UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

DANYELA CARDOSO CARVALHO

Investigação da supercondutividade em compostos do sistema Zr-V-Ga

Lorena
2018

DANYELA CARDOSO CARVALHO

Investigação da supercondutividade em compostos do sistema Zr-V-Ga

Dissertação de mestrado apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Magnetismo e Supercondutividade.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado.

Versão Corrigida

Lorena
2018

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

Carvalho, Danyela Cardoso

Investigação da supercondutividade em compostos do sistema Zr-V-Ga / Danyela Cardoso Carvalho;
orientador Antonio Jefferson da Silva Machado -
Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
61 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Magnetismo e Supercondutividade) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2018

1. Supercondutividade. 2. Intermetálicos . 3. Zr v-ga. 4. Multibanda. I. Título. II. Machado, Antonio Jefferson da Silva, orient.

Ao meu grande incentivador, melhor amigo e agora meu guia.

Obrigada, Vô!

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antonio Jefferson da Silva Machado, pela orientação e ensinamento no decorrer deste trabalho.

À toda minha família, que com muita paciência, amor e dedicação, apoiaram-me durante todo o meu aprendizado.

Aos meus amigos, meus aziz¹, por estarem presentes apesar da distância.

Ao meu amigo e namorado, Vítor Bindo, pelo carinho, amor e compreensão.

Aos colegas do Demar, pela grande ajuda com as minhas inúmeras dúvidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (Demar) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), por toda infraestrutura e espaço cedido e assim, tornando a realização deste trabalho possível.

Aos professores e técnicos dos laboratórios do Demar pelo auxílio na caracterização e processamento das amostras.

À Capes, pelo financiamento através de bolsa de pesquisa.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

¹ Aziz, palavra árabe que deriva de azza, que quer dizer “ser querido ou amado”.

RESUMO

CARVALHO, D. C. **Investigação da supercondutividade em compostos do sistema Zr-V-Ga**. 2018. 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Este trabalho teve como objetivo a investigação de novos materiais promissores para a supercondutividade presentes no sistema ternário do Zr-V-Ga. Os resultados apresentados de magnetização, resistividade e calor específico, mostram de forma inequívoca que o $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$ é um novo material supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora nas proximidades de 14,3K. O estudo do composto ZrV_2Ga_4 mostrou que a supercondutividade é revelada com temperatura crítica de aproximadamente 14,2 K. Medidas de calor específico realizadas nessas amostras evidenciam de forma clara manifestações de supercondutores multibandas. Outra investigação importante realizada foi a substituição parcial de vanádio por titânio na estequiometria do composto ZrV_2Ga_4 representado pela composição global $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_4$, revela que a substituição parcial de vanádio por titânio suprime a supercondutividade neste composto. Isto é mais evidente quando a substituição total de V por Ti suprime totalmente o comportamento supercondutor. Estes resultados sugerem que a supercondutividade pode ser dependente da unidade aniônica $[\text{V}_2\text{Ga}_4]^{4-}$. Finalmente, esta dissertação mostra que o sistema ternário Zr-V-Ga é bastante rico em fases supercondutoras ainda não reportadas na literatura.

Palavra chaves: Supercondutividade. Intermetálicos. Zr-V-Ga. Multibanda.

ABSTRACT

CARVALHO, D. C. **Investigation of superconductivity in compounds of the Zr-V-Ga system.** 2018. 61p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

This work aimed to investigate new promising materials for superconductivity present in the ternary system of Zr-V-Ga. The presented results of magnetization, resistivity and specific heat, show unequivocally that the $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$ is a new superconducting material with critical temperature of superconducting transition close to 14.3K. The study of compound ZrV_2Ga_4 showed that superconductivity is revealed at a critical temperature of approximately 14.2K. Specific heat measurements carried out on these samples clearly demonstrate manifestations of multiband superconductors. Another important investigation carried out was the partial substitution of vanadium by titanium in the stoichiometry of the ZrV_2Ga_4 compound represented by the global composition $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_4$, reveals that the partial substitution of vanadium by titanium suppresses the superconductivity in this compound. This is most evident when the total substitution of V for Ti totally suppresses the superconducting behavior. These results suggest that superconductivity may be dependent on the anionic unit $[\text{V}_2\text{Ga}_4]^{4-}$. The results presented in this dissertation reveal that the ternary system Zr-V-Ga is rich in new superconducting materials not reported yet.

Keywords: Superconductivity. Intermetallic. Zr-V-Ga. Multiband.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O gráfico mostra a resistividade elétrica em função da temperatura para o mercúrio (Hg), mostrando a transição para o estado supercondutor.	16
Figura 2 - Representação das linhas do campo magnético sendo excluídas quando o supercondutor atinge temperatura inferior a temperatura crítica	17
Figura 3 - Ilustração uma superfície tridimensional que separa o estado supercondutor do estado normal definida pelos parâmetros críticos J_c , T_c e B_c . ..	19
Figura 4 - Diagrama de fases campo magnético por temperatura (H vs T)	20
Figura 5 - Diagrama de fase ternário Zr-V-Ga.....	22
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura protótipo YbMo_2Al_4	23
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura protótipo $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	25
Figura 8 - Comparação entre a simulação teórica e o difratograma experimental obtido para uma amostra de composição $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$	32
Figura 9 - Micrografia com elétrons retroespalhados com 1.000x de ampliação para uma amostra de composição $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$	33
Figura 10 - Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC mostrando uma temperatura crítica próxima de 13.5 K.....	34
Figura 11 - Resistividade versus temperatura mostrando uma transição supercondutora nas proximidades de 14,2 K	35
Figura 12 - Comportamento do campo crítico superior como função da temperatura da amostra $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ mostra um comportamento previsto pela teoria BCS.....	37
Figura 13 - Curva da medida de calor específico (C_p/T) versus temperatura ao quadrado (T^2) para o $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$	38
Figura 14 - Magnetização em função da temperatura da amostra $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$	40
Figura 15 - Comparação entre a simulação teórica (em azul) e o difratograma experimental (em preto) obtido para uma amostra de composição $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$	41
Figura 16 - Comparação entre a simulação e o difratograma experimental obtido para a amostra de composição $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$	42

Figura 17 - Micrografia com elétrons retroespalhados com ampliação de 1.000x para uma amostra de composição $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$	43
Figura 18 - Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC mostrando uma temperatura crítica próxima de 13,2 K.	44
Figura 19 - Resistividade versus temperatura mostrando uma transição supercondutora nas proximidades de 13,8 K na amostra de $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$	45
Figura 20 - Comportamento do campo crítico superior em função da temperatura reduzida mostrando o comportamento previsto pela teoria BCS	46
Figura 21 - Calor específico C_p/T versus T^2 para a amostra $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$	47
Figura 22 - Comparação entre a simulação teórica e o difratograma experimental obtido para uma amostra de composição $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	48
Figura 23 - Micrografia com elétrons retroespalhados com ampliação de 1.000x da amostra de composição $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	49
Figura 24 - Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC mostrando uma temperatura crítica próxima de 14,1 K.	50
Figura 25 - Magnetização em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando de 2,7K a 14,7K	51
Figura 26 - Comportamento do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida, mostrando um forte desvio da teoria BCS.....	52
Figura 27 - Resistividade versus temperatura mostrando uma transição supercondutora nas proximidades de 14,3 K.....	53
Figura 28 - Comportamento do campo crítico superior como função da temperatura da amostra $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	54
Figura 29 - Curva da medida de calor específico (C_p/T) versus temperatura ao quadrado (T^2) para o $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Porcentagem atômica das fases presentes na micrografia da amostra ZrV_2Ga_4 34

Tabela 2- Porcentagem atômica das fases presentes na micrografia da amostra $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_4$ 44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Supercondutividade.....	16
2.1.1	Supercondutividade em materiais intermetálicos	21
2.2	Sistema ternário Zr-V-Ga	21
2.3	Protótipo YbMo_2Al_4	23
2.4	Protótipo $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	24
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1	Síntese das amostras	26
4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
4.1	Difração de Raios X.....	27
4.2	Magnetização.....	27
4.3	Resistividade	28
4.4	Calor específico	29
4.5	Microscopia eletrônica de varredura	30
4.5.1	Preparação Metalográfica.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1	$\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$	31
5.2	$\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$	39
5.3	$\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$	41
5.4	$\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$	47
6	CONCLUSÕES	57
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	58
	REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

A supercondutividade foi observada pela primeira vez no início do século XX, mesmo depois de 107 anos este fenômeno continua a despertar o interesse de muitos pesquisadores e constitui um dos campos mais ativos. Sendo responsável por seis prêmios Nobel, nos anos de 1913; 1972; 1973; 1987; 2003 e 2016 (GINZBURG, 2004), e futuramente por outros, pois apesar dos avanços e teorias propostas para explicar a supercondutividade, ainda há mecanismos que regem o fenômeno a serem explicados.

