UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FREDERICO BENEDETTO SANTOS

Síntese de amostras policristalinas de HfV_2Ga_4 e caracterização experimental de suas propriedades supercondutoras não convencionais.

FREDERICO BENEDETTO SANTOS

Síntese de amostras policristalinas de HfV_2Ga_4 e caracterização experimental de suas propriedades supercondutoras não convencionais.

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 em Engenharia de Materiais na área de Magnetismo e Supercondutividade.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado

Versão Corrigida

Lorena

2021

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)

Santos, Frederico Benedetto

Síntese de amostras policristalinas de HfV_2Ga_4 e caracterização experimental de suas propriedades supercondutoras não convencionais. / Frederico Benedetto Santos; orientador Antonio Jefferson da Silva Machado - Versão Original. - Lorena, 2021. 83 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Magnetismo e Supercondutividade) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2021

1. Supercondutividade não convencional. 2. Supercondutividade. 3. Multibanda. I. Título. II. Machado, Antonio Jefferson da Silva, orient.

à Raquel, uma grande amiga que estaria muito feliz.

Agradecimentos

Agradeço, principalmente e acima de tudo, aos meus pais Claudinei e Marta e a minha irmã Mariana. Todas as demonstrações de apoio ao longo dessa caminhada foram importantíssimas. Em momentos fáceis e difíceis, a confiança de que tudo valeria a pena, e que independente dos problemas vocês estariam comigo foram os principais combustíveis para enfrentar esse desafio. Sempre presentes e dispostos a conversar fizeram com que vários momentos de angústia fossem ultrapassados muito mais tranquilamente.

Por ter estado comigo em todos os momentos vividos ao longo desse doutoramento, enfrentado as dificuldades e celebrando as alegrias ao meu lado, agradeço profundamente a minha noiva Erika, de quem espero não ter que me distanciar novamente. Todas as alegrias vividas nesses anos foram muito mais felizes por terem sido divididas com você.

Estendo esses agradecimentos a todos os familiares, ao longo de cinco anos, foram diversas as oportunidades nas quais toda a torcida e interesse demonstrado pelo trabalho que estava sendo feito serviram como motivação para mim.

Fico contente de poder terminar esse trabalho e ver quantos amigos foram feitos ao longo do caminho, desde aqueles mais antigos da época de graduação, até os mais recentes. Agradeço a todos pela ajuda no laboratório, pelos inúmeros cafés, pelos almoços e pelas conversas que faziam os dias passarem mais rápido. Da minha breve, porém marcante experiência no laboratório de Los Alamos, sou grato pelas pessoas que apareceram no meu caminho, agradeço principalmente à Dra. Priscila por todo aprendizado, e à Sra. Ann Rafferty, que me recebeu em sua casa me mostrou muito sobre a cultura americana e está sempre presente nas melhores memórias que eu trouxe comigo de Los Alamos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Jefferson, que desde 2013 tem me dado diversas oportunidades, da iniciação científica ao doutorado, muito obrigado por todas as portas que foram abertas. Agradeço a todos os professores da Escola de Engenharia de Lorena que tiveram participação na minha formação, e agradeço aos profs. Dra. Maria José Ramos Sandim e Dr. Hugo Ricardo Z. Sandim, pela oportunidade que me deram de trabalharmos juntos no PAE.

Por fim, agradeço a Universidade de São Paulo, o CNPq, a CAPES e a FAPESP pelo financiamento dedicado aos projetos nos quais eu trabalhei ao longo desses anos, estendo os agradecimentos ao Laboratório Nacional de Los Alamos por ter me recebido e permitido que parte do meu trabalho fosse realizado lá.

What sculpture is to a block of marble, education is to the human soul.
Joseph Addison

RESUMO

SANTOS, F. B. **Síntese de amostras policristalinas de HfV_2Ga_4 e caracterização experimental de suas propriedades supercondutoras não convencionais**. 2021. 83 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Nesse trabalho será apresentado um critério de separação entre supercondutores convencionais e não convencionais, além disso serão expostas e discutidas as propriedades estruturais e supercondutoras do composto ternário HfV_2Ga_4 . A estrutura do material foi determinada por medidas de difratometria de raios X e a composição da fase foi definida utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As propriedades supercondutoras foram avaliadas por medidas de susceptibilidade magnética, resistividade elétrica, calor específico e rotação e relaxação de *spin* de muon (μSR). Além disso, cálculos de primeiros princípios foram realizados trazendo importantes informações sobre a estrutura eletrônica e de bandas desse material. Divergências em relação a teoria BCS foram observadas principalmente nos diagramas de campo crítico inferior e superior e na dependência do calor específico com a temperatura. Por fim, medidas de μSR possibilitaram descrever o *gap* supercondutor por uma função de onda do tipo (*s+d*), todos esses resultados possibilitam categorizar esse material como um supercondutor multibanda.

Palavras-chave: Supercondutividade não convencional. Supercondutividade. Multibanda.

ABSTRACT

SANTOS, F. B. **Synthesis of HfV_2Ga_4 polycrystalline samples and experimental characterization of their unconventional superconducting properties**. 2021. 83 p. Thesis (Doctoral of Science). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

In this work a criterion to separate conventional and unconventional superconductors will be presented, moreover the structural and superconducting properties of the ternary compound HfV_2Ga_4 will be shown and discussed. This material structure was determined by X ray diffractometry and its chemical composition by energy dispersive spectroscopy (EDS), the superconducting properties were defined by magnetic susceptibility, electrical resistivity, specific heat and muon spin rotation and relaxation. Furthermore, first principles calculation were performed bringing to discussion important data on HfV_2Ga_4 electronic and band structure. Disagreements regarding BCS theory were found mainly in the lower and upper critical field diagrams and specific heat measurements as function of temperature. Finally, μSR results shown that the superconducting *gap* can be described by a $(s+d)$ wave function, this set of results allow us to categorize this material as a multiband superconductor.

Keywords: Unconventional superconductivity. Superconductivity. Multiband.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Medida de espalhamento de neutrons de baixo ângulo realizadas em monocristal de LiFeAs.	30
Figura 2 – Dependência dos campos críticos superior e inferior para uma amostra policristalina de composição Cu_xZrTe_2	32
Figura 3 – Dependência do campo crítico inferior com a temperatura para uma amostra de cmposição FeSe.	33
Figura 4 – Diagrama de campo crítico inferior como função de T^2 exibido no painel principal, e o detalhe mostra a dependência de $\mu_0 H_{c1}$ com a temperatura. . .	34
Figura 5 – Dependência do campo crítico superior com a temperatura para monocristais de composição $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	35
Figura 6 – Diagrama de campo crítico superior como função da temperatura para uma amostra policristalina de Y_3C_2	36
Figura 7 – Diagrama de campo crítico superior como função da temperatura para uma amostra policristalina de ThCoC_2	37
Figura 8 – Medida de calor específico realizadas em amostra policristalina de UPt_3 . . .	39
Figura 9 – Medidas de calor específico em amostras de $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ evidenciando a existência de um segundo <i>jump</i> em $T < T_c$	40
Figura 10 – Dependência da componente eletrônica do calor específico com a temperatura e da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado para uma amostra policristalina de Nb_2PdS_5	42
Figura 11 – Dependência da componente σ_{sc} com a temperatura para uma amostra de composição ThAsFeN	44
Figura 12 – Taxa de relaxação da fase supercondutora em função da temperatura em uma amostra de Mo_3Sb_7	45
Figura 13 – Variação da assimetria como função do tempo e da taxa de relaxação da fase supercondutora com a temperatura para uma amostra em pó de LaFeSiH . . .	46
Figura 14 – Representação esquemática da célula unitária do composto HfV_2Ga_4 , nessa representação os átomos de Hf, V e Ga são representados respectivamente pelas esferas roxas, azuis e vermelhas.	48
Figura 15 – Representação esquemática das principais etapas envolvidas no método do fluxo para obtenção de monocristais	49
Figura 16 – Difrátograma de raios X obtido ao analisar uma amostra em pó de composição HfV_2Ga_4	58
Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura em uma amostra polida de composição HfV_2Ga_4	60

Figura 18 – Densidade de elétrons de valência em dois planos distintos na estrutura cristalina do composto HfV_2Ga_4	61
Figura 19 – Densidade de estados total e parcial de cada elemento junto as projeções de cada orbital para HfV_2Ga_4	62
Figura 20 – Estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin sem considerar e considerando o acoplamento <i>spin</i> -órbita.	63
Figura 21 – Medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura realizada nos regimes ZFC e FC sob campo magnético aplicado de 20 mT em uma amostra de HfV_2Ga_4	65
Figura 22 – Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado em diferentes temperaturas para HfV_2Ga_4 e o diagrama obtido experimentalmente para o campo crítico inferior em função da temperatura reduzida.	66
Figura 23 – Dependência da resistividade elétrica como função da temperatura na ausência de campo magnético externo aplicado, o detalhe mostra um <i>zoom</i> na região da transição supercondutora.	68
Figura 24 – Medida de resistividade elétrica como função da temperatura em diferentes campos magnéticos externos aplicados para HfV_2Ga_4 e o diagrama obtido experimentalmente para o campo crítico superior como função da temperatura reduzida.	69
Figura 25 – Dependência do calor específico com a temperatura em diversos diagramas comparando o observado em policristal e monocristal.	72
Figura 26 – Espectro da medida de ZF- μSR mostrando o decaimento temporal da assimetria e o comportamento da taxa de relaxação de muon como função da temperatura.	73
Figura 27 – Oscilação de $A(t)$ com campo magnético transversal de magnitude 30 mT aplicado em diferentes temperaturas, 0,1 K e 4,6 K.	74
Figura 28 – Variação do campo magnético interno do material em função da temperatura.	75
Figura 29 – Dependência da componente σ_{sc} como função da temperatura ajustada por vários modelos	75

Lista de tabelas

Tabela 1	– Possíveis fluxos para obtenção de monocristais de HfV_2Ga_4 e a proporção entre esses diferentes fluxos e a quantidade de Hf na mistura.	52
Tabela 2	– Comparação entre os parâmetros de rede e o sítio ocupado pelos átomos de Ga obtidos experimentalmente e por cálculos de primeiros princípios.	59
Tabela 3	– Valores obtidos para a taxa de relaxação de muon (λ) e a componente σ_{sc} referente à rede de vórtices do material em $T = 0,1 \text{ K}$ e $T = 4,6 \text{ K}$	73

Lista de abreviaturas e siglas

BCS	— <i>Bardeen-Cooper-Schriffer</i>
DRX	— <i>Difratometria de raios X</i>
EDS	— <i>Espectroscopia de raios X por energia dispersiva</i>
μ SR	— <i>Relaxação e rotação de spin de muon</i>
ZFC	— <i>Zero Field Cooling</i>
FC	— <i>Field Cooled</i>

Lista de símbolos

T_c	Temperatura crítica de transição supercondutora
H_{c1}	Campo magnético crítico inferior
H_{c2}	Campo magnético crítico superior
λ_L	Comprimento de penetração de London
ε_{GL}	Comprimento de coerência de Ginzburg–Landau
γ	Constante de Sommerfeld
β	Constante fonônica
Θ_D	Temperatura de Debye
$A(t)$	Assimetria temporal
e	Carga do elétron
ε_F	Energia de Fermi
$N(0)$	Densidade de estados no nível de Fermi
k_B	Constante de Boltzmann
2Δ	Energia do <i>gap</i> supercondutor
ω_μ	Frequência de Larmor
P_μ	Polarização dos muons
ρ	Resistividade elétrica
V	Diferença de potencial elétrico
I	Corrente elétrica
λ	Acoplamento elétron–fônon
μ^*	Pseudopotencial de Coulomb

Sumário

I	APRESENTAÇÃO DO TEMA E OBJETIVOS	23
1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Justificativa e Objetivo	25
1.2	Estrutura do trabalho	25
II	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	Supercondutividade convencional e não convencional	28
2.1.1	Campos críticos	31
2.1.2	Calor específico	37
2.1.3	Rotação e relaxação de <i>spin</i> de muon (μ SR)	41
2.2	Estrutura protótipo	47
2.3	O método do fluxo metálico para crescimento de monocristais . .	48
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1	Cálculos <i>ab-initio</i>	51
3.2	Síntese das amostras	51
3.2.1	Amostras policristalinas	51
3.2.2	Amostras monocristalinas	51
3.3	Caracterização	52
3.3.1	Caracterização estrutural	52
3.3.2	Susceptibilidade magnética	53
3.3.3	Resistividade elétrica	54
3.3.4	Calor específico	54
3.3.5	Rotação e relaxação de <i>spin</i> de muon (μ SR)	55
III	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4	ESTRUTURA CRISTALINA E ELETRÔNICA	58
4.1	Difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura . .	58
4.2	Distribuição eletrônica e cálculo da estrutura de bandas	60
5	PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS	65

5.1	Susceptibilidade magnética	65
5.2	Resistividade elétrica	67
5.3	Calor específico	70
5.4	Rotação e relaxação de <i>spin</i> de muon	73
 IV	 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS	 76
6	RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS	79

Parte I

Apresentação do tema e objetivos

1 Introdução

A supercondutividade, desde sua descoberta, representa um campo de grande interesse na área da física da matéria condensada, tanto do ponto de vista teórico quanto do ponto de vista experimental.

As propriedades de um material no estado supercondutor são marcantes e completamente diferentes do que se observa no estado normal, três das mais importantes assinaturas experimentais de um supercondutor são (1) a ausência de resistividade elétrica abaixo de uma determinada temperatura, conhecida como temperatura crítica de transição supercondutora, ou T_c , (2) a expulsão total do fluxo magnético do interior do material, o efeito Meissner-Ochsenfeld e (3) a transição de segunda ordem observada no diagrama de calor específico como função da temperatura, indicando a existência de um *gap* energético entre os estados normal e supercondutor. As inúmeras aplicações para materiais que apresentam essas propriedades exóticas fomentam uma grande busca por um supercondutor que possua uma elevada T_c e que conserve sua integridade estrutural, de forma que seja possível a construção de dispositivos para aplicação em larga escala.

Dentro da engenharia de materiais, conhecer quais os mecanismos por trás de uma propriedade física específica faz com que seja possível modificar ou criar novos materiais visando otimizar essa propriedade e, por consequência, criar dispositivos mais eficientes para determinadas aplicações. Nesse cenário o conhecimento sobre quais mecanismos levam um material ao estado supercondutor é de inestimável valor para que se possa pensar em como criar novos materiais supercondutores.

No contexto desse trabalho, serão consideradas assinaturas não convencionais aquelas que fogem das explicações ou previsões fornecidas pela teoria BCS, a teoria microscópica mais abrangente na descrição do estado supercondutor. Principalmente dois aspectos dessa teoria serão considerados, o primeiro diz respeito ao mecanismo de pareamento dos elétrons e o segundo diz respeito a função de onda que descreve os portadores de carga em um supercondutor.

