composto, a distância entre os átomos de Nb e de B, dentro da região da existência da fase, se mantém constante em 2,43 Å. Isto indica que a variação dos parâmetros de rede a e c em função do teor de B não ocorre de maneira aleatória. Para explicar a grande faixa de estabilidade da fase NbB₂, alguns autores propõem uma estrutura de defeitos criada por vacâncias na rede cristalina [122]. Essa estrutura de defeitos é baseada em forças coesivas nos planos de B, equilibradas por forças expansivas nos planos de Nb. Nesse diboreto, como consequência destas estruturas de defeito, a estrutura eletrônica e o acoplamento elétron-fônon são extremamente dependentes da estequiometria. Outro fato importante é que as vacâncias em ambos os sítios de Nb e B, podem receber contaminantes que estabilizem a fase NbB₂ e gerem profundas modificações na densidade de estados, e consequentemente, no estado supercondutor precursor.

Fica claro que nesses diboretos a questão de se observar ou não supercondutividade parece estar relacionada a uma estrutura de defeitos favorável para o surgimento do parâmetro de ordem supercondutor. Motivados por este aspecto bastante nebuloso do composto NbB₂, que iniciamos o estudo investigando os efeitos de uma pequena substituição de Nb por um íon metálico com ordenamento ferromagnético, no caso o Ni. Como será mostrado a seguir, surpreendentemente essa pequena substituição é capaz de elevar a temperatura crítica do

composto estequiométrico NbB_2 de 3,6 K para 6,0 K, com um comportamento anômalo no campo crítico inferior.

Os compostos desse sistema foram preparados com elementos de alta pureza, na composição nominal $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ com x assumindo valores iguais a 0,01, 0,05, 0,07, 0,09 e 0,10. As amostras foram sintetizadas na forma policristalina por meio de fusão a arco no forno vertical construído nesse terceiro período, usando-se atmosfera de argônio ultra-puro e *getter* de Ti. Todas as amostras foram viradas e fundidas cinco vezes para garantir a homogeneidade do composto final. Como discutido anteriormente, desvios na estequiometria do composto $\text{NbB}_{2-\delta}$ podem induzir alterações na temperatura crítica supercondutora, chegando ao valor máximo de 3,6 K. Assim, com o objetivo de estudar apenas os efeitos da dopagem substitucional, as perdas de massas foram sistematicamente controladas mantendo o composto final com relação atômica 1 (metal) : 2 (boro). Após a síntese, no estado bruto de fusão, as amostras foram inicialmente caracterizadas por difratometria de raios-X. A simulação de estrutura e o refinamento de parâmetros de rede foram feitos usando-se o método de Rietveld, adotando os dados cristalográficos do NbB_2 reportados na literatura [121].

A Figura 78 mostra os difratogramas da seqüência de amostras de composição nominal $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$. Podemos observar que todos os picos destes difratogramas podem ser indexados com a fase NbB_2 de estrutura representada pelo protótipo AlB_2 . Embora nesses difratogramas pareça que a solubilidade de Ni é integral na fase NbB_2 dentro do limite estudado, uma análise detalhada mostra que isto não é verdadeiro. De fato, para a composição $\text{Nb}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{B}_2$ uma pequena quantidade de uma fase secundária é segregada, quase dentro do ruído da difração e aparece em equilíbrio coexistindo com a fase de interesse com estrutura do protótipo AlB_2 .

Um aspecto importante é observado no sistema binário Ni – B, onde a existência da fase NiB_2 não é reportada no diagrama de equilíbrio [54]. Sendo assim, o interessante neste caso é que o limite de solubilidade de cerca de $x \sim 0,09$ é ditado pela diferença entre os raios iônicos do Nb em relação ao Ni. Sugerindo que a diferença entre os raios é relevante na formação da solução sólida. Assim o fato do Ni (124 pm) ser menor que o Nb (170 pm), sugere que a substituição cria uma forte instabilidade na estrutura gerando profundas mudanças no espectro de fônons do diboreto matriz.

A Figura 79 apresenta o comportamento dos parâmetros de rede a e c em função do teor de Ni. Esses resultados do refinamento indicam variação sensível, porém consistente, de ambos os parâmetros mostrando uma tendência de comportamento que aponta na direção da contração da célula unitária.

Figura 78: Difrátogramas para as amostras de composição nominal $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,10$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 79: Variação dos parâmetros de rede a e c da célula unitária em função da concentração de Ni, para o composto de composição nominal $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

As propriedades supercondutoras das amostras do sistema $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ foram investigadas inicialmente por medidas de magnetização. As Figuras 80-84 apresentam as medidas da magnetização versus temperatura para as amostras de composição $\text{Nb}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{B}_2$, $\text{Nb}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{B}_2$, $\text{Nb}_{0,93}\text{Ni}_{0,07}\text{B}_2$, $\text{Nb}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{B}_2$ e $\text{Nb}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{B}_2$, respectivamente. Uma clara transição supercondutora pode ser observada nessas amostras, com uma consistente variação no valor da temperatura crítica *onset* em função do teor de Ni. O máximo da temperatura crítica supercondutora é obtido para a amostra no extremo de variação do parâmetro de rede, com a composição de $\text{Nb}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{B}_2$. O alto sinal do momento magnético normalizado pela massa das amostras (emu/g) indica a típica assinatura de um estado supercondutor volumétrico. Os insertos destas Figuras mostram o comportamento da magnetização versus o campo magnético aplicado na isoterma de 2,0 K, o qual revela uma assinatura típica de um supercondutor do tipo II, com um campo crítico superior relativamente baixo. Estes resultados indicam que dopagem substitucional por Ni não só é possível, mas também é hábil em elevar a temperatura crítica do composto NbB_2 , chegando a 6,0 K na amostra $\text{Nb}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{B}_2$.

Figura 80: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Nb}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{B}_2$, nos regimes ZFC e FC a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 81: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Nb}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{B}_2$, nos regimes *ZFC* e *FC* a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 82: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Nb}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{B}_2$, nos regimes *ZFC* e *FC* a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 83: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Nb}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}\text{B}_2$, nos regimes ZFC e FC a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 84: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Nb}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{B}_2$, nos regimes ZFC e FC a 10 Oe. O inserto mostra a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

No prosseguimento das caracterizações detalhadas, medidas magnéticas foram focadas na amostra do extremo de variação do parâmetro de rede, com composição igual a $\text{Nb}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{B}_2$, dentro obviamente do limite de solubilidade. A Figura 85 apresenta medidas do momento magnético em função do campo aplicado, em diversas temperaturas, para a amostra $\text{Nb}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{B}_2$. Nessas medidas o campo magnético foi aplicado na direção do comprimento, para isso um pedaço da amostra foi cuidadosamente cortado na forma de uma barra a fim de minimizar o fator de desmagnetização. Tal como mencionado no sistema $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_2$, o campo crítico inferior $H_{c1}(T)$ foi obtido pelo exame do ponto de quebra da linearidade da curva de momento magnético, usando o critério de $\Delta m = 10^{-3}$ emu, como é mostrado na Figura 86.

A Figura 87 mostra o comportamento de H_{c1} em função da temperatura reduzida τ (onde: $\tau = T/T_c$). Como mencionado anteriormente, o comportamento do campo crítico inferior com a temperatura reduzida pode ser descrito em termos de uma curva monotônica. Entretanto, esse tipo de comportamento não pode ser observado nessa Figura. Os dados revelam a clara assinatura de um comportamento não convencional, onde uma mudança na curvatura na curva $H_{c1}(\tau)$ pode ser observada em torno de $\tau \sim 0,35$. O que pode sugerir que nesse sistema a penetração de vórtices neste material pode não obedecer ao comportamento de um supercondutor convencional descrito puramente pela teoria BCS, assim como ocorre no sistema Zr-B.

Figura 85: Medidas do momento magnético em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Nb}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{B}_2$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 86: Diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento magnético, obtida para a amostra de composição $\text{Nb}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 87: Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de magnetização da amostra $\text{Nb}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}\text{B}_2$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Muitos dos materiais supercondutores considerados multibandas apresentados nesse trabalho exibem assinatura este tipo de comportamento. De fato, medidas complementares nessa amostra, sobretudo do comportamento do calor específico em baixas temperaturas, são necessárias para revelar se esse novo composto supercondutor é de fato mais um exemplo de um material com caráter multibanda.

Esses resultados preliminares a cerca do sistema $\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ mostram de forma clara que a criação de uma estrutura de defeitos possui um papel decisivo no surgimento do parâmetro de ordem supercondutor nessa classe de materiais, seguramente levantando questões sobre a própria origem da supercondutividade nos compostos com estrutura representada pelo protótipo AlB_2 .

Até o momento, esse trabalho reporta estudos a cerca dos efeitos de uma dopagem substitucional nas propriedades físicas de certos diboretos de metais de transição, do tipo MB_2 . Adicionalmente outros boretos foram estudados, especialmente durante o estagio pesquisa no exterior na Universidade da Califórnia em Irvine sob supervisão do Professor Zachary Fisk. Os resultados a seguir, mostram que uma pequena substituição de Th por Zr em amostras policristalinas de $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$ pode induzir distorções estruturais e como resultado estabilizar a fase ThB_{12} , cuja existência não é reportada no diagrama de equilíbrio de fases.. Outras substituições, tais como $\text{Th}_{1-x}\text{Sc}_x\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{1-x}\text{Hf}_x\text{B}_{12}$ foram investigadas, onde é mostrado que a fase ThB_{12} não pode ser estabilizada nesses casos.

3.8 Outros Boretos

3.8.1 Estrutura UB_{12}

Em alguns sistemas do tipo Metal-B, composições no extremo do digrama de fases admitem a existência de fases intermetálicas ricas em B. Nessas fases as interações predominantemente covalentes entre os átomos de B, resultam incompatibilidades de simetrias, superadas por meio da formação de poliedros em estruturas tridimensionais complexas. Tais estruturas podem são geradas nos compostos do tipo MetalB_{12} , cujo cuboctaédro de B_{12} ocupa o sítio específico do Cl em uma pseudo-estrutura NaCl, essa estrutura complexa é representada pelo protótipo UB_{12} conforme mostra a Figura 88 [123].