O interesse pela supercondutividade em materiais intermetálicos, vem da descoberta de comportamento multibanda no MgB_2 descoberto em 2001 por um grupo japonês (NAGAMATSU et al., 2001). Dentre os materiais intermetálicos estão os compostos ternários formados pelos elementos Zr-V-Ga, os quais ainda não tiveram sua propriedade supercondutora relatados na literatura.

Um dos compostos estudados do sistema ternário Zr-V-Ga neste trabalho, foi o composto intermetálico de estequiometria ZrV_2Ga_4 que cristaliza no protótipo YbMo_2Al_4 . Este tipo de protótipo foi muito explorado com relação às suas propriedades magnéticas em alguns membros desta família de ternários (FORNASINI; PALENZONA, 1976; GHOSH; RAMAKRISHNAN; CHANDRA, 1993; LOFLAND et al., 1994; MANFRINETTI et al., 2004; MATAR; POTTGEN, 2013; TAPPE et al., 2013). Entretanto, nenhum desses estudos exploram a possibilidade de existência de supercondutividade neste protótipo, o que foi um incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Assim, nesta dissertação serão mostrados resultados de caracterizações elétricas e magnéticas para novos supercondutores presentes no sistema ternário do Zr-V-Ga. Para ficar mais claro o trabalho será dividido em 4 partes, sendo: no primeiro capítulo a revisão bibliográfica acerca deste trabalho; no segundo capítulo e no terceiro serão discutidos os materiais e métodos utilizados e os resultados obtidos, respectivamente, e por fim, no quarto capítulo, as considerações finais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Supercondutividade

A supercondutividade foi descoberta em 1911, por H. K. Onnes, após encontrar uma forma de liquefazer o hélio em 1908 e assim atingir temperaturas da ordem de 4,2K (BENNEMANN; KETTERSON, 2003). Ao investigar a relação da resistência elétrica em função da temperatura do mercúrio (Hg), descobriu que nas proximidades de 4,2 K a resistência elétrica tem uma queda abrupta para o estado de resistência nula e assim permanece a temperaturas inferiores, como mostrado na Figura 1:

Figura 1 - O gráfico mostra a resistividade elétrica em função da temperatura para o mercúrio (Hg), mostrando a transição para o estado supercondutor.

Fonte: Bennemann; Ketterson (2003)

A temperatura de transição entre o estado normal e supercondutor é chamada de temperatura crítica ou temperatura de transição supercondutora (T_c). Depois dessa descoberta o mesmo comportamento foi visto em outros metais e ligas metálicas tais como: estanho, chumbo, alumínio, nióbio, NbTi entre outros (SCHMIDT, 1997).

Pouco tempo depois observou-se que a supercondutividade pode ser anulada não só pelo aquecimento do material, mas também pela aplicação de um

campo magnético. Esse campo foi então entendido como outra propriedade crítica do supercondutor e é chamado de campo magnético crítico H_c . Em 1933 W. Meissner e R. Ochsenfeld descobriram que a densidade de fluxo magnético (B) é expelida abaixo da temperatura de transição supercondutora (T_c), isto é, $B = 0$ dentro de um material supercondutor – que passou a ser chamado de efeito Meissner-Ochsenfeld (SMITH; WILHELM, 1935). Este importante efeito é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Representação das linhas do campo magnético sendo excluídas quando o supercondutor atinge temperatura inferior a temperatura crítica

Fonte: Pureur (2012)

Os irmãos F. London e H. London, em 1934, formularam a primeira teoria fenomenológica da supercondutividade baseados no modelo de dois fluidos. A teoria formulada por eles, representa um modelo mais simples do efeito Meissner e a relaciona com outro fenômeno, resistência nula (LONDON; LONDON, 1935). Além disso, a teoria dos irmãos London oferece uma relação para o comprimento de penetração de London (λ), que representa uma fina camada do material, onde o campo magnético não é expulso quando o material é resfriado abaixo da T_c .

Após 15 anos da teoria fenomenológica dos irmãos London, em 1950, Ginzburg e Landau formularam uma teoria fenomenológica, conhecida como teoria GL. Nesta formulação, todas as características e propriedades da supercondutividade seguem da função termodinâmica chamada densidade de energia livre. Assim, esta teoria surge da proposta em que a energia livre de Helmholtz pode ser expandida numa série de potências do parâmetro de ordem, como a teoria de transição de fase de segunda ordem formuladas por Landau em

1937 (GINZBURG, 2004). Um parâmetro supercondutor que surge naturalmente da teoria GL é o comprimento de coerência (ξ), que está relacionado com a variação do parâmetro de ordem na região supercondutora a partir de uma região normal. Esta teoria também oferece uma explicação fenomenológica adequada para a quantização de fluxo no estado misto (OWENS; POOLE, CHARLES P, 2002).

A maior contribuição teórica no campo da supercondutividade foi dada pela teoria desenvolvida em 1957 por John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer e, é conhecida como teoria BCS em referência aos seus sobrenomes (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957). Na teoria BCS propõem-se que todos os elétrons de condução do material podem formar pares de Cooper de tal forma que as fases de todas as funções de onda estejam correlacionadas como bósons.

A presença de pares de elétrons correlacionados produz um estado que é menor em energia do que o estado normal, em que as ondas de elétrons isoladas se movem através da rede de forma não correlacionada. Esta transição de fase quântica de férmions para bósons ocorre através de um gap que é aberto no nível de Fermi. Assim, a teoria BCS prevê a estabilidade de um estado único no qual as ondas de pares de elétrons se movem através de uma rede sem serem espalhadas, isto corresponde a um estado de resistência zero (SCHMIDT, 1997).

A teoria BCS também pode explicar outras propriedades do estado supercondutor, por exemplo, a existência de um campo crítico. Este é o valor de um campo magnético aplicado que fornece energia suficiente para quebrar a ligação elétron-elétron nos pares de Cooper. O gap supercondutor e, assim, a energia de ligação dos pares aumenta à medida que a temperatura é reduzida abaixo de T_c ; portanto, o campo crítico aumenta à medida que a temperatura é reduzida (OWENS; POOLE, CHARLES P, 2002).

As propriedades térmicas, eletromagnéticas e o campo crítico de um supercondutor são consequências da existência de um gap. As excitações de elétrons através do gap dão origem ao comportamento exponencial do calor específico no estado supercondutor abaixo da T_c . A transição supercondutora é uma transição de fase de segunda ordem, ou seja, não há calor latente envolvido na transição (POOLE et al., 2007).

Apesar do sucesso da teoria BCS em explicar o funcionamento dos supercondutores próximos do zero absoluto ela falha ao tentar explicar o

funcionamento dos supercondutores de alta temperatura crítica e em prever quais materiais podem ser supercondutores. Estas questões assim como outras, permanecem em aberto e impulsionam os pesquisadores desta área a buscarem os mecanismos que regem este fenômeno (SHEAHEN, 2002).

Outra formulação importante para a supercondutividade foi realizada em 1966, permitindo definir o campo magnético crítico superior no limite sujo, ou seja, quando comprimento de coerência é maior que o livre caminho médio do elétron ($\xi > l$). Essa teoria ficou conhecida como WHH, homenageia os seus autores (WERTHAMER; HELFAND; HOHENBERG, 1966).

É importante ressaltar que experimentalmente é possível verificar que caso a intensidade do campo magnético tenha um aumento acima de um determinado valor que varia para cada material e a geometria da amostra, o material sai do estado supercondutor. Esse fato foi observado por Onnes, que também verificou que o aumento da densidade da corrente elétrica acima de um valor crítico, leva o material para o estado normal. Portanto, o estado supercondutor depende de três parâmetros com valores críticos identificados, isto é, abaixo destes valores os materiais são supercondutores: temperatura, campo magnético e densidade de corrente (SHEAHEN, 2002), representada respectivamente por T_c , B_c e J_c , conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 - Ilustração uma superfície tridimensional que separa o estado supercondutor do estado normal definida pelos parâmetros críticos J_c , T_c e B_c .