A investigação sobre as propriedades físicas desse material foi feita experimentalmente e por meio de cálculo de primeiros princípios. As medidas experimentais foram realizadas em amostras policristalinas de alta qualidade, a estrutura cristalina foi determinada por meio de difratometria de raios X e a composição nominal da fase foi determinada por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), as propriedades físicas foram determinadas com base em medidas de susceptibilidade magnética, resistividade elétrica, calor específico e rotação e relaxação de *spin* de muons (μ SR). Os cálculos de primeiros princípios realizados trazem importantes informações sobre a estrutura eletrônica desse material, bem como sua estrutura de bandas e superfície de Fermi. Além das medidas realizadas em policristais, diversas tentativas

para obtenção de amostras monocristalinas de boa qualidade foram realizadas, o método utilizado e os resultados obtidos também serão apresentados e discutidos nesse trabalho.

O conjunto dos dados apresentados nesse trabalho almeja ser suficiente para intrduzir as propriedades físicas e estruturais do composto ternário HfV_2Ga_4 . Em relação as propriedades físicas, além de mostrar de forma clara a existência de uma transição supercondutora nas proximidades de 4,0 K, os resultados experimentais sugerem fortemente que a supercondutividade nesse composto possui aspectos divergentes tanto em relação ao previsto pela teoria BCS quanto ao comportamento empírico usualmente observado na maioria dos materiais supercondutores. Essas assinaturas não convencionais são observadas principalmente nos diagramas de campo crítico inferior e superior, nas medidas de calor específico e de μSR , todos os resultados serão apresentados e discutidos.

1.1 Justificativa e Objetivo

Vários aspectos foram importantes para a escolha do composto ternário intermetálico HfV_2Ga_4 , entre elas, a presença de uma clara transição supercondutora com $T_c \approx 4$ K, a ausência de publicações na literatura sobre esse material, a grande quantidade de gálio na amostra podendo facilitar um eventual crescimento de monocristais pelo método de fluxo e algumas assinaturas não usuais observadas em medidas experimentais previamente realizadas.

Em um cenário de grande interesse por materiais supercondutores, o surgimento de uma fase ternária que apresenta aspectos divergentes dos convencional faz com que o estudo desse material seja importante, afim de encontrar argumentos que auxiliem na melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelo surgimento do estado supercodutor.

O objetivo desse trabalho é, portanto, sintetizar e caracterizar amostras de boa qualidade, gerar um conjunto de dados experimentais robusto, que aliado aos cálculos de primeiros princípios forneça condições para descrever as propriedades observadas, por fim, compreender os aspectos não convencionais apresentados e sugerir possíveis explicações para isso.

1.2 Estrutura do trabalho

Esse trabalho será apresentado em quatro diferentes partes, essa primeira parte apresenta uma breve introdução ao tema e ao objetivo do trabalho, contextualizando o leitor e apresentando a justificativa e os objetivos do trabalho.

Seguindo essa breve introdução será feita uma revisão bibliográfica sobre a diferenciação dos materiais supercondutores em convencionais e não convencionais, uma apresentação da estrutura protótipo desse material e um resumo sobre importantes aspectos das metodologias utilizadas nesse trabalho. No final dessa segunda parte serão apresentados os procedimentos

experimentais, ou seja, as condições específicas que cada técnica foi utilizada para caracterizar o composto HfV_2Ga_4 .

Na terceira parte os resultados obtidos serão apresentados, discutidos e confrontados com o que já existe na literatura atualmente, e por fim, na última parte do trabalho será apresentada uma conclusão, sugestões para próximos trabalhos e alguns comentários finais.

Parte II

Fundamentação teórica e procedimento
experimental

2 Revisão bibliográfica

Ao longo desse trabalho, os materiais supercondutores serão divididos em dois grandes grupos, os convencionais e os não convencionais, essa divisão será feita com base em resultados apresentados pela teoria BCS, o mecanismo de pareamento dos elétrons de valência para a formação dos pares de Cooper e a simetria do *gap* supercondutor, descrita por uma função de onda tipo *s*. Serão apresentados alguns exemplos de materiais supercondutores cujas assinaturas experimentais apontam para cenários distintos dos previstos pela teoria, nesses casos os materiais serão considerados não convencionais, e as suas assinaturas experimentais serão comparadas com as propriedades do HfV_2Ga_4 .

HfV_2Ga_4 cristaliza em uma estrutura protótipo YbMo_2Al_4 , os parâmetros de rede, posições atômicas, representação esquemática e alguns exemplos de outros materiais com propriedades físicas interessantes que possuem a mesma estrutura também serão apresentados. Finalmente, serão descritas as estratégias para síntese das amostras policristalinas e monocristalinas, além de uma explicação mais detalhada sobre as medidas experimentais realizadas.

2.1 Supercondutividade convencional e não convencional

Desde a descoberta da supercondutividade a comunidade científica busca uma teoria que consiga explicar esse fenômeno da forma mais abrangente possível, e embora diversas tentativas tenham falhado (SCHMALIAN, 2010), duas teorias em particular destacam-se pela forma precisa com a qual descreveram o comportamento de uma enorme quantidade de materiais supercondutores, a teoria fenomenológica proposta em 1950 por Vilya Ginzburg e Lev Landau (GINZBURG; LANDAU, 1950) e a teoria microscópica proposta sete anos mais tarde por John Bardeen, Leon Cooper e Robert J. Schrieffer (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957), conhecida como teoria BCS.

A teoria BCS definiu um novo horizonte no entendimento dos materiais supercondutores, tendo sido capaz de descrever a passagem de um estado normal para outro supercondutor além de fornecer meios para calcular as energias envolvidas nesse processo. Segundo essa teoria, existe uma força de atração entre os elétrons, que em condições de energia muito baixas, é capaz de se sobrepor a força de repulsão de Coulomb, nesse cenário os elétrons condensam em pares e inauguram um novo estado quântico no material. Esse novo estado quântico, agora Bosônico, pode ser quebrado caso o par de elétrons receba uma energia de magnitude 2Δ , valor correspondente ao dobro da energia do *gap* supercondutor, fazendo com que o material retorne ao estado normal.

A teoria BCS descreve os pares de elétrons que se formam em condições específicas, nas

quais a energia do elétrons envolvida é próxima da energia de Fermi. Os pares de Cooper são formados por elétrons que possuem momentos lineares e *spins* opostos, gerando um estado singlete característico dos pares de Cooper. Uma importante conclusão da teoria BCS é apresentada pela equação 2.1 a seguir:

$$E = 2\varepsilon_F - 2\hbar\omega_c e^{-\frac{2}{N(0)V}} \quad (2.1)$$

Nessa equação, ε_F representa a energia de Fermi, $N(0)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, V é uma constante positiva que simplifica a amplitude de probabilidade em um intervalo energético de largura $\hbar\omega_c$ abaixo e acima de ε_F .

Considerando um sistema de acoplamento fraco, onde $N(0)V \ll 1$, e também que a densidade de estados eletrônicos permanece constante no intervalo de energia definido, pode-se observar que a energia E do estado ligado é menor quando confrontada a energia de dois elétrons não ligados próximos a superfície de Fermi. Com essa equação, fica demonstrado que desde que os elétrons possuam energias próximas a ε_F , não importa quão fraca é a atração entre eles, a formação de um estado ligado é energeticamente favorecida.

Uma vez determinado que o surgimento de um estado ligado entre os elétrons é energeticamente favorecido, um próximo passo fundamental é entender como a energia associada a essa mudança de estados varia em diferentes temperaturas, a equação 2.2 mostra uma marcante conclusão da teoria, relacionando o valor do *gap* supercondutor em $T = 0$ K com a T_c na qual pode-se considerar nulo o valor desse mesmo *gap* supercondutor.

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3,52 \quad (2.2)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann. Nas proximidades de T_c , o valor do *gap* pode ser comparado com $\Delta(0)$ segundo a equação:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1,74\sqrt{1 - T_r} \quad (2.3)$$

Nessa equação, T_r é a temperatura reduzida e é dada pela razão entre a temperatura (T) e T_c . Esse entendimento do *gap* supercondutor se mostra muito similar ao comportamento previsto por Ginzburg e Landau para o parâmetro de ordem supercondutor, uma grandeza que teria seu valor máximo em $T = 0$ K e que conforme $T \rightarrow T_c$, tenderia a zero.

Por fim, sendo essas duas marcantes conclusões da teoria BCS no escopo desse trabalho, podemos entender o *gap* supercondutor como a variação energética referente a condensação dos elétrons de valência do material em pares de Cooper, esses pares apresentam um comportamento coletivo que pode ser descrito por uma única função de onda, que por possuir uma característica isotrópica, é do tipo *s*, ou seja, podemos concluir que a distribuição do *gap* em relação a superfície

de Fermi possui uma simetria esférica. Mais recentemente diversos estudos utilizando técnicas bastante sofisticadas demonstraram que em materiais convencionais o *gap* possui um formato esférico, como mostrado na Fig. 1 (INOSOV *et al.*, 2010).

Nesse sentido, a condensação dos elétrons de valência em pares de Cooper por um mecanismo de atração entre elétrons mediado pelos fônons da rede cristalina e a existência de um *gap* supercondutor distribuído de forma isotrópica pela superfície de Fermi, podendo ser descrito por uma função do tipo *s*, são as principais conclusões dessa teoria, e descrevem um enorme grupo de materiais supercondutores ditos convencionais. Entretanto, descrever o comportamento supercondutor de diversos materiais não seria um desafio tão atual se a teoria BCS já tivesse obtido esse sucesso.

Figura 1 – Medida de espalhamento de neutrons de baixo ângulo realizadas em monocristal de LiFeAs.

Fonte: (INOSOV *et al.*, 2010)

Serão apresentadas a seguir algumas assinaturas experimentais em diversos materiais que são entendidas como não convencionais, uma vez que as explicações para os dados observados só são possíveis fora (ou parcialmente fora) do escopo da teoria BCS, como para esse trabalho os fatores que definem um supercondutor convencional são: (1) o mecanismo de pareamento dos elétrons e (2) a existência de um *gap* supercondutor isotrópico descrito por uma função de onda do tipo *s*, esses serão os aspectos explorados a seguir. As assinaturas experimentais mostradas a partir de agora serão as dependências dos campos críticos inferior e superior com a temperatura e algumas aspectos das medidas de calor específico e de rotação e relaxação de *spin* de muon.

2.1.1 Campos críticos

A descrição do comportamento dos campos críticos inferior e superior convencionalmente é tipicamente ajustada pela equação abaixo:

$$H_{ci}(T) = H_{ci}(0) \times (1 - T_r^2) \quad (2.4)$$

Nessa equação, T_r é a temperatura reduzida dada por $T_r = T/T_c$, o índice i pode ser substituído por 1 ou 2 para representar respectivamente os campos críticos inferior e superior. Embora essa equação seja uma conclusão empírica e não um resultado fruto de uma teoria, ela possui um enorme sucesso descrevendo o comportamento dos campos críticos de diversos materiais supercondutores. Entretanto, alguns exemplos que divergem dessa descrição serão apresentados a seguir junto com as prováveis explicações para os desvios observados.

A Fig. 2 mostra a dependência de ambos os campos críticos com a temperatura para o composto ZrTe_2 intercalado com átomos de Cu. Nos dois casos o que se observa é um desvio do comportamento usual, caracterizado por um decaimento com o quadrado da temperatura. No diagrama de $\mu_0 H_{c1}$ é possível notar dois distintos comportamentos, em $T < 6$ K existe uma dependência mais próxima de um decaimento com o quadrado da temperatura, entretanto esse comportamento para $T > 6$ K passa a ser quase linear até $T = T_c$ onde o valor do campo crítico inferior se torna nulo.

O diagrama de campo crítico superior apresenta novamente uma discrepância em relação ao comportamento usual esperado (linha tracejada vermelha), apresentando um decaimento razoavelmente linear em função da temperatura.

Nesse trabalho, os autores justificaram as dependências divergentes dos campos críticos com a temperatura explorando dois cenários, a existência de um comportamento multibanda e a possibilidade de se tratar de um supercondutor topológico.

Outro exemplo de divergência no comportamento do campo crítico inferior pode ser observado em amostras de FeSe, um material conhecido por apresentar diversos comportamentos exóticos (KREISEL; HIRSCHFELD; ANDERSEN, 2020; BOHMER; KREISEL, 2017; NEKRASOV; PAVLOV, 2016). A Fig. 3 mostra o diagrama de campo crítico inferior em função da temperatura obtido por dois diferentes métodos. Independente do critério para determinação do $\mu_0 H_{c1}$, o que se pode notar é um crescimento do valor do campo crítico bastante acelerado entre 7 K e T_c seguido de um crescimento muito mais lento e linear para $T < 7$ K. Em ambos os casos não é percebida uma dependência com o quadrado da temperatura reduzida.

Os autores conseguiram ajustar esses dados e explicá-los utilizando dois diferentes modelos, o primeiro prevê a existência de dois *gaps* supercondutores isotrópicos e descritos por funções de onda do tipo s , já o segundo prevê a existência de uma superfície de Fermi anisotrópica. Considerando que a conclusão da teoria BCS em relação ao *gap* supercondutor

Figura 2 – Dependência dos campos críticos superior e inferior para uma amostra policristalina de composição $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrTe}_{1.2}$.

(a) $M(H,T)$ e o diagrama de campo crítico inferior como função da temperatura.

(b) Diagrama da dependência do campo crítico superior com a temperatura reduzida.

Fonte: (MACHADO *et al.*, 2017)

Figura 3 – Dependência do campo crítico inferior com a temperatura para uma amostra de composição FeSe.

Fonte: (ABDEL-HAFIEZ *et al.*, 2013)

se resume e uma função de onda isotrópica do tipo s , qualquer um dos cenários possíveis para o FeSe foge dessa hipótese, sendo, portanto, uma assinatura de um comportamento não usual nesse composto (ABDEL-HAFIEZ *et al.*, 2013).

Ainda sobre o campo crítico inferior, um outro exemplo de dois comportamentos distintos observados no mesmo material pode ser visto para o composto $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, como mostrado na Fig. 4. O gráfico principal mostra a existência de um comportamento linear com uma mudança na inclinação da curva em aproximadamente $T = 0,6$ K na dependência do campo crítico inferior com T^2 . O detalhe do gráfico principal mostra a dependência de $\mu_0 H_{c1}$ com a temperatura, novamente deixando clara uma mudança de comportamento em aproximadamente 0,6 K.

Os autores especulam que essa mudança observada em 0,6 K poderia ser devido a uma nova transição para outra fase também supercondutora. Ainda segundo os autores desse trabalho, mesmo considerando uma grande quantidade de experimentos já realizados, não existem dados suficientes para suportar uma conclusão mais robusta sobre a origem desse comportamento. Por fim, uma breve comparação entre a simetria do gap supercondutor obtida por diferentes medidas experimentais acima e abaixo de $T = 0,6$ K mostra que em temperaturas maiores o gap é descrito como isotrópico, enquanto em temperaturas inferiores a 0,6 K o gap supercondutor deixa de ser isotrópico e passa a apresentar nódulos.

