

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCAS EDUARDO CORRÊA

**Crescimento de monocristais de dicalcogênios de protótipo CdI_2 e
investigação das propriedades supercondutoras**

Lorena
2022

LUCAS EDUARDO CORRÊA

**Crescimento de monocristais de dicalcogênios de protótipo CdI_2 e
investigação das propriedades supercondutoras**

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
concentração de Magnetismo e
Supercondutividade

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da
Silva Machado

Versão Original

Lorena
2022

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)

Correa, Lucas Eduardo
Crescimento de Monocristais de Dicalcogênios de
Protótipo CdI₂ e Investigação das Propriedades
Supercondutoras / Lucas Eduardo Correa; orientador
Antonio Jefferson da Silva Machado - Versão
Original. - Lorena, 2022.
101 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.
2022

1. Supercondutividade. 2. Monocristal. 3. Icv_t.
4. Dicalcogenetos. I. Título. II. Machado, Antonio
Jefferson da Silva, orient.

Dedico ao meu pai que estaria muito feliz.

AGRADECIMENTOS

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

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

A minha namorada Rosane por sempre me apoiar, acreditar e torcer

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

Ao FAPESP pelo auxílio financeiro, número do projeto 2018/08819-2.

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

Agradeço a todos amigos pelo apoio e compreensão.

Ao Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher Bittar por realizar a medida de Laue do monocristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$

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

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

CORREA, L. E. **Crescimento de monocristais de dicalcogênios de protótipo CdI_2 e investigação das propriedades supercondutoras.** 2022. 101 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Esse trabalho explora de forma sistemática a intercalação de átomos de terras raras, bem como de metais de transição no material hospedeiro ZrTe_2 . O hospedeiro ZrTe_2 é um material com topologia não trivial chamado hoje de semimetal de Dirac. Nesse sentido, a supercondutividade que emerge desse hospedeiro pode apresentar um comportamento não convencional. Os resultados aqui apresentados revelam que defeitos no sítio de Te no ZrTe_2 exibe supercondutividade nas proximidades de 3,2 K. Esse, portanto, é um resultado que revela pela primeira vez que este semimetal de Dirac pode exibir um comportamento supercondutor. As intercalações de níquel são capazes de induzir supercondutividade no material hospedeiro com temperatura crítica de onset de 4,5 K. É demonstrado, sem ambiguidade, a coexistência entre supercondutividade e instabilidade chamada de Charge Density Wave (CDW) no monocristal de composição geral $\text{Ni}_{0.04}\text{ZrTe}_2$ sendo, portanto, um exemplo raro de dois fenômenos competitivos sobrevivendo no mesmo material. A intercalação de cobalto revela, além de um comportamento supercondutor nas proximidades de 3,5 K, um material com um comportamento reentrante em altos campos magnéticos aplicados. Embora não tenhamos uma explicação clara para este efeito, os resultados sugerem uma supercondutividade não convencional, catalisada por campo magnético, onde os pares de Cooper não apresentam coerência de fase na temperatura próxima de 15,0 K. Quando disprósio é intercalado no material hospedeiro (ZrTe_2), um comportamento supercondutor do tipo domo surge, indicando uma supercondutividade não convencional. Os pares de Cooper parecem ser mediados por algum tipo de flutuação magnética. Todos os resultados supercondutores são melhores explicados dentro de um cenário de material multibanda. Este comportamento multibanda parece estar relacionado como uma propriedade intrínseca do ZrTe_2 . Estes resultados foram obtidos em monocristais de alta qualidade química e cristalográfica. Neste sentido, esta tese contribuiu para a criação de um novo método de crescimento que chamamos de ICVT do acrônimo em inglês *Isothermal Chemical Vapor Transport*. As interpretações nesta tese são sustentadas por medidas de: difração de raios X, medidas termoelétricas, calor específico, resistividade, magnetização, microanálise por Energy Dispersive Spectroscopy - EDS e Induced Coupled Plasma – ICP.

Palavras-chaves: supercondutividade, monocristal, ICVT, dicalcogenetos.

ABSTRACT

CORREA, L. E. **Growth of monocrystals of prototype CdI_2 dicalcogens and investigation of superconducting properties.** 2022. 101 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

This work systematically explores the intercalation of rare earth atoms as well as transition metals in the ZrTe_2 compounds. ZrTe_2 is a material with a non-trivial topology today called a Dirac semimetal. In this sense, the superconductivity that emerges from these compounds may show an unconventional behavior. The results presented here reveal that defects at the Te sites in ZrTe_2 induce superconductivity at about 3.2 K. Therefore, this is a result that reveals for the first time that this Dirac semimetal can exhibit superconducting behavior. Nickel intercalations are capable of inducing superconductivity in the host material with a critical temperature onset of 4.5 K. It is unambiguously demonstrated that a coexistence between superconductivity and Charge Density Wave (CDW) instability exists in the single crystal of general composition $\text{Ni}_{0.04}\text{ZrTe}_2$ being, therefore, a rare example of the two competitive phenomena surviving in the same material. The cobalt intercalation reveals, in addition to a superconducting behavior near 3.5 K, a material with a reentrant behavior in high applied magnetic fields. Although we do not have a clear explanation for this effect, the results suggest an unconventional, magnetic field-catalyzed superconductivity, where Cooper pairs do not show phase coherence at a temperature close to 15.0 K. When dysprosium is intercalated in the material (ZrTe_2), a dome-like superconducting behavior appears, indicating an unconventional superconductivity. Cooper pairs appear to be mediated by some kind of magnetic fluctuation. All superconducting results are best explained within a multiband material scenario. This multiband behavior seems to be related as an intrinsic property of ZrTe_2 . These results were obtained in single crystals of high chemical and crystallographic quality. In this sense, this thesis contributed to the creation of a new growth method that we call ICVT from the English acronym Isothermal Chemical Vapor Transport. The interpretations in this thesis are supported by measurements of: X-ray diffraction, thermoelectric measurements, specific heat, resistivity, magnetization, microanalysis by Energy Dispersive Spectroscopy - EDS and Induced Coupled Plasma - ICP.

Keywords: superconductivity, single crystal, ICVT, dicalcogenides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da célula unitária do composto ZrTe_2 , onde os átomos de Zr são representados por esferas vermelhas e os átomos de Te por esferas azuis.....	21
Figura 2 – Diagrama de fases do composto TiSe_2 . É possível observar que com o aumento da pressão aplicada a instabilidade CDW vai sendo suprimida e com isso vai surgindo a supercondutividade.	22
Figura 3 – Diagrama de fases do composto geral Cu_xTiSe_2 (MOROSAN et al., 2006), onde o x varia entre 0 e 0,1	23
Figura 4 – Resistência elétrica em função da temperatura com pressão aplicada no composto $\text{Cu}_{0,4}\text{ZrTe}_{1,5}$	24
Figura 5 – (a) – Magnetorresistência em função da temperatura do monocristal $\text{Ti}_{0,1}\text{NiTe}_{1,5}$. (b) – Diagrama do campo crítico superior ($\mu_0 H_{c2}$) em função da T_r (T/T_c). O diagrama sugere que $\mu_0 H_{c2}(0)$ para esse cristal é aproximadamente 0,9 T. (c) – Resistividade em função da temperatura do cristal de composição $\text{Ti}_{0,1}\text{NiTe}_{1,5}$ com pressão aplicada.....	25
Figura 6 – Banda de condução para um cristal hipoteticamente 1D. (a) Estados ocupados pelos elétrons abaixo do nível de Fermi representado por $K < K_F$, enquanto para $K > K_F$ estão vazios acima do nível de Fermi. (b) Cristal 1D com deformação periódica da rede com vetor $q = 2K_F$ mostrando uma abertura de gap Δ exatamente no nível de Fermi. Adaptado da referência.	26
Figura 7– Calor específico eletrônico em função da temperatura reduzida do MgB_2	29
Figura 8 – Campo crítico inferior do monocristal de composição PrFeAsO_{1-y} em duas direções cristalográficas diferentes.	30
Figura 9– (a) – Magnetorresistência em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados do composto PbTaSe_2 . (b) Diagrama do campo magnético superior em função da temperatura do composto TaOsSi	31
Figura 10– Esquema do aparato experimental para obtenção de monocristais nesse sistema	38
Figura 11 – Monocristais obtidos usando a nova técnica ICVT. (a) $\text{Ce}_{0,04}\text{ZrTe}_2$, (b) $\text{Cu}_{0,05}\text{TiTe}_2$ e (c) HfTe_2	39

Figura 12 – Monocristais de Dy_xZrTe_2 obtidos pela técnica de CVT modificado como discutido anteriormente. a- Concentração de iodo de $0,6 \text{ mg/cm}^3$. b- Concentração de iodo de $1,3 \text{ mg/cm}^3$. c- Concentração de iodo de $2,5 \text{ mg/cm}^3$	40
Figura 13 – Foto do monocristal de composição Dy_xZrTe_2 , com diferentes tempos de crescimento. a – 1 dia. b – 2 dias. c – 3 dias. d – 5 dias. e – 7 dias. f – 10 dias.	42
Figura 14– Dimensão do monocristal de composição Dy_xZrTe_2 em função do tempo de crescimento, a linha representa a aproximação de acordo com o modelo KJMA.	43
Figura 15 – Monocristais de Ni_xZrTe_2 obtidos pela técnica de CVT modificado como discutido anteriormente.	44
Figura 16 – Difratoograma de raios X do monocristal Ni_xZrTe_2 . O inserto da figura mostra a Rocking Curve para o pico referente ao plano (002).	45
Figura 17 – Resistividade em função da temperatura do composto $Ni_{0,05}ZrTe_2$. As medidas apresentam uma clara transição supercondutora em aproximadamente 4,5K. O inserto mostra a magnetorresistência, com campos aplicados de 0 a 1400 Oe.	46
Figura 18 - Campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $Ni_{0,05}ZrTe_2$. A linha tracejada azul representa o ajuste do modelo WHH e, a linha tracejada vermelha, o ajuste do modelo multibanda. .	47
Figura 19 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas.	48
Figura 20 – Campo crítico inferior em função da temperatura reduzida, mostrando a grande divergência do comportamento monotônico quadrático com a temperatura reduzida para um supercondutor de um único gap.	49
Figura 21 – Resistência Hall em função da temperatura. O inserto mostra a densidade de portadores em função da temperatura.	50
Figura 22 – Calor específico em função da temperatura do monocristal de composição $Ni_{0,05}ZrTe_2$, no intervalo de temperatura entre 150 e 310 K. O inserto desta figura mostra C_p/T em função T^2 deste composto, no intervalo de temperatura entre 15 e 2 K.	51
Figura 23 – Densidade de estados para diferentes intercalações de Ni.	53
Figura 24 – Estrutura de bandas eletrônicas na primeira zona de Brillouin. As linhas azuis representam os orbitais p do Te e as linhas vermelhas representam os orbitais	

d do Zr. a – Sem considerar o acoplamento spin-órbita. b – Considerando o acoplamento spin-órbita.....	55
Figura 25 – Difração de raios X de um cristal de ZrTe_2 sem intercalação onde apenas picos relativos à família de planos (00 l) são observados.	57
Figura 26 – Resistividade em função da temperatura para ZrTe_2 sem intercalação mostrando um comportamento típico de um metal.	58
Figura 27 – Difração de raios X do monocristal de composição ZrTe_{2-x} . O inserto da figura mostra a rocking curve de 0.06° para o pico (001).	59
Figura 28 – Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do cristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$, apresentando uma transição supercondutora em uma temperatura aproximadamente de 3,2K. O inserto da figura mostra a magnetorresistência em função da temperatura variando o campo aplicado de 0 a 1300 Oe.	60
Figura 29 – <i>Diagrama do campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$.</i>	62
Figura 30 – Suscetibilidade AC em função da temperatura do monocristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$. As esferas vermelhas consistem na parte imaginaria e as esferas pretas consiste na parte real.	63
Figura 31 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura	64
Figura 32 – Calor específico em função da temperatura do cristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$, no intervalo de 2 a 300K. O inserto desta figura mostra C_p/T em função T^2 deste composto, no intervalo de temperatura entre 2 a 7 K.	65
Figura 33 – Difração de raios X do monocristal Pt_xZrTe_2 . O inserto da figura mostra a Rocking Curve para o pico referente ao plano (002).	66
Figura 34 – <i>Resistência em função da temperatura do monocristal $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$. O inserto mostra a magnetorresistência em função da temperatura.</i>	67
Figura 35 – Diagrama do H_{c2} em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$	69
Figura 36 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando entre 1,9 K e 4 K.	70
Figura 37 – Diagrama do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida do composto $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$	71
Figura 38 – Densidade de portadores em função da temperatura.....	72

Figura 39 – Calor específico em função da temperatura no intervalo de temperatura entre 2 e 300 K. O inserto desta figura mostra C_p/T em função T^2 , no intervalo de temperatura 2 e 15K.	73
Figura 40 – Difração de raios X de um dos cristais de Co_xZrTe_2 obtidos pela técnica de CVT modificado. O inserto mostra a Fotografia de alguns cristais de Co_xZrTe_2 , pelo método ICVT	75
Figura 41 – Resistência em função da temperatura do monocristal de composição $\text{Co}_{0,08}\text{ZrTe}_2$. O inserto mostra a dependência da temperatura de transição supercondutora com o campo magnético aplicado.	76
Figura 42 – Diagrama do campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{Co}_{0,08}\text{ZrTe}_2$	77
Figura 43 – <i>Magnetoresistência em função da temperatura com campo magnético aplicado no intervalo entre 0 e $\mu_0 H = 9,0 \text{ T}$.</i>	78
Figura 44 – Difração de raios X do monocristal de composição Dy_xZrTe_2 . O inserto da figura mostra a rocking curve de $0,07^\circ$ para o pico (002).	79
Figura 45 – Resistencia normalizada com a resistência em 10K em função com a temperatura das diferentes intercalações de disprósio no ZrTe_2	80
Figura 46 – Resistividade em função da temperatura mostrando uma transição para o estado de resistência nula a partir de 5,4 K. O inserto desta figura mostra a dependência da temperatura crítica de transição em função do campo magnético aplicado.....	81
Figura 47 – Suscetibilidade em função da temperatura do cristal $\text{Dy}_{0,015}\text{ZrTe}_2$. O inserto e suscetibilidade em função da temperatura com 2,0 T de campo magnético aplicado.....	82
Figura 48 – Diagrama de fases em função da composição da intercalação de disprósio no ZrTe_2	84
Figura 49 – Diagrama do H_{c2} em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{Dy}_{0,015}\text{ZrTe}_2$	85
Figura 50 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando entre 1,9 K e 5,4 K.	86
Figura 51 – Diagrama do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida do composto $\text{Dy}_{0,015}\text{ZrTe}_2$	87
Figura 52 – Densidade de portadores em função da temperatura	88

Figura 53 – Difratoograma de raios X do monocristal Gd_xZrTe_2 crescido pelo novo método CVT modificado.	89
Figura 54 – Resistência elétrica em função da temperatura do monocristal de composição global $Gd_{0,05}ZrTe_2$. O inserto mostra a magnetorresistência em função da temperatura deste cristal.	90
Figura 55 – Diagrama do H_{c2} em função da temperatura reduzida do cristal de composição $Gd_{0,05}ZrTe_2$	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	Dicalcogenetos de protótipo CdI_2	21
2.2	<i>Charge Density Wave</i> (CDW) e supercondutividade.....	26
2.2.1	Dicalcogenetos de metal de transição MX_2	27
2.3	Supercondutores multibanda	28
3	MATERIAS E MÉTODOS.....	33
3.1	Preparações dos monocristais	33
3.2	Difrações de raios X.....	33
3.3	Microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS).....	34
3.4	Espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP)	34
3.5	Caracterizações magnéticas, resistivas e caloríficas	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	Crescimento de monocristais pelo método de <i>Isothermal Chemical Vapor transport</i> (ICVT)	37
4.2	Estudo de cinética de crescimento pela nova técnica chamada de ICVT	39
4.3	Monocristal de composição global Ni_xZrTe_2	44
4.4	Estudo do composto ZrTe_2 e ZrTe_{2-x}	56
4.5	Monocristal de composição global Pt_xZrTe_2	66
4.6	Monocristal de composição global Co_xZrTe_2	74
4.7	Monocristal de composição global Dy_xZrTe_2	79
4.8	Monocristal de composição global Gd_xZrTe_2	88
5	CONCLUSÃO	92
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	94
	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Os dicalcogenetos de materiais de transição de composição geral MX_2 (M = metal de transição e $X = S, Se$ ou Te) (MANZELI *et al.*, 2017) têm sido amplamente estudados há décadas por apresentarem diferentes comportamentos nas suas propriedades físicas. Essa família cristaliza na estrutura de protótipo CdI_2 (BOZORTH, 1922), de simetria hexagonal. Estes materiais formam estruturas de camadas $X-M-X$ com os átomos de calcogênios em dois planos hexagonais, separados por um metal e, por sua vez, se ligam através de uma interação fraca do tipo van der Waals. Alguns dicalcogenetos apresentam supercondutividade, por exemplo: NbS_2 , $NbSe_2$, $PdTe_2$, (HELL, 2017; GUILLAMÓN *et al.*, 2008; LENG *et al.*, 2017). Entretanto, no composto $NbSe_2$, observa-se a coexistência entre Charge Density Waves (CDW) e supercondutividade. Esta coexistência é totalmente não usual pelo fato de ambas as instabilidades, supercondutividade e CDW, competirem pelos mesmos elétrons na superfície de Fermi. Esta coexistência entre os dois estados (supercondutividade e CDW) em $NbSe_2$ sugere fortemente que este material é um material de baixa dimensionalidade.