Fonte: Bennemann; Ketterson (2003)

Os materiais supercondutores são divididos em dois tipos (I e II), os do tipo I são compostos pelos metais e por algumas ligas que exibem temperaturas baixas (inferior a 30K) para se tornarem supercondutores, foram os primeiros supercondutores a serem descobertos. Já os supercondutores do tipo II são compostos cerâmicos ou ligas metálicas. Alguns supercondutores cerâmicos do tipo II possuem, em geral, temperatura crítica alta e os mecanismos que levam esses materiais a apresentar supercondutividade ainda são objetos de estudo (SHEAHEN, 2002; SHRIVASTAVA, 2017). A Figura 4 mostra o diagrama de fases do campo magnético versus a temperatura para cada tipo de material supercondutor, I e II, respectivamente.

Figura 4 - Diagrama de fases campo magnético por temperatura (H vs T)

Fonte: Autoria própria

Os supercondutores do tipo I apresentam somente um valor de campo crítico, enquanto os supercondutores do tipo II apresentam dois valores de campo crítico, H_{c1} e H_{c2} . Nos supercondutores do tipo II à medida que o campo crítico aumenta e ultrapassa o valor de H_{c1} , o supercondutor permanece no estado misto devido a penetração de fluxo. Quando o valor do campo crítico superior (H_{c2}) é atingido, o material está no seu estado normal (SCHMIDT, 1997).

Dentro dos supercondutores do tipo II uma classe voltou a se destacar no meio científico nos últimos anos, que são os supercondutores intermetálicos. Esse será o assunto discutido no próximo tópico.

2.1.1 Supercondutividade em materiais intermetálicos

Durante as últimas três décadas, a pesquisa em supercondutividade foi dedicada principalmente à descrição e compreensão das propriedades físicas e químicas dos sistemas que contêm óxidos de cobre (MARQUES et al., 2016). Por outro lado, os intermetálicos são compostos facilmente reproduzíveis e têm estrutura mais simples do que os chamados cupratos que são cerâmicas com camadas de Cu-O.

Entre os compostos intermetálicos, os diboretos binários foram os mais estudados na última década, uma vez que o composto de diboreto de magnésio (MgB_2) mostrou supercondutividade com temperatura de transição de 39,0 K (NAGAMATSU et al., 2001). Além da preocupação com a temperatura crítica, o MgB_2 foi o primeiro material reconhecidamente multibanda. Isto significa que a supercondutividade pode existir em duas bandas distintas.

Essas propriedades aumentaram as expectativas de obtenção de materiais supercondutores de alta temperatura com estrutura simples, além de oferecer a possibilidade de estudar e aplicar uma nova classe de materiais supercondutores (MARQUES et al., 2016).

Na literatura atual são encontrados inúmeros trabalhos com materiais intermetálicos, devido a outro trabalho com resultados promissores desenvolvido no grupo motivou o desenvolvimento deste trabalho, o qual será exposto no próximo tópico.

2.2 Sistema ternário Zr-V-Ga

O sistema ternário Zr-V-Ga foi investigado por pesquisadores da união soviética em 1975, sendo eles: F.S Kreydenko, E.M Sokolovskaya, V.S Zubchenko, and V.Y Markiv (KREYDENKO et al., 1975). O artigo publicado apresenta o equilíbrio termodinâmico numa seção isotérmica à 800°C, conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 - Diagrama de fase ternário Zr-V-Ga

© ASM International 2006.

Diagram No. 990276

Fonte: Kreydenko et al. (1975)

No sistema ternário Zr-V-Ga existem oito fases ternárias nas seguintes composições: $\text{Zr}_{0.88}\text{V}_{0.12}\text{Ga}$, $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$, $\text{Zr}_7\text{VGa}_{12}$, $\text{ZrV}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$, $\text{ZrV}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}$, $\text{ZrV}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}$, ZrV_2Ga_4 e ZrVGa .

Em outro trabalho realizado no nosso grupo, foi mostrado que o composto HfV_2Ga_4 é um exemplo de um novo supercondutor multibanda (SANTOS et al., 2018). Assim, o principal interesse é estudar a possibilidade de supercondutividade em outro membro da família de estequiometria ZrV_2Ga_4 .

Neste contexto outras estequiometrias também foram exploradas com o objetivo de checar a existência do composto e explorar a possibilidade de supercondutividade. Os protótipos estudados neste trabalho serão discutidos nos tópicos a seguir.

2.3 Protótipo YbMo_2Al_4

Em 1976, o protótipo YbMo_2Al_4 foi descoberto por M. L. Fornasini e A. Palenzona durante a preparação de amostras de YbAl_2 e ErAl_2 em cadinhos de molibdênio. As análises de micrografia e de Difração de Raios X (DRX) mostraram a formação de uma nova fase com propriedades estruturais e químicas peculiares (FORNASINI; PALENZONA, 1976).

Nesse protótipo, os átomos de itérbio (Yb) ocupam as posições definidas pelas coordenadas $2(a) 0; 0; 0$, enquanto os átomos de molibdênio (Mo) ocupam as posições definidas por $4(d) 0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}$, e alumínio (Al) nas posições $8(h) 0.303; 0.303; 0.0$. Cristaliza-se numa simetria tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ com número Pearson 139 e com parâmetros de rede $a = b = 6.71 \text{ \AA}$ e $c = 5.31 \text{ \AA}$.

A Figura 6 mostra uma representação esquemática da célula unitária de um composto de estequiometria YbMo_2Al_4 , onde os átomos de itérbio (Yb) são representados por esferas azuis escuras, os átomos de alumínio (Al) por esferas azuis claras e os átomos de molibdênio (Mo) por esferas vermelhas.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura protótipo YbMo_2Al_4

Fonte: Autoria própria elaborada com o programa VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis)

Na Figura 6, é possível perceber que os átomos de itérbio (Yb) são cercados por 12 átomos de alumínio (Al) numa configuração do tipo gaiola. Ao mesmo tempo, o átomo de itérbio (Yb) também é cercado por oito átomos de molibdênio (Mo).

Se considerarmos a diferença de eletronegatividade entre os átomos de Yb e de Al, podemos considerar que a ligação covalente joga um papel preponderante nesta estrutura. Neste contexto, podemos esperar para este tipo de material um comportamento semicondutor ou de um metal com elétrons fracamente deslocalizados, ou seja, elétrons itinerantes devido ao laço covalente (FORNASINI; PALENZONA, 1976).

Um grupo de pesquisadores da Ucrânia (na época União Soviética) em 1980 reportaram a descoberta de vários materiais que cristalizam neste protótipo tais como: HfV_2Ga_4 , ZrV_2Ga_4 , ScV_2Ga_4 , ErTi_2Ga_4 , HoTi_2Ga_4 , DyTi_2Ga_4 , entre outros (GRIN et al., 1980). Diversos compostos com essa estrutura protótipo foram estudados na literatura sob a ótica das propriedades magnéticas e elétricas, entre eles destacam-se $\text{CeMn}_{1,3}\text{Cu}_{4,7}$ (MANFRINETTI et al., 2004), RTi_2Ga_4 (R = Ho, Er, Dy) (GHOSH; RAMAKRISHNAN; CHANDRA, 1993; LOFLAND et al., 1994; MATAR; POTTGEN, 2013; TAPPE et al., 2013) e TCd_2Au_4 (T = Ca, Sr, Eu) (TAPPE et al., 2013).

2.4 Protótipo $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$

Em 1986, os pesquisadores V.Y Markiv e N.N Belyavina, sendo que um deles já havia investigado o diagrama de fase do sistema Zr-V-Ga, descobriram o composto $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$ (MARKIV; BELYAVINA, 1986). Esse protótipo cristaliza numa simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ com número Pearson 62 e com parâmetros de rede $a = 16,83 \text{ \AA}$; $b = 5,47 \text{ \AA}$ e $c = 13,77 \text{ \AA}$. A Figura 7 representa a estrutura cristalina do protótipo $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$, sendo os átomos de zircônio (Zr) são representados por esferas azuis escuras, os átomos de vanádio (V) por esferas azuis claras e os átomos de gálio (Ga) por esferas vermelhas.

Figura 7 - Representação esquemática da estrutura protótipo $Zr_3V_2Ga_4$

Fonte: Autoria própria elaborada com o programa PCW (PowderCell para Windows)

Embora o composto exista, não é possível encontrar na literatura informações sobre as propriedades gerais deste intermetálico ternário com estrutura cristalina de baixa simetria.