Assinaturas experimentais exóticas também foram reportadas no comportamento do campo crítico superior de diversos materiais supercondutores, podemos inicialmente mencionar $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, esses compostos apresentam um comportamento bastante diferente do

Figura 4 – Diagrama de campo crítico inferior como função de T^2 exibido no painel principal, e o detalhe mostra a dependência de $\mu_0 H_{c1}$ com a temperatura.

Fonte: (CICHOREK *et al.*, 2005)

que é esperado considerando a equação 2.4, como pode ser observado na Fig. 5

Uma primeira impressão marcante observada nas medidas apresentadas na Fig. 5 é a existência de uma curvatura positiva nas proximidades de T_c , esse comportamento é bastante diferente do que se observa em supercondutores ditos convencionais. Os autores desse trabalho comentam o fato de que a teoria BCS negligencia a existência de um acoplamento forte entre os elétrons e, portanto, não poderia explicar quantitativamente determinados fenômenos. Para preencher essa lacuna, os autores recorreram a outras teorias e modelos numéricos para determinar um ajuste ideal para o comportamento do campo crítico (PROHAMMER; SCHACHINGER, 1987; ENTEL; PETER, 1976; ALLEN, 1976; LANGMANN, 1992). Considerando um mecanismo diferente para o pareamento dos elétrons, o ajuste para os dados observados pode ser feito utilizando a equação 2.5.

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2}(0) \left(1 - T_r^{\frac{3}{2}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

A descrição mais precisa do comportamento observado na Fig. 5 feita pelos autores considerou não apenas um mecanismo distinto do BCS, no qual condensação dos elétrons em pares é mediada pelos fônons da rede cristalina, como também a existência de um caráter multibanda nesses materiais. Os autores concluem que, embora mais avaliações experimentais por meio de outras técnicas sejam necessárias, um cenário multibanda no qual o acoplamento entre os elétrons condensados em pares é forte (e não fraco, como considera a teoria BCS) são as principais sugestões para explicar o comportamento experimental observado (SHULGA *et al.*,

Figura 5 – Dependência do campo crítico superior com a temperatura para monocristais de composição $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ e $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

(a) $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

(b) $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Fonte: (SHULGA *et al.*, 1998)

Figura 6 – Diagrama de campo crítico superior como função da temperatura para uma amostra policristalina de Y_3C_2 .

Fonte: (CHEN *et al.*, 2011)

1998).

Outro material cujo comportamento do campo crítico superior diverge do convencional é o Y_3C_2 , como mostrado na Fig. 6. Nota-se na figura que em temperaturas muito baixas existe um aumento abrupto no valor do campo crítico, em materiais convencionais, não são esperadas mudanças abruptas na dependência de $\mu_0 H_{c2}$ com a temperatura.

Diferente dos outros materiais apresentados até agora como exemplos de supercondutores não convencionais, esse caso apresenta uma característica nova, trata-se de um material não-centrossimétrico, ou seja, que não possui um centro de simetria na sua estrutura cristalina. Nesse sentido, os autores do trabalho justificaram essa assinatura observada no diagrama de campo crítico superior como sendo causada por uma mistura no pareamento de elétrons, formando singletos e tripletos, o que seria possível devido a falta de simetria na estrutura do material (CHEN *et al.*, 2011).

Outro exemplo de supercondutor que não possui centro de simetria e também apresenta um comportamento exótico da dependência de $\mu_0 H_{c2}(T)$ é o $ThCoC_2$. Esse material apresenta uma curvatura positiva no diagrama de campo crítico superior em T próximo de T_c , como mostrado na Fig. 7.

Esse comportamento foi explicado pelos autores em um cenário no qual existem dois *gaps* supercondutores, de forma que o maior *gap* é observado em $T = T_c$ e o menor *gap* em uma temperatura inferior.

Embora o comportamento não convencional observado nos diagramas de campos críticos apontem, geralmente, para a mesma explicação, mecanismos de pareamento distintos e

Figura 7 – Diagrama de campo crítico superior como função da temperatura para uma amostra policristalina de ThCoC_2 .

Fonte: (GRANT *et al.*, 2014)

comportamento multibanda (além de alguns menos frequentes como efeitos de topologia e da ausência de um centro de simetria no cristal), é importante salientar que os autores ofereceram essas explicações como prováveis causas para os efeitos observados. Dessa forma, fica claro que apenas essas assinaturas experimentais não constituem prova irrefutável capaz de explicar o mecanismo gerador dessas assinaturas não convencionais observadas.

2.1.2 Calor específico

A transição supercondutora se mostra de forma bastante clara em diversas medidas experimentais, entre as mais comuns, o surgimento de um sinal diamagnético fortíssimo é evidência dessa transição em medidas de susceptibilidade magnética, uma queda abrupta para um estado de resistividade elétrica nula é evidência dessa mesma transição em medidas de resistividade elétrica, como não poderia deixar de ser, em medidas de calor específico a assinatura observada em $T = T_c$ é igualmente inquestionável, trata-se de uma transição de segunda ordem evidenciada por uma descontinuidade no diagrama de calor específico. Essa descontinuidade sugere um mecanismo termicamente ativado e, portanto, a existência de um *gap* energético envolvido nessa transição entre os estados normal e supercondutor.

No estado normal e em baixas temperaturas, o calor específico é perfeitamente descrito pelo modelo de Debye, segunda a equação 2.6. Em materiais supercondutores, abaixo de T_c observa-se um decaimento exponencial, que de acordo com a teoria BCS pode ser descrito pela equação 2.7.

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.6)$$

$$C_p = e^{-\frac{2\Delta}{k_B T_c}} \quad (2.7)$$

Nessas equações, γ e β são respectivamente a constante de Sommerfeld (proporcional a densidade de estados no nível de Fermi) e a constante fonônica (relacionada a temperatura de Debye), enquanto 2Δ é a energia do *gap* supercondutor e k_B é a constante de Boltzmann. Da análise do calor específico em materiais supercondutores se extrai um dos resultados mais importantes da teoria BCS, a magnitude da descontinuidade na componente eletrônica do calor específico, normalizada pela constante de Sommerfeld, em $T = T_c$ deve possuir um valor fixo, independente do material analisado. Dessa forma, $\Delta C/\gamma T_c = 1,43$.

Embora trate-se de uma transição bastante clara e bem definida, alguns materiais supercondutores apresentam aspectos diferentes quando a transição é observada em medidas de calor específica, algumas dessas assinaturas experimentais serão mostradas a seguir.

Um grupo de materiais supercondutores que certamente apresenta claras divergências em relação a teoria BCS são os chamados *Heavy Fermions* (FISK *et al.*, 1995; WIRTH; STEGLICH, 2016; MISRA, 2008). Esses materiais são caracterizados pela presença de elementos com os orbitais *d* ou *f* semipreenchidos em sua composição.

Um clássico exemplo da divergência observada nesses materiais em relação ao previsto pela teoria BCS pode ser visto na Fig. 8, que mostra a dependência do calor específico com a temperatura em amostras de UPt₃, um notório representante dos *Heavy Fermions*, nessa figura são apresentadas medidas em duas amostras diferentes, produzidas em laboratórios distintos e que, segundo os autores, apresentam uma qualidade muito superior em relação as amostras produzidas anteriormente. Nota-se uma descontinuidade em $T = 0,54$ K, entretanto diferente do que a teoria BCS sugere, não se observa nesse material um decaimento exponencial em temperaturas inferiores a T_c , o que se vê é um segundo pico, nesse caso, em $T \approx 0,40$ K como mostrado na Fig. 8.

Em ambas as amostras o valor observado para a magnitude da descontinuidade em T_c é inferior ao previsto pela teoria BCS, para as amostras 1 e 2, os valores de $\Delta C/\gamma T_c$ encontrados foram respectivamente, 0,65 e 0,78. Alguns autores interpretam esses valores como resultado da presença de defeitos cristalinos na estrutura do material, de forma que os defeitos impediriam o pareamento dos elétrons tornando a transição para o estado supercondutor mais difícil, como o calor específico é uma medida experimental que depende do volume supercondutor presente na amostra, o valor de 1,43 seria encontrado em uma amostra 100% no estado supercondutor, e valores menores para amostras com a fração volumétrica supercondutora menor do que 100% (STEWART, 2017).

Os dados apresentados na Fig. 8 foram interpretados pelos autores em um cenário diferente, foi considerado um modelo no qual a flutuação de *spin* presente no material foi responsável por mediar a condensação dos pares de Cooper, esse modelo apresentou grande

Figura 8 – Medida de calor específico realizadas em amostra policristalina de UPt_3 .

Fonte: (PHILLIPS *et al.*, 1989)

êxito na descrição dos dados experimentais observados (PHILLIPS *et al.*, 1989), tal modelo diverge fortemente da teoria BCS, uma vez que segundo essa teoria o pareamento dos elétrons de valência é mediado pela rede cristalina do material.

Outro material *Heavy Fermion* que apresenta uma assinatura experimental exótica no calor específico é UBe_{13} , como mostrado na Fig. 9. Quando as medidas experimentais são realizadas no composto estequiométrico, o resultado é bastante semelhante ao que se espera de um material convencional, entretanto, quando uma pequena fração de átomos de U é substituída por átomos de Th, o comportamento que a primeira vista parece usual, se torna claramente não convencional (OTT *et al.*, 1983; RAVEX *et al.*, 1987; KIM; ANDRAKA; STEWART, 1991). Nesse momento é importante mencionar que embora UPt_3 e $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{12}$ sejam supercondutores *Heavy Fermions*, a presença de uma dupla descontinuidade no calor específico não é comum a todos os *Heavy Fermions*.

Tanto a medida realizada em um monocristal quanto a medida realizada em um material policristalino apresentam uma transição muito bem definida em aproximadamente $T = 0,85 \text{ K}$,

Figura 9 – Medidas de calor específico em amostras de $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ evidenciando a existência de um segundo *jump* em $T < T_c$.

(a) Diagrama de C_p vs T para uma amostra monocristalina de UBe_{13} .

(b) Diagrama de C_p/T vs T para uma amostra policristalina de UBe_{13} .

(c) Diagrama de C_p vs T para duas amostra policristalinas de $U_{1-x}Th_xBe_{13}$.

Fonte: (OTT *et al.*, 1983; RAVEX *et al.*, 1987; KIM; ANDRAKA; STEWART, 1991)

ao substituir pequenas quantidades de U por Th duas mudanças são observadas, a primeira é uma redução da temperatura crítica e a segunda é o surgimento de um novo pico em aproximadamente $T = 0,43$ K. Muitos esforços foram feitos na tentativa de entender a origem dessas assintotas experimentais (OTT *et al.*, 1985; JIM *et al.*, 1994), entretanto, mesmo após muito trabalho teórico e experimental, uma explicação consensual para esse fenômeno observado nesse material ainda não existe (STEWART, 2019).

Um último exemplo de comportamento não usual em medidas de calor específico pode ser observado no composto Nb_2PdS_5 (GOYAL; TIWARI; JHA, 2015). Nesse material, além de não ser possível observar um decaimento exponencial abaixo de T_c , os autores foram hábeis em medir a variação da constante de Sommerfeld como função do campo magnético aplicado, ambos os dados são mostrados na Fig. 10.

Segundo os autores, a variação da constante de Sommerfeld com o campo magnético aplicado mostra um comportamento quase linear com dois coeficientes angulares diferentes, essa assintota experimental aponta para um cenário no qual existem dois *gaps* supercondutores distintos, uma vez que para um *gap* BCS o comportamento esperado seria linear, uma vez que a quantidade de vórtices aumenta conforme a magnitude do campo magnético aplicado cresce (XU *et al.*, 2015).

No detalhe apresentado na Fig. 10b é mostrado o comportamento da componente eletrônica do calor específico como função da temperatura reduzida, a linha vermelha mostra um ajuste que considera a existência de dois *gaps* supercondutores, consistente com o comportamento observado para γ vs H. A magnitude da descontinuidade em $T = T_c$ é aproximadamente igual a 0,9, bastante diferente do previsto pela teoria BCS, entretanto, segundo os autores, muito semelhante ao valor observado para o MgB_2 , um supercondutor que apresenta dois *gaps* (ZEHETMAYER, 2013; YANG *et al.*, 2001).

2.1.3 Rotação e relaxação de *spin* de muon (μSR)

A geração dos muons ocorre a partir do choque de prótons acelerados contra um alvo de grafite, esse choque produz píons positivos e negativos, um pión positivo decai em um muon positivo e um neutrino, enquanto um pión negativo decai em um muon negativo e um antineutrino. Para as medidas de μSR os muons positivos são utilizados, esse muons decaem em um par pósitron + neutrino e possui um tempo de meia vida igual a $2,2 \mu\text{s}$. Uma vez que os pósitrons são emitidos paralelos ao eixo de spin dos muons a distribuição angular dos pósitrons emitidos reflete precisamente a distribuição de spins dos muons.

Na presença de um campo magnético externo, a frequência de precessão dos muons positivos é dada pela frequência de Larmor $\omega_\mu = \gamma_\mu B$, onde B é a indução magnética e $\gamma_\mu/2\pi$ é a frequência giromagnética dos muons e tem valor igual a $135,5 \text{ MHz T}^{-1}$. A dependência temporal da polarização dos muons é dada pela equação $P_\mu(t) = G(t)P_\mu(0)$, onde $G(t)$ é uma

Figura 10 – Dependência da componente eletrônica do calor específico com a temperatura e da constante de Sommerfeld (γ) com o campo magnético aplicado para uma amostra policristalina de Nb_2PdS_5 .

(a) C_e/T vs T

(b) Constante de Sommerfeld como função do campo magnético.

Fonte: (GOYAL; TIWARI; JHA, 2015)

função de autocorrelação de *spin* dos muons positivos determinada pela distribuição interna de campo magnético.

Uma medida bastante comum nesse tipo de experimento é a dependência temporal da assimetria $A(t)$, que é proporcional a P_μ e pode ser calculada pela equação a seguir:

$$A(t) = \frac{N_F(t) - \alpha N_B(t)}{N_F(t) + \alpha N_B(t)} \quad (2.8)$$

Nessa equação, N_F e N_B representam respectivamente a quantidade de muons detectados alinhados no sentido do campo magnético externo e no sentido oposto a ele, e α é uma constante de calibração do experimento.