No entanto, a supercondutividade em outros compostos desta família pode ser induzida através da dopagem química ou aplicação de pressão. Um exemplo muito interessante desta indução da supercondutividade com dopagem química é o composto de estequiometria Cu_xTiSe_2 (MOROSAN *et al.*, 2006). O cobre, como intercalante entre os átomos de selênio, faz suprimir a instabilidade CDW, promovendo o surgimento de uma transição supercondutora em função da concentração de cobre. Assim, este trabalho mostra pela primeira vez que a dopagem química permite sintonizar as transições CDW e SC. Recentemente, um trabalho experimental do nosso grupo, em conjunto com cálculos de primeiros princípios, demonstrou que a intercalação de cobre no $ZrTe_2$ induz a supercondutividade neste composto, com uma temperatura crítica inicial (T_c de onset) de 9,7 K (MACHADO *et al.*, 2017). A primeira propriedade de interesse deste composto é a supercondutividade multibanda. Na última década, esse comportamento multibanda ficou em evidência dentro da física da matéria condensada, primeiramente com a descoberta do MgB_2 , em 2001 (NAGAMATSU

et al., 2001), e depois reforçada pelos supercondutores baseados em ferro (NUN *et al.*, 2012; KITAKA *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2020).

O modelo multibanda consiste basicamente, em duas bandas independentes e supercondutoras que cruzam o nível de Fermi. As assinaturas no comportamento multibanda podem ser vistas nos diagramas de fases de campo magnético superior e inferior em função da temperatura. Além disso, resultados experimentais juntos com o cálculo de estrutura de bandas sugerem que o composto Cu_xZrTe_2 pode apresentar uma topologia não-trivial. Esse mesmo fenômeno foi observado no composto Ti_xNiTe_2 (DE LIMA *et al.* 2018), que também foi um trabalho do nosso grupo. Esses sistemas, dentre outras possibilidades, podem abrigar férmions de Majorana (SENTHIL, 2000; CHAMON *et al.*, 2010; BEENAKKER, 2014) que, se confirmados, podem representar um grande avanço na chamada computação quântica (DUTTA, 2018). Dessa forma, dado a relevância do tema, o presente trabalho objetiva descobrir novos dicalcogenetos de metais de transição supercondutores, de protótipo CdI_2 , que abrigam os fenômenos discutidos até então, como instabilidade CDW, supercondutores multibanda e fases topológicas não-triviais. Motivados pelos resultados apresentados acima, o principal objetivo deste trabalho foi investigar a possibilidade de supercondutividade no material hospedeiro ZrTe_2 , intercalado com MT_xZrTe_2 (MT = metal de transição) e TR_xZrTe_2 (TR = terras raras). Entretanto, antes de começarmos a discutir o trabalho propriamente dito, faremos uma breve revisão dos resultados da literatura no próximo capítulo, contextualizados dentro dos fenômenos observados aqui.

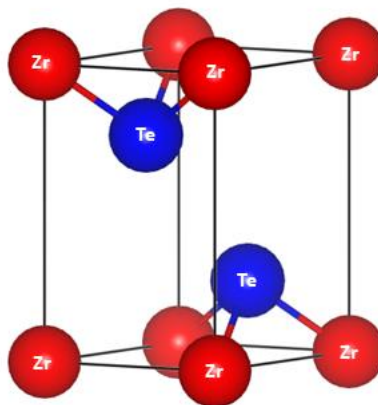
2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo faremos uma revisão bibliográfica que abrange e dão sustentação, especificamente aos resultados que serão apresentados no capítulo 4 desta tese. O tema nestes materiais é muito abrangente especialmente com a nova linguagem de materiais com topologia não trivial, os chamados materiais topológicos. Assim, não temos a pretensão de fazer uma revisão muito abrangente, mas tocaremos nos temas diretamente relacionados à esta tese de doutoramento. Começaremos a nossa revisão apresentando a estrutura protótipo e sua importância no desenvolvimento desta tese relacionada a outros compostos. Em seguida passaremos pela interpretação de CDW e supercondutividade, e finalmente a física dos materiais multibandas e suas assinaturas experimentais.

2.1 Dicalcogenetos de protótipo CdI_2

Como dito anteriormente, uma série de dicalcogenetos cristalizam na estrutura de protótipo CdI_2 . De particular interesse neste trabalho está o composto ZrTe_2 o qual cristaliza nesta estrutura protótipo. Na figura 1 é mostrado esquematicamente a célula unitária deste composto que possui simetria hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P-3m1$ (#164) (BOZORTH, 1922). Nesta figura, os átomos de Zr são representados por esferas vermelhas e os átomos de telúrio por esferas azuis.

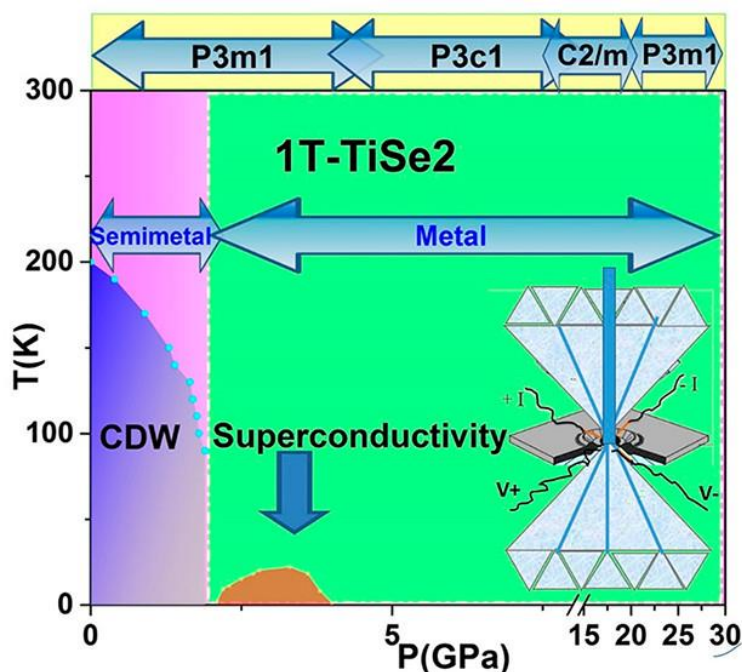
Figura 1 – Representação esquemática da célula unitária do composto ZrTe_2 , onde os átomos de Zr são representados por esferas vermelhas e os átomos de Te por esferas azuis.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Esses dicalcogenetos têm fórmula química do tipo MX_2 , onde o M corresponde a um metal de transição e o X um calcogênio (S, Se ou Te), formando estruturas de camadas X-M-X, com os átomos de calcogênios em dois planos hexagonais separados por um metal, e por sua vez, se ligam através de uma interação fraca do tipo van der Waals. Devido à baixa simetria estes compostos podem exibir instabilidades CDW, como discutido na introdução. Um exemplo disto é o TiSe_2 onde uma instabilidade CDW dá lugar a uma transição supercondutora quando submetido a altas pressões hidrostáticas, conforme mostra o diagrama de fases apresentado na figura 2 adaptado da referência (SAQIB *et al.*, 2021).

Figura 2 – Diagrama de fases do composto TiSe_2 . É possível observar que com o aumento da pressão aplicada a instabilidade CDW vai sendo suprimida e com isso vai surgindo a supercondutividade.



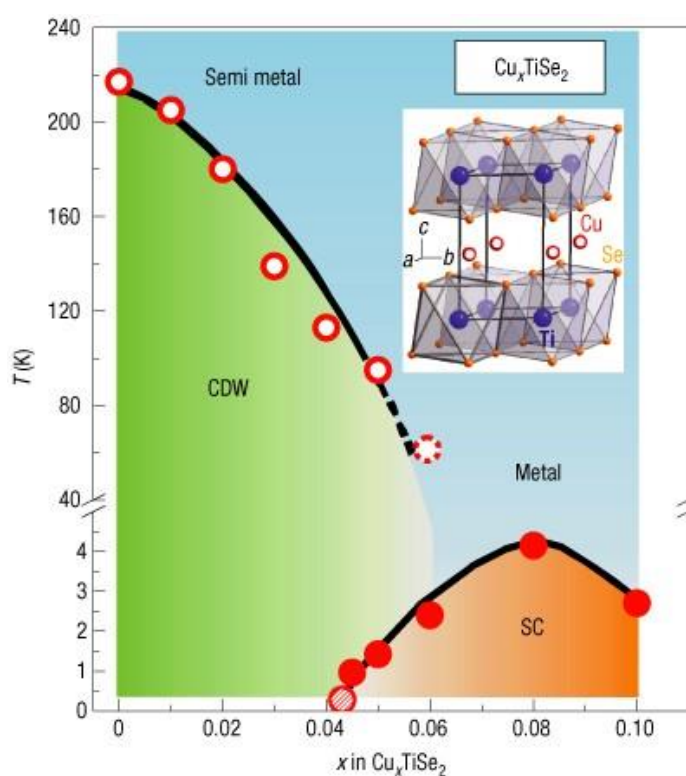
Fonte: SAQIB, 2021.

Como observado nesta figura, à medida que a pressão aplicada externa aumenta, a instabilidade CDW vai sendo suprimida e sistematicamente dando lugar a uma transição supercondutora que maximiza na temperatura de 2,0 K em uma pressão aproximadamente de 4 GPa.

Além deste exemplo, outros compostos que cristalizam no mesmo protótipo também apresentam características parecidas ao TiSe_2 , os quais podemos citar TaS_2 e TiTe_2 . (SIPOS *et al.*, 2008; DUTTA *et al.*, 2018)

Como discutido para o ZrTe_2 apresentado na figura 1 do ponto de vista químico, o gap de van der Waals entre os átomos de calcogênio permite a intercalação de outra camada de átomos, os quais podem modificar a estrutura eletrônica e inibir a instabilidade CDW, fazendo emergir um comportamento supercondutor. Como dito no capítulo anterior, o composto de estequiometria geral Cu_xTiSe_2 (MOROSAN *et al.*, 2006) foi o primeiro exemplo publicado em que se observou a inibição da transição CDW e emergência de supercondutividade a partir da intercalação de outra camada de átomos em sua estrutura. Esse comportamento pode ser observado na figura 3.

Figura 3 – Diagrama de fases do composto geral Cu_xTiSe_2 (MOROSAN *et al.*, 2006), onde o x varia entre 0 e 0,1



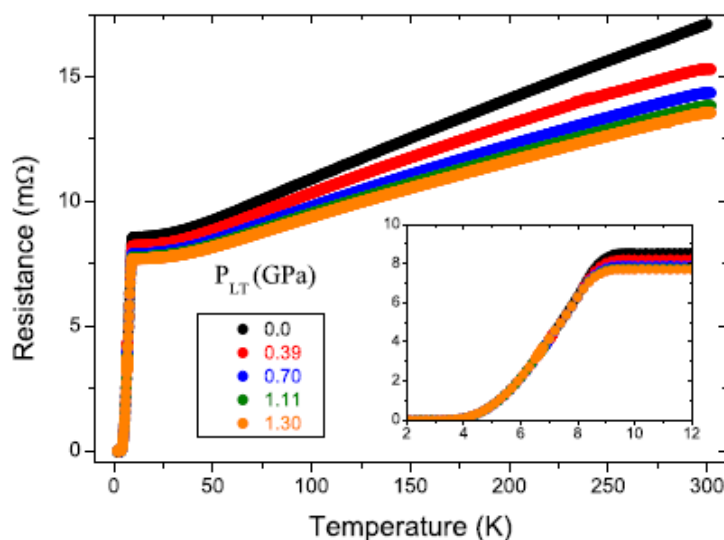
Fonte: Morosan, 2006.

A figura 3 mostra que com o aumento da intercalação de cobre, a instabilidade CDW vai sendo suprimida e surgindo a supercondutividade no composto Cu_xTiSe_2 . Entretanto, a amostra com $x = 0,04$ apresenta a coexistência da transição CDW com a transição supercondutora. Com maiores concentrações de cobre, a transição CDW é inibida completamente e, com isso, apresenta uma

temperatura de transição supercondutora máxima de 4,0 K com uma composição de intercalação de cobre correspondente a $x = 0,08$.

Com a nova visão de materiais com topologia não trivial, o composto ZrTe_2 é visto como um semimetal de Dirac no qual uma instabilidade CDW pode estar presente (ZHANG *et al.*, 2020; REZAEI *et al.*, 2021). Como apresentado no capítulo anterior o nosso grupo demonstrou que a intercalação de cobre no ZrTe_2 , com a composição nominal representada pela estequiometria $\text{Cu}_{0.4}\text{ZrTe}_2$, exibe um comportamento supercondutor com temperatura crítica de onset próxima de 9,0 K (MACHADO *et al.*, 2017). Estes resultados são mostrados na figura 4 a seguir.

Figura 4 – Resistência elétrica em função da temperatura com pressão aplicada no composto $\text{Cu}_{0.4}\text{ZrTe}_{1.5}$.



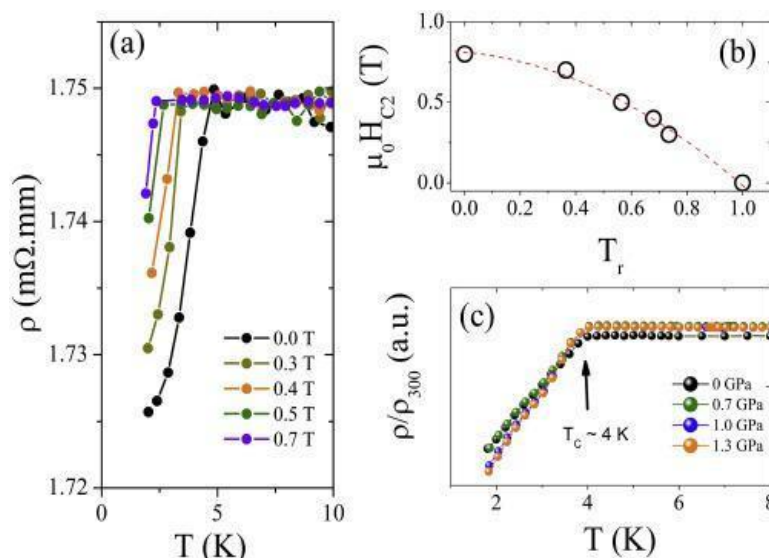
Fonte: Machado, 2017.

O interessante nesse composto $\text{Cu}_{0.4}\text{ZrTe}_{1.5}$ é que a transição supercondutora é totalmente insensível à pressão aplicada. Essa insensibilidade da transição supercondutora com a pressão aplicada, pode ser justificada no cenário de supercondutores topológicos, como consequência de uma superfície auto protegida contra perturbações externas. Nesse artigo também foram feitos cálculos de estrutura de bandas revelando a existência de cones de Dirac, os quais são característicos de um material com estrutura eletrônica não trivial.

Este mesmo comportamento pode ser observado com o composto Ti_xNiTe_2 (DE LIMA *et al.*, 2018), onde os átomos de titânio são intercalados entre os átomos

de telúrio, cujo hospedeiro NiTe_2 tem a mesma estrutura do protótipo do ZrTe_2 (CdI_2). O efeito de pressão neste material pode ser observado na Figura 5 abaixo.

Figura 5 – (a) – Magnetorresistência em função da temperatura do monocristal $\text{Ti}_{0,1}\text{NiTe}_{1,5}$. (b) – Diagrama do campo crítico superior ($\mu_0 H_{c2}$) em função da T_r (T/T_c). O diagrama sugere que $\mu_0 H_{c2}(0)$ para esse cristal é aproximadamente 0,9 T. (c) – Resistividade em função da temperatura do cristal de composição $\text{Ti}_{0,1}\text{NiTe}_{1,5}$ com pressão aplicada.



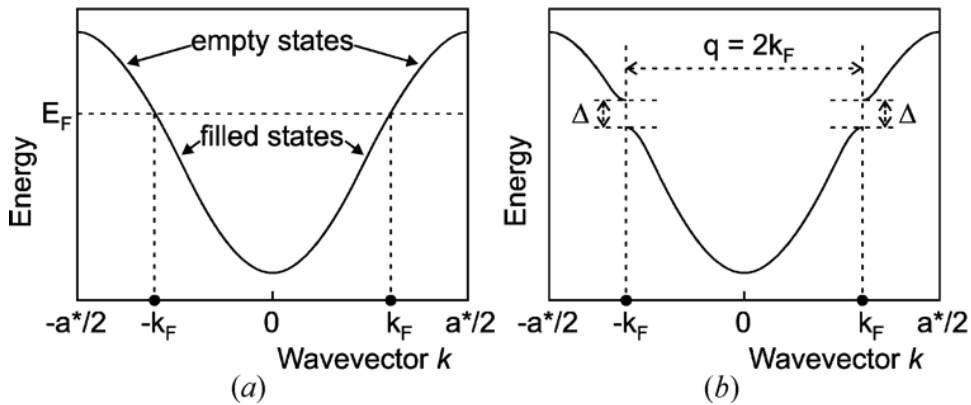
Fonte: de Lima, 2018.

Podemos observar na figura 5(a) uma transição supercondutora em uma temperatura de aproximadamente 4,0 K, sendo que a transição se desloca para menores temperaturas com aplicação de campo magnético. Usando a medida de magnetorresistência, podemos construir o diagrama do campo crítico superior ($\mu_0 H_{c2}$) em função da temperatura reduzida (T_r). Esse diagrama é mostrado na figura 5(b), sugerindo que o campo magnético crítico superior no zero Kelvin $\mu_0 H_{c2}(0)$ desse monocristal é aproximadamente 0,9 T. A figura 5(c) mostra uma medida de resistividade em função da temperatura com pressão aplicada, onde o comportamento da temperatura com a pressão é semelhante ao composto $\text{Cu}_{0,4}\text{ZrTe}_2$, discutido na figura 4, o qual sugere que esse composto tem assinatura de um material com topologia não trivial.

2.2 Charge Density Wave (CDW) e supercondutividade

Cerca de noventa anos atrás, Peierls (1930) mostrou que um metal unidimensional (1D) é instável contra uma deformação periódica de sua rede, com período dado pelo dobro do vetor de onda de Fermi (\vec{K}_F). A deformação periódica da rede é responsável pela redução da energia dos elétrons que ocupam uma banda de condução parcialmente preenchida. Nesta situação, quando o vetor de onda tem período duas vezes maior que o raio de Fermi, um gap de energia é aberto dentro da primeira zona de Brillouin como mostra esquematicamente a figura 6. (PEIERLS, 1930; SMAALEN, 2004)

Figura 6 – Banda de condução para um cristal hipoteticamente 1D. (a) Estados ocupados pelos elétrons abaixo do nível de Fermi representado por $K < K_F$, enquanto para $K > K_F$ estão vazios acima do nível de Fermi. (b) Cristal 1D com deformação periódica da rede com vetor $\vec{q} = 2\vec{K}_F$ mostrando uma abertura de gap Δ exatamente no nível de Fermi. Adaptado da referência.