Assim, motivados pelo exposto acima, a seguir apresentaremos os resultados obtidos neste trabalho no sistema ternário Zr-V-Ga. Neste cenário apresentado nesta revisão, supercondutividade é explorada em fases deste sistema que cristalizam no protótipo $YbMo_2Al_4$ e $Zr_3V_2Ga_4$.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese das amostras

As amostras foram sintetizadas a partir de pedaços dos elementos de alta pureza (superior a 99%) pesados na estequiometria desejada para cada liga. Posteriormente, fundidas em forno por fusão a arco voltaico com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, eletrodo consumível de tungstênio e atmosfera inerte de argônio de alta pureza, onde a corrente pode ser controlada com precisão. Este é um requisito importante tendo em vista a baixa temperatura de fusão do gálio ($T_{f\text{Gálio}} \sim 30^\circ\text{C}$). Um *getter* de titânio foi utilizado para absorver o oxigênio residual presente no interior do forno.

Os compostos produzidos foram: $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$, $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$, $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$, $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$. As amostras brutas de fusão foram caracterizadas por difração de raios – x e eventualmente, dependendo do resultado observado, foram submetidas a um tratamento térmico cuja temperatura dependerá do sistema em estudo.

Para testar o efeito do tratamento térmico nas amostras brutas, todas as amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo seladas com argônio de altíssima pureza e submetidas a tratamentos térmicos entre 800°C a 1.000°C e com tempo de tratamento térmico de 48 a 140 horas, com rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Os parâmetros do tratamento térmico (tempo e temperatura) foram estudados individualmente para cada amostra. Após o tratamento térmico mencionado, as amostras foram resfriadas rapidamente com o objetivo de aprisionar as fases presentes em equilíbrio nessa temperatura.

4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1 Difração de Raios X

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização cristalográfica usadas para identificar fases cristalinas presentes no material.

A difração de raios X foi realizada no Laboratório de difração de raios X e fluorescência de raios X (DRX e FRX) do Departamento de Engenharia de Materiais (Demar) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) e o equipamento utilizado foi um difratômetro Panalytical Empyrean. Para esta análise foi utilizada uma radiação característica de cobre K_{α} com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de varredura 2θ entre 10 e 90°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 120s. As análises dos difratogramas foram feitas nos programas PowderCell para Windows (PCW) e X'Pert HighScore Plus. A identificação das substâncias cristalinas é feita através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de referência no banco de dados do Person's Crystal Data publicado por ASM International. As amostras que apresentaram difratogramas, com o mínimo de fase secundária, foram refinados pelo método de Rietveld pelo programa X'Pert HighScore Plus e as fichas de difração são provenientes da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.2 Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas no equipamento PPMS Evercool II da Quantum Design Inc. usando o sistema de amostra vibrante (VSM) com a aplicação de um campo magnético externo, sob regimes Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC). No regime ZFC, a amostra é resfriada em campo magnético nulo até a temperatura de 2,5K. Quando a amostra atinge um equilíbrio estável nesta temperatura, ela é submetida à um campo magnético DC de excitação muito baixo, tipicamente 20 Oe. Em seguida a temperatura vai aumentando lentamente e a magnetização é medida através do desequilíbrio entre duas bobinas em oposição, até uma temperatura acima da temperatura crítica supercondutora. O regime FC é executado da seguinte forma: a amostra é resfriada

novamente até a temperatura de 2,5 K com o mesmo campo aplicado no regime ZFC. A diferença entre as curvas ZFC e FC é usada como critério de definição do T_c de “onset”. Esta caracterização tem a finalidade de confirmar a transição supercondutora através do comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H), e a partir do comportamento da magnetização em função da temperatura (M vs T) possibilita a estimativa da fração supercondutora em porcentagem do volume obtido no regime ZFC a partir da equação mostrada a seguir:

$$V = \left(\frac{4\pi M\rho}{H} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, M é a magnetização normalizada pela massa da amostra medida, ρ é a densidade absoluta obtida através da célula unitária do composto e H é o campo magnético aplicado durante a medida. Importante destacar neste momento que este procedimento é feito no sistema CGS.

Além da medida de magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC, o comportamento da medida de M vs H dentro de um intervalo de isothermas permite construir o diagrama de fase de campo crítico inferior versus temperatura a partir dos dados do regime linear de cada curva quando separado da região não linear. O $(\mu_0 H_{c1}(T))$ possibilita a estimativa do comprimento de penetração de London λ , através da expressão 2:

$$\mu_0 H_{c1(0)} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_0^2} [Oe] \quad (2)$$

Onde ϕ_0 representa o quantum de fluxo magnético, cujo valor é igual a $2,068 \times 10^{-7} \text{Oe.cm}^2$

4.3 Resistividade

O transporte de corrente elétrica das amostras foi medido utilizando o método padrão das quatro pontas com contatos feitos utilizando fios de cobre e aplicando-se uma corrente de 5,0 mA, no intervalo de temperatura entre 2 a 300K e aplicando campo magnético que varia entre 0 a 9,0T. Para melhor definição dos parâmetros geométrico e, portanto, melhor precisão na definição da resistividade, as amostras foram cortadas e lixadas para obter o formato de paralelepípedos e a menor espessuras possível. Posteriormente as dimensões das amostras foram

cuidadosamente medidas para que o resultado mostrasse a dependência da resistividade com a variação de temperatura.

Esta caracterização permite determinar o campo crítico superior ($\mu_0 H_{c2}(T)$) a partir dos valores médios das transições apresentadas na medida de resistividade elétrica versus temperatura com diferentes valores de campo magnético aplicado. A estimativa do $\mu_0 H_{c2}(0)$ (em zero Kelvin) foi realizada utilizando a teoria WHH, no limite sujo do livre caminho médio dado por:

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0,693 \cdot T_c \left(\frac{dH}{dT} \right)_{T=T_c} [T] \quad (3)$$

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

$$\mu_0 H_{c2(0)} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_0^2} [T] \quad (4)$$

Onde ϕ_0 representa o quantum de fluxo magnético, cujo valor é igual a $2,068 \times 10^{-15} \text{ T.m}^2$.

4.4 Calor específico

A medida de do calor específico (C_p) com a temperatura foi feita em campo magnético nulo usando um calorímetro no equipamento PPMS Evercool II através do método de relaxação térmica. O estado normal do calor específico medido em campo magnético nulo é ajustado pela chamada aproximação de Debye dada por:

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (5)$$

Onde o primeiro termo, corresponde as contribuições eletrônicas e o segundo termo, as contribuições da rede. A partir do valor do coeficiente β é possível determinar a temperatura de Debye:

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4}{5\beta} nR \right)^{\frac{1}{3}} [K] \quad (6)$$

Onde n é igual ao número de átomos diferentes na célula unitária do composto e R corresponde a constante dos gases, cujo valor é $8,31446 \text{ J/mol.K}$. Com este valor foi possível estimar o acoplamento elétron-fônon (λ_{ep}) através da relação de McMillan (MCMILLAN, 1968):

$$\lambda_{ep} = \frac{1,04 + \mu^* \ln\left(\frac{\theta_D}{1,45T_c}\right)}{(1 - 0,62 \mu^*) \ln\left(\frac{\theta_D}{1,45T_c}\right) - 1,04} \quad (7)$$

Onde μ^* é a constante da repulsão de coulomb, cujo valor típico é de 0,10.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, se baseia na detecção das interações do feixe eletrônico primário incidente em uma amostra. Cada análise depende do tipo de radiação detectada. Utiliza-se elétrons secundários para análises topográficas; retroespalhados para análises de composição elementar.

As análises de MEV foram feitas no equipamento da Hitachi modelo TM3000 com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Oxford acoplado. As micrografias obtidas foram analisadas através do programa ImageJ com a finalidade de estipular a porcentagem de fases secundárias da amostra. Para realizar a caracterização das amostras, a mesmas foram preparadas por metalografia, conforme descrito a seguir:

4.5.1 Preparação Metalográfica

Para a realização das micrografias das amostras, elas foram previamente preparadas para que assim suas estruturas/fases sejam reveladas. As amostras foram embutidas a frio usando a resina acrílica da Arotec. A fração das amostras utilizadas para embutimento foram fracionadas com auxílio de um cadinho e almofariz, pois foi verificado que o corte na isomet era inviável devido à sua fragilidade, ocasionado a perda da amostra. Em uma politriz, foram utilizadas lixas de granulação P600 e P800 para remoção do excesso da resina de embutimento. Posteriormente lixas com granulação de P1000, P1200, P2500 e P4000 para revelar a estrutura/fase da amostra. Para o polimento das amostras foi utilizado solução OP-S da Struers. A preparação metalográfica foi realizada com o auxílio do microscópio ótico Axiovert 40 Mat da Zeiss, para verificar a eliminação de riscos e possíveis manchas oriundas da solução de polimento ou de água.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são mostrados os resultados obtidos referentes às técnicas adotadas no capítulo anterior (4) para o estudo dos compostos de composições: $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$, $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$, $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$, $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$.