Na ausência de campo magnético externo (ZF- μ SR), essa técnica é bastante sensível e útil para a avaliação de materiais supercondutores e magnéticos, permitindo a detecção de campos muito fracos que podem surgir no interior do material, da ordem de 10^{-5} T. Embora diversas expressões possam ser utilizadas para avaliar os dados obtidos nessas medidas, usualmente utiliza-se a expressão apresentada a seguir (LUKE *et al.*, 1998; HILLER; QUINTANILLA; CYWINSKI, 2009):

$$A(t) = A_0 G_{KT}(t) e^{-\lambda t} + A_{bg} \quad (2.9)$$

Nessa equação, λ é a Lorentziana da taxa de relaxação, A_0 é a assimetria inicial da componente de relaxação e A_{bg} diz respeito ao ruído associado à medida, G_{KT} é a simplificação da função Kubo-Toyabe, apresentada a seguir:

$$G_{KT} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \sigma_{KT}^2 t^2) e^{-\frac{\sigma_{KT}^2 t^2}{2}} \quad (2.10)$$

Onde σ_{KT} é a Gaussiana da taxa de relaxação e a função G_{KT} representa um decaimento da assimetria de acordo com uma distribuição Gaussiana do campo magnético.

Por outro lado, quando o campo magnético externo é aplicado transversalmente ao eixo de *spin* dos muons (TF- μ SR) o movimento de precessão dos muons resulta em um comportamento oscilatório de $A(t)$. Nesse caso, a dependência oscilatória de $A(t)$ pode ser descrita pela equação abaixo:

$$A(t) = A_0 \cos(2\pi \nu_s t + \phi) e^{-\frac{\sigma^2 t^2}{2}} + A_{bg} \cos(2\pi \nu_{bg} t + \phi) \quad (2.11)$$

Onde ν_s e ν_{bg} são respectivamente a frequência de precessão dos muons da amostra e do ruído, e ϕ é a fase. A taxa de decaimento σ abaixo de T_c possui dois termos, tal que $\sigma = \sqrt{\sigma_{sc}^2 + \sigma_N^2}$, σ_{sc} é a contribuição devido a rede de vórtices e σ_N corresponde a contribuição dos núcleos dos átomos e pode ser obtida do espectro medido em uma temperatura maior que T_c .

A componente σ_{sc} possui uma relação com o comprimento de penetração de London, de forma que: $\sigma_{sc} \approx 1/\lambda_L^2$, pelo fato do comprimento de penetração ser uma grandeza bastante sensível a excitação energética, essa relação pode fornecer importantes informações relativas a estrutura do *gap* supercondutor. A dependência do comprimento de penetração com a temperatura pode ser analisada utilizando a equação a seguir (PROZOROV; GIANNETTA, ; ADROJA *et al.*,

2015):

$$\frac{\sigma_{sc}(T)}{\sigma_{sc}(0)} = \frac{\lambda_L^{-2}(T)}{\lambda_L^{-2}(0)} = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{\Delta(T,\phi)}^{\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) \frac{E dE d\phi}{\sqrt{E^2 - \Delta(T,\phi)^2}} \quad (2.12)$$

Nessa equação, f é a distribuição de Fermi-Dirac, segundo a qual $f = \left[1 + e^{\frac{-E}{k_B T}} \right]^{-1}$ e $\Delta(T, \phi)$ descreve a gap supercondutor como função da temperatura e do ângulo azimutal ao longo da superfície de Fermi segundo a equação: $\Delta(T, \phi) = \Delta_0 \delta(T/T_c) g(\phi)$, com Δ_0 sendo o maior valor possível para gap supercondutor em $T = 0$ K. Nessa equação, a dependência do gap com a temperatura é dada por $\delta(T/T_c) = \tanh\{1,82[1.018(T_c/T - 1)]^{0.51}\}$, já a dependência angular $g(\phi)$ possui valor igual a 1 caso o gap seja descrito por uma função de onda do tipo s ou igual a $\cos(2\phi)$ caso a função de onda seja do tipo d (PANG *et al.*, 2015; ANNETT, 1989). Além das equações apresentadas, a utilização de outros modelos permite descrever a simetria do gap supercondutor para além de uma função de onda do tipo s ou d (NICA; YU; SI, 2017; LIN *et al.*, 2011; SMIDMAN *et al.*, 2017).

Alguns resultados importantes para esse trabalho provenientes de medidas de μ SR são, principalmente, o decaimento temporal da taxa de relaxação (λ) medida na ausência de campo magnético externo (ZF- μ SR) e a caracterização do gap supercondutor baseada na dependência da componente σ_{sc} como função da temperatura quando o campo magnético externo é aplicado transversalmente ao eixo de *spin* dos muons (TF- μ SR).

A Fig. 11 mostra a caracterização de σ_{sc} como função da temperatura para uma amostra de ThAsFeN, os dados experimentais foram confrontados com diversos modelos na tentativa de descrever o gap supercondutor desse material.

Figura 11 – Dependência da componente σ_{sc} com a temperatura para uma amostra de composição ThAsFeN.

Fonte: (ADROJA *et al.*, 2017)

Emoras os dados obtidos nas medidas de μSR não possibilitem determinar a simetria do *gap* supercondutor, os dados experimentais se ajustam muito bem a dois modelos, ambos considerando a existência de dois *gaps*, o primeiro consiste na soma de duas funções de ondas tipo *s* enquanto o segundo considera uma soma de duas funções de ondas *s + d*. Os autores encerraram essa dúvida utilizando dados de calor específico que possibilitaram concluir que a simetria mais adequada para ajustar os dados experimentais considera a soma de funções de onda *s + d* (ADROJA *et al.*, 2017).

Além das medidas de μSR , os autores também apresentam outras assinaturas experimentais como argumento para uma supercondutividade não convencional no composto ThAsFeN , entre elas, a dependência da constante de Sommerfeld com o campo magnético, diferente do comportamento linear observado em materiais convencionais, nesse caso a variação da constante de Sommerfeld é proporcional a $H^{0.65}$, essa dependência, segundo os autores, sugere que o *gap* supercondutor não é isotrópico (ADROJA *et al.*, 2017).

Um outro exemplo de material cuja simetria do *gap* é exótica e pode ser observada por meio de medidas de μSR é o composto binário Mo_3Sb_7 , como mostrado na Fig. 12, a taxa de relaxação observada para a fase supercondutora desse material como função da temperatura mostra um comportamento que não se ajusta ao modelo de um *gap* BCS (TRAN *et al.*, 2008). Vários modelos foram utilizados na tentativa de se obter o melhor ajuste e o resultado mais satisfatório foi observado em um modelo que consiste em dois *gaps* supercondutores, ambos distintos e com uma simetria igual a um *gap* BCS. O detalhe da figura mostra a taxa de relaxação da fase supercondutora como função do campo magnético em 0,1 K e 1 K, em ambos os casos é possível notar um ótimo ajuste com o modelo teórico utilizado para ajustar os dados.

Figura 12 – Taxa de relaxação da fase supercondutora em função da temperatura em uma amostra de Mo_3Sb_7 .

Fonte: (TRAN *et al.*, 2008)

Por fim, um último exemplo de supercondutividade não convencional observada em medidas de μ SR pode ser observado no composto LaFeSiH, como mostrado na Fig. 13. Na Fig. 13a nota-se a comparação de como a assimetria oscila no tempo nos estados normal (pontos azuis) e supercondutor (pontos vermelhos), a pequena variação na amplitude da oscilação no estado normal é devido a contribuição magnética no nuclear dos átomos, que é homogênea e disposta no interior do material, no estado supercondutor, esse afunilamento é muito mais acentuado e se deve a presença dos vórtices que não são distribuídos de forma homogênea no material (BHATTACHARYYA *et al.*, 2020a).

Figura 13 – Variação da assimetria como função do tempo e da taxa de relaxação da fase supercondutora com a temperatura para uma amostra em pó de LaFeSiH.

(a) Comparação entre a oscilação da assimetria em função do tempo nos estados normal e supercondutor.

(b) Dependência da taxa de relaxação da fase supercondutora com a temperatura ajustada por dois diferentes modelos.

Na Fig. 13b, a dependência da taxa de relaxação da fase supercondutora em função da temperatura mostra um comportamento divergente do observado em supercondutores convencionais, que se ajustam ao modelo consistente com uma onda tipo s , nesse caso, a comparação entre os dados experimentais e a linha azul mostra que, principalmente em temperaturas muito baixas, não existe um ajuste aceitável. Por outro lado, em todo intervalo de temperatura os dados experimentais se ajustam perfeitamente ao modelo representado pela linha preta, nesse caso considerando uma simetria representada por uma função de onda tipo d , que por divergir do proposto pela teoria BCS, enfatiza o caráter não convencional desse material.

Com esse último exemplo, encerra-se essa seção que confronta dois dos principais resultados da teoria BCS, que descreve com sucesso um enorme conjunto de materiais supercondutores, com outro vasto grupo de materiais supercondutores cujas assinaturas experimentais só podem ser descritas fora do escopo dessa teoria.

2.2 Estrutura protótipo

HfV_2Ga_4 é uma fase ternária intermetálica que cristaliza num protótipo YbMo_2Al_4 , de estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ com parâmetros de rede $a = 0.671(7)$ nm e $c = 0.531(2)$ nm (FORNASINI; PALENZONA, 1976). Nessa estrutura os átomos de Hf, V e Ga ocupam respectivamente as posições $2a$ (0, 0, 0), $4d$ (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$) e $8h$ (0,303, 0,303, 0), a Fig 14 mostra uma representação esquemática dessa estrutura, nela os átomos de Hf, V, Ga, são representados respectivamente por esferas roxas, azuis e vermelhas.

Alguns outros compostos que possuem essa mesma estrutura protótipo já foram estudados do ponto de vista de suas propriedades físicas, entre eles destacam-se $\text{CeMn}_{1,3}\text{Cu}_{4,7}$ (MANFRINETTI *et al.*, 2004), (Ho, Er, Dy) Ti_2Ga_4 (BE; OSHII; ITAZAWA, 2001; LOFLAND *et al.*, 1994) e (Ca, Sr, Eu) Cd_2Au_4 (TAPPE *et al.*, 2013). A ausência de informações sobre propriedades físicas do HfV_2Ga_4 somadas as interessantes propriedades reportadas nos compostos de mesma estrutura foram uma grande motivação para a escolha desse material como objeto de estudo.

O composto $\text{CeMn}_{0,85}\text{Cu}_{5,15}$ cristaliza em uma estrutura protótipo CeCu_5Au e apresenta um ordenamento magnético com temperatura de Curie igual a 52 K, a substituição de átomos de Cu por Mn origina um novo composto, $\text{CeMn}_{1,3}\text{Cu}_{4,7}$, que possui a estrutura protótipo de interesse desse trabalho, YbMo_2Al_4 . Nesse composto, o ordenamento ferromagnético é suprimido e medidas de calor específico mostram um valor para a constante de Sommerfeld da ordem de dezenas de $\text{mJ mol}^{-1}\text{Ce}^{-1}\text{K}^{-2}$, indicando a existência de uma forte correlação eletrônica nesse material.

Por outro lado, os compostos XTi_2Ga_4 (X = Ho, Er, Dy) apresentam um ordenamento magnético helicoidal em baixas temperaturas, segundo os autores, resultando em um com-

Figura 14 – Representação esquemática da célula unitária do composto HfV_2Ga_4 , nessa representação os átomos de Hf, V e Ga são representados respectivamente pelas esferas roxas, azuis e vermelhas.

Fonte: Arquivo pessoal

portamento ferromagnético com campos coercivos cuja magnitude cresce rapidamente com a diminuição da temperatura.

Por fim, mais recentemente, foi observado um ordenamento ferromagnético em EuCd_2Au_4 com temperatura de Curie igual a 16,3 K. Em baixas temperaturas a magnetização de saturação observada é bem próxima ao valor esperado para o íon Eu^{2+} , além disso, o mesmo trabalho reporta uma diminuição notável na magnetização de saturação quando átomos de Cd são substituídos por átomos de Au.

Os resultados apresentados na literatura até o momento, são diversos e abrangem uma grande quantidade de compostos diferentes, entretanto a existência de um ordenamento magnético é comum a todos. HfV_2Ga_4 surge como o primeiro exemplo dentro dessa família que além de não apresentar um ordenamento magnético, é supercondutor.

2.3 O método do fluxo metálico para crescimento de monocristais

O método do fluxo consiste em criar uma solução homogênea contendo os elementos constituintes da fase de interesse, resfriar essa solução lentamente para que a fase possa nuclear e crescer, e finalmente separar os monocristais da fase de interesse do fluxo remanescente (CANFIELD; FISK, 1992; ROSA; FISK, 2018). Alguns aspectos bastante importantes que devem ser levados em consideração e serão discutidos a seguir são: Como obter a fase desejada? Como escolher um bom fluxo? Qual perfil térmico ideal?

Uma das principais vantagens do método do fluxo é a facilidade experimental associada, não sendo necessários equipamentos caros nem sofisticados. Para preparar uma amostra, serão necessários os elementos químicos constituintes da fase de interesse, o elemento metálico

que será utilizado como fluxo, um recipiente (cadinho) de material apropriado para conter a solução formada, tubos de quartzo de tamanho apropriado, lã de quartzo e um forno que atinja a temperatura necessária para o crescimento. A Fig. 15 mostra esquematicamente o conjunto inicial montado e as principais etapas do método.

A Fig. 15 mostra as quatro principais etapas para a obtenção dos monocristais, cada uma das etapas será descrita a seguir. Em (1) é mostrado o conjunto inicial, um tubo de quartzo selado em atmosfera inerte ou vácuo contendo dois cadinhos de material adequado (que não reaja com os reagentes), uma pequena peneira cerâmica (que pode ser substituída por lã de quartzo) separando os dois cadinhos e duas pequenas quantidades de lã de quartzo nas extremidades. A peneira cerâmica tem o objetivo de auxiliar na separação dos cristais e do fluxo remanescente e as pequenas quantidades de lã de quartzo nas extremidades protegem o tudo de quartzo de qualquer dano ocasionado pela dilatação do cadinho.

Figura 15 – Representação esquemática das principais etapas envolvidas no método do fluxo para obtenção de monocristais

Fonte: (HALLAS, 2020)

A etapa (2) mostra esse conjunto sendo levado a uma temperatura suficientemente alta para que todos os reagentes sejam dissolvidos, nessa etapa o conjunto deve permanecer em alta temperatura por tempo suficiente para garantir a homogeneidade da solução. Aqui podemos destacar uma importante vantagem do método, a utilização do fluxo faz com que seja possível a obtenção de cristais que por outros métodos demandariam temperaturas muito altas.

Após tempo suficiente em alta temperatura e com a solução homogênea, tem início o processo (3), um resfriamento lento, em geral com taxas variando entre $3-10\text{ }^{\circ}\text{h}^{-1}$. Nessa etapa é importante que o resfriamento seja feito de forma bastante lenta e controlada para evitar a

formação de diversos núcleos da fase de interesse, quanto mais núcleos, menores serão os cristais obtidos. O resfriamento ocorre, idealmente, até uma temperatura tal que os cristais da fase de interesse já tenham sido formados e o fluxo utilizado permaneça líquido.