Sob condições normais de pressão, a existência dos compostos com estrutura do tipo UB_{12} é bem estabelecida somente nos sistemas binários de sete elementos lantanídeos (Tb-B, Dy-B, Ho-B, Er-B, Tm-B, Yb-B e Lu-B) [124-127], três elementos actinídeos (U-B, Np-B e Pu-B) [128-130] e três metais de transição (Y-B, Zr-B e Sc-B) [124, 131-133]. Sendo esses dodecaboretos de grande interesse científico devido à sua extraordinária gama de propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais, como por exemplo, supercondutividade nos compostos ZrB_{12} , ScB_{12} , LuB_{12} e YB_{12} [134-138].

Figura 88: Esquema da célula unitária da estrutura do protótipo UB_{12} .

Fonte: Ref. [123]

Dentre esses compostos destacam-se dodecaboretos de terras-raras RB_{12} , onde os íons de terras-raras R^{3+} ocupam os vértices dessa estrutura cúbica. A primeira coordenação do metal é formada por 24 átomos de B formando um octaedro truncado. O interessante é que para esses compostos o raio desse octaedro é de $\sim 2,78 \text{ \AA}$, muito maior que o raio covalente do B ($0,88 \text{ \AA}$) e o raio iônico R^{3+} ($\sim 1,0 \text{ \AA}$) [139-140]. Sendo assim, assumi-se que as fortes ligações covalentes entre os átomos de B são responsáveis tanto pela alta rigidez da sub-rede de B, como na estrutura como um todo, o que resulta em uma estabilidade química elevada, alta temperatura de fusão e condutividades elétricas e térmicas elevadas, em comparação com a respectiva terra-rara [141-143].

Nesse grupo de compostos RB_{12} é observado que diferenças no preenchimento do orbital $4f$ da terra-rara resultam em uma ampla variedade das propriedades eletrônicas e magnéticas, enquanto que as fracas interações entre os íons de terra-rara e também com a sub-rede do B são responsáveis por sua forte dependência estrutural com a temperatura e com o campo magnético aplicado [144-145]. Por exemplo, os compostos HoB_{12} , ErB_{12} , e TmB_{12} apresentam ordenamento antiferromagnético com temperaturas de Neel de 7,38, 6,65 e 3,28 K, respectivamente [146-149]. O UB_{12} apresenta paramagnetismo de Pauli, enquanto os compostos LuB_{12} e ScB_{12} que são supercondutores, apresentam um comportamento diamagnético no estado normal [150,138,136]. Medidas de efeito Hall mostraram que diferentemente dos outros dodecaboretos, cuja voltagem Hall é negativa, o ScB_{12} apresenta uma condutividade promovida por buracos [151]. Já o YbB_{12} apresenta duas configurações eletrônicas com probabilidade de iguais ocupação no nível de Fermi (efeito conhecido como valência intermediária), com um *gap* de 25 meV a 300 K e comportamento de isolante de Kondo em 70 K [138,152]. Ainda, YB_{12} e o LuB_{12} apresentam sinais de transição de fase,

com a expansão térmica negativa em baixas temperaturas [137,153-154]. Contudo, a compreensão sobre as propriedades físicas dos outros RB_{12} ainda é escasso.

Alguns trabalhos reportam a existência de uma forte dependência do tamanho do átomo metálico na estabilização da estrutura protótipo UB_{12} [124-127, 129-130, 155-156]. Isso ocorre porque a subestrutura cuboctaédrica de B_{12} é considerada bastante rígida e por este motivo, poderia acomodar apenas átomos de tamanho específicos. Esses autores sugerem que essa conclusão pode ser suportada pelo fato de que existe uma pequena variação nos parâmetros de rede destes compostos produzidos convencionalmente. Excluindo-se os compostos sintetizados sob alta pressão (como, por exemplo, o GdB_{12}) os parâmetros de rede desses compostos variam entre 7,41 Å (ZrB_{12}) a 7,50 Å (TbB_{12}). Na Figura 89 é mostrado um diagrama da dependência do parâmetro de rede nos compostos do tipo MetalB_{12} versus o raio iônico do átomo metálico no estado de valência mais estável (favorável).

Figura 89: Diagrama esquemático da dependência do parâmetro de rede nos compostos do tipo MetalB_{12} [123] versus o raio iônico metálico.

Fonte: Elaborada pelo autor

Esse efeito é evidente na série dos metais actinídeos, onde a estrutura UB_{12} só é estável nos sistemas Np-B , U-B e Pu-B . Nessa série, outro candidato a formação dessa estrutura é o Th . Contudo, estudos na tentativa da síntese do composto ThB_{12} foram realizados [130]. Nesse estudo os autores sugeriram que o Th é consideravelmente grande para ocupar o sítio interno aos octaedros truncado formado pelos 24 átomos de B , atribuindo

esse efeito ao maior raio atômico do Th (1,80 Å) se comparado com U (1,56 Å) ou Pu (1,59 Å). Apesar disso, essa diferença de raios atômicos parece não ser a única explicação uma vez que com estado de valência preferencial Th^{+4} esse íon apresenta raio iônico de 0,97 Å, sensivelmente menor que o observado nos íons U^{+3} (1,03 Å) e Pu^{+3} (1,02 Å), isso pode sugerir que o estado de valência do metal possa ter um papel importante na formação do dodecaboreto.

Assim, como mencionado anteriormente, a existência do composto ThB_{12} não é reportada no diagrama de equilíbrio. De fato, o sistema binário Th-B apresenta três fases intermetálicas de composições: ThB_4 , ThB_6 e ThB_{66} [94]. Na Figura 90 é mostrado este diagrama de equilíbrio de fases, onde podemos observar que o intervalo de temperatura da existência dessas fases até o momento não é bem estabelecido.

Figura 90: Diagrama de Equilíbrio termodinâmico do sistema Th – B.

Fonte: Ref. [94]

Embora a estrutura UB_{12} não possa ser estabilizada em condições normais pelo Th, estudos mostraram que a síntese sob alta pressão pode induzir um arranjo cuboctaédrico dos átomos de B, favorecendo a formação da estrutura do dodecaboreto cúbico no composto ThB_{12} [157]. Nesse trabalho os autores mostraram a existência de um parâmetro de rede significativamente maior do que o esperado para o ThB_{12} (7,612 Å) em relação aos outros dodecaboreto actínideos, por exemplo, o UB_{12} (7,475 Å) e o PuB_{12} (7,484 Å). Este resultado

sugere que os efeitos da pressão afetam significativamente a estabilidade dessa fase. Uma vez que não foram respondidas nesse único trabalho que reporta a existência dessa fase, até esse momento questões sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas do ThB_{12} permanecem abertas.

Um aspecto interessante é que mesmo que o raio atômico do Th seja compatível com outros elementos de transição ou terras raras, o composto ThB_{12} não é reportado no equilíbrio termodinâmico em condições normais de pressão. Assim no início do trabalho pergunta foi naturalmente feita: Seria possível estabilizar este composto de Th com estrutura UB_{12} , na pressão ambiente, pela sua substituição por outros elementos? Motivados para responder esta pergunta, iniciamos esse estudo investigando os efeitos da substituição sistemática de Th por Zr na estequiometria $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$, e posteriormente nos sistemas $\text{Th}_{1-x}\text{Sc}_x\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{1-x}\text{Hf}_x\text{B}_{12}$. Cabendo mencionar aqui a necessidade da realização desse estudo no exterior, em virtude da estrutura física encontrada para manipular elementos radioativos, onde importantes restrições impostas à importação e manipulação desses elementos no Brasil. O mais importante é que os resultados a seguir mostram de forma clara que a estrutura UB_{12} pode surpreendentemente ser estabilizada com uma pequena de substituição de Th por de Zr, resultado oposto do que ocorre nos sistemas com Sc, Y, Ti e Hf. Além disso, medidas elétricas, magnéticas e térmicas revelam a existência de um novo composto supercondutor com temperatura crítica de aproximadamente 5,5 K, com resultados que sugerem um comportamento convencional.

3.8.2 Sistemas $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$

Os compostos desse sistema foram preparados, com elementos de alta pureza, na composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ e Hf), com x assumindo valores iguais a 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,10 e 0,20. As amostras foram sintetizadas na forma policristalina por meio de fusão a arco, usando-se atmosfera de argônio ultra-puro e *getter* de Ti. Todas as amostras foram viradas e fundidas cinco vezes para garantir a homogeneidade do composto final. Perdas de massa após as fusões podem ser negligenciadas. Após a síntetização, no estado bruto de fusão, as amostras foram inicialmente caracterizadas por difratometria de raios-X. A simulação de estrutura e o refinamento de parâmetros de rede foram feitos usando-se o método de Rietveld, adotando os dados cristalográficos do ThB_{12} reportados na literatura [157].

A Figura 91 mostra os difratogramas das amostras de composição $\text{Th}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. Podemos observar que na amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ todos os picos deste difratograma podem ser indexados com a fase de estrutura representada pelo protótipo UB_{12} , cujo o inserto apresenta a figura esquemática da estrutura cristalina, onde os átomos metálicos (Th e Zr) são representados por esferas em azul e os átomos de B são representados por esferas em amarelo. Contudo, como é mostrado no difratograma da amostra $\text{Th}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{B}_{12}$ a redução da substituição para valores ligeiramente inferiores de Zr, gera como efeito o surgimento de uma segunda fase coexistindo com a fase estabilizada ThB_{12} . Como esperado pelo diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 90, essa segunda fase foi indexada como sendo o hexaboreto de tório, cujo protótipo é representado pelo composto CaB_6 . O interessante é que visualmente a existência dessa segunda fase pode ser observada na amostra logo após a fusão, isso se deve a cor púrpura brilhante característica desse hexaboreto [157], em comparação com a cor cinza escura observada no dodecaboreto ThB_{12} .

Figura 91: Difratograma das amostras de composição nominal $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 92 mostra a sequência dos difratogramas do lote de amostras $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$ produzidas, até o limite de composição $\text{Th}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{B}_{12}$. Nesta sequência podemos observar que todos os picos da fase ThB_{12} são idênticos aos observados na amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ apresentada na Figura 91, indicando que a matriz é capaz de solubilizar a concentração de x de Zr.

Embora pareça que nas amostras com teor de Zr acima 0,03 estabilização completa da fase ThB_{12} seja integral dentro do limite de composições estudado, a avaliação dos parâmetros de rede indica que isto não é verdadeiro. De fato uma análise detalhada dos difratogramas mostra que até a composição $\text{Th}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{B}_{12}$ uma pequena quantidade da fase secundária ThB_6 é segregada, quase dentro do ruído da difração, e aparece em equilíbrio coexistindo com a fase estabilizada ThB_{12} .