As amostras que cristalizam no protótipo YbMo_2Al_4 foram produzidas com deficiência em gálio pois resultados preliminares revelam que a supercondutividade é extremamente dependente da estrutura de defeitos gerados no sítio de gálio dentro do limite de solubilidade do composto. Isto foi feito baseado na experiência prévia do aluno de doutorado Frederico Benedetto que observou que os defeitos no sítio de Ga são fundamentais para as propriedades supercondutoras observadas no composto da mesma família de estequiometria HfV_2Ga_4 , publicado recentemente como um novo material com características de multibanda (SANTOS et al., 2018). A fim de verificar o valor ideal para a produção das amostras foram produzidas amostras com as composições nominais deficientes em Ga. Assim, vamos começar a discussão pelo composto de estequiometria $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ que cristaliza no protótipo YbMo_2Al_4 .

5.1 $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$

Os resultados apresentados a seguir são de uma amostra de $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$, a qual foi fundida em forno a arco e tratada a 800°C por 140 horas. O tempo utilizado foi definido a partir de um processo de otimização da cinética de formação da fase.

O tempo utilizado foi definido a partir de um processo de otimização cinética da formação da fase. Amostras que foram produzidas com variação de vanádio com valores de 1,9; 1,96 e 2,3, e variação de gálio com valores de 3,6 e 3,85, mostram forte presença da V_3Ga . Composto que apresenta temperatura de transição supercondutora na proximidade de 16,5K, e pode influenciar através da formação de cluster no material em estudo, o que vem a ser um resultado indesejado. Cabe ressaltar que a fase $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ é a melhor composição obtida neste sistema.

A Figura 8 mostra um difratograma de raios-X da amostra $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ refinado utilizando o software programa X'Pert HighScore Plus. Nessa figura é possível observar uma boa concordância entre os dados experimentais da amostra produzida e o calculado via Método de Rietveld, representados pelas linhas

vermelha e preta, respectivamente. A linha azul representa a diferença entre os dados experimentais e o difratograma calculado.

Os parâmetros de rede para este composto são: $a=b= 6.462 \text{ \AA}$ e $c= 5.207 \text{ \AA}$. Entretanto, alguns pequenos picos que não são pertencentes à fase de interesse podem ser observados nas proximidades de $2\theta = 38^\circ$, 42° e 46° , os quais estão identificados com asterisco (*). Esses picos correspondem a formação de fase secundária do composto binário de ZrGa_2 . A quantificação via método de Rietveld mostrou que a fase adicional representa aproximadamente 3% do total da amostra.

Figura 8 - Comparação entre a simulação teórica e o difratograma experimental obtido para uma amostra de composição $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

O refinamento executado mostra um excelente acordo entre o resultado experimental e o resultado teórico para o protótipo YbMo_2Al_4 . A Figura 9 mostra a micrografia da amostra em questão, confirmando assim o resultado obtido no difratograma. Nesta figura, as regiões mais claras são pequenas ilhas de composição ZrGa_2 verificada por EDS e a região escura é a matriz de composição

desejada ($\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$). É importante destacar que estas medidas são totalmente consistentes com o difratograma mostrado na Figura 8, onde os picos de ZrGa_2 são observados. Outro aspecto importante é que a fase ZrGa_2 não é uma fase supercondutora. Isto significa que qualquer propriedade supercondutora observada não pode vir desta fase secundária.

Figura 9 - Micrografia com elétrons retroespalhados com 1.000x de ampliação para uma amostra de composição $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

A análise da micrografia através do programa ImageJ mostra que a porcentagem da fase clara é de aproximadamente 2,8%, este valor concorda com o valor obtido via método de Rietveld.

A análise de EDS mostrou-se precisa quando realizada na matriz da amostra (região escura), porém na fase adicional (região clara) não é possível obter um valor com precisão devido a fase apresentar precipitados finos. Foi observado que nas proximidades da fase clara há um aumento na porcentagem do elemento zircônio. Essa relação é mostrada na tabela a seguir:

Tabela 1- Porcentagem atômica das fases presentes na micrografia da amostra ZrV_2Ga_4

Elemento	Fase escura	Fase clara
	% Atômica	% Atômica
Zircônio	$17,12 \pm 0,367$	$27,29 \pm 0,417$
Vanádio	$29,618 \pm 0,079$	$22,65 \pm 0,550$
Gálio	$53,25 \pm 0,287$	$50,05 \pm 0,133$

Fonte: Autoria própria.

Na tabela 1, a região da fase clara mostra um aumento significativo de zircônio. Os dados obtidos mostram uma relação atômica que sugere a formação de fase de ZrGa_2 .

A Figura 10 mostra os resultados de magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC obtidos em amostras policristalinas de $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$. O inserto desta figura mostra o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado.

Figura 10 - Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC mostrando uma temperatura crítica próxima de 13.5 K

Fonte: Autoria própria.

Nesta figura, a magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC (Zero field Cooled) e FC (Field Cooled) é mostrada. O comportamento supercondutor com temperatura crítica próxima de 13.5 K é bastante claro sugerido pela diferença nos dois regimes ZFC e FC. O cálculo de volume da fração supercondutora mostrou um valor de 70,17%, sugerindo que este material seja um supercondutor volumétrico, ou “bulk”. O inserto desta figura mostra o comportamento de M vs H típico de um supercondutor do tipo II como era de se esperar. Além do mais, o formato da curva sugere um material com campo crítico superior relativamente alto.

A Figura 11 mostra o resultado da resistividade em função da temperatura, onde uma clara transição supercondutora com temperatura crítica de onset próxima de 14,2 K pode ser observada. Este resultado é completamente consistente com o resultado de magnetização mostrado na Figura 10.

Figura 11 - Resistividade versus temperatura mostrando uma transição supercondutora nas proximidades de 14,2 K

Fonte: Autoria própria.

O inserto da Figura 11 mostra o comportamento da magnetorresistência em função da temperatura para campos magnéticos aplicados dentro do intervalo de campo magnético aplicado entre $0 \leq \mu_0 H \leq 9,0$ T. Note que o material ainda é supercondutor acima de 10,0 K, T_c de 11,4K, mesmo com campo aplicado de 9,0T. Pode-se verificar uma transição supercondutora relativamente estreita, o que revela um bom caminho percolativo da amostra policristalina obtida, em campo magnético nulo e, ao mesmo tempo, o deslocamento da transição com campo magnético aplicado é típico de um comportamento supercondutor. Assim, estes resultados mostram sem ambiguidade um real comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima a 14,2 K na resistividade a campo magnético nulo (T_c de onset). Esta temperatura crítica é consistente em ambas as medidas e a robustez do comportamento supercondutor com campo magnético aplicado, sugere que se trata de um supercondutor volumétrico (bulk). Assim, estes resultados demonstram um novo material supercondutor ainda não reportado na literatura. O inserto da Figura 11 permite construir um diagrama de fases do campo crítico superior em função da temperatura reduzida dada pela relação T/T_c . Para construir tal diagrama usamos como critério o ponto médio da transição com o campo magnético aplicado. Estes pares de dados (temperatura e campo) permitem levantar o diagrama de fases em questão, cujos resultados são mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Comportamento do campo crítico superior como função da temperatura da amostra $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ mostra um comportamento previsto pela teoria BCS.

Fonte: Autoria própria.

O campo crítico superior estimado no zero absoluto foi feito usando a equação (3) que vem da teoria WHH, cujo valor é de aproximadamente $\mu_0 H_{c2} \sim 32,1 \text{ T}$. Através da estimativa deste campo crítico superior em zero Kelvin, é possível ajustar uma lei de comportamento dada pela relação empírica (linha tracejada em vermelho) conforme a equação 8 a seguir:

$$\mu_0 H_{c2(T)} = \mu_0 H_{c2(0)} (1 - T_r^2) \quad (8)$$

O valor estimado pela teoria WHH permite uma estimativa do comprimento de coerência (ξ), calculado segundo a equação (4) cujo valor encontrado é 3,2 nm.

Como discutido anteriormente, a medida de calor específico permite dizer se existe uma transição termodinâmica de segunda ordem, típica de um material supercondutor volumétrico. Com este objetivo, a Figura 13 mostra a dependência do calor específico dividido pela temperatura em função do quadrado da

temperatura. Um “salto” começando na temperatura próxima a 14,2K pode ser observado, e é totalmente consistente com as medidas anteriores.