A última etapa, indicada como (4) mostra a separação dos cristais e do fluxo remanescente, no caso do fluxo permanecer líquido, essa separação pode ser feita de forma mecânica, utilizando uma centrífuga, nesse caso, durante o processo o fluxo passa pela peneira cerâmica (ou lã de quartzo) e os cristais continuam dentro do cadinho onde aconteceu a reação, caso o fluxo já tenha solidificado ou em casos nos quais o fluxo continua aderido na superfície do cristal, uma via química pode ser necessária, utilizando algum ácido que não reaja com o cristal formado e que seja capaz de dissolver o fluxo. Finalmente após esse processo os cristais estarão prontos para as medidas experimentais.

O ponto mais importante no planejamento experimental desse método é a escolha do fluxo. O elemento escolhido pode ser um dos constituintes da fase de interesse, nesse caso temos um auto-fluxo, ou pode ser um elemento que não estará presente na amostra final. Idealmente o elemento escolhido deve possuir algumas características: baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição, para garantir um bom intervalo de temperatura para solubilizar diferentes elementos, um bom exemplo que satisfaz essa condição é o gálio que possui a temperatura de fusão e de ebulição de aproximadamente 30°C e 2400°C respectivamente. O fluxo escolhido não deve formar compostos intermediários estáveis com os reagentes que vão, ao final, formar a fase de interesse; e, por fim, a separação entre o fluxo e os cristais formados deve ser a mais fácil possível, para evitar que durante esse processo os cristais sejam perdidos ou danificados.

Um segundo ponto importante é a determinação de um perfil térmico a ser utilizado, essa escolha é feita por meio da leitura e interpretação dos diagramas de fase, o ideal é que após a nucleação de poucos cristais da fase de interesse exista um grande intervalo de temperatura para que ocorra um resfriamento lento e esses cristais possam crescer, quanto maior o intervalo de temperatura para o resfriamento, maiores serão os cristais obtidos. Esse intervalo de temperatura é definido da seguinte forma, inicia-se o resfriamento lento ligeiramente acima do ponto no qual a composição escolhida corta a linha *liquidus* no diagrama de fase, e o resfriamento segue até aproximadamente cem graus acima da temperatura de fusão do elemento escolhido como fluxo.

3 Procedimento experimental

3.1 Cálculos *ab-initio*

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados em parceria com o grupo *ComputEEL* coordenado pelo prof. Dr. Luiz Eleno, no departamento de engenharia de materiais da Escola de Engenharia de Lorena – USP. Maiores detalhes sobre os métodos computacionais utilizados podem ser encontrados em Ferreira *et al.* (2018), Ferreira (2020).

3.2 Síntese das amostras

3.2.1 Amostras policristalinas

Pedaços dos elementos Hf, V e Ga com pureza superior a 99,99% foram cortados e pesados na razão estequiométrica $\text{Hf}_1\text{V}_2\text{Ga}_{4+\delta}$, onde δ é apenas uma compensação devida a perda de gálio no processo, esses elementos foram fundidos em um forno à arco com eletrodo consumível de tungstênio, cadinho de cobre eletrolítico resfriado a água e atmosfera inerte de argônio, após cada fusão a esfera metálica resultante era virada e fundida novamente para assegurar homogeneidade, esse procedimento aconteceu ao menos cinco vezes para todas as amostras com a corrente elétrica utilizada variando entre 10 e 50 A. Após o processo de fusão, a esfera metálica resultante foi encapsulada em uma ampola de quartzo evacuada e submetida a um tratamento isotérmico a 800 °C por 10 dias, definido com base na seção do diagrama ternário disponível na literatura (KREIDENKO; MARKIV; SOKOLOVSKAYA, 1975).

3.2.2 Amostras monocristalinas

As tentativas de sintetizar um monocristal de composição HfV_2Ga_4 pelo método do fluxo levaram em consideração três diferentes variáveis, o fluxo, o perfil térmico e a situação inicial dos elementos constituintes da fase de interesse. A tabela 1 mostra quais fluxos foram usados e qual a proporção de fluxo em relação a quantidade de Hf.

Em relação a situação inicial dos elementos Hf, V e Ga, foram explorados três diferentes cenários, (1) pedaços dos elementos puros, (2) pedaços de amostra policristalina, e (3) pó de uma amostra policristalina, nos dois últimos casos, a amostra policristalina foi produzida por fusão à arco e recozida como descrito anteriormente.

Os reagentes juntamente com o fluxo foram colocados em um cadinho de alumina que foi encapsulado em uma ampola evacuada de quartzo, para evitar que a dilatação do cadinho pudesse quebrar o tubo, no fundo do tubo de quartzo havia uma pequena quantidade de lã de

quartzo, essa lâ também foi utilizada como uma espécie de tampa do cadinho para fazer a função de peneira e auxiliar na separação dos cristais, uma vez que o fluxo passa pela lâ, mas os cristais ficam retidos nela durante a centrifugação.

Tabela 1 – Possíveis fluxos para obtenção de monocristais de HfV_2Ga_4 e a proporção entre esses diferentes fluxos e a quantidade de Hf na mistura.

Fluxo	Proporção Hf:fluxo
<i>gálio</i>	1:20, 1:40, 1:80, 1:100, 1:200
<i>alumínio</i>	1:100
<i>estanho</i>	1:200
<i>índio</i>	1:50, 1:100, 1:200
<i>bismuto</i>	1:200

Fonte: Arquivo pessoal.

Nas tentativas de obter cristais de HfV_2Ga_4 foram utilizados dois perfis térmicos, o primeiro iniciando o resfriamento em 950°C e terminando em 650°C com a centrifugação e o segundo em temperaturas menores, iniciando e terminando respectivamente em 750°C e 350°C , em todos os casos a taxa de resfriamento utilizada variou entre -3°C h^{-1} e -5°C h^{-1} , não tendo sido notado nenhuma diferença em relação a essa mudança.

Considerando as diversas configurações possíveis, aproximadamente 40 diferentes tentativas foram feitas, em todos os casos foram obtidos cristais de V_2Ga_5 e HfV_2 , que cresceram com formato de planos ou agulhas. Entretanto, em uma das tentativas pequenos cristais de composição HfV_2Ga_4 foram encontrados e embora eles não fossem suficientemente largos para medidas de resistividade elétrica, análises de difratometria de raios X em monocristais foram possíveis, e alguns desses cristais foram unidos utilizando graxa de vácuo para a realização de medidas de magnetização e calor específico, os resultados serão apresentados.

3.3 Caracterização

3.3.1 Caracterização estrutural

Após o tratamento térmico as amostras foram analisadas por difratometria de raios X em um equipamento Empyrean da PANalytical, com detector PIXcel^{3D} e radiação de cobre $k\alpha$. Para a difratometria de raios X uma fração da amostra foi transformada em pó e fixada em um suporte de vidro utilizando graxa de vácuo, a análise foi feita em um intervalo angular de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, os dados obtidos foram submetidos a um refinamento Rietveld utilizando o *software* HighScore Plus, também da PANalytical.

Em algumas amostras, pequenos picos não pertencentes a fase de interesse eram observados, entretanto a resolução da difratometria de raios X era insuficiente para que os picos pudessem ser indexados, nesses casos a amostra foi preparada metalograficamente para uma

análise em um microscópio eletrônico de varredura HitachiTM3000 com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) Oxford acoplado. O procedimento metalográfico consiste em lixar a amostra partindo de lixas grosseiras (#600) até lixas mais finas (#4000), após o lixamento a amostra é polida utilizando uma suspensão coloidal de sílica e finalmente passa por um banho de ultrassom para que quaisquer contaminantes que tenham aderido na superfície da amostra sejam removidos. As amostras foram obtidas usando um detector de elétrons retroespalhados e analisadas utilizando um o software *ImageJ*.

3.3.2 Susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em um equipamento PPMS Evercool II com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), ambos fabricados pela Quantum Design. As medidas foram realizadas nos regimes *Zero Field Cooling* (ZFC), onde a amostra é resfriada até a temperatura mais baixa da medida sem que o campo magnético seja aplicado, e *Field Cooling* (FC) quando o resfriamento ocorre na presença de campo magnético externo, o intervalo de temperatura utilizado foi de 2 K até 15 K e o campo magnético aplicado foi da ordem de 2 mT.

A T_c pode ser definida em uma medida de susceptibilidade magnética de duas formas, no estado normal, o material geralmente apresenta um comportamento paramagnético, ou seja, $\chi \approx 0$, nesse caso quando a susceptibilidade magnética começa a apresentar valores negativos (referentes ao surgimento de um estado diamagnético) pode-se definir T_c , além disso, outra maneira seria definir T_c como sendo a temperatura na qual as curvas de χ_{ZFC} e χ_{FC} deixam de estar sobrepostas em um gráfico χ vs T.

Por fim, medidas de susceptibilidade magnética são bastante úteis na determinação do campo crítico inferior ($\mu_0 H_{c1}$). Para isso, medidas de magnetização como função do campo magnético externo aplicado são feitas em diversas temperaturas, para um material supercondutor tipo II, como é o caso do HfV_2Ga_4 , espera-se que a curva resultante tenha uma componente linear, referente ao estado de diamagnetismo perfeito, e uma segunda parte que apresenta um comportamento não linear e tende a zero, essa segunda parte representando o estado misto. O campo no qual ocorre a transição entre o comportamento linear e o não linear é o campo crítico inferior para aquela temperatura, já o campo no qual a magnetização é nula define o campo crítico superior para essa mesma temperatura. O forma de determinar o H_{c1} é bastante simples, primeiro um gráfico de ΔM vs campo magnético aplicado é produzido, sendo $\Delta M = M_{total} - M_{linear}$, nesse gráfico adota-se um critério numérico, geralmente $\Delta M = 10^{-3} \text{ emu cm}^{-3}$, e a partir desse ponto define-se o campo crítico inferior para cada temperatura, sendo possível por fim construir um diagrama H_{c1} vs T (LI *et al.*, 2001; KLIMCZUK *et al.*, 2009; KIMCZUK *et al.*, 2012).

Esse diagrama, para materiais convencionais pode ser ajustado pela equação 3.1 a seguir, que representa um decaimento na magnitude do campo magnético crítico conforme a temperatura

se aproxima de T_c , até ter um valor igual a zero quando $T = T_c$.

$$H(T) = H(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (3.1)$$

3.3.3 Resistividade elétrica

Medidas de resistividade elétrica foram feitas em pedaços cortados em formato retangular, lixados e polidos. A técnica utilizada foi a medida por quatro pontas, na qual quatro fios de cobre ou de platina são soldados na amostra de forma que fiquem paralelos, os fios das extremidades conduzem a corrente elétrica enquanto os fios centrais medem a diferença de potencial elétrico na amostra, a resistividade elétrica pode ser calculada juntando as primeira e segunda leis de Ohm segundo a equação 3.2. Todas as medidas foram realizadas no equipamento PPMS Evercool II fabricado pela Quantum Design.

$$\rho = \frac{V A}{I l} \quad (3.2)$$

Onde V é a diferença de potencial, I é a corrente elétrica, l é a distância entre os dois fios que medem a diferença de potencial elétrico e A é a área da face lateral da amostra.

Na medida de resistividade elétrica, a T_c pode ser definida novamente em diversos pontos, geralmente define-se de duas formas, T_c *onset* e T_c *offset*, respectivamente quando se inicia a transição e no primeiro ponto medido no qual ρ é nula.

Quando diferentes intensidades de campo magnético são aplicadas durante a medida de resistividade elétrica de um material supercondutor, é esperado que exista um deslocamento de T_c para temperaturas cada vez menores. Como T_c separa os estados normal e supercondutor, podemos utilizar esses dados para a construção de um diagrama de campo crítico superior em função da temperatura. Os materiais supercondutores convencionais apresentam, para o H_{c2} , o mesmo comportamento observado para o campo crítico inferior, ou seja, um decaimento com o quadrado da temperatura representado pela equação 3.1.

Devido a limitações experimentais, o valor real absoluto do campo crítico em $T = 0$ K não pode ser medido, entretanto pode ser estimado utilizando a equação 3.3, proveniente da conhecida teoria WHH (WERTHAMER; HELFAND; HOHENBERG, 1966).

$$H_{c2}(0) = -0,693T_c \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{T=T_c} \quad (3.3)$$

3.3.4 Calor específico

As mesmas amostras utilizadas nas medidas de resistividade elétrica foram novamente usadas para as medidas de calor específico, pelo fato de terem sido polidas anteriormente, a

superfície plana dessas amostras garante melhor contato com o *puck* utilizado. Para a realização da medida de calor específico, primeiro é feita uma *addenda*, ou seja, é medido o calor específico do conjunto *puck* + graxa de vácuo, após a *addenda*, é feita uma segunda medida do conjunto *puck* + graxa de vácuo + amostra, a subtração desses conjuntos fornece a medida do calor específico da amostra. Essas medidas foram realizadas utilizando a técnica da relaxação térmica no mesmo equipamento PPMS Evercool II fabricado pela Quantum Design.

A T_c , em medidas de calor específico, geralmente é definida como sendo o último ponto a partir do qual se inicia a descontinuidade, ou seja, o *jump*.

O dados obtidos podem ser ajustados, no estado normal, pela equação de Debye (eq. 2.6) e os valores da constante de Sommerfeld (γ) e da constante β podem ser extraídos facilmente plotando os dados como uma equação de reta C_p/T vs T^2 .

Utilizando os valores dessas constantes, podemos calcular a temperatura de Debye (Θ_D) de acordo com a equação 3.4(ASHCROFT; NERMIN, 2010).

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 nR}{5\beta}} \quad (3.4)$$

Nessas equações, n é a quantidade de átomos na fórmula mínima do composto, R é a constante universal dos gases.

A temperatura crítica do material supercondutor pode ser estimada utilizando a equação de McMillan (MCMILLAN, 1968), para isso os valores da temperatura de Debye, da constante de acomodamento elétron-fônon (λ) e do pseudopotencial de Coulomb (μ^*) são necessários.

$$T_c = \frac{\Theta}{1,45} \exp\left(-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)}\right) \quad (3.5)$$

O valor do pseudopotencial de Coulomb utilizado é geralmente igual a 0,12 e a constante de acomodamento elétron-fônon pode ser calculada comparando o valor experimental medido com o valor calculado, segundo a expressão abaixo (DUGDALE, 2011; RAM *et al.*, 2012; SUBEDI; SINGH; DU, 2008):

$$\lambda = \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{calc}} - 1 \quad (3.6)$$

3.3.5 Rotação e relaxação de *spin* de muon (μ SR)

Os experimentos de μ SR foram realizados em colaboração com o prof. Dr. Amitava Bhattacharyya no *ISIS Pulsed Neutron and Muon Source do Rutherford Appleton Laboratory*, utilizando uma amostra policristalina em pó colada em um suporte de prata e colocada no interior de um refrigerador de diluição operando entre 0,1 K e 4,75 K. As medidas foram realizadas em

diferentes temperaturas dentro desse intervalo e para as medidas de ZF- μ SR um sistema de compensação de campo magnético foi utilizado garantindo que o campo não fosse maior do que 10^{-4} mT.