Figura 92: Difratogramas para as amostras de composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$, com x variando no intervalo compreendido entre $0,01 < x < 0,20$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Quando analisamos a razão entre os raios iônicos $\text{Th}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ a diferença percentual entre os dois íons é certa de 11%, sugerindo que uma solução sólida possa ser formada. De fato, em altas temperaturas o diagrama de equilíbrio do sistema binário Th-Zr [94] admite a existência de uma única fase sólida em toda faixa de composições, o que confirma a possibilidade de formação de uma solução sólida substitucional entre esses dois metais. Ao mesmo tempo, o fato de Zr^{4+} ser ligeiramente menor que Th^{4+} , pode indicar que uma “pressão química” possa estabilizar a fase ThB_{12} que não existe em condições normais de pressão. Esse resultado sugere que a substituição cria rapidamente uma instabilidade na estrutura gerando a fase que advém de uma relaxação da rede. Isto de certa forma explica o resultado observado na Figura 92.

A Figura 93 apresenta os resultados dos parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 92. Nas amostras com a coexistência de duas fases (ThB_{12} e ThB_6) o parâmetro de rede praticamente não se altera em função do teor de Zr. Entretanto, é observada uma variação consistente no parâmetro de rede nas amostras monofásicas ThB_{12} , mostrando uma tendência de comportamento que aponta na contração da célula unitária, na direção do parâmetro do composto ZrB_{12} . Resultados do refinamento de Rietveld apontam para um parâmetro de rede igual a 7,465 Å na amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$, significativamente menor que o valor reportado para o ThB_{12} (7,612 Å) sintetizado sob alta pressão. Essa diferença pode novamente indicar a forte dependência desse parâmetro com o método de síntese. Contudo, esse valor é consistente intervalo de parâmetros de rede observado para os dodecaboretos sintetizados por fusão a arco à pressão ambiente, como apresentado no início dessa seção.

Um aspecto importante observado na formação da fase $\text{Th}(\text{Zr})\text{B}_{12}$ é a sua metaestabilidade alcançada por meio de altas temperaturas durante a fusão. Nos experimentos foi observado que fusões a arco geradas em baixas correntes e/ou subseqüentes taxas de esfriamento lentas do cadinho, induzem a decomposição dessa fase estabilizada em duas fases: ThB_6 , como previsto pelo diagrama de equilíbrio termodinâmico, e outra fase não identificada. Esse aspecto pôde ser confirmado pela aplicação de um curto tratamento térmico de equilíbrio (1000°C por 5 horas) em um pedaço da amostra monofásica de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$, encapsulada em um tubo de quartzo com atmosfera de argônio.

Figura 93: Fases observadas nas amostras e variação do parâmetro de rede em função da concentração de Zr, para a liga de composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 94 apresenta o difratograma dessa amostra tratada, onde é possível observar que a maioria dos picos podem ser indexados com a fase relativa ao hexaboreto de Th, representada pelo protótipo CaB_6 . Esse resultado sugere que essa metaestabilidade da estrutura $\text{Th}(\text{Zr})\text{B}_{12}$ pode ser um fator limitante na obtenção de monocristais desse composto pela maioria das técnicas de crescimento que ocorrem em condições próximas ao equilíbrio termodinâmico. Observando esses aspectos de metaestabilidade na síntese da fase ThB_{12} , novas substituições metálicas foram estudadas utilizando-se elementos químicos situados próximo do átomo de Zr na tabela periódica, tais como Sc, Y, Ti e Hf. Cabe mencionar que como mostrado na Figura 89, os compostos ScB_{12} , YB_{12} e ZrB_{12} são fases de equilíbrio observadas nos respectivos sistemas binários [94], isso é oposto ao que ocorre com as fases HfB_{12} (sintetizada sob alta pressão) [157] e TiB_{12} (cuja existência sob pressão até o momento não é reportada na literatura). A Figura 95 mostra a sequência dos difratogramas do lote de amostras $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ e Hf) produzidas, nos limites substituição com composição $x = 0,20$ e $0,10$.

Nesta sequência de amostras apresentadas na Figura 95, podemos observar que a grande maioria dos picos apresentados nesses difratogramas podem ser indexados com a fase de equilíbrio ThB_6 , também nessas mesmas amostras nenhum pico referente à fase ThB_{12} é observado. Esses resultados indicam que dentre as substituições estudadas, surpreendentemente a fase ThB_{12} só pode ser estabilizada pela substituição de Th por Zr, sugerindo que uma

estreita faixa de raio atômico associado a um estado de valência adequado, do metal substitucional, possa ter um papel decisivo na formação da fase ThB_{12} .

Figura 94: Difrátograma de um pedaço da amostra de composição nominal $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ tratado termicamente na temperatura de 1000°C por 5 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor

As propriedades físicas dos compostos apresentados até aqui foram investigadas por medidas de magnetização (M), realizadas em um magnetômetro de alta sensibilidade *SQUID* – *VSM* produzido pela *Quantum Design*. Nas medidas de M em função da temperatura foi aplicado um campo de excitação *DC* nos regimes *zero field cooling* e *field cooling*.

A Figura 96a-c apresenta as medidas da magnetização versus temperatura para as amostras de composição $\text{Th}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$, respectivamente. Uma transição supercondutora nas proximidades da temperatura de ~ 5 K pode ser observada claramente nessas amostras, com uma sutil diferença no valor da temperatura crítica *onset*. O alto sinal do momento magnético normalizado pela massa das amostras (emu/g) indica a típica assinatura de um supercondutor volumétrico. Os insertos desta Figura mostram o comportamento da magnetização versus o campo magnético aplicado na isoterma de 2,0 K, o qual revela visivelmente o comportamento característico de um supercondutor do tipo II com um campo crítico superior relativamente baixo ($\mu_0 H_{c2} \sim 0,10$ T) a 2.0 K. Estes resultados indicam que a substituição de Th por Zr torna não só estabiliza a estrutura UB_{12} , mas também é hábil em induzir um comportamento supercondutor com temperatura crítica chegando a 5,5 K na amostra no extremo de variação do parâmetro de rede $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$.

Figura 95: Difratogramas para as amostras de composição nominal $\text{Th}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ti}$ e Hf), com x variando de 0,20 e 0,10.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 96a-c: Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{Th}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. Os insertos mostram a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 97a-b apresenta as medidas da magnetização versus temperatura para as amostras com a fase majoritária ThB_6 de composição $\text{Th}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,90}\text{Hf}_{0,10}\text{B}_{12}$, respectivamente. Nessas amostras um típico comportamento de paramagnético convencional pode ser observado. Estes resultados indicam que a possível substituição de Th por Sc e Hf no hexaboreto de tório pode não elevar significativamente a temperatura crítica supercondutora do ThB_6 ($T_c = 0,74$ K [158]) a valores acima da temperatura de 2,0 K. Os insertos desta Figura confirmam o comportamento paramagnético nas medidas de magnetização versus o campo magnético aplicado a 2,0 K.

Figura 97a-b: Magnetização em função da temperatura para as amostras $\text{Th}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{0,90}\text{Hf}_{0,10}\text{B}_{12}$. Os insertos mostram a dependência da magnetização com o campo aplicado a 2,0 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Já a Figura 98 apresenta a medida da magnetização versus temperatura para a amostra de composição $\text{Th}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{B}_{12}$, também com a fase majoritária ThB_6 . Nessa amostra podemos observar a soma de dois comportamentos magnéticos, um paramagnetismo convencional associado a um sinal diamagnetismo. Também nesse caso vemos que a substituição de Th por Y no hexaboreto de tório não eleva significativamente sua temperatura crítica supercondutora.

Figura 98: Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Th}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como descrito nesse trabalho, uma análise do sinal da magnetização a 2,0 K para a amostra com composição igual a $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$, indica uma fração volumétrica supercondutora estimada acima de 80 % o que confirma o caráter volumétrico do estado supercondutor. Dando seguimento a investigação das propriedades supercondutoras do composto estabilizado $\text{Th}(\text{Zr})\text{B}_{12}$, medidas complementares foram realizadas na amostra no extremo de variação do parâmetro de rede, de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ como foi mostrado na Figura 93. No prosseguimento das caracterizações, apuradas medidas elétricas, magnéticas e térmicas foram focadas nessa amostra.

As medidas magnéticas foram realizadas em um magnetômetro *VSM – SQUID*. Nessas medidas um pedaço cortado dessa amostra (com 1,0 mm de largura, comprimento de 2,5 mm, espessura de 0,3 mm e massa de 4,2 mg) foi cuidadosamente disposto no porta-amostra com um adesivo especial, de tal forma que o campo magnético aplicado sempre estivesse alinhado na direção do comprimento. Com esse arranjo o fator de desmagnetização da amostra é baixo, com valor estimado em 0,09 [159].

A Figura 99 apresenta medidas cuidadosas do momento magnético em função do campo aplicado para diversas temperaturas, para a amostra $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$. O campo crítico inferior $H_{c1}(T)$ pode ser obtido usando o critério de $\Delta m = 10^{-3}$ emu [49] para a diferença entre a linha Meissner e o sinal do momento, como é mostrado na Figura 100.

Figura 99: Medidas do momento magnético em função do campo aplicado sob diversas temperaturas, para a amostra de composição $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$. A linha contínua corresponde ao estado Meissner.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 100: Diferença entre a linha Meissner e o sinal de magnetização, obtido para a amostra de composição $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 101 mostra o comportamento de H_{c1} em função da temperatura reduzida τ (onde: $\tau = T/T_c$) extraídas a partir das medidas apresentadas na Figura 100. A tendência de $H_{c1}(\tau)$, mostrada nessa Figura, sugere um valor estimado de $\mu_0 H_{c1(0)}$ em torno de ~ 6 mT. Em geral, como mencionado o comportamento do campo crítico inferior com a temperatura reduzida pode ser descrito em termos de uma curva monotônica, com uma dependência quadrática ditada pela função empírica: $H_{c1}(\tau) = H_{c1(0)} (1 - \tau^2)$, cujo comportamento pode ser observado nessa Figura. Isso o que sugere que a penetração de vórtices neste material obedece ao comportamento de um supercondutor convencional descrito puramente pela teoria Ginzburg-Landau (GL).