Figura 13 - Curva da medida de calor específico (C_p/T) versus temperatura ao quadrado (T^2) para o $ZrV_2Ga_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

A dependência entre a relação do calor específico com a temperatura obedece a um comportamento do tipo $C_p/T = \gamma + \beta T^2$, onde $\gamma = 12,09 \text{ mJ/molK}^2$ e $\beta = 0,126 \text{ mJ/molK}^4$. Este resultado mostra que o comportamento supercondutor observado é volumétrico, o qual é totalmente consistente com as medidas de magnetização e resistividade. O ajuste utilizado para determinar os parâmetros γ e β é realizado através de um fit linear na região do estado normal. O primeiro parâmetro (γ) chamado de constante de Sommerfeld é proporcional à densidade de estados no nível de Fermi. Este valor é relativamente alto sugerindo que a supercondutividade vem de um sistema fortemente correlacionado. O valor do coeficiente fonônico β corresponde a uma temperatura de Debye estimada em $\theta_D \sim 476,25\text{K}$, calculada a partir da equação (6). Com a temperatura de Debye e, usando a relação de McMillian dada pela equação (7), estimamos a constante de

acoplamento elétron-fônon (λ_{ef}) em aproximadamente 0,71. Esta constante de acoplamento (λ_{ef}) sugere que este supercondutor está dentro do regime de acoplamento forte, o que é consistente com a constante de Sommerfeld medida no calor específico. A subtração da contribuição fonônica permite isolar apenas a contribuição eletrônica ao calor específico, representado por $C_e/\gamma T$ versus T , como apresentado no inserto na Figura 13. O comportamento observado no calor específico eletrônico em baixas temperaturas apresenta um “upturn” começando na temperatura em torno de 7,0 K. Esta anomalia observada sugere que um segundo gap possa estar sendo aberto nas proximidades desta temperatura (7,0 K), sugerindo que este material possa ser mais um exemplo de um material multibanda.

Este conjunto de resultados mostram de forma inequívoca que o composto $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ é um supercondutor volumétrico com características de um novo material multibanda similar ao composto de mesma estequiometria com Hf (SANTOS et al., 2018), cuja assinatura de multibanda é muito clara. Além disto, o tamanho do “salto” resulta em um valor próximo a 0,49, que é significativamente menor que o valor previsto pela teoria BCS para o regime de acoplamento fraco. Este resultado sugere que a supercondutividade possua uma origem não convencional, o que é consistente dentro de um cenário de material multibanda.

5.2 $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$

Para entender se a unidade V_2Ga_4 teria influência na supercondutividade, a unidade entre V_2Ga_4 foi substituída por Ti_2Ga_4 na composição nominal ZrTi_2Ga_4 .

A amostra de $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$ fundida em forno a arco e tratada a 1000°C por 48 horas. O tempo utilizado foi definido a partir de um processo de otimização cinética da formação da fase. As medidas de difração de raios X mostram que este composto de fato existe e cristaliza no mesmo protótipo de ZrV_2Ga_4 . Porém, análises de magnetização mostraram que o composto $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$ não apresenta supercondutividade, ao contrário o comportamento observado é de um paramagnético de Pauli. A medida de magnetização em função da temperatura é apresentada na figura 14:

Figura 14 - Magnetização em função da temperatura da amostra $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

Estes resultados mostram que a unidade estabelecida por V_2Ga_4 é responsável pela supercondutividade observada e apresentada anteriormente para a composição $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$.

A Figura 15 mostra uma comparação entre os difratogramas experimental (linha preta) e do protótipo (linha azul). Nesta figura é possível observar o uma concordância entre o resultado experimental e o simulado. Os parâmetros de rede para este composto são: $a=b= 6.548 \text{ \AA}$ e $c= 5.467 \text{ \AA}$. Os asteriscos (*) mostram a presença de uma fase secundária de TiGa_3 , esse composto não apresenta supercondutividade (MATTHIAS; GEBALLE; COMPTON, 1963).

Figura 15 - Comparação entre a simulação teórica (em azul) e o difratograma experimental (em preto) obtido para uma amostra de composição $\text{ZrTi}_2\text{Ga}_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

5.3 $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$

Como foi discutido anteriormente a substituição total do sítio do vanádio por titânio não apresenta supercondutividade. Com o objetivo de entender o que acontece de forma sistemática com a substituição de vanádio por titânio, uma amostra de composição $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$ foi preparada nas mesmas condições da amostra supercondutora de composição $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$, ou seja, a amostra de $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ fundida em forno a arco e tratada a 800°C por 144 horas.

A Figura 16 mostra uma comparação entre os difratogramas experimental e simulado. Nesta figura é possível observar concordância entre o resultado experimental e o calculado via Método de Rietveld, representados pelas linhas preta e vermelha, e a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e o

difratograma calculado. O refinamento dos parâmetros de rede levam aos seguintes parâmetros: $a = b = 6.4850 \text{ \AA}$ e $c = 5.2180 \text{ \AA}$.

Figura 16 - Comparação entre a simulação e o difratograma experimental obtido para a amostra de composição $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$

Fonte: Autoria própria.

Pequenos picos de fase adicional, representados pelo símbolo (*), são indexados como uma fase de composição ZrGa_2 à exemplo do que ocorre com a amostra sem titânio ($\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$). A quantificação dessa amostra via método de Rietveld revela que a fase adicional representa aproximadamente 5% no volume total da amostra.

A fim de confirmar a formação da fase desejada a amostra foi analisada microscopicamente, cujos resultados são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Micrografia com elétrons retroespalhados com ampliação de 1.000x para uma amostra de composição $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

A análise microscópica da amostra $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$ consistente com o difratograma apresentado na Figura 16, através do programa ImageJ mostra que a porcentagem da fase clara é de aproximadamente 5,7%. A análise de EDS da matriz da amostra (região escura) mostrou que a fase desejada foi obtida ($\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$), porém na região clara não é possível determinar a fase presente com precisão devido ao tamanho e formato da fase. Foi observado o mesmo que na amostra $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$, que nas proximidades da fase clara há um aumento na porcentagem do elemento zircônio, levando a concluir a presença da fase de composição de ZrGa_2 . Conforme é apresentado na tabela 2:

Tabela 2- Porcentagem atômica das fases presentes na micrografia da amostra $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_4$

Elemento	Fase escura	Fase clara
	% Atômica	% Atômica
Zircônio	$16,71 \pm 0,224$	$25,99 \pm 0,502$
Vanádio	$27,68 \pm 0,139$	$20,48 \pm 0,181$
Gálio	$52,23 \pm 0,294$	$50,47 \pm 0,906$
Titânio	$3,31 \pm 0,182$	$3,04 \pm 0,361$

Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 mostra os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos em amostras policristalinas de $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$, nos regimes ZFC e FC. O inserto desta figura mostra o comportamento de M vs H de um supercondutor do tipo II, e o formato da curva sugere que o material apresenta campo crítico superior relativamente alto.

Figura 18 - Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC mostrando uma temperatura crítica próxima de 13,2 K.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento supercondutor da amostra revela uma temperatura crítica próxima de 13,2 K e quando comparado a amostra de $\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$ evidencia que a dopagem com átomos de titânio tem como consequência a diminuição da temperatura crítica. A Figura 19 mostra o comportamento da resistividade em função da temperatura com uma transição supercondutora nas proximidades de 13,8 K. Este resultado é consistente com o resultado observado na Figura 18.

Figura 19 - Resistividade versus temperatura mostrando uma transição supercondutora nas proximidades de 13,8 K na amostra de $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$.

Fonte: Autoria própria.

O inserto mostra a magnetorresistência em vários campos magnéticos aplicados no intervalo entre $0 \leq \mu_0 H \leq 9,0\text{ T}$. A largura de transição com campo magnético aplicado sugere uma desordem no material. Este cenário é consistente com a supressão de supercondutividade causada pela ocupação dos átomos de titânio nos sítios de vanádio. Devido a isso o diagrama de fase de campo crítico superior em função da temperatura foi determinado a partir dos pontos de T_c onset,

o que sugere um campo crítico superior da ordem de 31,4 T no zero Kelvin, o que é mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Comportamento do campo crítico superior em função da temperatura reduzida mostrando o comportamento previsto pela teoria BCS

Fonte: Autoria própria.

Para o ajuste dos pontos experimentais, foi realizado um ajuste polinomial de segunda ordem, representado pela linha tracejada vermelha. O comportamento da curva (linha tracejada) obedece a relação empírica já discutida para o composto sem Ti ($\text{ZrV}_2\text{Ga}_{3,7}$).