As medidas de TF- μ SR foram realizadas com campo magnético externo aplicado igual a 30 mT, valor intermediário entre os campos críticos inferior e superior do material analisado (SANTOS *et al.*, 2018). Os dados obtidos foram analisados utilizando o *software* WiMDA.

Parte III

Resultados e Discussão

4 Estrutura cristalina e eletrônica

Nesse capítulo serão discutidos aspectos da caracterização da fase HfV_2Ga_4 de um ponto de vista estrutural, com medidas experimentais e de um ponto de vista teórico, apresentando resultados provenientes dos cálculos realizados em parceria com o grupo do Prof. Dr. Luiz Eleno.

4.1 Difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura

Como apresentado anteriormente, a estrutura protótipo da fase de interesse desse trabalho é YbMo_2Al_4 , que possui uma simetria tetragonal com grupo espacial $I4/mmm$, cuja representação esquemática pode ser vista na Fig. 14. Nessa estrutura, os átomos de Hf ocupam posições análogas a uma estrutura tetragonal de corpo centrado, os átomos de V ocupam posições nas faces laterais do tetraedro esquemático e os átomos de Ga formam um decágono no interior do tetraedro.

A determinação da estrutura cristalina desse material foi feita por meio de difratometria de raios X. Foram realizadas medidas em diferentes peças de diversas amostras e a Fig. 16 apresenta um desses resultados.

Figura 16 – Difratoograma de raios X obtido ao analisar uma amostra em pó de composição HfV_2Ga_4 .

Fonte: (SANTOS *et al.*, 2018)

Os dados experimentais são comparados com uma simulação obtida utilizando dados disponíveis na literatura, a diferença entre o experimento e os dados da literatura é mostrada em azul. Nessa figura, as divergências mais acentuadas entre os dados experimentais e a simulação aparecem em função da intensidade dos picos, principalmente entre os picos mais intensos, para

a determinação da estrutura do material, isso não constitui um problema, uma vez que os dados experimentais e a simulação claramente são majoritariamente coincidentes.

Um comparativo entre os parâmetros de rede obtidos por refinamento Rietveld dos dados de difratometria de raios X obtidos experimentalmente em diferentes amostras e os parâmetros de rede obtidos por cálculos de primeiros princípios pode ser visto na Tabela 2 a seguir, além disso o sítio ocupado pelo átomo de Ga obtido experimentalmente é comparado com o sítio ideal obtido pela otimização dos parâmetros da rede cristalina nos cálculos realizados. Uma notável concordância é observada entre os parâmetros experimentais e teóricos.

Tabela 2 – Comparação entre os parâmetros de rede e o sítio ocupado pelos átomos de Ga obtidos experimentalmente e por cálculos de primeiros princípios.

	Experimental	Calculado
a (nm)	0,645	0,6459
c (nm)	0,520	0,5197
$8h$ (Ga)	(0,303, 0,303, 0)	(0,303, 0,303, 0)

Fontes: (SANTOS *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2018)

Na Fig. 16 é possível observar a existência de pequenos picos não coincidentes com a linha vermelha, que representa a simulação da estrutura ideal, esses pequenos picos podem ser vistos principalmente próximos de $\theta = 30^\circ$ e $\theta = 40^\circ$, devido a baixa intensidade dos picos e a limitação da técnica de difratometria de raios X esses picos não puderam ser indexados. Na impossibilidade de determinar a fase referente a esses picos no refinamento dos dados de difratometria de raios X, algumas amostras foram preparadas metalográficamente e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura. A Fig. 17 mostra a microestrutura dessas amostras, a fração escura representa poros no interior do material, a fração mais clara representa a fase secundária detectada como pequenos picos no difratograma de raios X e a matriz cinza representa a fase de interesse.

Por meio de análises de EDS realizadas em diferentes amostras (em média cinco pontos ou regiões por amostra) a composição atômica da fase secundária pode ser medida, $\text{Hf}_3\text{V}_2\text{Ga}_6$.

Utilizando o *software* ImageJ em uma coleção de imagens foi possível determinar a fração volumétrica da segunda fase como sendo $4,14\% \pm 0,79\%$, ou seja, no caso mais extremo essa fase representaria 4,93% do volume total da amostra. Considerando que diversas medidas experimentais realizadas para a determinação de parâmetros e propriedades supercondutoras levam em conta o volume supercondutor no material, é razoável supor que essa pequena fração volumétrica distribuída como pequenas ilhas ao longo do material não seria capaz de gerar nenhum sinal relevante, principalmente em medidas de resistividade elétrica, por não existir um caminho percolativo, tampouco em medidas de calor específico, que são diretamente proporcionais ao volume supercondutor do material.

Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura em uma amostra polida de composição HfV_2Ga_4 .

Fonte: (SANTOS *et al.*, 2018)

4.2 Distribuição eletrônica e cálculo da estrutura de bandas

Além das medidas experimentais, a estrutura cristalina e parâmetros de rede foram obtidos por meio da otimização de cálculos de primeiros princípios. A densidade de elétrons em diferentes planos cristalográficos é mostrada na Fig. 18, é possível notar que os elétrons não são muito presentes nas proximidades dos átomos de Hf e Ga.

Em ambos os planos apresentados, a maior densidade eletrônica pode ser observada nos arredores dos átomos de V, na Fig. 18a as regiões azuis sem identificação representam áreas próximas aos átomos de V que ocupam as faces laterais da célula unitária, já na Fig. 18b, claramente as proximidades dos átomos de V possuem uma altíssima densidade eletrônica. Essa densidade eletrônica concentrada cria uma interessante estrutura de cadeia, na qual corredores de elétrons são formados ao longo das fases do material. Na transição entre os estados normal e supercondutor, a maior população eletrônica pode favorecer a formação dos pares de Cooper nessas regiões, podendo resultar em uma forte anisotropia do material.

A densidade total de estados (DOS) no nível de Fermi, bem como a colaboração individual de cada elemento para esse total, são mostrados a seguir na Fig. 19, nessas figuras é possível concluir que os átomos de V são os principais responsáveis pelos estados disponíveis no nível de Fermi. Além disso, também fica evidente que para os átomos de Hf e V o orbital d contribui de forma mais marcante, enquanto para o Ga há uma colaboração entre os orbitais s e p .

Com os valores obtidos para a densidade de estados no Nível de Fermi, a constante de

Figura 18 – Densidade de elétrons de valência em dois planos distintos na estrutura cristalina do composto HfV_2Ga_4 .

(a) Plano (001)

(b) Plano (100)

Fonte: (FERREIRA *et al.*, 2018)

Sommerfeld pode ser estimada utilizando a relação:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) \quad (4.1)$$

Considerando a densidade de estados no nível de Fermi igual a 2,29 estados/eV o valor da

Figura 19 – Densidade de estados total e parcial de cada elemento junto as projeções de cada orbital para HfV_2Ga_4 .

Fonte: (FERREIRA *et al.*, 2018)

constante de Sommerfeld será $5,41 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Na Fig. 20 é apresentada a estrutura de bandas do material calculada sem levar e conta o acoplamento *spin*-órbita e considerando esse acoplamento. As cores nessas figuras mostram o caráter principal de cada banda, a cor azul indica forte presença dos elétrons do orbital *d* dos átomos de V e a cor vermelha, os elétrons *d* do Hf. Na Fig. 20a é possível observar duas bandas distintas cruzando o nível de Fermi ($E_F = 0 \text{ eV}$), uma em *M* e a outra em *P*, respectivamente originadas de elétrons dos orbitais *d* dos átomos de Hf e de V.

Na Fig. 20a nota-se a existência de bandas que se tocam, sem que entre elas exista um *gap* de energia, notadamente em *M* logo acima do nível de Fermi, em *P* e ao longo da direção

Figura 20 – Estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin sem considerar e considerando o acoplamento *spin*–órbita.

(a) Desconsiderando o acoplamento *spin*–órbita.

(b) Considerando o acoplamento *spin*–órbita.

Fonte: (FERREIRA *et al.*, 2018)

$M-\Gamma$, ambos abaixo no nível de Fermi. Quando o acoplamento *spin*–órbita é considerado, ocorre um afastamento entre essas bandas, menos pronunciado em P , porém bastante visível nos outros dois casos. Esse afastamento cria um *pseudogap* nas proximidades do nível de Fermi, essa característica foi recentemente observada em materiais com propriedades topológicas não triviais, sendo um indício de que o composto HfV_2Ga_4 pode apresentar características e propriedades

relacionadas a efeitos topológicos não triviais (MACHADO *et al.*, 2017; RASCHE *et al.*, 2013; ALI *et al.*, 2014).

5 Propriedades supercondutoras

Nesse capítulo serão apresentadas as medidas diretas das propriedades supercondutoras assim como os parâmetros críticos calculados a partir dessas medidas. Primeiro serão apresentados os resultados de susceptibilidade magnética, seguidos da resistividade elétrica, o calor específico e μ SR.

5.1 Susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas em diversas amostras policristalinas e em uma pequena coleção de monocristais, infelizmente os cristais não possuíam massa suficiente para serem medidos de forma individual. A Fig. 21 apresenta um comparativo entre uma medida realizada em uma amostra policristalina e outra realizada na coleção de monocristais. O detalhe nessa figura mostra o critério adotado para definir a T_c , ou seja, a partir da temperatura na qual as curvas de ZFC e FC não são mais coincidentes, define-se a temperatura crítica.

Figura 21 – Medida de susceptibilidade magnética em função da temperatura realizada nos regimes ZFC e FC sob campo magnético aplicado de 20 mT em uma amostra de HfV_2Ga_4 .

Fonte: Arquivo pessoal

O detalhe mostrado na Fig. 21 deixa bastante evidente que não há diferença marcante entre a T_c observada nas diferentes amostras, sendo 0,03 K uma variação negligenciável. O resultado dessa medida é apresentado de forma normalizada para que seja possível comparar as

duas amostras, além disso devido a quantidade de poros observada na Fig. 17 qualquer estimativa do volume supercondutor baseada em medidas de susceptibilidade magnética estaria equivocada.

A magnetização desse material em função do campo magnético aplicado em diversas temperaturas foi medida e utilizada para determinar o comportamento do campo crítico inferior como função da temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$), esses resultados são mostrados nas Figs. 22a e 22b

Figura 22 – Dependência da magnetização com o campo magnético aplicado em diferentes temperaturas para HfV_2Ga_4 e o diagrama obtido experimentalmente para o campo crítico inferior em função da temperatura reduzida.

(a) Magnetização como função da temperatura.

(b) Diagrama de $\mu_0 H_{c1}$ vs T_r .

Na Fig. 22a, a linha vermelha marca a região de dependência linear entre a magnetização e o campo magnético aplicado, nessa região linear observa-se o efeito Meissner-Ochsenfeld, ou seja, o diamagnetismo perfeito. Conforme a magnitude do campo magnético externo cresce, essa região linear se transforma em um decaimento não-linear até atingir o valor de $M = 0 \text{ emu cm}^{-3}$. Nessa região não linear a população de vórtices cresce no material conforme a magnitude do campo magnético aplicado aumenta, até o momento que a quantidade de vórtices é tão grande que eles se fudem e o material retorna ao estado normal.

Com o comportamento de $M(H,T)$ é possível definir o campo crítico inferior utilizando o diagrama ΔM vs H , nesse trabalho foi utilizado o critério $\Delta M = 10^{-3} \text{ emu cm}^{-3}$ e o resultado é apresentado na Fig. 22b.

Nota-se um forte desvio entre os pontos experimentais e a linha azul, que representa o comportamento convencional, descrito pela equação 3.1, segundo a qual, o campo crítico inferior em $T = 0 \text{ K}$ seria aproximadamente 1,45 mT, entretanto, esse valor não corresponde ao resultado obtido experimentalmente.

A comparação entre os dados experimentais apresentados na Fig. 22b e a literatura, mostra uma consistente concordância entre os autores de que esse desvio em relação ao comportamento convencional é motivado por fatores alheios a teoria BCS, embora esse dado por si só não seja suficiente para propor ou descrever os mecanismos geradores desse comportamento.

Os dados de campo crítico inferior divergentes do usual em outros materiais foram interpretados em alguns cenários interessantes, tais como a existêstencia de mais de um *gap* supercondutor, nos compostos Cu_xZrTe_2 (MACHADO *et al.*, 2017), NdFeAsO dopado com F (ADAMSKI; KRELLNER; ABDEL-HAFIEZ, 2017), FeSe (ABDEL-HAFIEZ *et al.*, 2013) e $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (REN *et al.*, 2008), outra possibilidade considerada é uma simetria diferente para o *gap*, que nesses casos não seria descrito por uma função de onda tipo *s*, hipótese considerada para FeSe e $\text{SmFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ (REN *et al.*, 2009), entre outros materiais.

5.2 Resistividade elétrica

A medida de resistividade elétrica como função da temperatura mostra que no estado normal, em temperaturas baixas, próximas de T_c , a curva pode ser ajustada pela equação $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$, o valor do expoente α está relacionado ao mecanismo de espalhamento no estado normal. Quando $\alpha \approx 2$, tem-se um predominante espalhamento pelas interações entre elétrons, já para $\alpha \approx 5$, torna-se dominante um mecanismo de espalhamento pelas interações entre elétrons e fônons (ZIMAN, 2001).

No detalhe da Fig. 23 é possível perceber uma clara transição supercondutora nas proximidades de 4,0 K, em total acordo com o observado anteriormente nas medidas de susceptibilidade magnética. A linha vermelha mostra o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação

$\rho = \rho_0 + AT^{1,94}$, esse expoente está suficientemente próximo de $\alpha = 2$, de forma que podemos concluir que no estado normal o espalhamento ocorre predominantemente pela interação entre os elétrons.

Figura 23 – Dependência da resistividade elétrica como função da temperatura na ausência de campo magnético externo aplicado, o detalhe mostra um *zoom* na região da transição supercondutora.

Fonte: Arquivo pessoal

Medidas de $\rho(T,H)$ permitem a construção de um diagrama de campo crítico superior como função da temperatura reduzida, assim como no campo crítico inferior, se observa uma divergência em relação ao comportamento quadrático convencionalmente encontrado em materiais supercondutores. As Figs. 24a e 24b mostram respectivamente as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura sob aplicação de vários campos magnéticos diferentes, mostrando o deslocamento da transição supercondutora para temperaturas menores conforme cresce a magnitude do campo magnético aplicado e o diagrama de campo crítico superior construído com base nesses dados.