Fonte: Smaalen, 2004

Nesta figura é mostrado em (a) que se nenhuma distorção ocorre na rede hipoteticamente 1D, a dispersão de energia é proporcional ao quadrado do vetor de onda K resultando em um metal normal, onde todos os estados abaixo do nível de Fermi estão ocupados e imediatamente acima estão vazios no zero Kelvin. Entretanto, se uma deformação periódica da rede ocorre com período representado por um vetor \mathbf{q} que é o dobro do vetor de Fermi (\mathbf{K}_F), um gap de energia é aberto exatamente no nível de Fermi. Assim, uma densidade de cargas na banda de condução exibe uma variação periódica com o mesmo vetor de onda da deformação periódica da rede. Esta densidade de cargas é então chamada de onda

de densidade de cargas CDW, que é o acrônimo do inglês *Charge Density Wave*. Um cristal que exibe uma distorção de Peierls é então chamado de estado CDW. Obviamente um cristal 1D não existe, pois, um metal ocupa um volume finito no espaço e, assim, são definidos intrinsecamente como tridimensionais (3D). No entanto, uma banda 1D de elétrons pode residir num cristal 3D se os orbitais atômicos compostos na banda de condução têm uma sobreposição em uma direção, enquanto na direção perpendicular esta sobreposição é desprezível. Neste caso, o cristal é composto de canais metálicos paralelos com fraca interação entre canais. Assim, este tipo de estado CDW pode ser encontrado em materiais reais com baixa dimensionalidade onde estes canais são verificados. Neste cenário estão alguns compostos de calcogenetos que são materiais intrinsecamente de baixa dimensionalidade e de particular interesse neste trabalho está o ZrTe_2 que será discutido a seguir.

2.2.1 Dicalcogenetos de metal de transição MX_2

Os chamados dicalcogenetos de metal de transição são conhecidos há muito tempo e exibem propriedades elétricas distintas e pouco compreendidas até o momento. Como exemplo da distinção destas propriedades podemos mencionar: a) o ZrS_2 que é um material semicondutor, enquanto b) TiSe_2 é um semimetal (MOUSTAFA *et al.*, 2009; WILSON, 1977). Como dito anteriormente, o estado CDW abre um gap na superfície de Fermi. Da mesma maneira, um estado supercondutor apresenta um gap na superfície de Fermi, que separa os fermiônicos (elétrons normais) dos pares de Cooper responsáveis pela supercondutividade. Assim, as instabilidades CDW e supercondutividade competem com a mesma superfície de Fermi e, portanto, são fenômenos competitivos um com o outro. A coexistência destas instabilidades (supercondutividade e CDW) não é um fenômeno comum e, como dito no capítulo anterior, o exemplo mais clássico deste tipo de comportamento é observado em NbSe_2 e TaS_2 (MORRIS, 1975; HUGHES; SCARFE, 1996; MUTKA, 1983). A instabilidade CDW é uma modulação periódica da densidade dos elétrons de condução num sólido e ocorre com frequência devido à estrutura quase unidimensional deste tipo de sistema (BASLSEIRO; FALICOV, 1979). De fato, e de particular interesse neste trabalho, está o ZrTe_2 que cristaliza, como dito no item anterior, no protótipo CdI_2 . Este tipo de protótipo cristaliza numa

estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial P-3m1 com número Pearson 164 (MCTAGGART; WADSLEY, 1958). A coexistência e competitividade entre instabilidades CDW e supercondutividade é um problema clássico da física do estado sólido, que ainda gera discussões e é estudada em outros sistemas, como os cupratos de alta temperatura (CHANG *et al.*, 2012). O fenômeno também é observado no NbTe₄, onde a deficiência de telúrio induz um aumento da anomalia CDW e traços de supercondutividade surgem no limiar da composição NbTe₂ (DE LIMA *et al.*, 2019). A maneira mais clássica de suprimir o comportamento CDW, e fazer um comportamento supercondutor emergir, é através da aplicação de uma pressão externa como é observado nos compostos TiTe₂ e VSe₂ (SAHOO *et al.*, 2020; DUTTA *et al.*, 2018). Além disso, como dito no capítulo anterior, a instabilidade CDW também pode ser suprimida com dopagem ou intercalação nestes materiais de baixa dimensionalidade e, neste sentido, este trabalho apresentará exemplos de intercalação muito bem-sucedidos para supercondutividade em ZrTe₂.

Outro fenômeno que apresentaremos neste trabalho é a assinatura de um comportamento multibanda cuja literatura será discutida a seguir.

2.3 Supercondutores multibanda

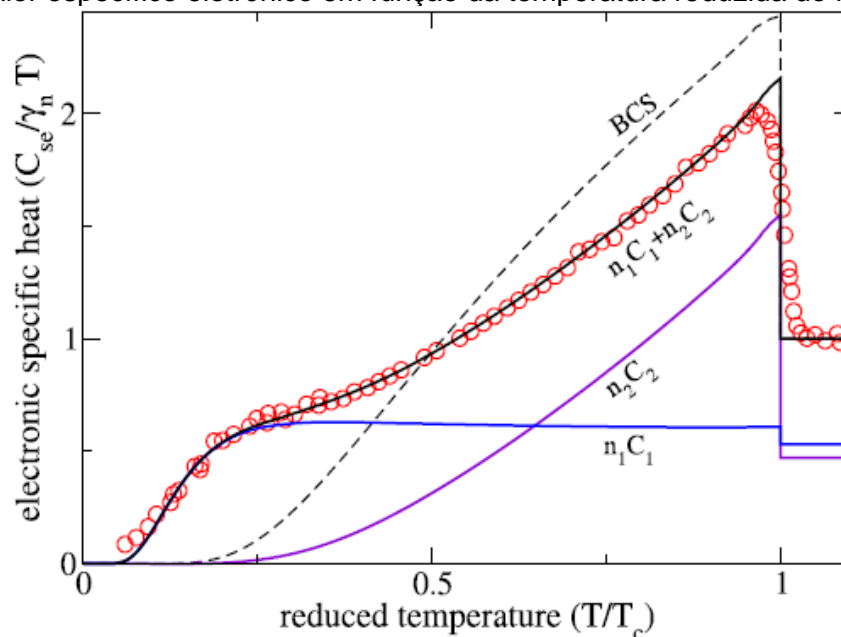
Em 2001, descobriu-se supercondutividade no composto MgB₂ (NAGAMATSU *et al.*, 2001) com temperatura crítica (T_c) de aproximadamente 40,0 K. Entretanto, o interessante desse composto é seu comportamento não usual em medidas de calor específico (ZEHETMAYER, 2013). Esse comportamento exótico foi relacionado com o de um supercondutor que tem duas bandas independentes supercondutoras. Com esta descoberta, nasceu uma nova área de pesquisa que está relacionada com os hoje chamados supercondutores multibanda. Atualmente, já existem vários outros supercondutores multibanda, dentre os quais podemos citar como exemplo os compostos à base de ferro (NUN *et al.*, 2012; KITAKA *et al.*, 2014; ZHAO *et al.* 2020), Zr_{0,96}V_{0,04}B₂ (RENOSTO *et al.*, 2013), PbOs₄Sb₁₂ (SEYFARTH, *et al.* 2005), HfV₂Ga₄ (BHATTACHARYYA *et al.*, 2020), NbSe₂ (BROAKNUN *et al.*, 2003), entre outros.

Nesses materiais, as suas assinaturas supercondutoras diferem das assinaturas de um supercondutor de uma única banda. Essas divergências podem

ser vistas em alguns experimentos, como por exemplo nas análises de calor específico, magnetização e resistividade, as quais discutiremos a seguir.

Como dito anteriormente, a medida de calor específico do MgB_2 apresenta uma anomalia em baixa temperatura que assinala a manifestação de uma segunda banda. Essa medida é mostrada na figura 7 a seguir.

Figura 7– Calor específico eletrônico em função da temperatura reduzida do MgB_2 .

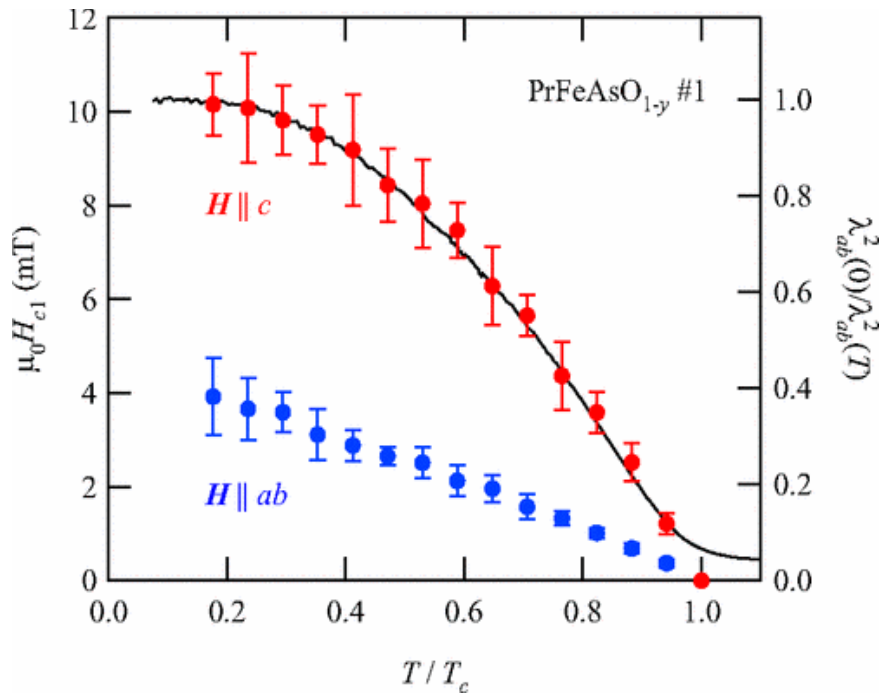


Fonte: Zehetmayer, 2013.

Podemos observar na figura 7 a transição supercondutora na região do T_c e uma anomalia abaixo da região supercondutora, em aproximadamente $0,3T_c$, que é uma das assinaturas de um supercondutor multibanda. Este resultado sugere que o comportamento do calor específico está vindo das duas bandas supercondutoras. O modelo usado para esta explicação é o chamado modelo α , o qual propõe uma correção no modelo convencional BCS de uma única banda considerando mais de um gap supercondutor (KIM *et al.*, 2019; KOGAN, 2009). Esse modelo foi usado com sucesso para descrever o calor específico de várias amostras. Assim, podemos considerar esta estimativa como um parâmetro de ajuste muito bem aceito na literatura, mas não é suficiente para provar a existência da supercondutividade multibanda. Entretanto, outra assinatura experimental para observar um supercondutor multibanda é o campo crítico inferior, que pode ser facilmente construído a partir das curvas do momento magnético em função do

campo aplicado em várias isothermas diferentes. Nestes compostos, observa-se uma divergência no campo crítico inferior quando comparado com compostos de uma única banda. A figura 8 mostra esta divergência do campo crítico inferior.

Figura 8 – Campo crítico inferior do monocristal de composição PrFeAsO_{1-y} em duas direções cristalográficas diferentes.



Fonte: Okazaki, 2010.

A figura 8 mostra o diagrama de fases do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida para um monocristal de composição PrFeAsO_{1-y} (OKAZAKI *et al.*, 2010). Os símbolos são os pontos experimentais e a linha sólida é a estimativa do modelo multibanda. Os dados experimentais são melhores ajustados usando um modelo de dois gaps. Neste modelo a explicação é dada pela interação existente entre dois gaps supercondutores. O modelo que melhor se ajusta a essa ideia foi proposto pelos autores Kim *et al.* (2002). A ideia dos autores é um ajuste que considera dois gaps supercondutores no nível de Fermi, que pode ser resumida na equação 1 apresentada a seguir:

$$\rho_s = 1 - c \left(\frac{2\pi\Delta_S(0)}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta_S(0)}{k_B T}} - (1 - c) \left(\frac{2\pi\Delta_L(0)}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta_L(0)}{k_B T}} \quad (1)$$

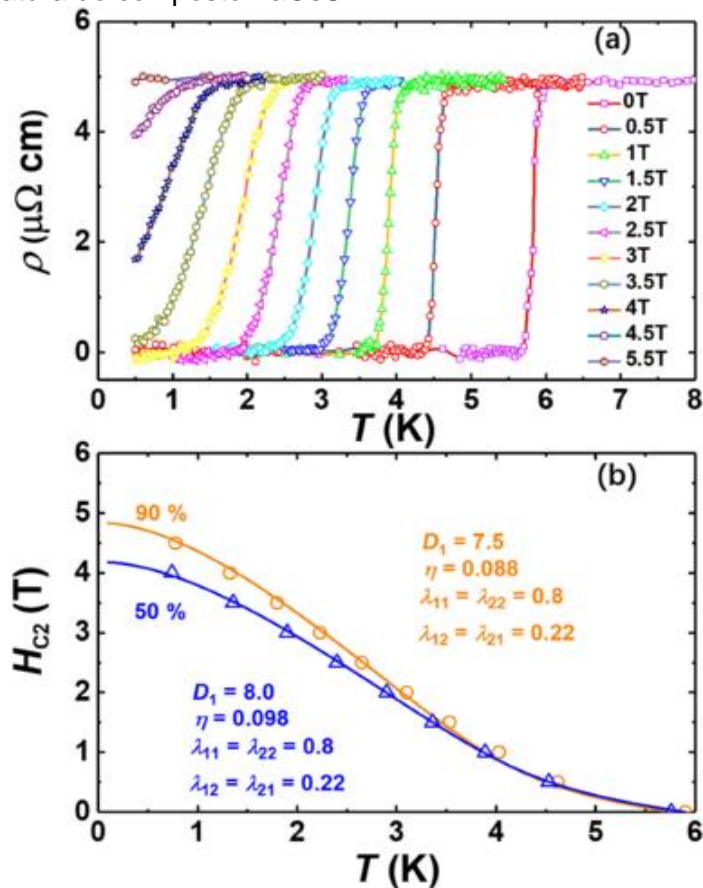
Onde ρ_s é a densidade superfluido, Δ_S e Δ_L são os dois gaps supercondutores respectivamente e c é a fração da densidade superfluido

associado com o gap Δ_s . A densidade superfluida pode ser exemplificada como $\rho_s = H_{c1}(T)/H_{c1}(0)$.

Esse modelo foi bem-sucedido para ajustes do campo magnético crítico inferior de compostos a base de ferro, como por exemplo $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (REN *et al.*, 2009), $\text{SmFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ (REN *et al.*, 2008), entre outros.

Outra assinatura experimental que normalmente aparece em compostos multibanda é o campo crítico superior, que pode ser construído a partir da medida de magnetorresistência em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados. Um exemplo de um supercondutor multibanda é o composto TaOsSi (XU *et al.*, 2019). A figura 9 mostra a estimativa do campo crítico superior em função da temperatura desse composto.

Figura 9– (a) – Magnetorresistência em função da temperatura para vários campos magnéticos aplicados do composto PbTaSe_2 . (b) Diagrama do campo magnético superior em função da temperatura do composto TaOsSi .



Fonte: Xu, 2019.

A figura 9 (a) mostra que com o aumento do campo magnético aplicado, ocorre a diminuição da temperatura crítica, o que é um comportamento típico de um supercondutor. Além disto, a figura 9 (b) apresenta o comportamento do campo crítico superior (H_{c2}) deste composto e pode-se observar que o mesmo diverge de

um comportamento esperado para um supercondutor convencional de um único gap. Portanto, para melhor descrever este comportamento é levado em conta duas bandas supercondutoras, como proposto pelo autor Gurevich (2003). A ideia desse modelo é exemplificada pela equação mostrada a seguir:

$$0 = a_0[\ln t + U(h)][\ln t + U(\eta h)] + a_1[\ln t + U(h)] + a_2[\ln t + U(\eta h)] \quad (2)$$

Onde a_0 , a_1 e a_2 são definidos pela interação entre bandas (λ_{12} e λ_{21}) e interação de cada banda (λ_{22} e λ_{11}), $h = \frac{H_{c2} D_1}{2\phi_0 T}$, $\eta = \frac{D_2}{D_1}$ e $U(x) = \psi(x + 1/2) - \psi(1/2)$. $\psi(x)$ é a função digamma, D_1 e D_2 são as difusividades eletrônicas intrabanda da banda 1 e 2 e ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético. A razão de difusividade (η) determina a curvatura do diagrama do campo crítico superior em função da temperatura reduzida.

A descrição mais precisa desse modelo considera não apenas a existência de duas bandas independentes, mas a interação entre as duas bandas supercondutoras. O autor conclui, que um cenário multibanda no qual o acoplamento entre os elétrons condensados em pares de Cooper é forte (e não fraco, como é previsto na teoria BCS) são as principais sugestões para explicar o comportamento experimental observado.

Esse modelo é usado para explicar o campo magnético superior de diversos supercondutores considerados multibanda, como por exemplo: $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (METLUSHKO *et al.*, 1997), $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (SHULGA *et al.*, 1998) e alguns supercondutores a base de ferro (NUN *et al.*, 2012; KITAKA *et al.*, 2014; ZHAO *et al.* 2020). Entretanto, na literatura existem vários modelos que tentam explicar o comportamento do campo crítico superior, mas neste trabalho o modelo acima é o que melhor se ajusta ao nosso resultado experimental.

Neste cenário de supercondutividade multibanda, o crescimento de monocristais de alta qualidade é essencial para medidas mais fidedignas dos comportamentos observados e apresentados neste trabalho.