Para confirmar o comportamento supercondutor da amostra $\text{ZrV}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Ga}_{3,7}$ foi realizada a medida de calor específico. Como mostrado na Figura 21 a seguir:

Figura 21 - Calor específico C_p/T versus T^2 para a amostra $ZrV_{1,8}Ti_{0,2}Ga_{3,7}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar um pequeno “salto” na região da temperatura crítica próximo a 13,8K, sendo assim consistente com os resultados obtidos pelas medidas de resistividade e magnetização. Assim, embora a supercondutividade esteja sendo “destruída” devido a presença do titânio na estrutura que ocasiona a diminuição do “salto” na transição normal-supercondutor, o supercondutor obtido é volumétrico.

5.4 $Zr_3V_2Ga_4$

Em função dos sinais de supercondutividade no sistema ternário Zr-V-Ga, resolvemos explorar a possibilidade de existência de supercondutividade em um material com estrutura cristalina de baixa simetria. Materiais de baixa simetria, em geral, manifestam assinaturas de supercondutores multibanda (ASKERZADE; GENCER; GUCLU, 2002; LI et al., 2001; SASMAL et al., 2010; SHARONI; FELNER; MILLO, 2001). Neste sistema ternário, o material de composição global $Zr_3V_2Ga_4$ cristaliza numa estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma. Para tanto, uma amostra com esta composição global foi preparada via arco

voltaico seguida de tratamento térmico em ampolas de quartzo com pressão parcial de argônio ultra-puro, na temperatura de 850°C por cerca de 100 horas. O tempo utilizado foi definido a partir de um processo de otimização da cinética da formação da fase.

A Figura 22 mostra um difratograma de raios-X refinado utilizando o software X'Pert HighScore da Panalytical. Nessa figura é possível observar uma boa concordância entre os dados experimentais da amostra produzida e o calculado via Método de Rietveld, representados, respectivamente, pelas linhas preta e vermelha. A linha tracejada azul é a diferença entre os dados experimentais e o difratograma calculado. Os parâmetros de rede para este composto são: $a=16,9011$ Å; $b=5,4827$ Å e $c=13,7847$ Å. Entretanto, pequeno pico que não pertence à fase de interesse pode ser observado nas proximidades de $2\theta = 41,90^\circ$ misturado com picos da fase de interesse o qual está identificado com a seta azul, a quantificação pelo refinamento via método de Rietveld mostrou que o valor da fase adicional é de aproximadamente 6%. Esse pico corresponde a formação de uma fase secundária que foi identificada como vanádio solução sólida.

Figura 22 - Comparação entre a simulação teórica e o difratograma experimental obtido para uma amostra de composição $Zr_3V_2Ga_4$

Fonte: Autoria própria.

A Figura 23 mostra a micrografia da amostra $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$, na qual a região mais clara representa a matriz da fase desejada e a região escura representa solução sólida de vanádio. Essa micrografia mostra que os dados apresentados no difratograma da imagem anterior estão consistentes.

Figura 23 - Micrografia com elétrons retroespalhados com ampliação de 1.000x da amostra de composição $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$.

Fonte: Autoria própria.

Devido a imprecisão com o equipamento de EDS não foi possível determinar a porcentagem atômica de cada fase. A determinação de cada fase foi realizada em comparativo com o difratograma da amostra e micrografia das amostras anteriores. Sendo que a região clara é a fase desejada ($\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$), e a região escura a fase adicional rica em vanádio, como discutido anteriormente. A análise da micrografia através do programa ImageJ mostra que a porcentagem da fase escura é de aproximadamente 5,5%.

A Figura 24 mostra os resultados de magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC da amostra policristalina de estequiometria $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$. O inserto desta figura mostra o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado na isoterma de 2,5 K.

Figura 24 - Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC e FC mostrando uma temperatura crítica próxima de 14,1 K.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento supercondutor com temperatura crítica próxima de 14,1 K pode ser claramente observado pela diferença nos dois regimes ZFC e FC. O cálculo da fração supercondutora através da equação (1), mostrou um valor de 87,95%, sugerindo que este material seja um supercondutor volumétrico, ou “bulk”. O inserto desta figura mostra o comportamento de M vs H típico de um supercondutor do tipo II, e o formato da curva sugere um material com campo crítico superior relativamente alto.

A Figura 25 mostra a magnetização em função do campo aplicado com várias isotermas no intervalo entre 2,7K a 14,7K.

Figura 25 - Magnetização em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando de 2,7K a 14,7K

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 25, podemos construir o diagrama de fase de campo crítico inferior. O diagrama de fase de campo crítico inferior versus temperatura foi construído a partir dos dados do regime linear de cada curva quando separado da região não linear. Neste diagrama de fase, apresentado na Figura 26, é possível evidenciar um comportamento supercondutor multibandas, pois esse apresenta duas curvaturas.

Figura 26 - Comportamento do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida, mostrando um forte desvio da teoria BCS.

Fonte: Autoria própria.

O valor de $\mu_0 H_{c1}$ (no zero Kelvin) é de aproximadamente 66,3 Oe, um valor relativamente pequeno. A partir do valor de $\mu_0 H_{c1}$ foi estipulado o valor do comprimento de penetração de London conforme a equação (2), cujo valor é de aproximadamente 157 nm.

As duas curvaturas diferentes se cruzam nas proximidades de 52% da temperatura crítica de onset. Este comportamento sugere a existência de dois comprimentos de penetração de London diferentes. Este tipo de comportamento anômalo só pode ser entendido se usarmos o cenário de materiais multibanda como, por exemplo, no MgB_2 (Li et al., 2001). Em outras palavras, um comportamento similar é observado no MgB_2 que apresenta dois gaps supercondutores e é, portanto, reconhecidamente um material multibanda.

A Figura 27 mostra o resultado da resistividade em função da temperatura, onde uma clara transição supercondutora com temperatura crítica de onset próxima de 14,3 K pode ser observada. Este resultado é completamente consistente com o

resultado de magnetização mostrado na Figura 24. O inserto mostra a magnetorresistência em vários campos magnéticos aplicados, o material ainda é supercondutor com campo aplicados. Novamente, uma transição supercondutora bastante robusta na medida de transporte é revelada por esta figura, onde mesmo com campo magnético aplicado de 9,0T, um T_c de onset pode ser observado em 11,5K.

Figura 27 - Resistividade versus temperatura mostrando uma transição supercondutora nas proximidades de 14,3 K.

Fonte: Autoria própria.

O inserto desta figura mostra o comportamento da magnetorresistência em função da temperatura para campos magnéticos aplicados dentro do intervalo entre $0 \leq \mu_0 H \leq 9,0$ T. Uma largura de transição da ordem de 1,0 K, sugere que a qualidade do material policristalino não é muito boa. Muito provavelmente a segregação de vanádio solução sólida interfere no caminho percolativo da corrente gerando esta largura de transição. Este resultado mostra o comportamento

supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima a 14,3K na resistividade a campo magnético nulo (T_c de onset). Esta temperatura crítica é consistente em ambas as medidas e indicam um comportamento supercondutor volumétrico.

A Figura 28 mostra diagrama de fases do campo crítico superior em função da temperatura reduzida. Este diagrama de fase foi construído a partir do inserto da Figura 27 usando como critério o ponto médio da transição com o campo magnético aplicado.

Figura 28 - Comportamento do campo crítico superior como função da temperatura da amostra $Zr_3V_2Ga_4$

Fonte: Autoria própria.

A partir da equação (3) da teoria WHH, o campo crítico superior no zero absoluto foi estimado em aproximadamente $\mu_0 H_{c2} \sim 28,1$ T. Essa estimativa permite ajustar o comportamento dada pela equação empírica já discutida anteriormente. O valor estimado pela teoria WHH permite uma estimativa do comprimento de coerência ξ , calculado segundo a equação (4) cujo valor é aproximadamente 3,38 nm.

A Figura 29 mostra a dependência do calor específico dividido pela temperatura em função do quadrado da temperatura. Pode ser observado um “salto” começando na temperatura próxima a 14,3K, e é totalmente consistente com as medidas anteriores. No inserto desta figura, mostra-se a dependência da componente eletrônica normalizada por γ ($C_e/\gamma T$) versus temperatura (T).

Figura 29 - Curva da medida de calor específico (C_p/T) versus temperatura ao quadrado (T^2) para o $Zr_3V_2Ga_4$.

Fonte: Autoria própria.