A linha azul tracejada indica o comportamento usual esperado para a dependência de H_{c2} vs T_r , e utilizando a teoria WHH, de acordo com a equação 3.3 o campo crítico superior em $T = 0$ K seria aproximadamente 350 mT, valor marcado no gráfico por uma estrela roxa. Esse valor está em claro desacordo com os dados experimentais apresentados, uma vez que a transição supercondutora é observada mesmo com o material submetido a campos magnéticos mais intensos. Por outro lado, o comportamento dos pontos experimentais é descrito com enorme sucesso pela linha tracejada vermelha, que representa o ajuste feito pela equação 2.5, que diverge da teoria BCS ao considerar a possibilidade de existência de mais de um *gap* supercondutor.

Novamente, esse dado sozinho não é capaz de explicar qual seria o mecanismo responsável pela condensação dos pares de Cooper nesse material, entretanto é suficiente pra evidenciar

Figura 24 – Medida de resistividade elétrica como função da temperatura em diferentes campos magnéticos externos aplicados para HfV_2Ga_4 e o diagrama obtido experimentalmente para o campo crítico superior como função da temperatura reduzida.

(a) Resistividade elétrica como função de T e H.

(b) Diagrama de $\mu_0 H_{c2}$ vs T_r .

Fonte: Arquivo pessoal

um comportamento não convencional segundo as definições utilizadas nesse trabalho.

Utilizando a equação 2.5, é possível determinar um valor de campo crítico superior em $T = 0$ K mais coerente com a realidade experimental observada, esse valor é representado na Fig. 24b por uma estrela verde e é aproximadamente $\mu_0 H_{c2} = 1,0$ T. Com esse valor e utilizando a

equação derivada da teoria de Ginzburg-Landau mostrada abaixo.

$$\varepsilon_{GL}(0) = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}(0)}} \quad (5.1)$$

Nessa equação, ϕ_0 representa o quantum de fluxo magnético. Substituindo o valor do campo crítico superior encontrado na equação 2.5 calculamos um comprimento de coerência igual a 18,14 nm.

Comportamentos divergentes do convencional na dependência do campo crítico superior com a temperatura também já foram reportados na literatura para diversos outros materiais, tais como PbTaSe₂ (ALI *et al.*, 2014), LuNi₂B₂C (METLUSHKO *et al.*, 1997), YNi₂B₂C (SHULGA *et al.*, 1998), LaFeAsO_{0,89}F_{0,11} (HUNTE *et al.*, 2008), Ca₁₀(Pt₄As₈)(Fe_{1-x}Pt_x)₂As₂)₅ (MUN *et al.*, 2012). Nos materiais cuja dependência do campo crítico superior com a temperatura reduzida pode ser ajustada pela equação 2.5, a principal explicação apresentada pelos autores foi baseada em um cenário no qual mais de um *gap* supercondutor existe no material, além disso, para alguns autores, um mecanismo de pareamento distinto do proposto pela BCS pode surgir como explicação para o comportamento observado. Dessa forma, embora essa medida não seja suficiente para inferir qual seria esse mecanismo, é notável a assinatura de supercondutividade não convencional apresentada para esse material.

5.3 Calor específico

A Fig. 25 mostra a comparação entre as medidas realizadas em uma amostra policristalina e em uma coleção de pequenos monocristais. Em geral, o observado em materiais supercondutores convencionais é um comportamento descrito pela equação de Debye para o estado normal e um decaimento exponencial no estado supercondutor até $T = 0$ K. Embora algumas características observadas na Fig. 25 mostrem diferenças entre o comportamento das amostras, em ambos os casos a transição supercondutora ocorre nas proximidades de $T = 4$ K, em concordância com o que já havia sido observado em medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica.

A primeira divergência entre o comportamento observado nas duas amostras é a robustez da transição supercondutora nas Figs. 25a e 25b, a descontinuidade é bastante sutil no policristal, por outro lado, é mais evidente no material monocristalino, essa diferença pode ser devido a existência de poros e de segunda fase na amostra policristalina, como o calor específico é uma medida que depende fortemente do volume supercondutor, a existência desses defeitos podem colaborar para a diminuição no tamanho da descontinuidade em T_c .

Além disso, na medida da amostra policristalina, nota-se uma suave ondulação em $T^* = 0,75T_c \approx 3$ K, mesma temperatura na qual uma divergência na dependência de $\mu_0 H_{c1}(T)$ aparece, como mostrado na Fig. 22b. Ao exibir os dados como C_p/T vs T^2 , tanto a transição

supercondutora em T_c quanto esse sinal observado em T^* aparecem de forma mais intensa em ambos os casos. Na amostra policristalina essa segunda anomalia surge semelhante a um segundo pico, enquanto no monocristal, surge como uma ondulação na parte da curva onde se espera um comportamento exponencial.

Para o monocristal o valor da constante de Sommerfeld foi extraído da Fig. 25b, já para o policristal a constante de Sommerfeld foi calculada com base na Fig. 25c, os valores encontrados foram respectivamente: $\gamma_{poli} = 8,263 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ e $\gamma_{mono} = 9,823 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, valores próximos não só entre si. O valor calculado apresentado anteriormente é $\gamma_{calc} = 5,41 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Com esses valores, é possível estimar a constante de acoplamento elétron-fônon segunda a equação 3.6, para efeito de cálculo, devido a proximidade dos valores encontrados, apenas o valor da amostra policristalina será considerada. Substituindo os valores na equação encontramos $\lambda = 0,53$.

Os valores de β encontrados também são bastante próximos, a temperatura de Debye pode ser estimada utilizando a equação 3.4, chegando a um valor de 419 K. Finalmente, com os valores da constante de acoplamento elétron-fônon e da temperatura de Debye, podemos utilizar a equação de McMillan para estimar a temperatura crítica de transição supercondutora, substituindo esses valores na equação 3.5 e usando para o pseudopotencial de Coulomb um valor igual a $\mu^* = 0,12$, encontramos um valor de $T_c = 3,9 \text{ K}$, extremamente próximo do observado em todas as medidas experimentais.

Subtraindo do calor específico total a componente fonônica, podemos avaliar o comportamento do calor específico eletrônico desse material. Segundo a teoria BCS, a magnitude do *jump* na componente eletrônica do calor específico deve ser $\Delta C / \gamma T_c = 1,43$, um valor bastante superior ao observado tanto para a amostra policristalina ($\approx 0,10$), quanto para a amostra monocristalina ($\approx 0,30$).

Alguns fatores puramente experimentais devem ser considerados ao analisar esses números, o valor de 1,43 diz respeito a um material cujo volume supercondutor é 100%, esse volume não é atingido no material policristalino devido a existência de poros e de uma pequena fração de fase secundária, e também não é atingido no material monocristalino, uma vez que não se trata de uma única amostra sólida e sim de alguns vários pequenos monocristais, tais fatores justificariam um valor de $\Delta C / \gamma T_c < 1,43$.

Além disso, alguns outros materiais reportados na literatura reportam valores inferiores para a magnitude do *jump* e justificam esse comportamento com a possibilidade da existência de uma segunda banda supercondutora, uma vez que nesses casos observa-se uma diminuição da magnitude da descontinuidade no início da transição e um prolongamento do seu final (JOHNSTON; ABDEL-HAFIEZ; HERNAGEA, 2014; JIAO *et al.*, 2015; JURASZEK; HENKIE; CICHOREK, 2016; GOYAL; TIWARI; JHA, 2015).

Figura 25 – Dependência do calor específico com a temperatura em diversos diagramas comparando o observado em policristal e monocristal.

(a) Calor específico como função da temperatura para amostra policristalina

(b) Calor específico como função da temperatura para amostra monocristalina.

(c) $\frac{C_p}{T}$ vs T^2 para uma amostra policristalina.

(d) $\frac{C_p}{T}$ vs T^2 para uma amostra monocristalina.

(e) Fração eletrônica do calor específico para amostra policristalina.

(f) Fração eletrônica do calor específico para amostra monocristalina.

5.4 Rotação e relaxação de *spin* de muon

Os resultados das medidas de ZF- μ SR realizadas em $T = 0,1$ K e $4,6$ K são apresentados na Fig. 26, a dependência temporal da assimetria é ajustada pelo modelo representado pela equação 2.9, onde a constante A_{bg} diz respeito a qualquer sinal proveniente do suporte de prata, no qual a amostra estava colada. Utilizando também a equação 2.10 os valores de λ e σ_{KT} puderam ser calculados nas duas diferentes temperaturas medidas e são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Valores obtidos para a taxa de relaxação de muon (λ) e a componente σ_{sc} referente à rede de vórtices do material em $T = 0,1$ K e $T = 4,6$ K.

	T = 0,1 K	T = 4,6 K
λ (μs^{-1})	0,0525(5)	0,0337(6)
σ_{KT}	0,368(5)	0,368(5)

Fonte: (BHATTACHARYYA *et al.*, 2020b)

Figura 26 – Espectro da medida de ZF- μ SR mostrando o decaimento temporal da assimetria e o comportamento da taxa de relaxação de muon como função da temperatura.

(a) Decaimento de $A(t)$.

(b) λ como função da temperatura.

Fonte: adaptado de Bhattacharyya *et al.* (2020b)

Em materiais supercondutores convencionais, a taxa de relaxação de muons em $T < T_c$ não deve variar, o que se observa nas medidas para HfV_2Ga_4 é um aumento dessa taxa com a diminuição da temperatura. Esse comportamento indica a existência de uma flutuação de *spin* nesse material no estado supercondutor.

Ao aplicar um campo magnético transversal de magnitude 30 mT um comportamento oscilatório da assimetria, tanto em 0,1 K quanto em 4,75 K, é observado e mostrado na Fig. 27. Essa oscilação é descrita pela equação 2.11. Ao analisar os dados no estado normal ($T = 4,75$ K) é possível extrair a componente σ_N referente a contribuição magnética do núcleo dos átomos,

Figura 27 – Oscilação de $A(t)$ com campo magnético transversal de magnitude 30 mT aplicado em diferentes temperaturas, 0,1 K e 4,6 K.

(a) $A(t)$ para $T = 0,1$ K.

(b) $A(t)$ para $T = 4,75$ K.

Fonte: adaptado de Bhattacharyya *et al.* (2020b)

cujo valor é igual a $0,35 \mu s^{-1}$. Também é possível observar que em ambos os casos existe um ligeiro afunilamento do comportamento oscilatório no tempo, no estado normal isso se dá pelo fato da contribuição magnética vir dos núcleos dos átomos, homoganeamente distribuídos, por outro lado no estado supercondutor, esse afunilamento é devido a distribuição dos vórtices na estrutura do material.

A aplicação de campo magnético externo também permite avaliar a resposta do material em relação ao campo magnético interno medido, a Fig. 28 evidencia o comportamento diamagnético do material, quando abaixo de T_c e conforme a temperatura diminui, a magnitude do campo magnético interno aumenta no sentido contrário ao campo externo aplicado.

Por fim, um importante resultado derivado das medidas de TF- μ SR é a dependência da componente σ_{sc} como função da temperatura. Essa dependência é mostrada na Fig. 29 e foi analisada utilizando diferentes modelos para ajustar o *gap* supercondutor. O melhor ajuste considerou a existência de dois *gaps* supercondutores, descrito por uma função do tipo $(s+d)$ wave, o primeiro com valor $6,27 \pm 0,2$ eV e o segundo, $1,14 \pm 0,1$ eV. Como o valor do primeiro *gap* é maior do que o previsto na teoria BCS (3,53 eV), isso indica a existência de um acoplamento forte entre os elétrons nesse material.

Por fim, utilizando o método descrito por Hiller e Cywinski (1997) o comprimento de penetração em $T = 0$ K foi estimado em 797 nm e a densidade de portadores em $6,78(9) \times 10^{25} m^{-3}$.

Resultados semelhantes já foram apresentados na literatura como evidência de existência de mais de uma banda em diferentes materiais, como supercondutores a base de ferro e arsênio (EVTUSHINSKY *et al.*, 2009; KHASANOV *et al.*, 2009), cupratos (KEIMER *et al.*, 2015; KHASANOV *et al.*, 2007) e $Bi_4O_4S_4$ (BISWAS *et al.*, 2013)

Figura 28 – Variação do campo magnético interno do material em função da temperatura.

Fonte: adaptado de Bhattacharyya *et al.* (2020b)

Figura 29 – Dependência da componente σ_{sc} como função da temperatura ajustada por vários modelos

Fonte: adaptado de Bhattacharyya *et al.* (2020b)

Parte IV

Conclusões e comentários finais

6 Resumo dos principais resultados

Os dados apresentados nesse trabalho mostram que, do ponto de vista estrutural, o composto HfV_2Ga_4 cristaliza em uma estrutura tetragonal cujo protótipo é YbMo_2Al_4 . Nessa estrutura os átomos de Hf, V e Ga ocupam respectivamente as posições atômicas $2a$, $4d$ e $8h$ (0,303, 0,303, 0) e os parâmetros de rede observados nesse material são $a = 0,645$ nm e $c = 0,520$ nm, parâmetros obtidos experimentalmente e por métodos computacionais.

A simulação da estrutura cristalina desse composto mostra que os elétrons de valência são mais presentes nas proximidades dos átomos de V, gerando uma espécie de cadeia vertical na qual a densidade eletrônica é muito mais elevada, podendo ser responsável por um forte comportamento anisotrópico nesse material. Os estados presentes no nível de Fermi são majoritariamente oriundos dos orbitais d dos átomos de V. A estrutura de bandas desse material mostra um afastamento entre as bandas em algumas regiões específicas quando o acoplamento *spin*-órbita é considerado nos cálculos, comportamento também observado em alguns materiais cuja topologia não é trivial.

Por meio de medidas de susceptibilidade magnética, resistividade elétrica e calor específico é bastante evidente a existência de uma transição supercondutora em $T_c = 4,0$ K. Essa transição é mostrada pela separação entre as medidas ZFC e FC na susceptibilidade magnética, pela queda abrupta da resistividade elétrica até zero e pela descontinuidade observada no calor específico.

Os diagramas de campo crítico inferior e superior indicam uma forte divergência do comportamento quadrático observado na maioria dos materiais supercondutores, comparando os dados observados com diversos outros presentes na literatura, é possível sugerir que esse comportamento é devido a existência de mais de um *gap* supercondutor, além disso, também é possível que o pareamento dos elétrons para formação do par de Cooper seja regido por um mecanismo diferente do proposto pela teoria BCS.

Medidas de μSR novamente reforçam a existência de uma transição supercondutora em 4,0 K. Os dados obtidos nessas medidas foram melhor ajustados em um cenário que considera a existência de dois *gaps* supercondutores, descritos por uma função de onda $(s + d)\text{wave}$.