3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo vamos apresentar a maneira como os cristais de MT_xZrTe_2 (MT – metal de transição) e TR_xZrTe_2 (TR – Terras Raras) foram preparados ao longo deste trabalho, os métodos de caracterização tais como: análise composicional, medidas da qualidade cristalográfica, medidas magnéticas, medidas de transporte elétrico, medidas calorimétricas, medidas de potencial termoelétrico e medidas de efeito Hall.

3.1 Preparações dos monocristais

Inicialmente, as amostras policristalinas de $ZrTe_2$, $MT_{0,4}ZrTe_2$ (metal de transição que são Co, Ni, Pt) e $TR_{0,2}ZrTe_2$ (terra rara que são Gd, Dy e Ce), foram sintetizadas via metalurgia do pó usando os elementos em pó de alta qualidade. As amostras foram prensadas em pastilhas de 0,5g e 8mm de diâmetro, encapsuladas em tubo de quartzo em vácuo. Após este procedimento, as amostras foram tratadas em 950°C por 48 horas, seguido por um resfriamento rápido. Posteriormente, as amostras foram prensadas e encapsuladas em tubo de quartzo para um novo tratamento nas mesmas condições do primeiro tratamento.

Após isso, as amostras policristalinas foram preparadas para o crescimento de monocristais usando uma nova técnica de crescimento que discutiremos no capítulo de resultados. As amostras foram prensadas nas mesmas condições anteriores e encapsuladas em um tubo de 20 mm de diâmetro e 12 cm de comprimento, usando o iodo como agente de transporte. Diversas condições foram exploradas para os crescimentos a fim de obter monocristais de boa qualidade e, até o momento, os melhores parâmetros termodinâmicos tais como: temperatura, tempo e concentração de iodo serão discutidos posteriormente neste trabalho.

3.2 Difrações de raios X

Os monocristais obtidos pelo método de vapor (CVT) foram caracterizados por difração de raios X usando a geometria Θ - 2Θ em um difratômetro com sistema de aquisição de dados e radiação Cu K α com comprimento de onda de 1,540598 Å. As medidas obtidas foram efetuadas geralmente no intervalo de ângulo entre $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$, com passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 30s em um

equipamento da Panalytical – modelo Empyrean. Para analisar e refinar os resultados experimentais, foram usados os programas PowderCell e HighScore Plus.

Para a avaliação da qualidade dos monocristais foi usada a técnica Rocking Curve ou também chamada varredura ômega. Esta técnica é largamente usada para identificar as imperfeições cristalográficas em monocristais, conhecidas como estrutura de mosaico. A estrutura de mosaico é uma subestrutura dentro da qual um monocristal é subdividido em cristais menores, ou seja, a rede é quebrada dentro de um número extremamente grande de blocos, cada um deles desorientado com relação ao outro e o grau de distribuição de orientações em uma área irradiada é determinada pela largura a meia altura (FWHM) da varredura ômega.

Para efetuar tal medida o detector 2θ é desacoplado de θ (ômega) no aparelho de raios X e, desta maneira, em uma condição de Bragg, a amostra é girada em torno da posição ômega. Assim teremos no detector a distribuição dos planos refletos em uma direção perpendicular a uma varredura θ - 2θ . Esta curva resultante de intensidade versus θ é conhecida como varredura ômega. Um monocristal quase perfeito pode exibir uma altura a meia altura de $0,005^\circ$.

3.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS)

Os monocristais dos compostos com estequiometrias gerais de MT_xZrTe_2 (metal de transição que são Ni, Co, Pt) e TR_xZrTe_2 (terra rara que são Gd, Dy e Ce) foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi modelo MT3000. Nesse mesmo equipamento, foram feitas as microanálises eletrônicas por Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) para estimar a composição atômica entre Zr e Te no composto hospedeiro $ZrTe_2$ e também estimar a composição atômica dos intercalantes, MT ou TR.

3.4 Espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP)

Os monocristais tiveram suas composições estequiométricas analisadas no equipamento MP-AES (plasma atomic emission spectroscopy, Agilent 4210, USA). Para esta análise os monocristais foram dissolvidos em uma solução de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO_3) e, posteriormente, adicionadas no

equipamento calibrado para realização da análise estequiométrica. Os monocristais tiveram suas composições estequiométricas analisadas no equipamento MP-AES (plasma atomic emission spectroscopy, Agilent 4210, USA). Para esta análise os monocristais foram dissolvidos em uma solução de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) e, posteriormente, adicionadas no equipamento calibrado para realização da análise estequiométrica. O principal objetivo desta análise foi checar as composições apontadas por EDS. Estas análises foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

3.5 Caracterizações magnéticas, resistivas e caloríficas

Todas as medidas magnéticas, resistivas e calorimétricas foram realizadas em um equipamento multi-propósito chamado em Inglês de Physical Properties Measurement System (PPMS) modelo EverCool II, da empresa Quantum Design instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP.

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

As medidas resistivas foram feitas pelo método convencional das quatro pontas, com uma corrente elétrica (DC) aplicada de 0,1 mA, no intervalo de temperatura entre 2 e 300K e aplicando campo magnético que varia entre 0 a 9 T.

A medida calorimétrica foi realizada pelo método de relaxação. Neste método, um resistor aquece uma plataforma com uma taxa controlada para realização de um pulso de calor. A partir disso, a plataforma resfria e a temperatura em função do tempo de relaxação é adquirida. Com isso, é possível calcular a capacidade calorífica da plataforma, que é conhecida como addenda. Após essa medida, a amostra é posicionada sobre essa plataforma e se repete o mesmo procedimento. Consequentemente, a determinação da capacidade calorífica da

amostra é calculada na subtração simples dos valores da primeira medida e da segunda medida.

Medidas de coeficiente Seebeck foram realizadas em colaboração com o professor Dr. Milton Torikachvili na San Diego State University. Essa medida foi realizada com a opção de transporte térmico também do PPMS. O coeficiente Seebeck é determinado inserindo a amostra entre dois termômetros e aplicando-se corrente em resistor que toca uma das extremidades da amostra. Dessa maneira é determinada a diferença de temperatura entre dois pontos da amostra e, conseqüentemente, a diferença de potencial entre o ponto quente e frio.

Para a medida de efeito Hall, as amostras foram cortadas no formato de um quadrado com lado de 4 mm e 0,05 mm de espessura. Essas medidas foram realizadas com campo magnético aplicado de 9,0 T no PPMS EverCool II, da empresa Quantum Design. Esta medida foi realizada pelo chamado método de van der Pauw adaptado com permutação dos contatos de corrente e voltagem (detalhes desta medida podem ser encontrados na referência (DA LUZ *et al.*, 2005)).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

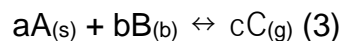
Neste capítulo começaremos discutindo um novo método de crescimento de cristais de alta qualidade que chamamos de ICVT. Em seguida serão apresentados os resultados de supercondutividade, estrutura de bandas em função dos intercalantes no material hospedeiro ZrTe₂. Estes resultados serão discutidos separadamente o efeito dos intercalantes na emergência de supercondutividade em um material hospedeiro, considerado um semimetal de Dirac com topologia não trivial. Começaremos com o efeito dos intercalantes de metais de transição, o material hospedeiro com defeito e finalmente o material intercalado com elementos de terras raras, os quais apresentam a maior temperatura de transição supercondutora.

4.1 Crescimento de monocristais pelo método de *Isothermal Chemical Vapor transport* (ICVT)

O método convencional de CVT (BERKER; TURNBULL, 1952) funciona como uma reação química onde o composto de interesse, reage com o agente químico de vapor formando um complexo volátil. Este complexo volátil se desloca até outra região com temperatura diferente da zona onde ocorreu a primeira reação química e, por fim, é depositado em forma de monocristal. Na realidade, para ocorrer o crescimento de monocristais, um gradiente de temperatura é de fundamental importância para criar o potencial termodinâmico necessário para o crescimento. É importante ressaltar que a maioria dos métodos de crescimento, usam como potencial termodinâmico um gradiente de temperatura.

Entretanto, nessa nova técnica chamada de ICVT (CORREA *et al.*, 2022), o crescimento ocorre sem a necessidade de um gradiente de temperatura como um potencial termodinâmico essencial para o crescimento. Neste caso, o gradiente de temperatura não é o responsável para criar um potencial termodinâmico. Portanto, neste novo método de crescimento, o gradiente do potencial químico é a força motriz para o crescimento de monocristais.

Para fazer uma modelagem termodinâmica mais detalhada, vamos adotar o exemplo da reação química representada na equação 3.



A fase A reage com o agente de transporte ($B_{(g)}$) formando um composto complexo que é $C_{(g)}$. O potencial químico é definido como sendo a energia livre de Gibbs normalizada com a concentração elementar dado por:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P} \quad (4)$$

Onde μ_A é o potencial químico da substância A e n_A é o número de mols de A. Considerando a reação química na equação 3, vamos ter no equilíbrio termodinâmico:

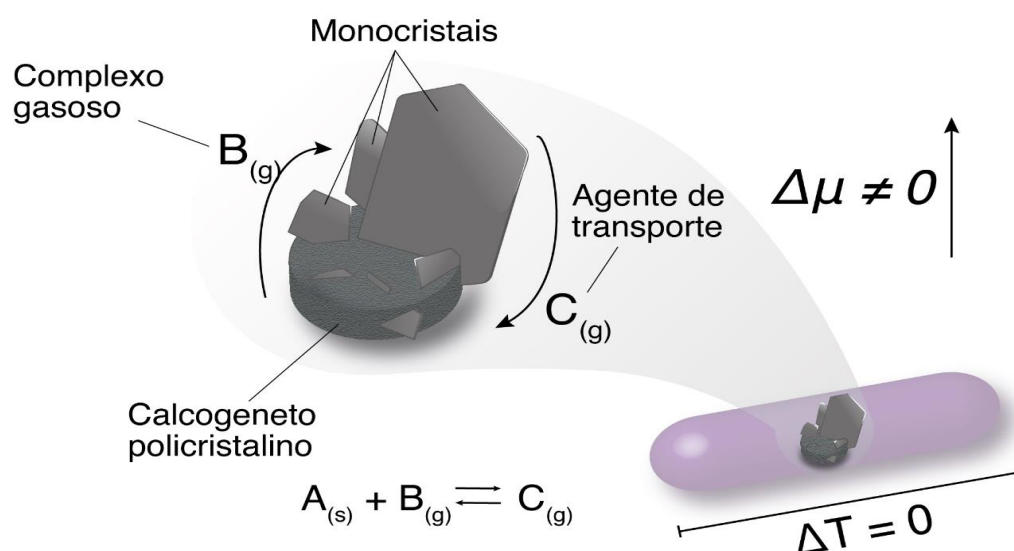
$$d\mu_A n_A + d\mu_B n_B = 0 \quad (5)$$

Isso resulta na seguinte expressão:

$$d\mu_A = -\frac{n_B}{n_A} d\mu_B \quad (6)$$

Assim, se a concentração da substância B variar com temperatura e pressão constantes, a equação 6 mostra que o potencial químico da substância sólida A vai diminuir. Se tomarmos esta equação como base, podemos imaginar que a baixa concentração de iodo é capaz de criar algum composto complexo entre o policristal e a sua superfície. Portanto, a força motriz para começar o crescimento do monocristal é motivada pela variação de concentração, que produz o potencial termodinâmico necessário para criar o fluxo de massa. Os primeiros núcleos de monocristal são criados na superfície do policristal e, com o passar do tempo, estes monocristais vão crescendo até que a composição do policristal de origem esteja completamente fora da estequiometria desejada, cessando, com isto, a fonte de crescimento. Como agente de transporte, neste trabalho, foi usado o iodo. A figura 10 demonstra um esquema do aparato experimental para obtenção de monocristais nesse sistema.

Figura 10– Esquema do aparato experimental para obtenção de monocristais nesse sistema

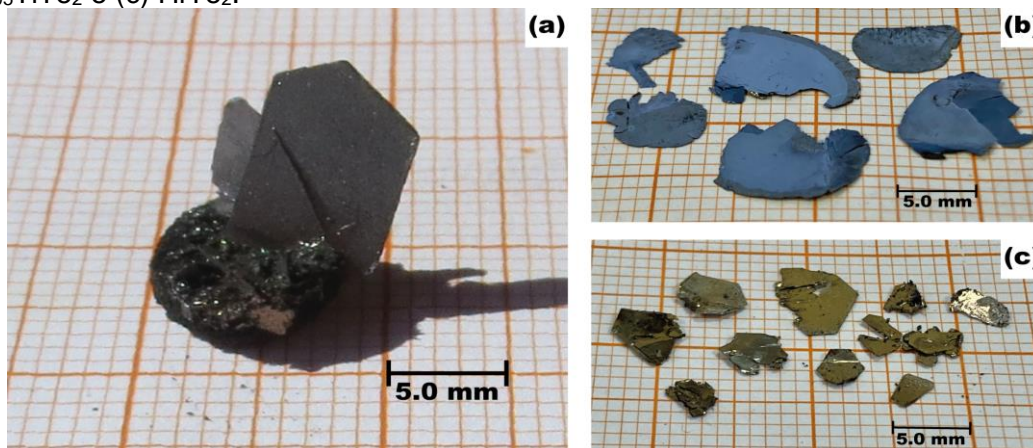


Fonte: Elaborada pelo autor

O crescimento bem-sucedido de ICVT a partir de um precursor de ditelureto foi capaz de gerar monocristais tão grandes quanto $25 \times 8 \times 0,2 \text{ mm}^3$, como mostrado na Figura 11. Esse tamanho é típico dos maiores cristais em cada lote, sejam eles puros ou intercalados com um metal de transição, ou um elemento lantanídeo. Embora nossa discussão seja válida para todos os teluretos de grupo

IVB (intercalados ou não), nossa discussão a seguir se concentrará principalmente em amostras baseadas em ZrTe_2 .

Figura 11 – Monocristais obtidos usando a nova técnica ICVT. (a) $\text{Ce}_{0.04}\text{ZrTe}_2$, (b) $\text{Cu}_{0.05}\text{TiTe}_2$ e (c) HfTe_2 .



Fonte: Elaborada pelo autor

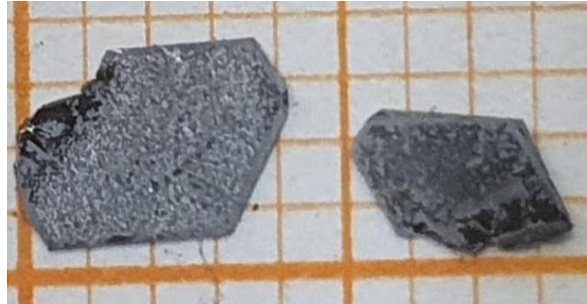
4.2 Estudo de cinética de crescimento pela nova técnica chamada de ICVT

Na sequência fizemos um estudo sobre a cinética dessa nova técnica de crescimento de monocristais com o objetivo de otimizar os parâmetros de crescimento. Para realização deste estudo, foi usado o cristal de composição global Dy_xZrTe_2 e variou-se dois parâmetros termodinâmicos, que são: a concentração do agente de transporte, que nesse trabalho é o iodo, e o tempo de crescimento do monocristal.

Primeiramente vamos discutir o tamanho de monocristal obtido com as diferentes concentrações de iodo no crescimento do monocristal. Foram preparados três tubos com concentrações de iodo diferentes que são: $0,6 \text{ mg/cm}^3$, $1,3 \text{ mg/cm}^3$ e $2,5 \text{ mg/cm}^3$, mantendo-se as condições de temperatura e tempo, que foram de 1000°C e 7 dias respectivamente. A figura 12 mostra os cristais obtidos usando as três concentrações diferentes.

Figura 12 – Monocristais de Dy_xZrTe_2 obtidos pela técnica de CVT modificado como discutido anteriormente. a- Concentração de iodo de $0,6 \text{ mg/cm}^3$. b- Concentração de iodo de $1,3 \text{ mg/cm}^3$. c- Concentração de iodo de $2,5 \text{ mg/cm}^3$.