Figura 101: Diagrama de H_{c1} versus temperatura reduzida, extraído a partir das medidas de momento magnético da amostra $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na teoria GL, a penetração de vórtices está diretamente associada ao campo crítico inferior pelo comprimento de penetração de campo $\lambda_0 \sim 230$ nm a 0 K, foi obtido pela expressão:

$$\mu_0 H_{c1(0)} = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda_0^2}, \quad (13)$$

onde ϕ_0 é um quantum de fluxo magnético ($2,068 \times 10^{-15}$ T/m²).

As medidas elétricas foram realizadas em um pedaço regular da amostra, cuidadosamente cortado, onde posteriormente, quatro fios de platina foram colados na

amostra com resina epóxi de prata. O comportamento da resistividade em função da temperatura para a amostra de composição $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$, é mostrada na Figura 102, onde a temperatura crítica supercondutora de 5,5 K é consistente com o valor a medido na magnetização, como foi mostrado na Figura 96c. A clara transição supercondutora observada, com $\rho \rightarrow 0$ em T_c , sugere um caminho supercondutor suficientemente percolativo para a corrente, corroborando com a discussão sobre o alto volume supercondutor nessa amostra (maior que 80% como foi estimado pelas medidas de magnetização). Além disto, a estreita transição supercondutora (transição *sharp*) sugere uma amostra homogênea.

Figura 102: Medida de resistividade elétrica versus temperatura, a campo zero, para a amostra de composição $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 103 podemos observar a dependência da magnetoresistência em função da temperatura, normalizada pela resistência no estado normal. A dependência da temperatura crítica supercondutora na amostra de composição $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$ é observada com a aplicação de campo magnético no intervalo entre de $0 \leq H \leq 900$ Oe. O deslocamento da temperatura crítica supercondutora com o campo aplicado é consistente com o estado supercondutor observado na amostra. No intervalo de campo aplicado entre 700 e 900 Oe a transição supercondutora (com resistência nula) desloca-se para temperaturas abaixo de 2 K, esse resultado sugere que o valor do campo crítico superior possui um valor significativamente

baixo para esse composto. Para obtenção da dependência da temperatura crítica em função do campo magnético aplicado foi usando o critério de definição da formação dos pares de Cooper o ponto médio da transição supercondutora.

Figura 103: Medidas da resistência elétrica normalizada versus temperatura para a amostra de composição $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$, com campo magnético aplicado.

Fonte: Elaborada pelo autor

Novamente o parâmetro crítico $\mu_0 H_{c2}(T)$ foi obtido utilizando-se o critério do valor médio ($0,5\rho$) das transições apresentadas na Figura 103. Também uma estimativa do $\mu_0 H_{c2(0)}$ foi realizada utilizando a teoria (WHH) [107]. Pela expressão 10 o campo crítico superior da amostra $\text{Th}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{B}_{12}$, em zero kelvin, é estimado em $\mu_0 H_{c2(0)} \sim 98$ mT, surpreendentemente baixo para a classe dos supercondutores tipo II. A Figura 104 mostra o ajuste convencional do comportamento de $\mu_0 H_{c2}(\tau)$ aos dados que conduz ao valor estimado de $\mu_0 H_{c2(0)}$.

O valor desse campo crítico está diretamente relacionado com o comprimento de coerência (ξ). Este parâmetro crítico representa o comprimento correlação entre os elétrons que estão envolvidos na formação do par de Cooper. O valor obtido pela teoria WHH nos permite uma estimativa de ξ_0 utilizando a expressão de Ginzburg-Landau, apresentada na equação 11. O resultado obtido de $\xi_0 \sim 59$ nm a 0 K, corrobora com um estado correlacionado entre os elétrons do par de Cooper nesse material.

Figura 104: Diagrama de H_{c2} versus τ , extraído a partir das medidas de resistividade da amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. A linha contínua corresponde ao comportamento de $H_{c2}(\tau)$ estimado pelo ajuste convencional $H_{c2}(T) = H_{c2(0)} [1-(T/T_c)^2]$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Um aspecto interessante observado nesse ponto é que o valor do parâmetro κ_o (kappa) de Ginzburg-Landau, derivado a partir dos valores de ξ_o e λ_o , possui um valor próximo a 4,0 para a amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. Apesar desse valor do κ ser maior do que o limite previsto para um supercondutor do tipo I, ainda é baixo quando comparado com o κ obtido para os supercondutores do tipo II, especialmente os com composição do tipo Metal-B. Por exemplo, para o composto $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ o parâmetro κ_o é estimado próximo a 150. Recentemente, estudos teóricos mostraram a possibilidade que um tipo muito especial de supercondutor, que pode possuir um valor do parâmetro κ nas vizinhanças do valor limite teórico chamado "regime Bogomolnyi" [160]. Neste regime, admiti-se que no supercondutor as excitações topológicas são estáveis e os vórtices podem ou não interagirem [161], esses supercondutores são classificados atualmente como do tipo 1,5 [162]. Esta evidência sugere que o comportamento descrito pelas teorias modernas para supercondutores do tipo 1,5 pode ser uma explicação satisfatória para o valor reduzido do parâmetro κ no $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$, a exemplo do que ocorre no ZrB_{12} [163]. Estudos recentes têm demonstrado que, em vários sistemas complexos, pode haver um sistema de vórtice que escapa da dicotomia tipo I ou tipo II, e em tais casos, presume-se que existem dois ou mais comprimentos fundamentais [164-170]. Isso ocorre, sobretudo por meio de evidências experimentais da resposta magnética e

das ordens das transições de fase. Por exemplo, autores propõem que, para o caso geral de N componentes de comprimento de coerência pode haver vórtices termodinamicamente estáveis com a atração de longo alcance e interações repulsivas de curto alcance, e como consequência, a existência de uma hierarquia de escalas de comprimento. Em tais casos, os regimes de coexistência tipo II/tipo I podem ser observados [171-176].

A transição de fase volumétrica do estado normal para o estado supercondutor na amostra de composição $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$ foi verificada por meio de medidas de calor específico em baixas temperaturas. Uma clara transição supercondutora é observada na curva C_p/T versus T^2 , apresentada na Figura 105, onde a temperatura crítica observada de aproximadamente 5,5 K é consistente com os resultados obtidos pelas medidas de resistividade e magnetização. O ajuste com a expressão de Debye para C_p no estado normal em baixas temperaturas: $C_p = \gamma T + \beta T^3$, foi obtido pelo método dos mínimos quadrados, conduz a valores de $\gamma = 17,1$ (mJ/molK²) e $\beta = 0,22$ (mJ/molK⁴). O valor de β corresponde a uma temperatura de Debye estimada em $\Theta_D \sim 486$ K e o coeficiente γ sugere um alta densidade de estados no nível de Fermi. A subtração do termo fonônico nos permite isolar a contribuição eletrônica do calor específico, representado sob a forma de $C_{p_{ele}}/T$ contra T como mostrado no inserto desta Figura.

Figura 105: Medida de C_p/T versus T^2 , em campo magnético nulo, para a amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$. O inserto mostra a dependência contribuição eletrônica do calor específico em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados mostram de forma inequívoca que o estado supercondutor na amostra $\text{Th}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{B}_{12}$ é de fato volumétrico. Um exame da altura do “salto” da contribuição eletrônica resulta em aproximadamente 1,27 o que é um valor muito próximo do valor previsto pela teoria BCS (1,43), sugerindo uma possível origem convencional para a supercondutividade, ao oposto do que se sugere ao ZrB_{12} [177]. Como foi mencionado, no cenário proposto pela teoria BCS a contribuição eletrônica esta relacionada com a metade do *gap* supercondutor ditada por uma função exponencial. Sendo assim, a Figura 106 apresenta a curva linearizada de $\ln(C_{pele}/\gamma T)$ versus T_c/T para a medida apresentada no inserto da Figura 105. Uma análise realizada pelo método dos mínimos quadrados, apresentada na forma do ajuste linear, indica um *gap* supercondutor estimado em 0,8 meV, cujo é próximo ao observado para a maioria dos materiais supercondutores convencionais [178].

Figura 106: Curva linearizada da contribuição eletrônica ao calor específico $\ln(C_{pele}/\gamma T)$ versus T_c/T , em campo magnético nulo, para a amostra $\text{Th}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{B}_{12}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Independentemente das discussões sobre a origem da supercondutividade ou mesmo o baixo valor do parâmetro kappa observado, os resultados apresentados indicam que a substituição parcial de Th por Zr gerar um novo material com uma estrutura representada pelo protótipo UB_{12} e um estado em massa supercondutor com temperatura crítica de 5,5 K.

4 CONCLUSÕES

As condições envolvidas na síntese, preparação e caracterização dos diboretos dopados do tipo MB_2 discutidos nesse trabalho foram estudadas. Os resultados mostraram que a substituição parcial do metal M (Hf ou Zr) por V nessas amostras, mostrou que distorções da rede cristalina, associadas à uma estrutura de defeitos, induzem o surgimento do parâmetro de ordem supercondutor nos compostos normais ZrB_2 e HfB_2 . Análises dos resultados obtidos por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostram que até o limite de solubilidade, a presença é majoritária da fase de interesse representada pelo protótipo AlB_2 . Esse limite de solubilidade parece estar acima das composições $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ e a $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$, como é sugerido pela variação do parâmetro de rede c .

De fato, medidas do calor específico comparando o comportamento das amostras de ZrB_2 e $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$, mostraram que uma pequena substituição parcial gera profundas alterações tanto no espectro de fônons quanto na densidade de estados. Medidas da dependência da magnetização, da resistividade e do calor específico com a temperatura nas amostras policristalinas de composição $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ e $Hf_{0,97}V_{0,03}B_2$, indicam de forma clara uma temperatura crítica próxima de 8,7 K e 9,7 K, respectivamente. Esses resultados também confirmam a presença de um estado supercondutor volumétrico nessas amostras com valores elevado de campo crítico superior, $\sim 16,3$ (Zr_{0,96}V_{0,04}B₂) e ~ 21 T (Hf_{0,97}V_{0,03}B₂) como estimado pela teoria WHH. Surpreendentemente, os resultados iniciais do campo crítico inferior já sugeriam um comportamento supercondutor não convencional, corroborando com o salto na medida de calor específico sensivelmente menor do que o valor previsto pela teoria BCS e com o considerável desvio do comportamento convencional na contribuição da componente eletrônica do calor específico.