Por fim, pode-se concluir que o composto ternário HfV_2Ga_4 é um supercondutor com temperatura crítica igual a 4,0 K, apresenta um comportamento multibanda e potencialmente possui uma topologia não trivial.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Embora as tentativas de obtenção de amostras monocristalinas do composto HfV_2Ga_4 apresentadas nesse trabalho tenham sido frustrantes, diversas outras técnicas podem ser aplicadas para obtenção de monocristais, sendo essa uma sugestão para novos trabalhos. Com amostras monocristalinas seria muito importante checar a existência de anisotropia nesse material, uma vez que a grande densidade eletrônica observadas nas cadeias formadas pelos átomos de V podem gerar esse tipo de comportamento.

Medidas de resistividade elétrica sob aplicação de pressão externa também seriam bastante interessantes, uma vez que esse material possui assinaturas em sua estrutura de bandas que indicam a possível existência de uma topologia não trivial.

Por fim, HfV_2Ga_4 foi o primeiro membro supercondutor da família de compostos cuja estrutura protótipo é YbMo_2Al_4 , além disso, tanto simulações computacionais quanto alguns resultados preliminares sugerem a existência de supercondutividade quando átomos de Hf são substituídos por Sc ou Zr. O estudo sistemático desses novos compostos certamente traria informações relevantes para entender melhor as propriedades supercondutoras presentes nesse sistema MV_xGa_4 ($M = \text{Hf}, \text{Sc}, \text{Zr}$).

Referências

- ABDEL-HAFIEZ, M. *et al.* Temperature dependence of lower critical field h_{c1} shows nodeless superconductivity in fese. **Physical Review B**, v. 88, p. 174512, 2013.
- ADAMSKI, A.; KRELLNER, C.; ABDEL-HAFIEZ, M. Signature of multigap nodeless superconductivity in fluorine-doped ndfeaso. **Physical Review B**, v. 96, p. 100503, 2017.
- ADROJA, D. *et al.* Multigap superconductivity in thasfen investigated using μ sr measurements. **Physical Review B**, v. 96, p. 144502, 2017.
- ADROJA, D. *et al.* Superconducting ground state of quasi-one-dimensional $k_2cr_3as_3$ investigated using μ sr measurements. **Physical Review B**, v. 92, p. 134505, 2015.
- ALI, M. *et al.* Noncentrosymmetric superconductor with a bulk three-dimensional dirac cone gapped by strong spin-orbit coupling. **Physical Review B**, v. 89, p. 20505, 2014.
- ALLEN, P. Fermi-surface harmonics: A general method for nonspherical problems. application to boltzmann and eliasberg equations. **Physical Review B**, v. 13, p. 1416, 1976.
- ANNETT, J. Symmetry of the order parameter for high-temperature superconductivity. **Advances in Physics**, v. 39, p. 83, 1989.
- ASHCROFT, N.; NERMIN, N. **Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
- BARDEEN, J.; COOPER, L.; SCHRIEFFER, J. theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 108, p. 1175, 1957.
- BE, H.; OSHII, K.; ITAZAWA, H. Ferromagnetism in $erti_2ga_4$. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 70, n. 10, p. 3042, 2001.
- BHATTACHARYYA, A. *et al.* Evidence of nodal superconductivity in lafesih. **Physical Review B**, v. 101, p. 224502, 2020.
- BHATTACHARYYA, B. *et al.* Two-band superconductivity with unconventional pairing symmetry in hfv_2ga_4 . **Physical Review Research**, p. 022001, 2020.
- BISWAS, P. *et al.* Low superfluid density and possible multigap superconductivity in the bis_2 -based layered superconductor $bi_4o_4s_3$. **Physical Review B**, v. 88, p. 224515, 2013.
- BOHMER, A.; KREISEL, A. Nematicity, magnetism and superconductivity in fese. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, p. 023001, 2017.
- CANFIELD, P.; FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. **Philosophical Magazine B**, v. 65, n. 6, p. 1117, 1992.
- CHEN, J. *et al.* Evidence of nodal gap structure in the noncentrosymmetric superconductor y_2c_3 . **Physical Review B**, v. 83, p. 144529, 2011.
- CICHOREK, T. *et al.* Pronounced enhancement of the lower critical field and critical current deep in the superconducting state of $pros_4sb_{12}$. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 107002, 2005.

DUGDALE, S. First-principles study of electron-phonon superconductivity in ysn_3 . **Physical Review B**, v. 83, p. 012502, 2011.

ENTEL, P.; PETER, M. On the influence of fermi surface anisotropy on h_{c2} of weak and strong coupling superconductors. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 22, p. 613, 1976.

EVTUSHINSKY, D. *et al.* Momentum-resolved superconducting gap in the bulk of $ba_{1-x}k_xfe_2as_2$ from combined arpes and μ sr measurements. **New Journal of Physics**, v. 11, p. 055069, 2009.

FERREIRA, P. **Investigação ab initio de fases supercondutoras e topológicas em dicalcogenetos de metais de transição**. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

FERREIRA, P. *et al.* Insights into the unconventional superconductivity in hfv_2ga_4 and scv_2ga_4 from first-principles electronic-structure calculations. **Physical Review B**, v. 98, p. 045126, 2018.

FISK, Z. *et al.* The physics and chemistry of heavy fermions. **PNAS**, v. 92, n. 15, p. 6663, 1995.

FORNASINI, M.; PALENZONA, A. Crystal structure of the ternary $remo_2al_4$ phases (re = gd, er, yb). **Journal of Less-Common Metals**, v. 45, p. 137, 1976.

GINZBURG, V.; LANDAU, L. Phenomenological theory. **J. Exp. theor. Phys. USSR**, v. 20, p. 1064, 1950.

GOYAL, R.; TIWARI, B.; JHA, R. Specific heat of robust nb_2pds_5 superconductor. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, p. 1427, 2015.

GRANT, T. *et al.* Superconductivity in non-centrosymmetric $thcoc_2$. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 27, p. 035004, 2014.

HALLAS, A. **Practical approaches to crystal growth**. University of Maryland: Fundamental of Quantum Materials, 2020.

HILLER, A.; CYWINSKI, R. The classification of superconductors using muon spin rotation. **Applied Magnetic Resonance**, v. 13, p. 95, 1997.

HILLER, A.; QUINTANILLA, J.; CYWINSKI, R. Evidence for time-reversal symmetry breaking in the noncentrosymmetric superconductor $lanic_2$. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 117007, 2009.

HUNTE, F. *et al.* Two band superconductivity in $lafeaso_{0.89}f_{0.11}$ at very high magnetic fields. **Nature**, v. 453, p. 903, 2008.

INOSOV, D. *et al.* Weak superconducting pairing and a single isotropic energy gap in stoichiometric lifeas. **Physical Review Letters**, v. 104, p. 187001, 2010.

JIAO, W. *et al.* Multiband superconductivity in $ta_4pd_3te_{16}$ with anisotropic gap structure. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 27, p. 325701, 2015.

JIM, D. *et al.* Low-temperature specific heat of $u_{1-x}th_xbe_{13}$. **Physical Review B**, v. 49, p. 1540, 1994.

JOHNSTON, S.; ABDEL-HAFIEZ, M.; HERNAGEA, L. Specific heat of $Ca_{0.32}Na_{0.68}Fe_2As_2$ single crystals: Unconventional $s\pm$ multiband superconductivity with intermediate repulsive interband coupling and sizable attractive intraband couplings. **Physical Review B**, v. 89, p. 134507, 2014.

JURASZEK, J.; HENKIE, Z.; CICHOREK, T. Specific heat of the filled skutterudite superconductor $LaOs_4As_{12}$. **Acta Physica Polonica A**, v. 130, n. 2, p. 597, 2016.

KEIMER, B. *et al.* From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. **Nature**, v. 518, p. 179, 2015.

KHASANOV, R. *et al.* Two-gap superconductivity in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$: A complementary study of the magnetic penetration depth by muon-spin rotation and angle-resolved photoemission. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 187005, 2009.

KHASANOV, R. *et al.* Multiple gap symmetries for the order parameter of cuprate superconductors from penetration depth measurements. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 237601, 2007.

KIM, J.; ANDRAKA, B.; STEWART, G. Investigation of the second transition in $U_{1-x}Th_xBe_{13}$. **Physical Review B**, v. 44, n. 13, p. 6921, 1991.

KIMCZUK, T. *et al.* Superconductivity in the heusler family of intermetallics. **Physical Review B**, v. 85, p. 174505, 2012.

KLIMCZUK, T. *et al.* Superconductivity at 2.2 K in the layered oxypnictide $La_3Ni_4P_4O_{20}$. **Physical Review B**, v. 79, p. 012505, 2009.

KREIDENKO, F.; MARKIV, V.; SOKOLOVSKAYA, E. Isothermal section of triple system hf-v-ga at 800°C. **Vestn. Mosk. Univ.**, v. 2, n. 1, p. 1, 1975.

KREISEL, A.; HIRSCHFELD, P.; ANDERSEN, B. On the remarkable superconductivity of fese and its close cousins. **Symmetry**, v. 12, p. 1402, 2020.

LANGMANN, E. Fermi-surface harmonics in the theory of the upper critical field. **Physical Review B**, v. 46, p. 9104, 1992.

LI, S. *et al.* Linear temperature dependence of lower critical field in MgB_2 . **Physical Review B**, v. 64, p. 094522, 2001.

LIN, J. *et al.* Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in fese as revealed by low-temperature specific heat. **Physical Review B**, v. 84, p. 220507, 2011.

LOFLAND, S. *et al.* Magnetic ordering in RTi_2Ga_4 (R = Er, Ho, Dy). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 129, p. L120, 1994.

LUKE, G. *et al.* Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 . **Nature**, v. 394, p. 558, 1998.

MACHADO, A. *et al.* Evidence for topological behavior in superconducting Cu_xZrTe_{2-y} . **Physical Review B**, v. 95, p. 144505, 2017.

MANFRINETTI, P. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of Cu-rich Ce-Mn-Cu intermetallics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 379, p. 64, 2004.

MCMILLAN, W. Transition temperature of strong-coupled superconductors. **Physical Review**, v. 167, n. 2, p. 331, 1968.

METLUSHKO, V. *et al.* Anisotropic upper critical field of $LuNi_2B_2C$. **Physical Review Letters**, v. 79, p. 1738, 1997.

MISRA, P. **Heavy-Fermion Systems**. [S.l.]: Elsevier, 2008.

MUN, E. *et al.* Anisotropic h_{c2} up to 92 t and the signature of multiband superconductivity in $Ca_{10}(Pt_4As_8)((Fe_{1-x}Pt_x)_2As_2)_5$. **Physical Review B**, v. 85, p. 100502, 2012.

NEKRASOV, I.; PAVLOV, N. Electronic structure of fese monolayer superconductors. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 42, p. 891, 2016.

NICA, E.; YU, R.; SI, Q. Orbital-selective pairing and superconductivity in iron selenides. **npj Quantum Materials**, v. 2, p. 24, 2017.

OTT, H. *et al.* UBe_{13} : An unconventional actinide superconductor. **Physical Review Letters**, v. 50, p. 1595, 1983.

OTT, H. *et al.* Phase transition in the superconducting state of $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ ($x = 0-0.06$). **Physical Review B**, v. 31, p. 1651, 1985.

PANG, G. *et al.* Evidence for nodal superconductivity in quasi-one-dimensional $K_2Cr_3As_3$. **Physical Review B**, v. 91, p. 220502, 2015.

PHILLIPS, N. *et al.* Evidence for unconventional superconductivity in Upt_3 : Splitting of the specific heat anomaly at T_c . **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 162, p. 413, 1989.

PROHAMMER, M.; SCHACHINGER, E. Upper critical field of superconducting anisotropic polycrystals. **Physical Review B**, v. 36, p. 8353, 1987.

PROZOROV, R.; GIANNETTA, R. Magnetic penetration depth in unconventional superconductors. **Superconductor Science and Technology**.

RAM, S. *et al.* Electronic topological transition in $LaSn_3$ under pressure. **Physical Review B**, v. 85, p. 174531, 2012.

RASCHE, B. *et al.* Stacked topological insulator built from bismuth-based graphene sheet analogues. **Nature Materials**, v. 12, p. 422, 2013.

RAVEX, A. *et al.* Thermal conductivity and specific heat measurements on UBe_{13} . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 63, p. 400, 1987.

REN, C. *et al.* Evidence for two energy gaps in superconducting $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ single crystals and the breakdown of the Uemura plot. **Physical Review Letters**, v. 101, p. 257006, 2008.

REN, C. *et al.* Temperature dependence of the lower critical field h_{c1} in $SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ and $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ iron-arsenide superconductors. **Physica C**, v. 469, p. 599, 2009.

ROSA, P.; FISK, Z. **Crystal Growth of Intermetallics**. [S.l.]: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.

- SANTOS, F. *et al.* Unusual superconducting behavior in hfv_2ga_4 . **Physics Letters A**, v. 382, n. 15, p. 1065, 2018.
- SCHMALIAN, J. Failed theories of superconductivity. **Modern Physics Letters B**, v. 24, n. 27, p. 2679, 2010.
- SHULGA, S. *et al.* Upper critical field peculiarities of superconducting yni_2b_2c and $luni_2b_2c$. **Physical Review Letters**, v. 80, p. 1730, 1998.
- SMIDMAN, M. *et al.* Probing the superconducting gap structure of $(li_{1-x}fe_x)ohfese$. **Physical Review B**, v. 96, p. 014504, 2017.
- STEWART, G. Unconventional superconductivity. **Advances in Physics**, v. 66, n. 2, p. 75, 2017.
- STEWART, G. ube_{13} and $du_{1-x}th_xbe_{13}$: Unconventional superconductivity. **Journal of Low Temperature Physics**, 2019.
- SUBEDI, A.; SINGH, D.; DU, M. Electron-phonon superconductivity in $lanipo$. **Physical Review B**, v. 78, p. 060506, 2008.
- TAPPE, F. *et al.* Linear infinite cadmium chains in $caau_4cd_2$ and others intermetallics with $ybm_o_2al_4$ -type structure. **Monatshefte fur Chemie**, v. 144, p. 751, 2013.
- TRAN, V. *et al.* Muon-spin-rotation study of the superconducting properties of mo_3sb_7 . **Physical Review B**, v. 78, p. 172505, 2008.
- WERTHAMER, N.; HELFAND, E.; HOHENBERG, P. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field h_{c2} . iii. electron spin and spin-orbit effects. **Physical Review**, v. 147, n. 1, p. 295, 1966.
- WIRTH, S.; STEGLICH, F. Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales. **Nature Review Materials**, v. 1, p. 16051, 2016.
- XU, X. *et al.* Evidence of two energy gaps and fermi liquid behaviour in the $srpt_2as_2$ superconductor. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, p. 1427, 2015.
- YANG, H. *et al.* Order parameter of mgb_2 : A fully gapped superconductor. **Physical Review Letters**, v. 87, p. 167003, 2001.
- ZEHETMAYER, M. A review of two-band superconductivity: Materials and effects on the thermodynamic and reversible mixed-state properties. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 26, p. 043001, 2013.
- ZIMAN, J. **Electrons and Phonons, Classics Series**. Oxford: Oxford University Press, 2001.