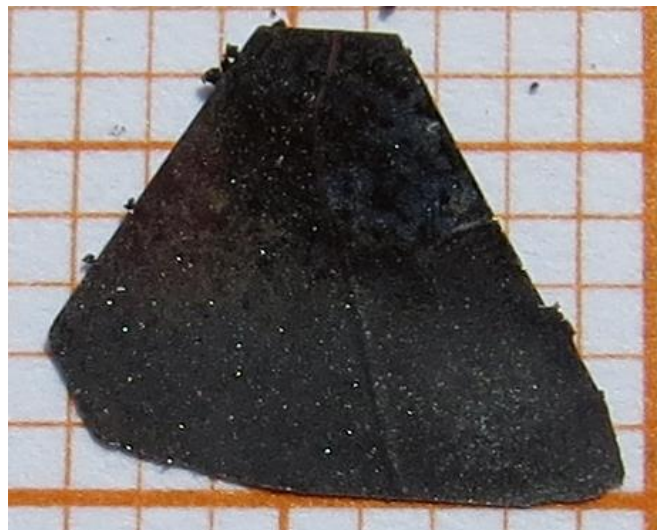
a



b



c



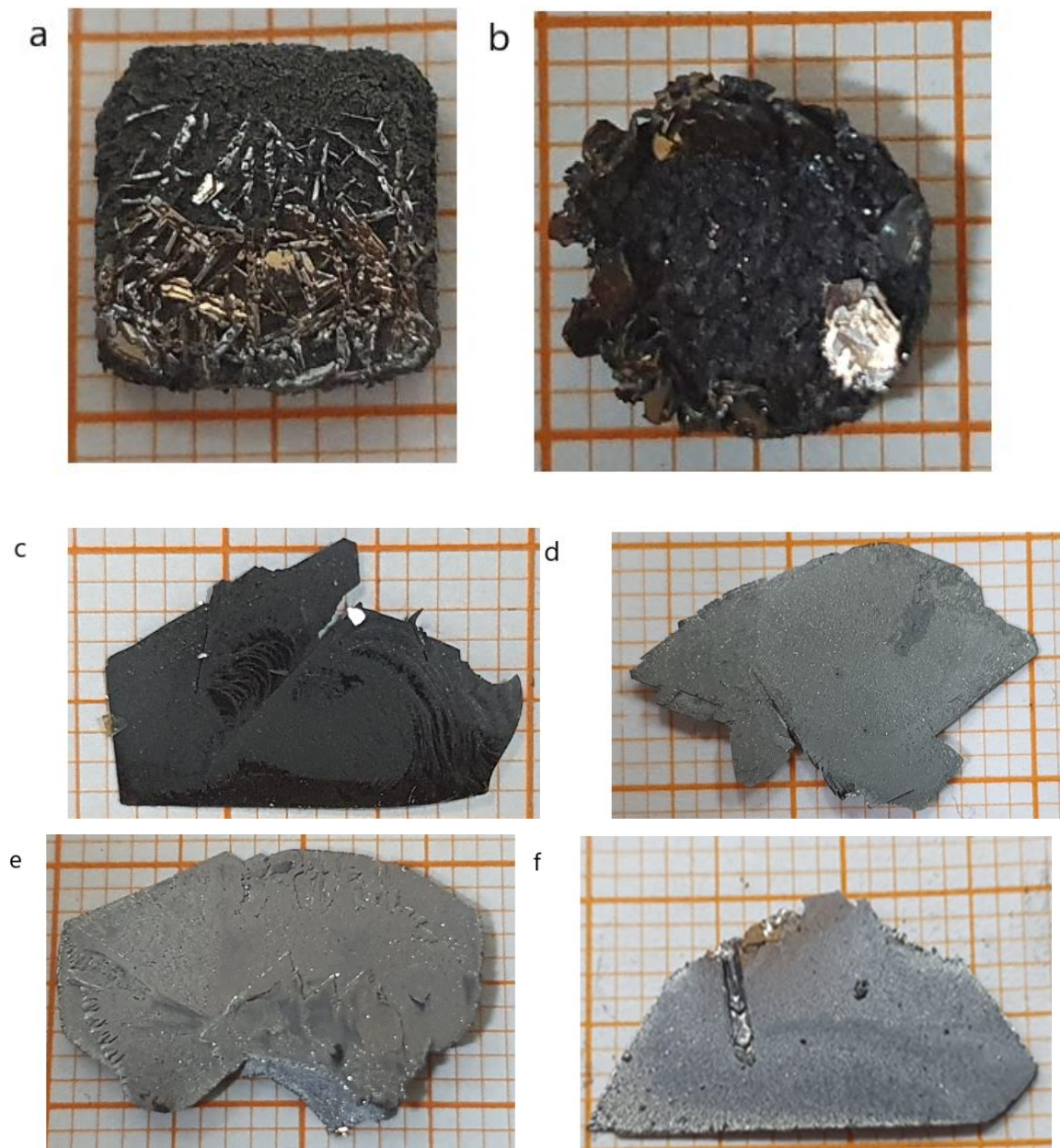
Fonte: elaborada pelo autor.

A figura 12(a) mostra o tamanho típico de cerca de 4,0 mm de comprimento quando usamos uma concentração de iodo de $0,6 \text{ mg/cm}^3$. O tamanho médio muda radicalmente para uma concentração de iodo de $1,3 \text{ mg/cm}^3$, cerca de 17,0 mm

como mostra a figura 12(b). Finalmente, para a concentração de $2,5 \text{ mg/cm}^3$ o tamanho volta a reduzir para um valor médio de cerca de $7,0 \text{ nm}$ conforme mostra a figura 12(c). Estes resultados sugerem que, para as concentrações estudadas de iodo, o crescimento é otimizado quando usamos uma concentração de $1,3 \text{ mg/cm}^3$ de iodo na mistura com o policristal. Assim, fixamos esta concentração e passamos para o estudo cinético do crescimento na tentativa de responder a seguinte pergunta: qual o tempo ótimo de crescimento por esta nova técnica?

Para isso, foram preparadas seis amostras policristalinas de composição $\text{Dy}_{0,1}\text{ZrTe}_2$, seguindo o mesmo protocolo discutido anteriormente. Após isso, essas amostras foram preparadas para o crescimento com uma concentração de iodo de $1,3 \text{ mg/cm}^3$, com a qual obtemos os maiores cristais. Os tempos foram fixados em: um, dois, três, cinco, sete e dez dias. Na figura 13 são apresentados alguns cristais obtidos usando o ICVT, com patamares de tempos diferentes.

Figura 13 – Foto do monocristal de composição Dy_xZrTe_2 , com diferentes tempos de crescimento. a – 1 dia. b – 2 dias. c – 3 dias. d – 5 dias. e – 7 dias. f – 10 dias.

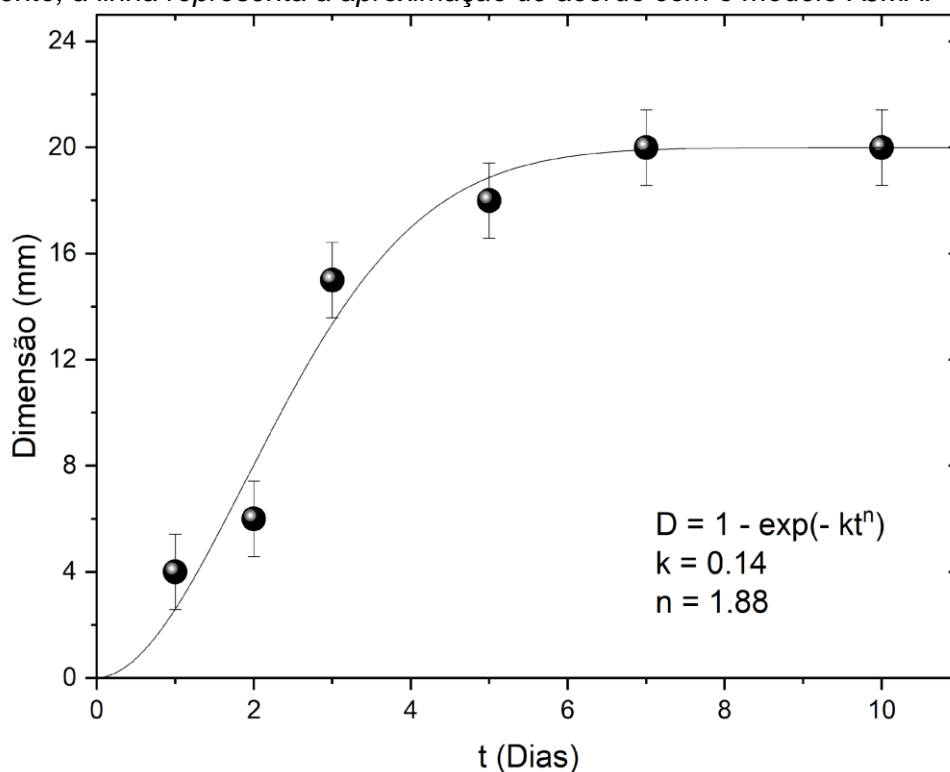


Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar na figura 13(a) os primeiros núcleos de cristais em forma de agulhas crescidos na superfície da pastilha policristalina. Isto indica que com apenas um dia os núcleos começam a crescer ao longo de toda a face livre (sem contato com o tubo) que podem funcionar como pontos para crescimentos posteriores. Na figura 13(b) é mostrado o crescimento destes cristais após dois dias na isoterma escolhida (1000°C). Podemos observar claramente um crescimento na direção perpendicular à pastilha de policristais, os quais, muito provavelmente,

tiveram como semente os cristais apresentados na figura 13(a). Na figura 13(c) estes cristais são formados por folhas finas e de tamanho bastante avantajado, cerca de 14,0 mm, para apenas 3 dias de crescimento. Este crescimento continua progredindo e praticamente satura após este tempo (3 dias) como mostram as figuras 13(d) até 13(f). Se plotarmos estes dados em um gráfico fica ainda mais claro esta discussão. Assim, a figura 14 mostra a dependência da dimensão maior média do cristal em função do tempo de tratamento.

Figura 14– Dimensão do monocristal de composição Dy_xZrTe_2 em função do tempo de crescimento, a linha representa a aproximação de acordo com o modelo KJMA.



Fonte: Elaborada pelo autor

O comprimento (D) médio dos cristais se relaciona à fração da transformação que ocorre durante o crescimento do cristal e, dessa forma, pode ser aproximado pelo modelo Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami (KJMA) de cinética de transformações isotérmicas (SHIMA; MANDAL, 2011), que é dado pela equação 7 chamada de equação de Avrami:

$$D = 1 - \exp(-kt^n) \quad (7)$$

Nesta equação D é a fração transformada, t é o tempo decorrido de transformação e k e n são parâmetros de ajuste. Na equação (7), k se relaciona à velocidade de crescimento e à taxa de formação de novos núcleos, ao passo que

n é o coeficiente de Avrami que fornece indícios da dimensionalidade do crescimento. O modelo simplificado de Avrami assume que o crescimento em placas ocorrerá para n variando no intervalo dado por $2 \leq n < 3$. Os desvios deste valor podem ocorrer devido a uma provável nucleação heterogênea que pode levar, inclusive, a menores valores de n . Assim, o valor de $n = 1.88$ é consistente com o crescimento em placas observados neste trabalho.

Podemos concluir que essa nova técnica de crescimento de monocristal é bem-sucedida para crescer cristais de dicalcogenetos com tamanho relativamente grandes, quando comparado com a técnica CVT convencional (ZHANG *et al.*, 2020; BAHAVSAR *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2021). Com isso, vamos discutir as propriedades físicas de alguns monocristais obtidos por essa técnica.

4.3 Monocristal de composição global Ni_xZrTe_2

A nova técnica é eficiente para o crescimento dos monocristais de Ni_xZrTe_2 . A Figura 15 mostra alguns cristais obtidos após 7 dias de crescimento.

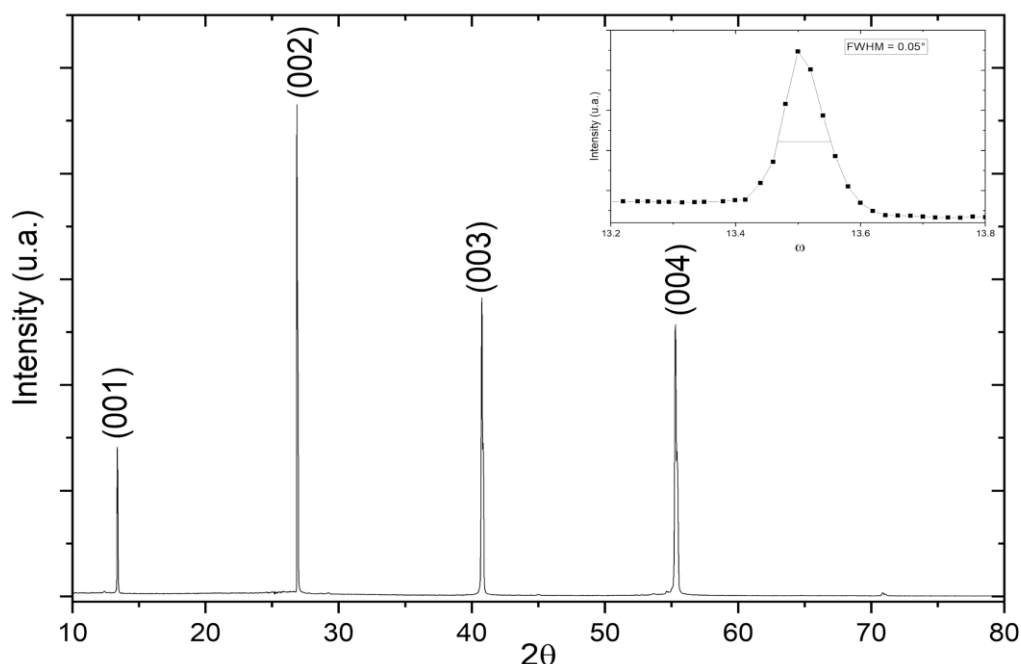
Figura 15 – Monocristais de Ni_xZrTe_2 obtidos pela técnica de CVT modificado como discutido anteriormente.



Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar na Figura 15 monocristais com tamanhos em torno de $6,0 \times 4,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Para verificar a qualidade cristalográfica desses cristais obtidos pelo método ICVT, a difração de raios x usando radiação de cobre, foi feita com a maior face do cristal voltada para o feixe e esses resultados são mostrados na figura 16.

Figura 16 – Difratoograma de raios X do monocristal Ni_xZrTe_2 . O inserto da figura mostra a Rocking Curve para o pico referente ao plano (002).

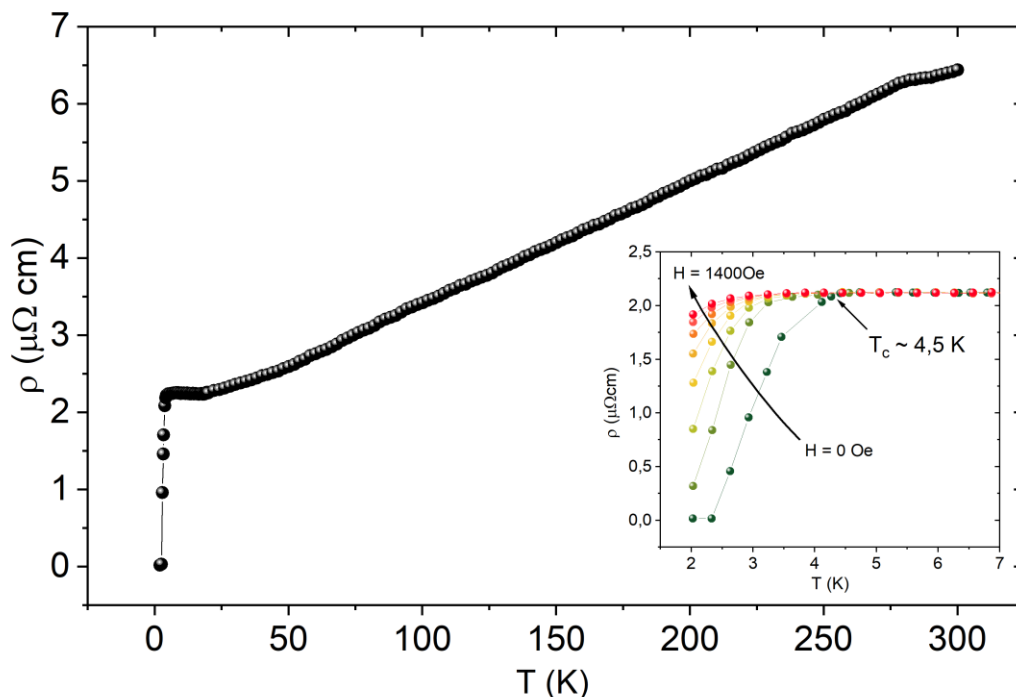


Fonte: Elaborada pelo autor

Como apresentado nessa figura, a orientação dos cristais obtidos é consistente com a família de planos (00/) e consistente com o protótipo CdI_2 . O inserto da Figura 16 apresenta a Rocking Curve para o pico referente ao plano (002), com uma largura a meia altura de aproximadamente 0,05, resultado que corresponde à cristais de excelente qualidade cristalográfica. A análise de MEV/EDS e ICP desses cristais indicam que a estequiometria entre Zr e Te é de 1:2, conforme desejado, e a composição do níquel é de aproximadamente 0,05 e 0,04, respectivamente. Esse conjunto de resultados revela que, com essa nova técnica, os cristais obtidos têm tanto boa qualidade cristalográfica e composicional.

O monocristal de composição $\text{Ni}_{0,05}\text{ZrTe}_2$ foi avaliado quanto às propriedades de transporte e o resultado é mostrado na Figura 17.

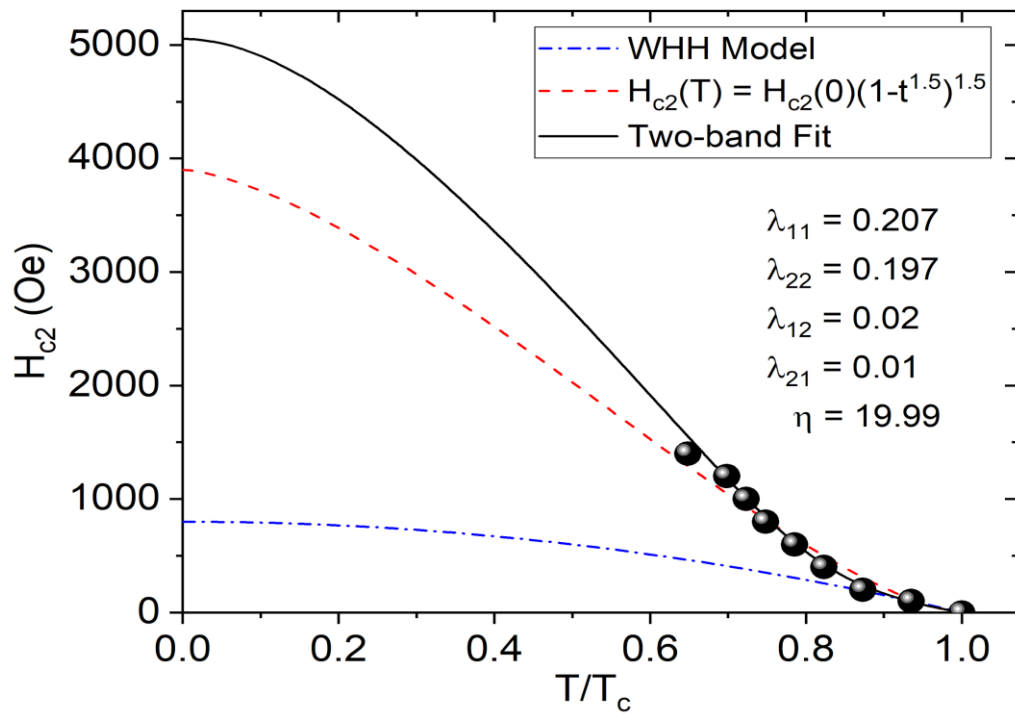
Figura 17 – Resistividade em função da temperatura do composto $\text{Ni}_{0,05}\text{ZrTe}_2$. As medidas apresentam uma clara transição supercondutora em aproximadamente 4,5 K. O inserto mostra a magnetorresistência, com campos aplicados de 0 a 1400 Oe.