Esse mesmo comportamento não convencional foi também observado em um monocristal de composição próxima à $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ crescido em um forno tri-arco pela técnica Czochralski, cujos resultados da difratometria de raios-X indicam um alto grau de orientação cristalográfica e boa qualidade cristalina. Nesse monocristal, as medidas em diferentes direções cristalográficas revelam uma temperatura crítica próxima a 9,3 K. Além disso, com o campo magnético aplicado na direção do eixo cristalográfico c uma segunda transição supercondutora foi observada em 2,8 K, cuja existência de um segundo gap supercondutor nessa temperatura foi confirmada por medidas de tunelamento eletrônico. Esse conjunto inicial de resultados mostrou que a supercondutividade nesses novos materiais poderia ser

característica da evidência da supercondutividade em dois *gap*, tal como ocorre no diboreto de magnésio. De fato, a assinatura da existência de segundo *gap* supercondutor (volumétrico) foi observado de forma sistemática, em conjunto com uma dependência da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado nas amostras $\text{Zr}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{B}_2$. De forma inquestionável, igualmente como ocorre no MgB_2 , a assinatura da segunda transição pode ser observada em baixas temperaturas, 2,7 e 2,0 K respectivamente. Em ambos os sistemas essa segunda transição parece ser independente do campo magnético aplicado, o que derruba qualquer argumento que verse sobre a existência de uma segunda fase supercondutora nessas amostras rigorosamente monofásicas. No diboreto de magnésio a segunda transição em baixas temperaturas é a clara assinatura da ocorrência da supercondutividade em duas bandas anisotrópicas, tal como foi discutido a luz do modelo Separável.

Nos diboretos apresentados sugere-se que o estado supercondutor emerge do acoplamento π resultado da interação entre os planos de boro, como consequência da redução do parâmetro de rede c pela adição de V, contudo essa não parece ser a explicação completa para esses intrigantes resultados observados. Ainda, evidências claras desse comportamento anômalo também foram observadas na forte dependência da voltagem Hall com a temperatura, cujo resultado dos tempos de espalhamentos diferentes em cada uma das bandas existentes na superfície de Fermi.

Colaborações estabelecidas a fim de entender os efeitos dessa dopagem substitucional, mostraram que o estado de múltiplas valências do V apresenta-se como um problema aos cálculos da estrutura de bandas dos compostos $\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$ e $\text{Hf}_{1-x}\text{V}_x\text{B}_2$. Sendo assim, foram investigados os efeitos da substituição de Zr pelo metal de valência fixa Y. Os resultados mostrados indicam que a estrutura do protótipo AlB_2 se mantém estável e uma temperatura crítica supercondutora de aproximadamente 6,7 K foi observada nas medidas de magnetização, resistência elétrica e calor específico, onde também significativos desvios do comportamento supercondutor convencional foram observados.

Nesse mesmo contexto, surpreendentes resultados observados para a substituição de Zr por Al na sub-rede do metal na matriz de ZrB_2 , apontam a existência de comportamentos competitivos entre um ordenamento ferromagnético e um diamagnetismo dependente do campo magnético aplicado. Os resultados obtidos em altas temperaturas sugerem uma temperatura de Curie próxima a 750 K. Também foi mostrado que uma pequena substituição de Nb por uma impureza ferromagnética como o Ni, não só é possível uma vez que o composto NiB_2 não é reportado no diagrama de equilíbrio, bem como é capaz de elevar a temperatura crítica do composto NbB_2 de 3,6 K para 6,0 K.

Um aspecto importante é que tal como nos outros sistemas estudados, que o maior máximo da temperatura crítica supercondutora foi observado na amostra de composição nas vizinhanças do limite de solubilidade, com uma variação consistente do(s) parâmetro(s) de rede. Isso sugere que a estrutura de defeitos é hábil em induzir supercondutividade no composto normal por uma alteração extrema no espectro de fônons. Assim como foi discutido, as instabilidades estruturais são abeis em induzir o estado supercondutor em diversas classes de materiais, sobretudo nesses diboretos de metais de transição.

Nesse cenário os resultados indicam que uma pequena substituição de Th por Zr nas amostras policristalinas de composição $\text{Th}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$, pode gerar distorções estruturais e como resultado a estabilização da fase ThB_{12} , cuja existência não é reportada em condições normais de pressão. Também nesse sistema o máximo valor da temperatura crítica supercondutora é observado na amostra com um extremo de variação do parâmetro de rede ($\text{Th}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{B}_{12}$), com T_c próximo a 5,5 K. Para essa amostra as medidas dos campos críticos (superior e inferior) e o comportamento do calor específico sugerem um estado supercondutor convencional (BCS), com um gap supercondutor estimado em 0,8 meV. Contudo, especula-se que com um baixo valor do parâmetro k esse material possa ser mais um exemplo uma classe nova de supercondutores classificados como do tipo 1,5.

Resultados obtidos para o estudo de outras substituições metálicas, como os sistemas $\text{Th}_{1-x}\text{Sc}_x\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{B}_{12}$, $\text{Th}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_{12}$ e $\text{Th}_{1-x}\text{Hf}_x\text{B}_{12}$, indicam que a fase ThB_{12} não pode ser estabilizada nesses casos, onde prevalece a presença da fase ThB_6 com assinatura do comportamento paramagnético convencional acima de 2 K. Também foi mostrado a existência de uma forte dependência na estabilização da fase $\text{Th}(\text{Zr})\text{B}_{12}$ com as condições envolvidas na síntese, o que indica dificuldade na obtenção de monocristais desse composto. Deste modo, os conjuntos de resultados apresentados nesse trabalho reacendem o interesse na investigação desse grupo de materiais, e certamente fornece uma densa base de resultados experimentais que pode colaborar com o entendimento da supercondutividade nesse grupo, sobretudo em estudos teóricos a cerca da estrutura eletrônica desses boretos.

REFERÊNCIAS

- [1] ROBERTS, B. W. Properties of Selected Superconducting Materials. Natl. Bur. Stand. Tech. Note: 724, 825, 983. US Dept. Commerce, 1972, 1974, 1978.
- [2] POOLE, C.P.; FARACH, H.A.; CRESWICK, R.J. Superconductivity. San Diego: Academic Press, 1995.
- [3] FRÖHLICH, H. *Adv. Phys.*, v. 3, p. 325, 1954.
- [4] BARDEEN, J.; COOPER, L.N.; SCHRIEFFER, J.R. *Phys. Rev.*, v. 108, p. 1175, 1957.
- [5] ZEHETMAYER, M.; WEBER, H.W.; SCHACHINGER, E. *J. Low Temp. Phys.*, v. 133, 2003.
- [6] GUREVICH, A., *Physica C*, v. 456, p. 160, 2007.
- [7] BOUQUET, F.; FISHER, R.A.; PHILLIPS, N.E.; HINKS, D.G.; JORGENSEN, J.D. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, 2001.
- [8] ZHITOMIRSKY, M.E.; DAO, V.H., *Phys. Rev. B*, v. 69, n. 054508, 2004.
- [9] UDOMSAMUTHIRUN, P.; CHANGJAN, A.; KUMVONGSA, C.; YOKSAN, S. *Physica C*, v. 434, p. 62, 2006.
- [10] NAKAJIMA, Y.; NAKAGAWA, T.; TAMEGAI, T.; HARIMA, H., *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, 2008.
- [11] HUANG, C.L.; LIN, J.Y.; SUN, C.P.; LEE, T.K.; KIM, J.D.; CHOI, E.M.; LEE, S.I.; YANG, H.D. *Phys. Rev. B*, v. 73, n. 012502, 2006.
- [12] VOLOVIK, G.E. *JETP Lett.*, v. 58, p. 469, 1993.
- [13] ICHIOKA, M.; HASEGAWA, A.; MACHIDA, K. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 184, 1999.
- [14] BIANCONI, A.; FILIPPI, M. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 13, p. 7383, 2001.
- [15] CANFIELD, J. P.C.; BUD'KO, S.L.; FINNEMORE, D.K. *Physica C*, v. 385, 2003.
- [16] SUHL, H.; MATTHIAS, B.T.; WALKER, R. *Phys. Rev. Lett.*, v. 3, p. 552, 1959.
- [17] MOSKALENKO, V.A. *Fiz. Metalloved.*, v. 8, p. 25, 1959.
- [18] BINNIG, G.; BARATOFF, A.; HOENING, B.; BEDNORZ, J.G., *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 1352, 1980.
- [19] BOAKNIN, E.; TANATAR, M. A.; PAGLIONE, J.; HAWTHORN, D.; RONNING, F.; HILL, R. W.; SUTHERLAND, M.; TAILLEFER, L.; SONIER, J.; HAYDEN, S. M.; BRILL, J. W. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, n. 117003, 2003.
- [20] SOUMA, S.; MACHIDA, Y.; SATO, T.; TAKAHASHI, T.; MATSUI, H.; WANG, S.C.; DING, H.; KAMINSKISK, A.; CAMPUZANOSK, J. C.; SASAKI, S.; KADOWAKI, K. *Nature Materials*, v. 423, p. 65, 2003.
- [21] RUBIO-BOLLINGER, G. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 5582, 2001.
- [22] ESKILDSEN, M.R. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, n. 187003, 2002.
- [23] CHEN, K.; DAI, W.; ZHUANG, C.G.; LI, Q.; CARABELLO, S.; LAMBERT, J.G.; MLACK, J.T.; RAMOS, R.C.; XI, X.X. *Nature Communications*, v. 3, n.619, 2011.
- [24] LIU, A. Y.; MAZIN, I. I.; KORTUS, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, n. 087005, 2001.