A medida de calor específico de $Zr_3V_2Ga_4$ apresenta um comportamento do tipo $C_p/T = \gamma + \beta T^2$, onde $\gamma = 74,883$ mJ/molK² e $\beta = 0,18657$ mJ/molK⁴. Este resultado mostra que o comportamento supercondutor observado é volumétrico e totalmente consistente com as medidas de magnetização e resistividade. O parâmetro $\gamma = 74,883$ mJ/molK² (constante de Sommerfeld) é proporcional à densidade de estados no nível de Fermi. Este valor é relativamente alto sugerindo que a supercondutividade vem de um sistema fortemente correlacionado.

O coeficiente fonônico $\beta = 0,18657 \text{ mJ/molK}^4$ permite determinar a temperatura de Debye a partir da equação (6), cujo valor é de aproximadamente 454,3K. Com a temperatura de Debye e, usando a relação de McMillian dado pela equação (7), estimamos a constante de acoplamento elétron-fônon (λ_{ef}) em aproximadamente 0,73. Essa constante de acoplamento (λ_{ef}) sugere que este supercondutor está dentro do regime de acoplamento forte, o que é consistente com a constante de Sommerfeld medida no calor específico.

No calor específico eletrônico, o comportamento observado em baixas temperaturas apresenta um “upturn” começando na temperatura em torno de 3,0K. O tamanho do “salto” observado resulta em um valor próximo a 0,15, que é significativamente inferior que o valor previsto pela teoria BCS para o regime de acoplamento fraco.

Assim, este conjunto de resultados sugerem que este material de composição $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$ é mais um exemplo de um supercondutor multibanda.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho sugerem novos materiais promissores para a supercondutividade no sistema ternário Zr–V–Ga, com evidências claras de manifestações multibandas.

Os resultados apresentados do composto ZrV_2Ga_4 , mostram claramente que se trata de um novo material supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora nas proximidades de 14,2K. Enquanto, a fase ternária de estequiometria $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$ mostrou-se como uma fase supercondutora com temperatura crítica de 14,3K.

Essas amostras apresentaram comportamento anômalo nas medidas de calor específico e a amostra de $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$, evidenciou esse comportamento no diagrama de campo crítico inferior. Estes resultados mostram de forma clara que a supercondutividade possua uma origem não convencional, o que é consistente dentro de um cenário de supercondutores multibandas.

Os compostos com titânio na estequiometria (ZrTi_2Ga_4) permitiram concluir que a supercondutividade é dependente da unidade aniônica $[\text{V}_2\text{Ga}_4]^{4-}$. Resultados evidenciados na substituição parcial de vanádio por titânio na estequiometria $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_4$ suprime a supercondutividade em 0,4K em relação ao composto ZrV_2Ga_4 . Isto é mais evidente quando a substituição total de V por Ti suprime totalmente o comportamento supercondutor.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Será realizado algumas caracterizações que ainda não puderam ser feitas, como a determinação dos diagramas dos campos críticos inferior e medida de efeito Hall para determinação da densidade e do tipo de portadores nessas amostras. O fato de a transição supercondutora ser relativamente larga no $\text{Zr}_3\text{V}_2\text{Ga}_4$, indica que esta amostra precisa ser refeita e o tratamento térmico precisa ser melhor otimizado para consumir o vanádio segregado.

No diagrama ternário do sistema Zr-V-Ga, há a presença de fases com estequiometria de fase Laves hexagonal C14 de protótipo MgZn_2 . Sendo as fases de principal interesse nesse trabalho, as de estequiometria $\text{ZrV}_{1,7}\text{Ga}_{0,3}$ e ZrVGa . Resultados preliminares da fase Laves de estequiometria $\text{ZrV}_{1,7}\text{Ga}_{0,3}$ mostrou temperatura crítica de aproximadamente 5,2K com volume supercondutor de 85%. Uma investigação sistemática será feita no sentido de encontrar o equilíbrio termodinâmico que represente melhor a fase Laves de composição global ZrVGa .

Cálculos de estrutura de bandas estão em andamento e serão futuramente confrontados com os resultados experimentais mostrados nesta dissertação.

REFERÊNCIAS

- ASKERZADE, I. N.; GENCER, A.; GUCLU, N. On the Ginzburg – Landau analysis of the upper critical field H_{c2} in MgB₂. **Superconductor Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. L13–L16, 2002.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175–1204, 1957.
- BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, J. B. **The Physics of Superconductors: Vol. I. Conventional and High-T_c Superconductors**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- FORNASINI, M. L.; PALENZONA, A. Crystal structure of the ternary REMo₂Al₄ phases (RE=Gd, Er, Yb). **Journal of the Less-common Metals**, v. 45, p. 137–141, 1976.
- GHOSH, K.; RAMAKRISHNAN, S.; CHANDRA, G. Unusual magnetic ordering in RTi₂Ga₄ (R = Ho, Er and Dy) system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 119, n. 1–2, p. L5–L9, 1993.
- GINZBURG, V. L. On Superconductivity and Superfluidity (What I Have and Have Not Managed to Do), as well as on the ‘Physical Minimum’ at the Beginning of the 21st Century. **Rev. Mod. Phys.**, v. 76, n. 3, p. 981–998, 2004.
- GRIN, Y. et al. Crystal structure of the ErTi₂Ga₄ and isostructural intermetallic compounds. **Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A**, v. 12, n. 23, p. 73–76, 1980.
- KREYDENKO, F. S. et al. Investigation of the Zr-V-Ga system. **Russ. Metall.**, v. 2, n. 1, p. 159–161, 1975.
- LI, S. L. et al. Linear temperature dependence of lower critical field in MgB₂. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 094522, p. 1–4, 2001.
- LOFLAND, S. E. et al. Magnetic ordering in RTi₂Ga₄ (R = Er, Ho, Dy). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 129, n. 2–3, p. L120–L122, 1994.
- LONDON, F.; LONDON, H. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. **The Royal Society**, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935.
- MANFRINETTI, P. et al. Crystal structure and magnetic properties of Cu-rich Ce-Mn-Cu intermetallics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 379, n. 1–2, p. 64–71, 2004.

MARKIV, V. Y.; BELYAVINA, N. . Crystal structure of the compound HfGa, its analogues and new representatives of the structure type $\text{Hf}_3\text{Cr}_2\text{Si}_4$. **Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B**, v. 4, p. 43–47, 1986.

MARQUES, M. D. R. et al. Study of the superconducting properties of the new intermetallic compound $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$. **Superconductor Science and Technology**, v. 29, n. 9, p. 95007, 2016.

MATAR, S. F.; POTTGEN, R. Electronic Structure and Bonding in YTi_2Ga_4 - A Gallide with Linear Titanium Chains and Four-bonded Gallium Atoms. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 68, n. 1, p. 23–28, 2013.

MATTHIAS, B.; GEBALLE, T.; COMPTON, V. Superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 1, p. 1–22, 1963.

MCMILLAN, W. L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. **Physical Review**, v. 167, n. 2, p. 331–344, 1968.

NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature**, v. 410, n. 6824, p. 63–64, 1 mar. 2001.

OWENS, F. J.; POOLE, CHARLES P, J. **The New Superconductors**. New York: Kluwer Academic, 2002.

POOLE, C. P. et al. **Superconductivity**. Second ed. London: Academic Press, 2007. v. 2ed.

PUREUR, P. Supercondutividade : 100 de desafios. **Revista USP**, n. 92, p. 142–156, 2012.

SANTOS, F. B. et al. Unusual superconducting behavior in HfV_2Ga_4 . **Physics Letters A**, v. 382, n. 15, p. 1065–1068, 19 abr. 2018.

SASMAL, K. et al. Lower critical field, anisotropy, and two-gap features of LiFeAs . **Physical Review B**, v. 81, n. 144512, p. 1–5, 22 abr. 2010.

SCHMIDT, V. V. **The Physics of Superconductors - Introduction to Fundamentals and Applications**. 1. ed. New York: Springer, 1997.

SHARONI, A.; FELNER, I.; MILLO, O. Tunneling spectroscopy and magnetization measurements of the superconducting properties of MgB_2 . **Physical Review B**, v. 63, n. 220508, p. 1–4, 2001.

SHEAHEN, T. P. **Introduction to High- Temperature Superconductivity**. 1^a ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

SHRIVASTAVA, S. K. Search for higher critical temperature (T_c) in superconducting materials. **International Journal of Engineering & Scientific Research**, v. 5, n. 8, p. 40–54, 2017.

SMITH, H.; WILHELM, J. Superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, v. 7, n. 4, p. 237–271, 1935.

TAPPE, F. et al. Linear infinite cadmium chains in CaAu_4Cd_2 and other intermetallics with YbMo_2Al_4 -type structure. **Monatshefte fur Chemie**, v. 144, n. 6, p. 751–760, 2013.

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