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 17 mostra uma clara transição supercondutora em aproximadamente 4,5 K. Nesta medida de resistividade, observa-se uma anomalia em 280 K. Esta anomalia pode ser interpretada como uma evidência de uma possível transição CDW. Esse resultado é interessante pois como dito anteriormente a coexistência das duas transições é rara, como observado, por exemplo, no composto NbSe_2 (GUILLAMÓN *et al.*, 2008). O inserto da Figura 17 apresenta a magnetorresistência em função da temperatura com campo magnético aplicado no intervalo entre 0 e 1400 Oe. O deslocamento da transição em função da temperatura mostra claramente que a transição supercondutora é volumétrica neste cristal. Portanto, a partir da curva de magnetorresistência, podemos obter o campo crítico superior (H_{c2}). O critério usado foi o onset da transição supercondutora, com a qual foi definido o campo crítico superior em função da temperatura reduzida (T/T_c), mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{Ni}_{0,05}\text{ZrTe}_2$. A linha tracejada azul representa o ajuste do modelo WHH e, a linha tracejada vermelha, o ajuste do modelo multibanda.



Fonte: Elaborada pelo Autor

. Em supercondutores convencionais de uma única banda, H_{c2} pode ser estimado através da teoria WHH no limite sujo (WERTHAMER *et al.*, 1966), dado pela equação 8 a seguir:

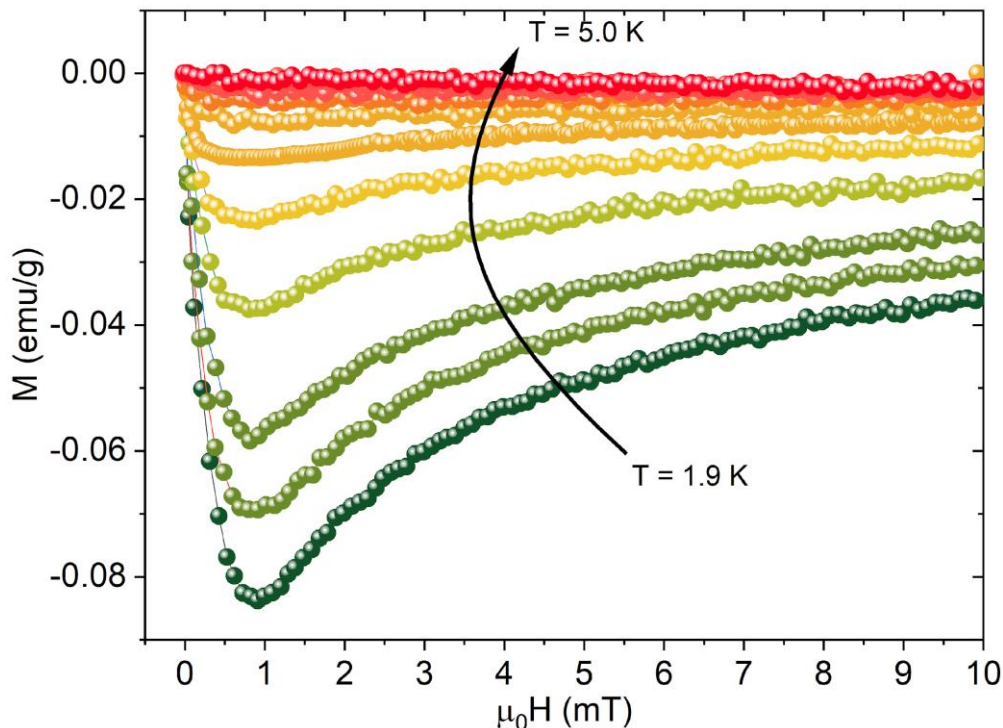
$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0,69 T_c \left[\left(\frac{dH}{dT} \right)_{T_c} \right] \quad (8)$$

O uso dessa equação perto do T_c possibilita a estimativa do campo crítico superior a 0 K ($H_{c2}(0)$) em torno de 800 Oe, um valor pouco realista, uma vez que o material ainda é supercondutor com campos magnéticos aplicados acima de 800 Oe. Nessa figura podemos observar a divergência desta estimativa usando o modelo WHH, representado pela linha tracejada azul. Assim, para obtermos um ajuste no diagrama de campo crítico superior foi usado o modelo proposto pelo autor Gurevich (2003), que leva em conta a interação interbanda e intrabanda, como discutido no capítulo 2. Este ajuste (linha preta) pode ser observado na Figura 18. Os pontos experimentais estão melhor ajustados com esse modelo de duas bandas. O H_{c2} em zero Kelvin, usando a equação 2, é de aproximadamente 5050 Oe. Os resultados de difusividade e parâmetros de acoplamento são $\eta = 19,99$, $\lambda_{11} = 0,207$, $\lambda_{22} = 0,197$, $\lambda_{12} = 0,02$ e $\lambda_{21} = 0,01$. O valor obtido da razão de difusividade

reflete na mobilidade dos elétrons na superfície de Fermi que estão envolvidos na supercondutividade, originando a divergência da curvatura do comportamento de um supercondutor de uma única banda. Entretanto, os valores de λ_{ij} sugerem que o acoplamento intrabanda é de uma ordem de grandeza maior que o espalhamento interbanda e, com isso, favorece o surgimento da supercondutividade multibanda. A aplicação deste mesmo modelo, usado para explicar vários supercondutores multibanda, como, por exemplo, TaOsSi (XU *et al.*, 2019) e YNi₂B₂C (SHULGA *et al.*, 1998), pode ser observada no composto de mesma família Cu_{0,4}ZrTe₂ (MACHADO *et al.*, 2017).

Podemos observar também assinaturas sugestivas de um comportamento multibanda no campo crítico inferior, que pode ser obtido com base na parte linear da magnetização em função do campo magnético aplicado em várias isotermas. A Figura 19 apresenta as medidas do momento magnético em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas, variando entre 1,9 K e 5 K.

Figura 19 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas.

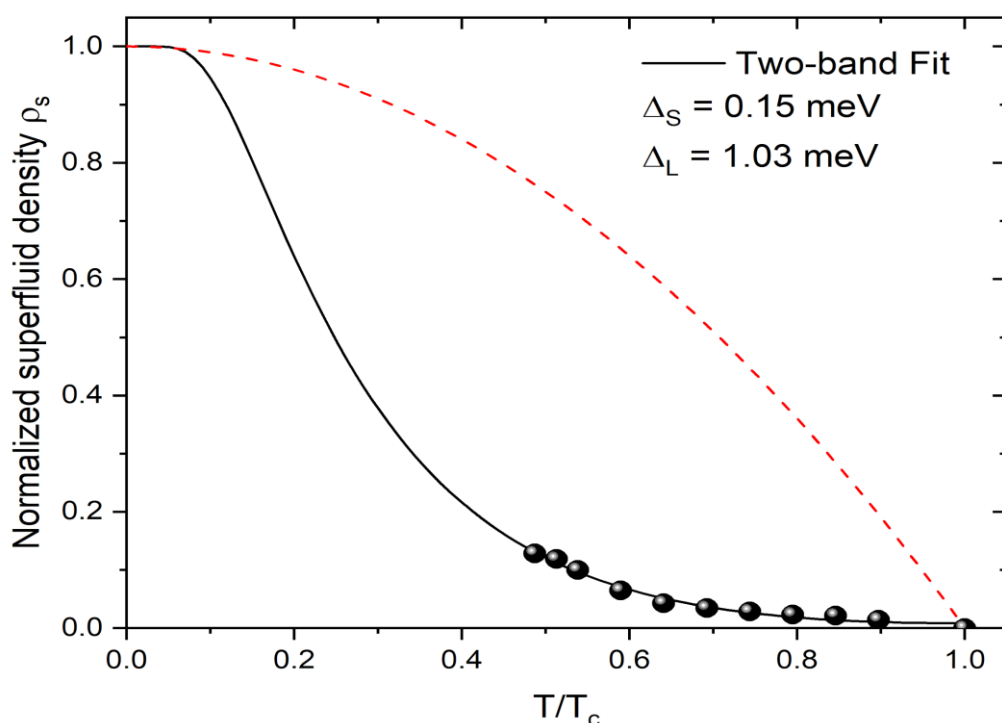


Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos construir um diagrama de fases representando o comportamento do campo crítico inferior (H_{c1}) com a temperatura reduzida (T/T_c). O valor do H_{c1} para cada isoterma foi estimado a partir da fuga da linearidade na medida de

momento magnético em função do campo magnético aplicado. O critério usado para definição deste campo crítico inferior é o corte em $\Delta M = 10^{-3}$, ou seja: o valor de H_{c1} é estimado quando o valor de 10^{-3} emu for atingido em ΔM (ABDEL-HAFIEZ *et al.*, 2013). Portanto, com esse método podemos estimar os valores do campo crítico inferior em função da temperatura. Na figura 20 é mostrada a densidade superfluido normalizada em função da temperatura reduzida.

Figura 20 – Campo crítico inferior em função da temperatura reduzida, mostrando a grande divergência do comportamento monotônico quadrático com a temperatura reduzida para um supercondutor de um único gap.



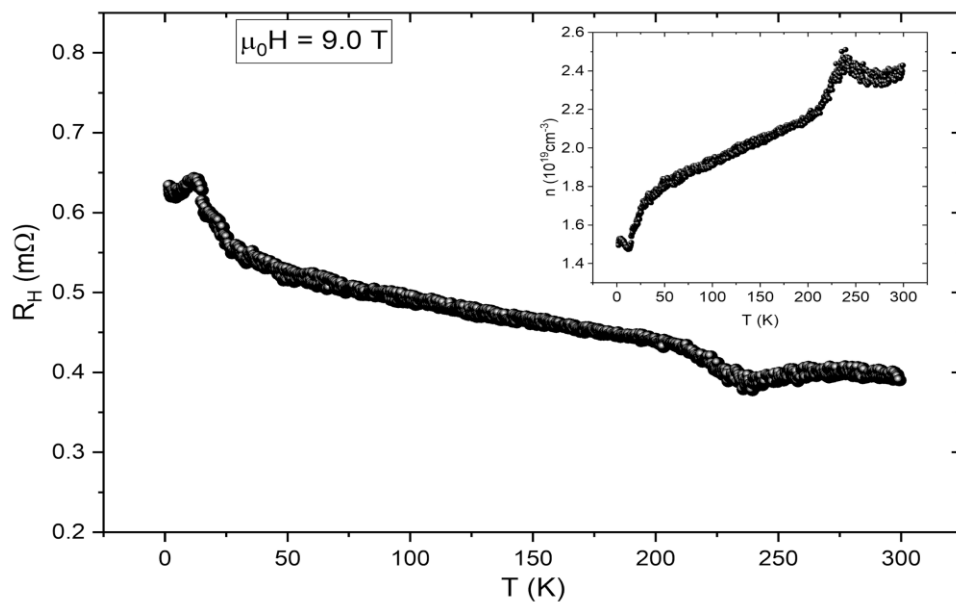
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 20 mostra que os pontos experimentais se ajustam bem quando sugerimos a contribuição de duas bandas supercondutoras, fazendo o ajuste proposto pela equação 1 (KIM *et al.*, 2002). Usando essa equação podemos estimar os parâmetros que são $\Delta_S(0) = 0,15$ meV, $\Delta_L(0) = 1,03$ meV, $c = 0,09$ e $H_{c1}(0) = 35$ Oe. Assim, para casos de uma banda supercondutora, o valor de c pode ser 0 ou 1. Portanto, esse comportamento pode ser interpretado como uma evidência adicional em favor de uma transição supercondutora multibanda. Esta ideia é reforçada pelo fato de alguns compostos aceitos como multibandas apresentarem

o mesmo comportamento, como, por exemplo, $\text{SmFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ e $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (REM *et al.*, 2008; REM *et al.*, 2009).

O efeito Hall é uma medida importante para verificar este tipo de assinatura, pois a dependência traz informações sobre o tempo de relaxação na resistência Hall e, ao mesmo tempo, permite verificar se existe dependência entre o coeficiente Hall e a temperatura. A figura 21 mostra o comportamento do coeficiente Hall em função da temperatura.

Figura 21 – Coeficiente Hall em função da temperatura. O inserto mostra a densidade de portadores em função da temperatura.

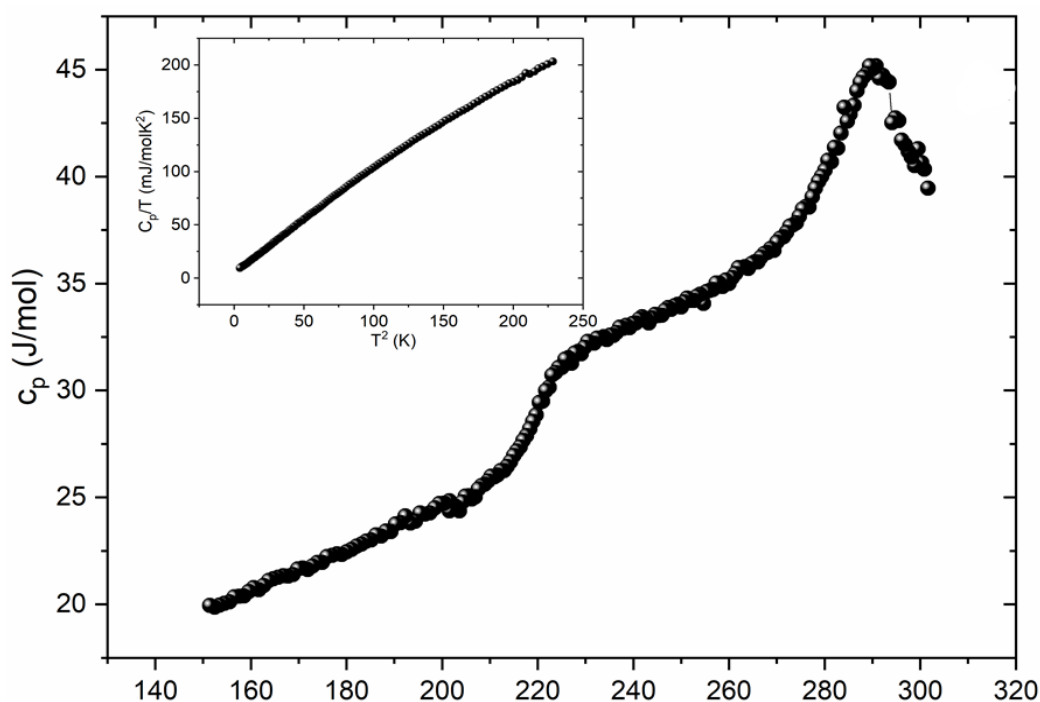


Fonte: Elaborada pelo autor

Nesta figura é mostrado o comportamento do coeficiente Hall em função da temperatura. Normalmente, o coeficiente Hall é constante com a variação da temperatura (HALL, 1880). Entretanto, é possível observar uma forte dependência deste coeficiente com a temperatura. Esse resultado é mais uma assinatura de um comportamento multibanda, pois, como dito anteriormente, está associado a mais de um tempo de relaxação. De fato, este comportamento também é observado no MgB_2 (XI, 2008; MASUI; TAJIME, 2003), sugerindo fortemente que o cristal de composição $\text{Ni}_{0.05}\text{ZrTe}_2$ é um supercondutor multibanda. Outra observação importante nesta medida é que o sinal positivo do coeficiente indica que os portadores majoritários neste composto são buracos. Em paralelo, podemos observar uma anomalia no comportamento em torno de 280 K. Esta anomalia é mais evidente no inserto da figura que mostra a dependência da densidade de

portadores em função da temperatura. Esta anomalia é consistente com a anomalia observada na medida de transporte elétrico apresentada na figura 17, sugerindo que a mesma esteja associada à instabilidade CDW já mencionada. A instabilidade CDW é causada por, como o próprio nome sugere, por uma onda de densidade de cargas que certamente causa uma perturbação na densidade de portadores. Assim, a anomalia observada na densidade de portadores (buracos, essencialmente) deve estar associada a este tipo de instabilidade. Aqui cabe uma observação, pelo nosso conhecimento, é a primeira vez que este tipo de anomalia é também observado na medida do efeito Hall ou densidade de portadores. Também no inserto da figura 21 é mostrado que a densidade de portadores deste monocristal tem valor aproximadamente de 10^{19} cm^{-3} e que é muito menor que os valores observados nos metais e, ao mesmo tempo, totalmente consistente com o valor observado no composto $\text{Cu}_{0,3}\text{ZrTe}_2$, sugerindo, portanto, que esta é uma característica intrínseca do hospedeiro (MACHADO *et al.*, 2017). Com o objetivo de verificar o quão robusto é este sinal atribuído à uma transição CDW, uma medida de calor específico em função da temperatura é mostrada na figura 22.

Figura 22 – Calor específico em função da temperatura do monocristal de composição $\text{Ni}_{0,05}\text{ZrTe}_2$, no intervalo de temperatura entre 150 e 310 K. O inserto desta figura mostra C_p/T em função T^2 deste composto, no intervalo de temperatura entre 15 e 2 K.