- [25] CHOI, H. J.; ROUNDY, D.; SUN, H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. *Nature Materials*, v. 418, p. 758, 2002.
- [26] JOAS, C.; EREMIN, I.; MANSKE, D.; BENNEMANN, K. H. *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 132518, 2002.
- [27] KARAPETROV, G.; IAVARONE, M.; KWOK, W. K.; CRABTREE, G. W.; HINKS, D. G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 4374, 2001.
- [28] SCHMIDT, H.; ZASADZINSKI, J. F.; GRAY, K. E.; HINKS, D. G. *Phys. Rev. B*, v. 63, n. 220504, 2001.
- [29] MCMILLAN, W. L. *Phys. Rev.*, v. 175, p. 537, 1968.
- [30] SENEOR, P. et al. *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 012505, 2001.
- [31] BUD'KO, S. L. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 1877, 2001.
- [32] KORTUS, J.; MAZIN, I. I.; BELASHCHENKO, K. D.; ANTROPOV, V. P.; BOYER, L. L. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 4656, 2001.
- [33] UCHIYAMA, H. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, n. 157002, 2002.
- [34] ZEHETMAYER, M. *Sup. Sci. Technol.*, v. 26, n. 043001, 2013.
- [35] SONIER, J. E.; HUNDLEY, M. F.; THOMPSON, J. D. *Phys. Rev. B*, v. 73, n. 132504, 2006.
- [36] PRIBULOVA, Z. et al. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, n. 137001, 2007.
- [37] MARKOWITZ, D.; KADANOFF, L. P. *Phys. Rev.*, v. 131, p. 563, 1963.
- [38] SUHL, H.; MATTHIAS, B. T.; WALKER, L. R. *Phys. Rev. Lett.*, v. 3, p. 552, 1959.
- [39] CHOI, H. J.; ROUNDY, D.; SUN, H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. *Phys. Rev. B*, v. 66, n. 020513, 2002.
- [40] BOUQUET, F.; WANG, Y.; FISHER, R. A.; HINKS, D. G.; JORGENSEN, J. D.; JUNOD, A.; PHILLIPS, N. E., *Europhys. Lett.*, v. 56, p. 856, 2001.
- [41] BOUQUET, F.; FISHER, R. A.; PHILLIPS, N. E.; HINKS, D. G.; JORGENSEN, J. D. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, n. 047001, 2001.
- [42] ALLEN, P. B. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 1416, 1976.
- [43] ZEHETMAYER, M.; WEBER, H. W.; SCHACHINGER, E. *J. Low Temp. Phys.*, v. 133, n. 5/6, 2003.
- [44] ENTEL, P.; PETER, M. *J. Low Temp. Phys.*, v. 22, p. 613, 1976.
- [45] LANGMANN, E. *Phys. Rev. B*, v. 46, p. 9104, 1992.
- [46] PROHAMMER, M.; SCHACHINGER, E. *Phys. Rev. B*, v. 36, p. 8353, 1987.
- [47] SHULGA, S. V.; DRECHSLER, S. L.; FUCHS, G.; MULLER, K. H.; WINZER, K.; HEINECKE, M.; KRUG, K. *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 1730, 1998.
- [48] MANALO, S.; MICHOR, H.; HAGARY M. E.; HILSCHER, G.; SCHACHINGER, E. *Phys. Rev. B*, v. 63, n. 104508, 2001.
- [49] LI, S. L.; WEN, H. H.; ZHAO, Z. W.; NI, Y. M.; REN, Z. A.; CHE, G. C.; YANG, H. P.; LIN, Z. Y.; ZHAO, Z. X. *Phys. Rev. B*, v. 64, n. 094522, 2001.
- [50] KAYED, T. S. *Cryst. Res. Technol.*, v. 39, n. 1, p. 50, 2004.

- [51] YANG, H.; LIU, Y.; ZHUANG, C.; SHI, J.; YAO, Y.; MASSIDDA, S.; MONNI, M.; JIA, Y.; XI, X.; LI, Q.; LIU, Z.L.; FENG, Q.; WEN, H.H. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, n. 67001, 2008.
- [52] ANDERSON, P. *Science*, v. 235, p. 1196, 1987.
- [53] EISTERER, M. *Superc. Sci. Technol.*, v. 20, R47, 2007.
- [54] VONSOVSKY, S.V.; IZYUMOV, Yu.A.; KURMAEV, E.Z. *Superconductivity in Transition Metals*. New York: Springer, 1982.
- [55] POOLE, C.P. *Handbook of Superconductivity*. San Diego: Academic Press, 2000.
- [56] LITA, A.E.; ROSENBERG, D.; NAM, S.; MILLER, A.J.; BALZAR, D.; KAAT, L. M.; SCHWALL, R.E. *IEEE Trans. On App. Superc.*, v. 15, n. 2, 2005.
- [57] FÀBREGA, L.; CAMÓN, A.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, I.; SESÉ, J.; PARRA-BORDERÍAS, M.; GIL, O.; GONZÁLEZ-ARRABAL, O.; COSTA-KRÄMER, J.L.; BRIONES, F. *Superc. Sc. and Tec*, v. 24, n. 7, 2011.
- [58] BOLLINGER, R. K.; WHITE, B. D.; NEUMEIER, J. J.; SANDIM, H. R. Z.; SUZUKI, Y.; DOS SANTOS, C. A. M.; AVCI, R.; MIGLIORI, A.; BETTS, J. B. *Phys. Rev. Lett.*, v. 107, n. 075503, 2011.
- [59] SAUERZOPF, F.M. *J. Low Temp. Phys.*, v. 66, p. 191, 1987.
- [60] LAWSON, A.C. *Journal of the Less - Common Metals*, v. 62 p. 155, 1978.
- [61] TESTARDI, L.R. *Rev. Mod. Phys.*, v. 47, n. 3, 1975.
- [62] Manual Service of the PPPMS Ever Cool II – Specific Heat accessory; Quantum Design Inc., 2010.
- [63] TANAKA, S.; MIYAKE, A.; SALCE, B.; BRAITHWAITE, D.; KAGAYAMA, T.; SHIMIZU, K. *Journal of Physics*, v. 200, n. 012202, 2010.
- [64] CHU, C. W.; TESTARDI, L.R. *Phys. Rev. Lett.*, v. 32, n.766, 1974.
- [65] FISK, Z.; OTT, H. R.; THOMPSON, J. D. *Philosoph. Magazine*, v. 89, n. 2111, 2009.
- [66] MACHADO, A. J. S.; RENOSTO, S. T.; SANTOS, C.; ALVES, L.M.S.; FISK, Z. *Superconductivity*, London: InTech, v. 1, p. 35, 2012.
- [67] THORNE, R. E. *Physics Today*, v. 31, 1996.
- [68] PEIERLS, R. E., *Ann. Phys. Leipzig*, v. 4, p. 121, 1930.
- [69] GOR'KOV, L. P.; GRUNER, G. ed. North Hollanda, p.85, 1989.
- [70] ESCRIBE-FILIPPINI, C.; BEILLE, J.; BOUJIDA, M.; SCHLENKER, C., *Phys. C*, v. 427, 1990.
- [71] DOS SANTOS, C. A. M.; DA LUZ, M. S.; YI-KUO YU; NEUMEIER, J. J.; MORENO, J.; WHITE, B. D. *Phys. Rev. B*, v. 77, n. 193106, 2008.
- [72] HYOUNG, C.; STEVEN, L.; MARVIN, C. *Phys. Rev. B*, v. 80, n. 064503, 2009.
- [73] SHEIN, I. R.; IVANOVSKII, A. L. *Phys. Sol. State*, v. 44, n.10, p. 1833, 2002.
- [74] KWON S. K.; YOUN, S. J.; KIM, K. S.; MIN B. I. *J. Cond. Mat.*, n. 0106483, 2001.
- [75] SINGH, P. P. *Cond-Mat*, 0104580 (2001).
- [76] LEYAROVSKA, L.; LEYAROVSKI, E., *J. Less-Common Met.*, v. 67, p. 249, 1979.

- [77] HULM, J.K.; MATHIAS, B.T., *Phys Rev*, v. 82, p. 273, 1951.
- [78] COOPER, A.S.; CORENZWIT, E.; LONGINOTTI, L.D.; MATTHIAS, B.T.; ZACHARIASEN, W.H. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 67, p. 313, 1970.
- [79] SCHIRBER J. E.; OVERMYER D. L.; MOROSIN B.; VENTURI E. L.; BAUGHMAN R.; EMIM D. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 10787, 1992.
- [80] TAKAGIWA, H.; NISHIBORI, E.; OKADA, N.; TAKATA, M.; SAKATA, M.; AKIMITSU J., *Sc. and Tec. of Adv. Mater.*, n. 7, p. 22, 2006.
- [81] YAMAMOTO A.; TAKAO C.; MASUI, T.; IZUMI M.; TAJIMA S. *Physica C*, v. 383, p. 197, 2002.
- [82] KOTEGAWA, H.; ISHIDA, K.; KITAOKA, Y.; MURANAKA, T.; NAKAGAWA, N.; TAKAGIWA, H. *Physica C*, v. 378, p. 381, 2002.
- [83] SANFILIPPO, S.; ELSINGER, H.; NÚÑEZ-REGUEIRO, M.; LABORDE, O. *Phys. Rev. B*, v. 61, R3800, 2000.
- [84] VAJEESTON, P.; RAVINDRAN, P.; RAVI, C.; ASOKAMANI, R. *Phys. Rev. B*, v. 63, n. 045115, 2001.
- [85] MUZZY, L.E.; AVDEEV, M.; LAWE, G.S.; HAAS, M.K.; ZANDBERGEN, H.W.; RAMIREZ, A.P.; JORGENSEN, J.D.; CAVA, R.J. *Physica C*, v. 382, p. 153, 2002.
- [86] GASPAROV V. A.; SIDOROV N. S.; ZVER'KOVA I. L.; KULAKOV M. P. *JEPT Letter*, v. 73, p. 532, 2001.
- [87] KACZOROWSKI, D.; ZALESKI, A. J.; ZOGAL, O. J.; KLAMU, J. *J. Cond-Mat*, n. 0103571, 2001.
- [88] ROSNER, H.; PICKETT W. E.; DRECHSLER S.L. *J. Cond-Mat*, n. 0106092, 2001.
- [89] FISK, Z.; LAWSON, A.C.; MATTHIAS, B.T.; CORENZWIT, E. *Phys. Lett. A*, v. 37, p. 251, 1971.
- [90] PEREIRA, A.S.; PEROTTONI, C.A.; DA JORNADA, J.A.H.; LEGER, J.M.; HAINES, J. *J. Phys. Cond. Mat.*, v. 14, n. 10615, 2002.
- [91] NAIDYUK, Y.G.; KVITNITSKAYA, O.E.; YANSON, I.K.; DRECHSLER, S.L.; BEHR, G.; OTANI, S. *Phys. Rev. B*, v. 66, n. 140301, 2002.
- [92] ISLAM, F. N.; ISLAM, A. K. M. A. *Physica C*, v. 426, p. 464, 2005.
- [93] GASPAROV, V. A.; SIDOROV, N. S.; ZVER'KOVA, I. I. *Phys. Rev. B*, v. 73, 2006.
- [94] MASSALSKI, T.; OKOMONO, H.; SUBRAMANIAN, P.; KACPROZAK, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., Metals Park: American Society For Metals, 1990.
- [95] MIDDLEBURGH, S. C.; PARFITT, D. C.; BLAIR, P. R.; GRIMES R. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 94, p. 2225, 2011.
- [96] NAGAMATSU, J.; NAKAGAWA, N.; MURAKANA, Y.Z.; AKIMITSU J. *Nature Materials*, v. 410, p 63, 2001.
- [97] ANTROPOV, V.P.; BELASHCHENKO, K.D.; VAN SCHILFGAARDE, M.; RASHKEEV, S. N. *J. Cond. Mat.*, n. 0107123, 2001.
- [98] FREUND, A.K.; REHM, C. *J. of Phys.*, v. 528, n. 012002, 2014.
- [99] GIAEVER, I. *Phys. Rev. Letters*, v. 5, p. 147/ 464, 1960.