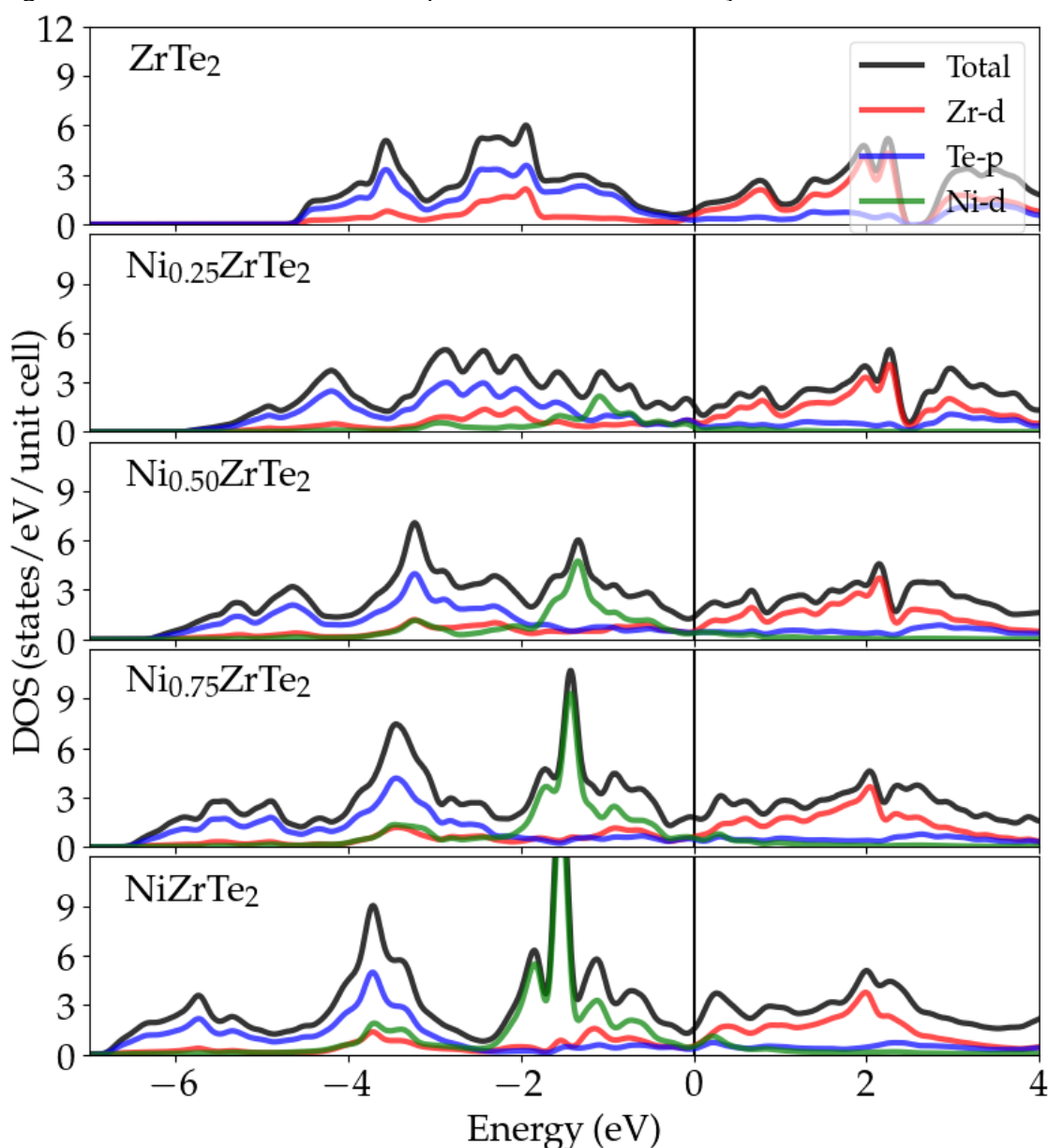
Fonte: Elaborada pelo autor

É possível observar nesta figura o surgimento de um salto no calor específico ao redor de 280K. Este salto representa uma transição de fase que sugere fortemente a existência de uma instabilidade CDW neste monocristal de composição $\text{Ni}_{0,05}\text{ZrTe}_2$. Entendemos que é a primeira vez que uma transição CDW é observada no sistema ZrTe_2 . O estudo mais recente, feito por Zhang *et al.* (2020), mostra uma medida de resistividade em função da temperatura no intervalo de 2K a 150K e não foi confirmado nenhuma transição CDW pois, em comparação com este trabalho, a transição CDW foi observada acima de 150 K. O inserto da figura 22 mostra o comportamento do calor específico em baixa temperatura e podemos observar que não existe nenhum salto no calor específico na região da transição supercondutora que foi observada na medida da resistência em função da temperatura (figura 17). Este comportamento se deve ao fato de que a instabilidade CDW e supercondutividade estão competindo no nível de Fermi e, com isso, o CDW está inibindo a aparição da transição supercondutora. Embora não tenhamos observado na medida de calor específico o salto relativo à transição supercondutora, usamos a aproximação de Debye para avaliar a informação de alguns parâmetros importantes tais como o coeficiente fonônico, o coeficiente eletrônico e a temperatura de Debye para este composto. O ajuste na aproximação de Debye em baixa temperatura ($C_p/T = \gamma + \beta T^2$) revela um coeficiente eletrônico (constante de Sommerfeld) de $\gamma = 4,79 \text{ mJ/molK}^2$ e o coeficiente fonônico de aproximadamente $\beta = 0,99 \text{ mJ/molK}^4$. O coeficiente fonônico sugere uma temperatura de Debye para este composto de $\theta_D \cong 380 \text{ K}$.

Este conjunto de resultados mostram que as propriedades supercondutoras do composto $\text{Ni}_{0,05}\text{ZrTe}_2$ representa um novo supercondutor multibanda, no qual a coexistência entre CDW e supercondutividade é clara. Estes resultados são consistentes com os resultados encontrados em policristais da mesma família de composição Cu_xZrTe_2 .

Em colaboração com o grupo do professor Dr. Luiz Tadeu Eleno, o aluno de doutorado Pedro Ferreira Pires fez os cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica. A densidade de estados parcial do Ni_xZrTe_2 ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) é mostrado na figura 23.

Figura 23 – Densidade de estados para diferentes intercalações de Ni.

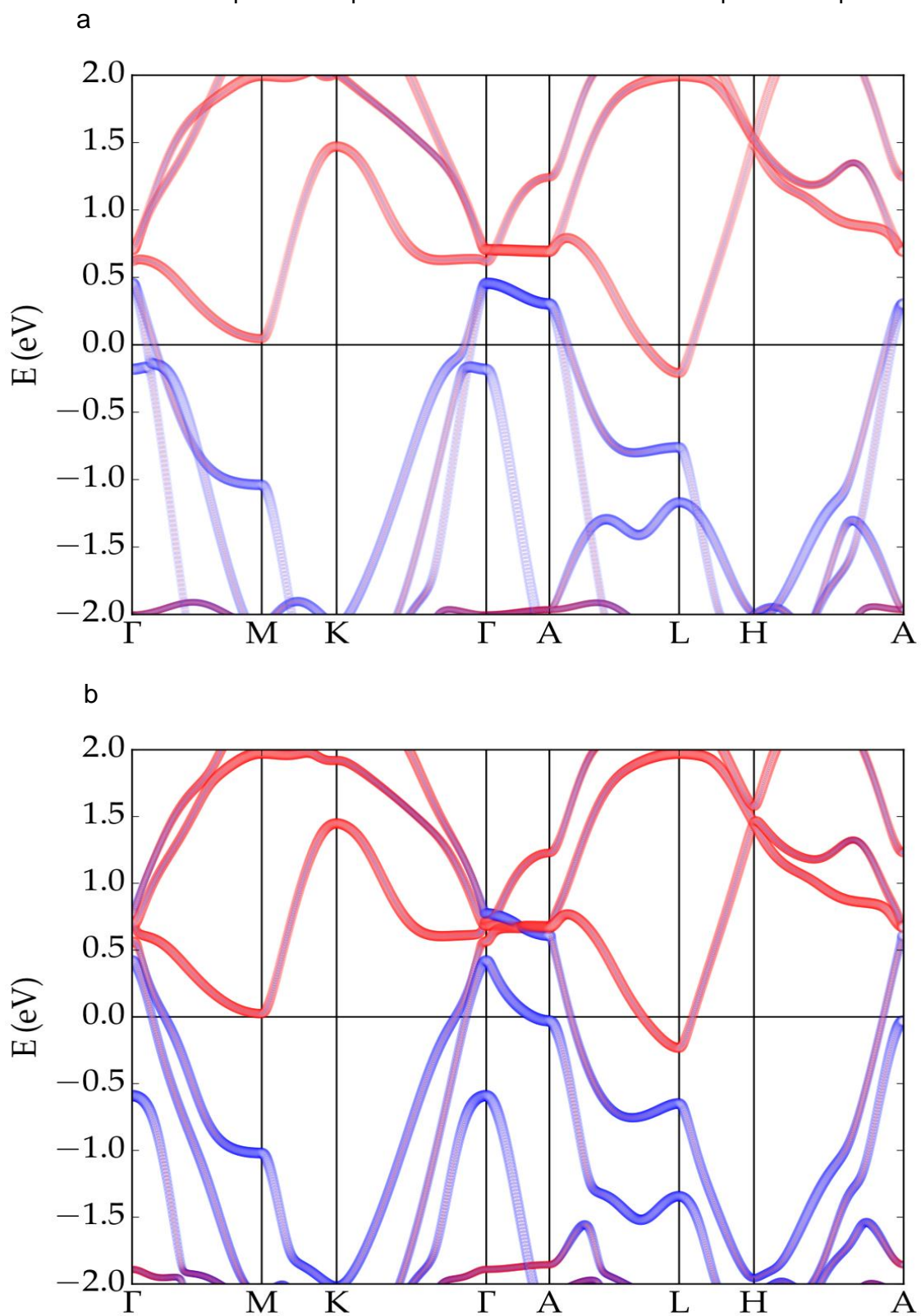


Fonte: Correa, 2022

A densidade total de estados no nível de Fermi do ZrTe_2 sem intercalação é de 0,985 estados/eV. Entretanto, com o aumento da intercalação do Ni no ZrTe_2 , o Ni-3d cria na densidade de estados duas localizações; a primeira em torno de $-1,8$ eV e a segunda próxima de $-4,0$ eV, que são observadas como pico na figura 23. Assim, fica claro por estes cálculos que o Ni está criando um aumento na densidade de estados no material hospedeiro ZrTe_2 . Se observamos o cálculo do $\text{Ni}_{0,25}\text{ZrTe}_2$, a densidade total de estados é em torno de 1,62 estados/eV, um aumento de aproximadamente 60% quando comparado com o ZrTe_2 . Esse aumento favorece o surgimento da supercondutividade ou outras instabilidades eletrônicas, assim como

observadas nas medidas experimentais mostradas neste trabalho. A medida de calor específico revela um coeficiente de Sommerfeld de $4,79 \text{ mJ/molK}^2$. Esse valor de coeficiente eletrônico sugere uma densidade de estados para esse composto de $1,89 \text{ estados/eV}$, valor próximo do estimado no cálculo dos primeiros princípios. Em outras palavras, os resultados experimentais e teóricos são perfeitamente consistentes. As curvas de dispersão em função do espaço recíproco (estrutura de bandas) são apresentadas na figura 24.

Figura 24 – Estrutura de bandas eletrônicas na primeira zona de Brillouin. As linhas azuis representam os orbitais p do Te e as linhas vermelhas representam os orbitais d do Zr. a – Sem considerar o acoplamento spin-órbita. b – Considerando o acoplamento spin-órbita.



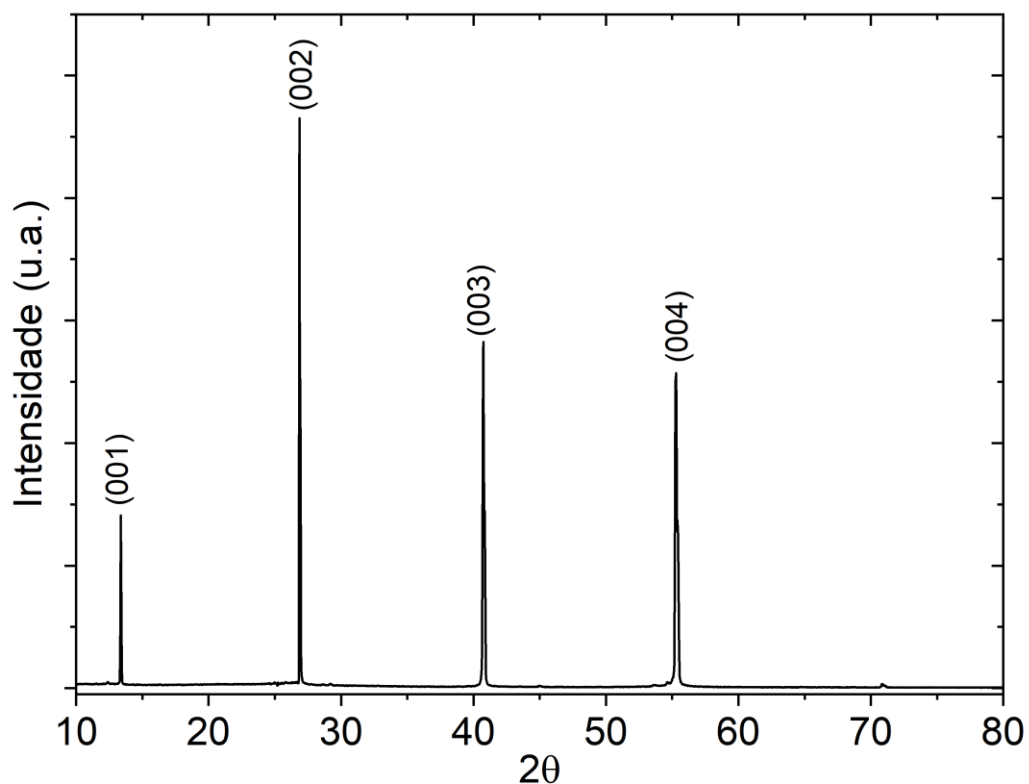
Fonte: Correa, 2022

A figura 24 mostra a estrutura eletrônica sem e com o acoplamento spin-órbita (a) e (b) respectivamente, na qual podemos observar a existência de 3 bandas cruzando o nível de Fermi. Duas bandas estão nas direções entre A e Γ e a outra na direção L. A banda de condução é dominada pelo orbital Zr-d e a banda de valência é dominada pelo orbital Te-p. Essas diferentes bandas com diferentes orbitais e velocidade de Fermi, podem favorecer o surgimento de um supercondutor multibanda, o que é consistente com o que é observado nas medidas experimentais. Esse comportamento também pode ser observado outros materiais como por exemplo: HfV_2Ga_4 (FERREIRA et al., 2018), MgB_4 (ZHAO et al., 2020), entre outros. Uma pergunta importante nesse ponto do trabalho é: a intercalação de níquel é responsável pelo comportamento multibanda e pela transição CDW observada? Para responder esta pergunta a seguir serão mostrados resultados com o hospedeiro ZrTe_2 sem intercalação.

4.4 Monocristal de composição global ZrTe_{2-x}

Para comparar os resultados com intercalação, alguns cristais de ZrTe_2 foram crescidos pela técnica ICVT discutida neste trabalho. Assim como os cristais intercalados com níquel, cristais grandes desse composto sem intercalação foram obtidos. Um resultado típico de ZrTe_2 sem intercalação é mostrado na figura 25. Nessa figura é possível observar apenas picos de reflexão relativos à família de planos (00l).

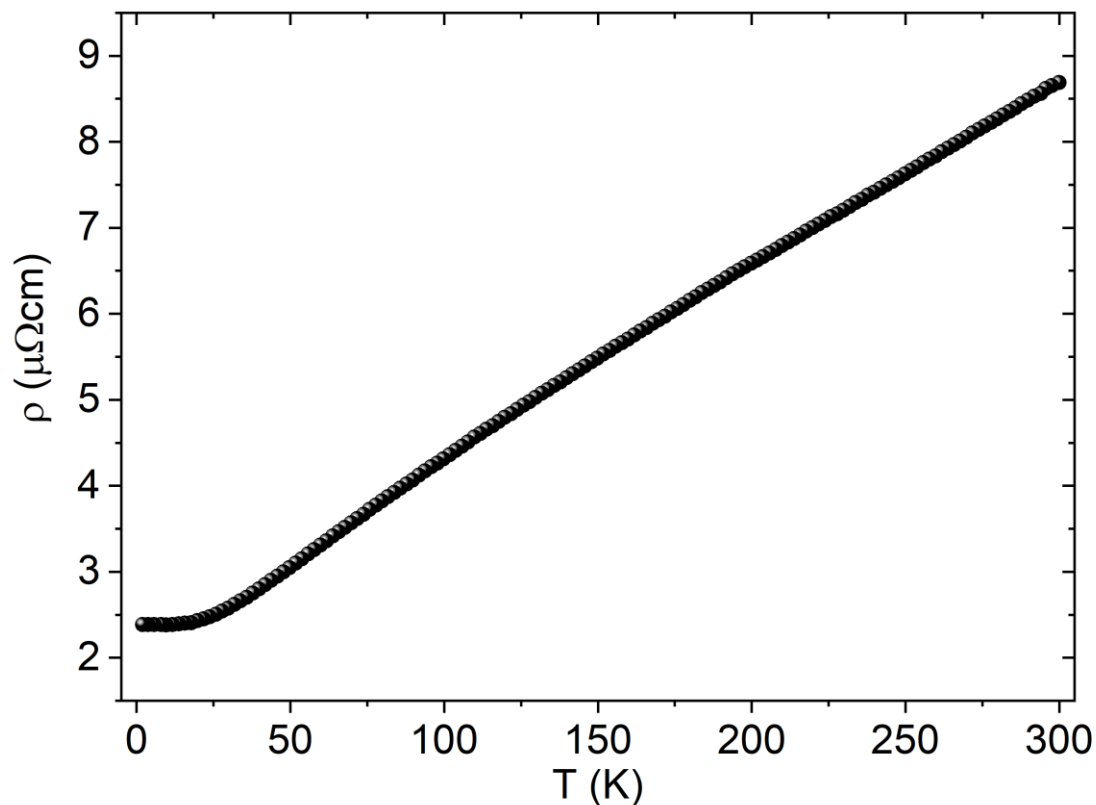
Figura 25 – Difração de raios X de um cristal de ZrTe_2 sem intercalação onde apenas picos relativos à família de planos (00 l) são observados.



Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados são consistentes com os obtidos com intercalação de níquel. Entretanto, o comportamento resistivo em função da temperatura revela um comportamento típico de um metal no intervalo de temperatura entre 1,8 e 300 K, conforme mostra a figura 26.