- [100] GIAEVER, I. *Rev. Mod. Phys.*, v. 46, p. 245, 1974.
- [101] TOWNSEND, P.; SUTTON, J. *Phys. Rev. Letters*, v. 28, p. 591, 1962.
- [102] BSENKO, L.; LUNDSTRÖM, T. *J. Less Common Metals*, v. 34, p. 273, 1974.
- [103] KUGAI, L.N. *Inorg. Mater.*, v. 8, p. 669, 1972.
- [104] FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, p. 1347, 2007.
- [105] SPEAR, K.E.; GILLES, P.W. *High Temp. Sci.*, v. 1, p. 86, 1969.
- [106] RENOSTO, S.T.; CONSOLINE, H.; DOS SANTOS, C.A.M.; ALBINO AGUIAR, J.; SOON-GIL JUNG; VANACKEN, J.; MOSHCHALKOV, V.; FISK, Z.; MACHADO, A.J.S. *Phys. Rev. B*, v. 87, n. 174502, 2013.
- [107] WERTHAMER, N.R.; HELFAND, E.; HOHENBERG, P.C. *Phys. Rev.*, v. 147, p. 295, 1966.
- [108] KHAN, M. H. On the electrodynamics of the type II superconductors. Springer: Berlin/Heidelberg, 1968.
- [109] GABAY, M.; TOULOUSE, G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 47, p. 201, 1981.
- [110] FISCHER, K. H., *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 55, p. 317, 1984.
- [111] ASKERZADE, I.N.; GENCER, A.; GUCLU, N. *Sup. Sci. Technol.*, v. 15, L13, 2002.
- [112] KONG, Y.; DOLGOV, O.V.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O.K. *Phys. Rev. B*, v. 64, n. 020501, 2001.
- [113] KOTRUS, J.; MAZIN, I.I.; BELASHENKO, K.D.; ANTIPOV, V.P.; BOYER, L.L. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, n. 4656, 2001.
- [114] SHARONI, A.; FELNER, I.; MILLO, O. *Phys. Rev. B*, v. 63, n. 220508(R), 2001.
- [115] DA LUZ, M.S.; DOS SANTOS, C.A.M.; SHIGUE, C.Y.; DE CAVALHO, F.J.H.; MACHADO, A.J.S., *Mat. Sci.*, v. 27, p. 569, 2009.
- [116] BERTAUT, F.; BLUM, P., *C.R. Acad. Sci.*, v. 229, p. 666, 1949.
- [117] RUDERMAN, M.A.; KITTEL, C. *Phys. Rev.*, v. 96, p. 99, 1954.
- [118] YOSIDA, K. *Phys. Rev.*, v. 106, p. 893, 1957.
- [119] KITTEL, C. *Rev. Mod. Phys.*, v. 21, p. 541, 1949.
- [120] MCCLURE, J. C.; SCHOEDER, K. *Rev. Solid State Mater. Sci.*, v. 6, p. 45, 1976.
- [121] NUNES, C.A.; KACZOROWSKI, D.; ROGLE, P.; BALDISSERA, M.R.; SUZUKI, P.A.; COELHO, G.C.; GRYTSIV, A.; ANDRÉ, A.; BOUREE, F.; OKADA, S. *Acta Materialia*, v. 53, p. 3687, 2005.
- [122] MEERSON, G. A.; SAMSONOV, G. V. *J. Chem. USSR*, v. 27, p. 1053, 1954.
- [123] Pearson's Software of Crystallographic Data, ASM: Materials Park/OH, 2004.
- [124] LAPLACA, S.; BINDER, I.; POST, B. *J. Znorg. Nucl. Chem.*, v. 18, p. 113, 1961.
- [125] LAPLACA, S.; NOONAN, D. *Acta Crystallogr.*, v. 16, p. 1182, 1963.
- [126] SCHWETZ, K.; ETTMAYER, P.; KIEFFER, R.; LIPP, A. *Radex Rundsch.*, v. 3/4, p. 257, 1972.

- [127] CANNON, J. F.; CANNON, D. M.; HALL, H. T. *J. Less-Common Met.*, v. 56, p. 83, 1977.
- [128] BERTAUT, F.; BLUM, P. *C.R. Acad. Sci.*, v. 229, p. 666, 1949.
- [129] EICK, H. A. *Znorg. Chem.*, v. 4, p. 1237, 1965.
- [130] EICK, H. A.; MULFORD, R. N. R. *J. Znorg. Nucl. Chem.*, v. 31, p. 371, 1969.
- [131] POST, B.; GLASER, F. W. *J. Met.*, v. 4, p. 631, 1952.
- [132] MATKOVICH, V.I.; ECONOMY, J.; GIESE, R.F.; BARRETT, R. *Acta Crystallogr.*, v. 19, 1965.
- [133] BRUSKOV, V.A.; ZAVALII L.V.; KUZ'MA Y.B. *Inorg. Mater.*, v. 24, p. 420, 1988.
- [134] FISK, Z.; LAWSON, A.C.; MATTHIAS, B.T.; CORENZWIT, E. *Phys. Lett. A*, v. 37, p. 251, 1971.
- [135] MATTHIAS, B. T.; GEBALLE T. H.; ANDRES, K.; CORENZWIT, E.; HULL, G. W.; MATA, J. P. *Science*, v. 159, p. 530, 1968.
- [136] HAMADA, K.; WAKATA, M.; SUGII. N.; MATSUURA, K.; KUBO, K.; YAMAUCHI, H. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 6892, 1993.
- [137] CZOPNIK, A.; SHITSEVALOVA, N.; PLUZHNIKOV, V.; KRIVCHIKOV, A.; PADERNO, Y.; ONUKI, Y. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. 5971, 2005.
- [138] SIEMENSMEYER, K.; FLACHBART, K.; GABANI, S.; MATAS, S.; PADERNO, Y.; SHITSEVALOVA, N. *J. Solid State Chem.*, v. 179, p. 2748, 2006.
- [139] WERHEIT, H.; FILIPOV, V.; SHIRAI, K. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, n. 065403, 2011.
- [140] SHANNON, R.D. *Acta Crystallogr.*, v. 32, p. 751, 1976.
- [141] ETOURNEAU, J.; HAGENMULLER, P. *Philos. Mag. B*, v. 52, p. 589, 1985.
- [142] GABÁNI, S.; BAT'KO, I.; FLACHBART, K. *J. Magn.: Magn. Mater.*, v. 207, p. 131, 1999.
- [143] SLUCHANKO, N.E.; BOGACH, A.V.; GLUSHKOV, V.V. *J. Exp. Theor. Phys.*, v. 108, p. 668, 2009.
- [144] MENUSHENKOV, A.P.; YAROSLAVTSEV, A.A.; ZALUZHNYI, I.A.; KUZNETSOV, A.V.; CHERNIKOV, R.V.; SHITSEVALOVA, N.YU.; FILIPPOV, V.B. *JETP Letters*, v. 98, p. 165, 2013.
- [145] GLUSHKOV, V.; DEMISHEV, S.; IGNATOV, M.; KHAYRULLIN, E.; SLUCHANKO, N.; SHITSEVALOVA, N.; LEVCHENKO, A.; FILIPOV, V.; FLACHBART, K.; SIEMENSMEYER, K. *Acta Phys. Pol. A*, v. 113, p. 275, 2008.
- [146] CZOPNIK, A.; SHITSEVALOVA, N.; KRIVCHIKOV, A.; PLUZHNIKOV, V.; PADERNO, Y.; ONUKI, Y. *J. Solid State Chem.*, v. 177, p. 507, 2004.
- [147] KOHOUT, A.; BATKO, I.; CZOPNIK, A.; FLACHBART, K.; MATAS, S.; MEISSNER, M.; PADERNO, Y.; SHITSEVALOVA, N.; SIEMENSMEYER, K. *Phys. Rev. B*, v. 70, n. 224416, 2004.
- [148] BOGACH, A. V.; DEMISHEV, S. V.; FLACHBART, K.; GABANI, S.; GLUSHKOV, V. V.; LEVCHENKO, A. V.; SHITSEVALOVA, N. Y.; SLUCHANKO, D. N.; SLUCHANKO, N. E. *Solid State Phenom.*, v. 45, p. 152, 2009.

- [149] BOGACH, A. V.; DEMISHEV, S. V.; GLUSHKOV, V. V.; LEVCHENKO, A. V.; SHITSEVALOVA, N. Y.; FLACHBART, K.; SLUCHANKO, N. E. *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 150, n. 042011, 2009.
- [150] KASAYA, M.; IGA, F.; KATOH, K.; TAKEGAHARA, K.; KASUYA, T. *J. Magn.: Magn. Mater.*, v. 90, p. 521, 1990.
- [151] MOISEENKO, L. L., *Ukr. Fiz. Zh*, v. 30, p. 1181, 1985.
- [152] BOUVET, A.; KASUYA, T.; BONNET, M.; REGNAULT, L. P.; ROSSAT-MIGNOD, J.; IGAK, F.; FAK, B.; SEVERING, A. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, p. 5667, 1998.
- [153] FLACHBART, K. *J. Low Temp. Phys.*, v. 140, p. 339, 2005.
- [154] TEYSSIER, J.; LORTZ, R.; PETROVIC, A.; VAN DER MAREL, D.; FILIPPOV, V.; SHITSEVALOVA, N. *Phys. Rev. B*, v. 78, n. 134504, 2008.
- [155] PRZYBYLSKA, M.; REDDOCH, A. H.; RITTER, G. J. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 85, p. 407, 1963.
- [156] HOARD, J. L.; HUGHES, R. E., ed. Wiley: New York, p. 111, 1967.
- [157] CANNON, J.F.; FARNSWORTH, P.B. *J. Less-Common Met.*, v. 92, p. 359, 1983.
- [158] MATTHIAS, B. T.; GEBALLE, T. H.; ANDRES, K.; CORENZWIT, E.; HULL, G. W.; MAITA, J. P. *Science*, v. 159, p. 530, 1968.
- [159] AHARONI, A. *J. Appl. Phys.*, v. 83, p. 3432, 1998.
- [160] BOGOMOLNY, E. B. *Sov. J. Nucl. Phys.*, v. 24, p. 449, 1976.
- [161] KRAMER, L. *Phys. Rev. B*, v. 3, p. 3821, 1971.
- [162] MOSHCHALKOV, V.V.; MENGHINI, M.; NISHIO, T.; CHEN, Q. H.; SILHANEK, A. V.; DAO, V. H.; CHIBOTARU, L. F.; ZHIGADLO, N. D.; KARPINSKI, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, n. 117001, 2009.
- [163] WANG, Y.; LORTZ, R.; PADERNO, Y.; FILIPPOV, V.; ABE, S.; TUTSCH, U.; JUNOD, A. *Phys. Rev. B*, v. 72, n. 024548, 2005.
- [164] BABAEV, E.; SPEIGHT, J.M. *Phys. Rev. B*, v. 72, n. 180502, 2005.
- [165] BABAEV, E.; CARLSTROM, J.; SPEIGHT, J. M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 105, n. 067003, 2010.
- [166] CARLSTROM, J.; BABAEV, E.; SPEIGHT, M. *Phys. Rev. B*, v. 83, n. 174509, 2011.
- [167] KARPINSKI, J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, n. 117001, 2009.
- [168] SILAEV, M.; BABAEV, E. *Phys. Rev. B*, v. 84, n. 094515, 2011.
- [169] SILAEV, M.; BABAEV, E. *Phys. Rev. B*, v. 85, n. 134514, 2012.
- [170] CARLSTROM, J.; GARAUD, J.; BABAEV, E. *Phys. Rev. B*, v. 84, n. 134515, 2011.
- [171] GARAUD, J.; AGTERBERG, D.F.; BABAEV, E. *Phys. Rev. B*, v. 86, n. 060513(R), 2012.
- [172] BABAEV, E.; CARLSTROM, J.; GARAUD, J.; SILAEV, M.; SPEIGHT, J. M. *Physica C*, v. 479, 2012.
- [173] NISHIO, T.; CHEN, Q.; GILLIJNS, W.; DE KEYSER, K.; VERVAEKE, K.; MOSHCHALKOV, V.V. *Phys. Rev. B*, v. 81, n. 020506(R), 2010.

- [174] GUTIERREZ, J.; RAES, B.; SILHANEK, A.V.; LI, L.J.; ZHIGADLO, N.D.; KARPINSKI, J.; TEMPERE, J.; MOSHCHALKOV, V.V. *Phys. Rev. B*, v. 85, n. 094511, 2012.
- [175] DAO, V.H.; CHIBOTARU, L.F.; NISHIO, T.; MOSHCHALKOV, V.V. *Phys. Rev. B*, v. 83, n. 020503, 2011.
- [176] VARGUNIN, A.; ORD, T. *Phys. Rev. B*, v. 86, n. 104506, 2012.
- [177] GASPAROV, V.A.; SIDOROV, N.S.; ZVER'KOVA, I.I. *Phys. Rev. B*, v. 73, n. 094510, 2006.
- [178] KITTEL, Charles, 7th ed., Wiley, 1996.

ANEXO - Desenvolvimento/Construção do Forno a Arco Vertical

Todas as amostras policristalinas dos sistemas $Zr_{1-x}V_xB_2$ e $Hf_{1-x}V_xB_2$ apresentadas foram sintetizadas em um forno a arco horizontal que está operante em nosso departamento. Esse forno dispõe de uma câmara de 35 litros, um cadinho para fusão de amostras com cerca de até 100 g e um a fonte de corrente para eletrodo revestido convencional, produzida pela Bambozzi, com faixa de regulagem da corrente DC de 40 a 500 A. A Figura 1 apresenta uma imagem real desse forno.

Figura 1: Imagem do forno a arco horizontal.

Fonte: Elaborada pelo autor

Entre outros fatores, tais como o grande consumo de argônio ultra – puro em virtude das dimensões da câmara, as fusões nesse forno requerem amostras com massas suficientemente altas a fim compensar as perdas por evaporação. Sendo este um aspecto negativo em estudos exploratório tal como o desenvolvido nesse projeto de doutorado. A alta corrente de partida na abertura do arco voltaico é outro fator limitante no estudo da dopagem dos diboretos, ou mesmo na síntese dos compostos de outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa como, por exemplo, os do tipo $MetalCoC_x$. No caso específico do diboreto ZrB_2 , cujo ponto de fusão atinge 3300 °C, o estudo das dopagens com Al, Ga, Sc e outros elementos, tais como certas terras-raras, a pressão de vapor relativamente alta desses elementos constitui um grande problema. Isso porque a evaporação durante a primeira fusão

desloca a estequiometria do material final. Nestes casos, torna-se ideal realizar uma pré-fusão em baixas correntes (~ 5 A), seguida por uma fusão em correntes elevadas.

Sendo assim a aquisição de um forno a arco operável com baixas correntes e dimensões reduzidas se fazia necessária. Naquele momento foi escolhida a geometria do forno vertical, sobretudo pela possibilidade da fusão de um lote completo de amostras em uma mesma atmosfera purgada, o que gera uma significativa economia de argônio. Ainda essa geometria possibilita a limpeza rápida e completa, tanto da câmara quanto do cadinho que pode ser removido facilmente. Contudo, após uma extensa procura, nenhum fabricante nacional que constrói fornos com essa geometria foi encontrado, e os orçamentos dos fabricantes que se propunham a desenvolver/construir não se ajustavam aos nossos recursos disponíveis. As cotações para a importação de um forno desse tipo também foram realizadas, mas o tempo e os custos necessários constituiriam um grande problema para sua aquisição. Nesse cenário, a única alternativa seria o desenvolver e construir esse forno nas instalações disponíveis em nosso departamento. Em virtude dessa necessidade, já que a possibilidade de um forno menor ampliaria a possibilidade para explorar outras dopagens ou mesmo outros compostos, demos início esse projeto em agosto de 2013, cujo esquema simplificado do projeto é mostrado na Figura 2.

Nesse projeto foram usados tubos e conexões comerciais de cobre e bronze comerciais. Por exemplo, no sistema de gás, na barra-suporte do eletrodo de tungstênio, nos condutores de água e corrente a alma refrigerada do cadinho. Todas as conexões de vácuo, tais como, a grande válvula de vácuo NW50, o extenso flexível de bronze NW50 para bomba de vácuo, a jarra do forno em aço inox foram projetados e construídos na oficina do nosso departamento. Um aspecto importante observado nessas escolhas é que uma significativa redução nos custos da execução do projeto.

Figura 2: Esquema do forno a arco vertical desenvolvido.

Fonte: Elaborada pelo autor

O sistema de vácuo conta com uma grande bomba de vácuo mecânica trifásica, modelo D25B fabricada pela Leybold que atinge pressões de vácuo da ordem de 9×10^{-3} torr, que afortunadamente estava disponível em nosso laboratório. Contudo certas partes tiveram que ser adquiridas de fornecedores externos, tais como fonte de corrente, o sistema medidor de vácuo e o fole NW50. Como fonte escolheu-se uma opção nacional da fabrica Brasolda, o modelo INV250-AFR com pedal de controle e faixa de regulação da corrente DC de 3 a 250 A. Esse modelo de fonte destina-se a soldagem do tipo TIG com abertura arco por alta frequência, o que possibilita a ruptura da rigidez dielétrica do argônio e a estabilização do arco mesmo em baixas correntes. Em virtude da possibilidade da abertura do arco ocorrer pela barra do eletrodo nas regiões próximas ao fole, todo o forno é mantido sob o mesmo potencial

elétrico. Sendo que apenas a alma refrigerada e o cadinho são mantidos em um potencial diferente, para tal um sistema de isolamento utilizando espaçadores de teflon foi desenvolvido. O fole NW50 de 120 mm com as abraçadeiras, anéis centralizadores e vedações da marca Edwards foram adquiridos em um representante nacional. Já o conjunto sensor de vácuo pirani e o medidor eletrônico, modelo DW100P é fabricado pela empresa nacional Sensum. Também foi adotado um sistema fechado de refrigeração que opera com água destilada que circula pela barra do eletrodo e pela alma refrigerada abaixo do cadinho. Esse sistema comercial foi ajustado para manter a temperatura da água constante em 22 °C, uma alta pressão (4 kg/cm²) e um alto fluxo (3,6 l/min).

Como esperado na execução do projeto desse tipo, uma série de problemas tiveram que ser superados, especialmente durante os testes que avaliavam a integridade do vácuo na câmara. Nesse ponto muitas soltas tiveram que ser refeitas e algumas peças trocadas repetidas vezes. O problema mais grave e difícil de ser resolvido foi observado nas vedações e nas conexões de água da alma refrigerada, uma vez que esses vazamentos afetavam diretamente a qualidade do vácuo na câmara. Superado esses problemas, durante os testes o vácuo na câmara atingiu valor da ordem de 10⁻⁵ torr utilizando um sistema de vácuo turbo-mecânico.

Atualmente esse forno a arco vertical encontra totalmente operante em nosso laboratório, como é apresentado pelas imagens na Figura 3.

Figura 3: Imagem do forno a arco vertical desenvolvido e construído no terceiro período.

Fonte: Elaborada pelo autor