Figura 26 – Resistividade em função da temperatura para ZrTe_2 sem intercalação mostrando um comportamento típico de um metal.



Fonte: Elaborado pelo autor

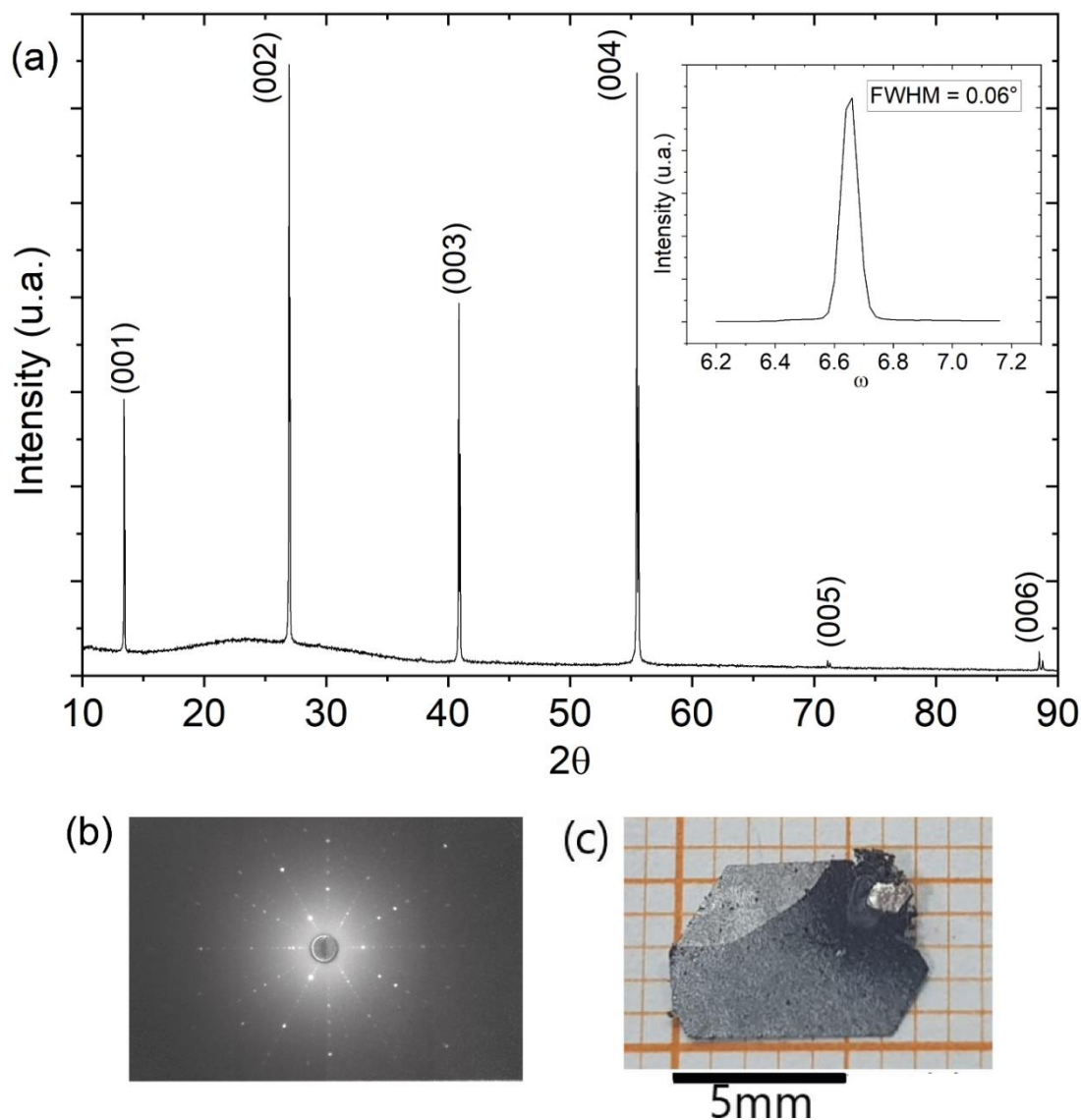
De fato, a literatura considera hoje ZrTe_2 como sendo um semimetal de Dirac (ZHANG *et al.*, 2020). Assim, estes resultados apresentados aqui são consistentes com os resultados observados na literatura corrente. Outra pergunta que fizemos é: será que o defeito de telúrio pode provocar algum efeito no gap de van der Waals deste composto? Se sim, qual seria a influência nas propriedades de transporte? Para responder esta pergunta, a seguir discutiremos resultados de um material com deficiência de Te criadas de forma proposital.

4.4.1 Cristais com deficiência de telúrio.

No sistema binário Zr–Te, a fase ZrTe_2 pode sobreviver num grande intervalo de composição. Assumindo que estes resultados são confiáveis, um policristal foi sintetizado com uma composição de $\text{ZrTe}_{1.8}$. Usando este policristal sintetizado, monocristais de ZrTe_{2-x} foram obtidos pela técnica de ICVT discutida aqui. Os monocristais cresceram com tamanho de aproximadamente $7,0 \times 5,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$,

provando que a nova técnica de crescimento também é capaz de crescer cristais grandes do composto hospedeiro, ou seja, sem intercalação. A figura 27 mostra a difração de raios X do monocristal de composição ZrTe_{2-x} .

Figura 27 – (a) Difração de raios X do monocristal de composição ZrTe_{2-x} . O inserto da figura mostra a rocking curve de 0.06° para o pico (001). (b) mostra os padrões Laue das redes recíprocas $\text{ZrTe}_{1.8}$, mostrando a difração do cristal com orientação (001). (c) foto do monocristal $\text{ZrTe}_{1.8}$ de tamanho $6 \times 6 \times 0,5 \text{ mm}^3$.

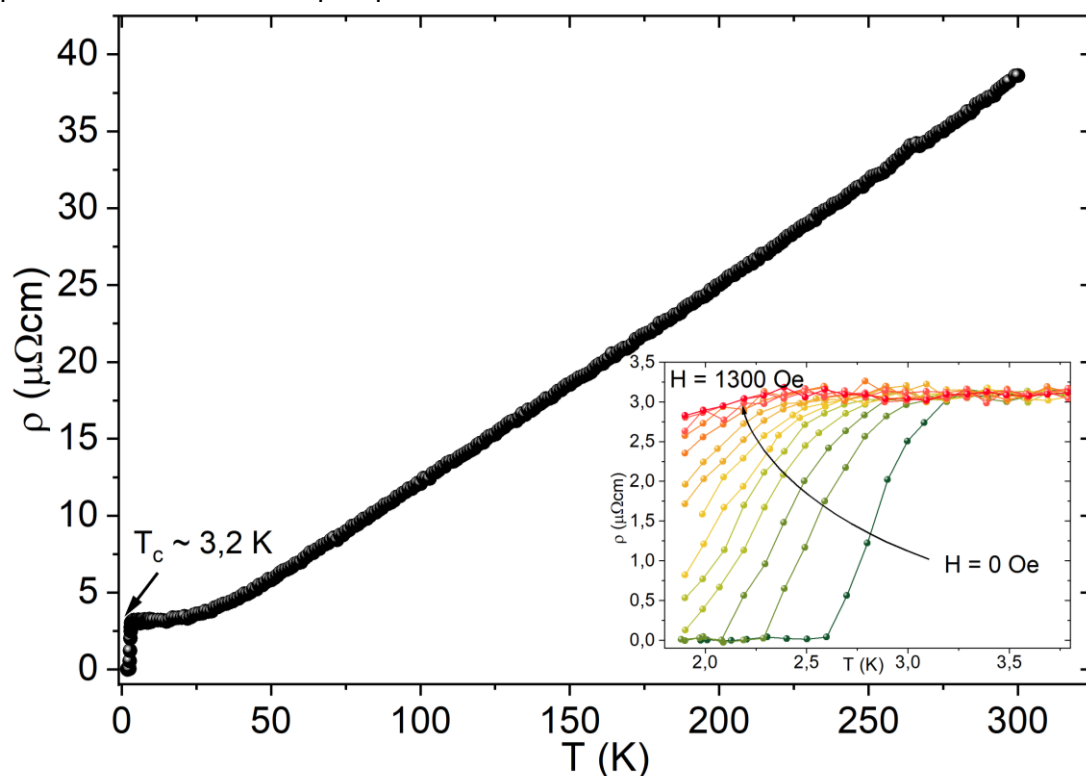


Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar que a estrutura protótipo de CdI_2 foi formada e a face maior do cristal tem a orientação (001), é confirmada com a figura de Laue, pode ser observada na figura 27 (b). O inserto da Figura 27 (a) apresenta a Rocking Curve para o pico referente ao plano (001), com uma largura a meia altura de aproximadamente 0,06, resultado que corresponde à cristais de excelente

qualidade e com tamanho de $6 \times 6 \times 0,5 \text{ mm}^3$, como mostrado na figura (c). Esse cristal foi analisado no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e no espectrômetro de emissão atômica com plasma (ICP) e os resultados sugerem que o monocristal cresceu com variação de telúrio, com estequiometria de $\text{ZrTe}_{1.8}$ e $\text{ZrTe}_{1.85}$ respectivamente, como era de se esperar. Esse cristal foi submetido a medida resistividade elétrica em função da temperatura cujos resultados são mostrados na figura 28.

Figura 28 – Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do cristal de composição $\text{ZrTe}_{1.8}$, apresentando uma transição supercondutora em uma temperatura aproximadamente de 3,2K. O inserto da figura mostra a magnetorresistência em função da temperatura variando o campo aplicado de 0 a 1300 Oe.

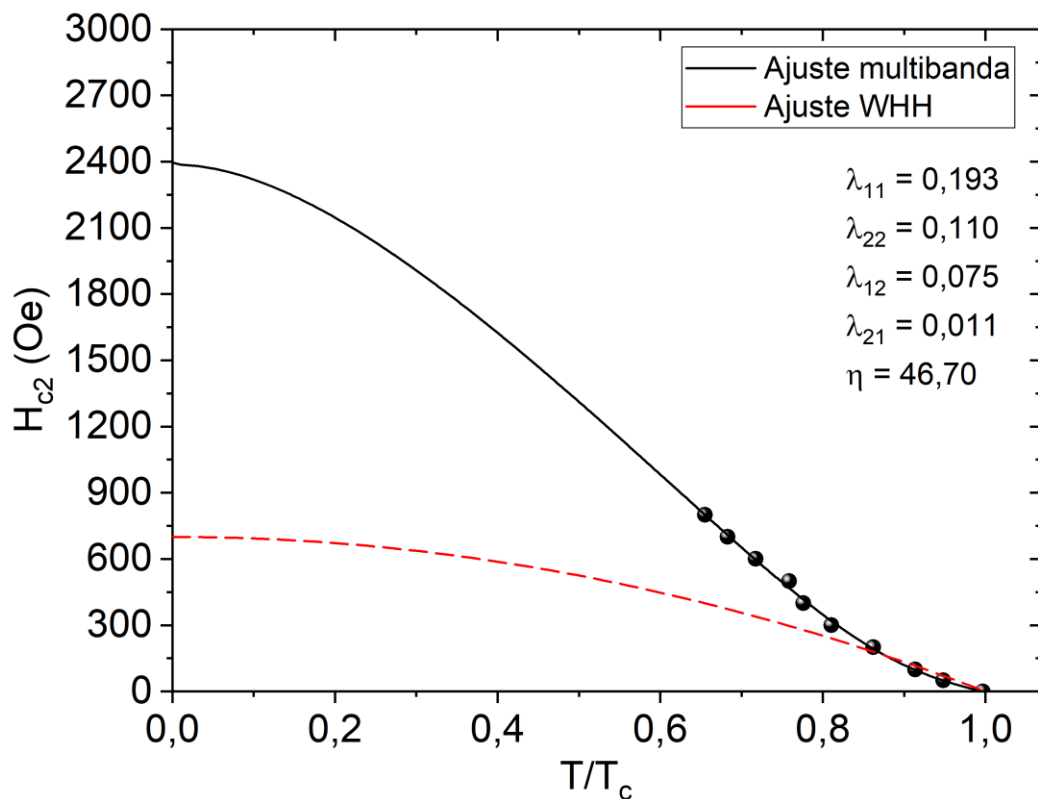


Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 28 mostra que o cristal de composição $\text{ZrTe}_{1.8}$ é supercondutor com uma temperatura de transição aproximadamente de 3,2 K. O inserto da figura 28 apresenta a magnetorresistência em função da temperatura variando o campo magnético aplicado de 0 a 1300 Oe. O deslocamento da transição em função da temperatura mostra claramente que a transição supercondutora é volumétrica neste cristal. Entretanto, um artigo publicado pelos autores Zhang *et. al.* (2020) mostra que o ZrTe_2 sem deficiência de telúrio apresenta uma transição

supercondutora em aproximadamente 2,0 K. É importante deixar claro que este é o primeiro e único resultado de supercondutividade reportado na literatura para o composto ZrTe_2 . Em outras palavras, antes deste resultado o ZrTe_2 é considerado um semimetal de Dirac, confirmado inclusive por vários autores (TIAN *et al.*, 2020; REZAEI *et al.*, 2021; FRAGKOS *et al.*, 2021) e nesse trabalho conforme mostra a figura 26. Embora o resultado com supercondutividade na temperatura de 2,0 K seja único, o nosso trabalho mostra que tal comportamento é dependente da deficiência de Te no composto supracitado. Em outras palavras, este resultado sugere que a deficiência de telúrio pode produzir uma variedade de comportamentos supercondutores. Com os dados da magnetorresistência mostrada no inserto desta figura (figura 28), podemos construir um diagrama de fases do campo crítico superior em função da temperatura reduzida. Para tanto, usamos como critério de definição da temperatura crítica em cada campo magnético aplicado a temperatura de onset da transição. Em supercondutores convencionais de uma única banda, o H_{c2} pode ser estimado através da teoria WHH no limite sujo, como discutido anteriormente na equação 8 (WERTHAMER *et al.*, 1966). O uso dessa equação perto do T_c possibilita a estimativa do campo crítico superior a 0 K ($H_{c2}(0)$) em torno de 700 Oe, um valor pouco realista, uma vez que o material ainda é supercondutor com campos magnéticos aplicados acima de 700Oe.

Figura 29 – Diagrama do campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$

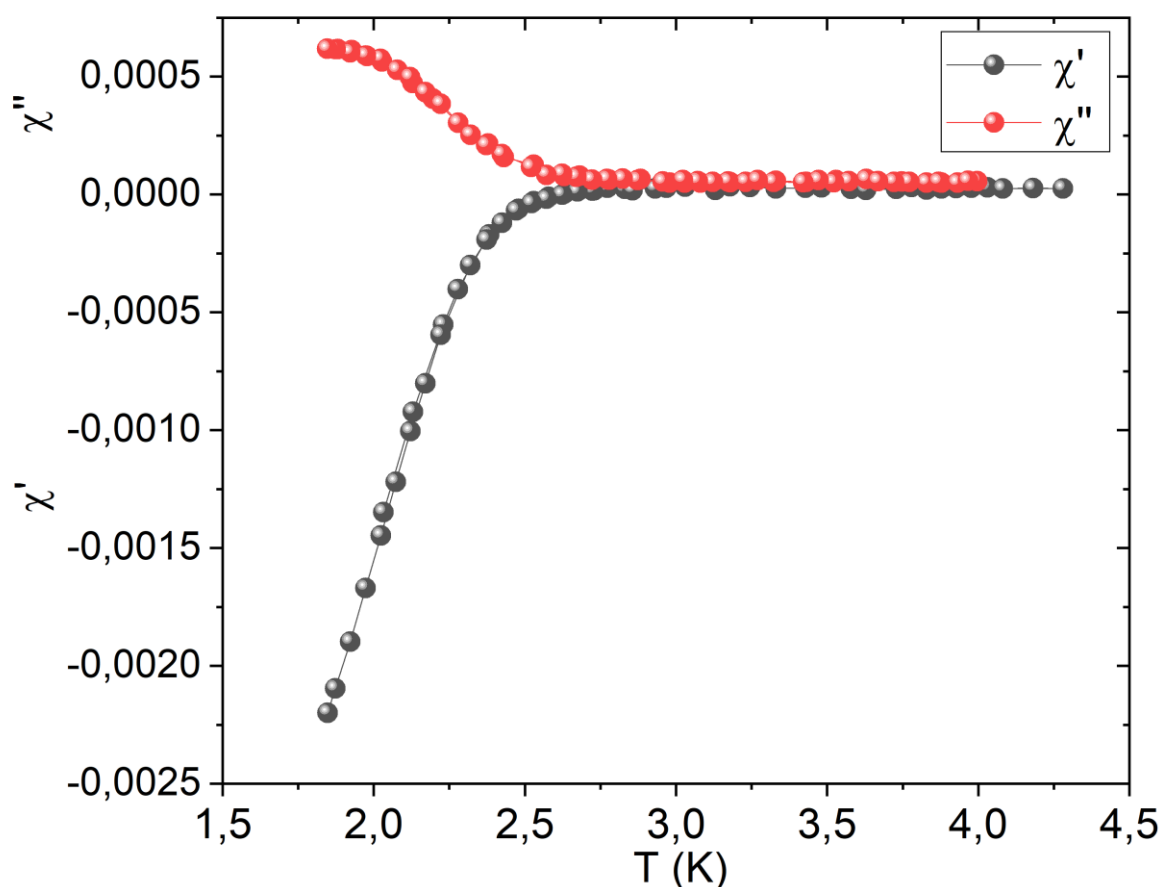


Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 29 apresenta claramente a divergência dos pontos experimentais com o ajuste do modelo de um supercondutor convencional de um único gap, representado pela linha tracejada vermelha na figura 29. Portanto, para obtermos um melhor ajuste com os pontos experimentais do H_{c2} foi novamente usado o modelo proposto pelo autor Gurevich (2003). Este ajuste é a linha preta da figura 29. Os pontos experimentais são melhor ajustados com esse modelo de duas bandas supercondutoras. Assim, o monocristal de ZrTe_2 com deficiência de Te tem assinatura de um supercondutor multibanda. Os resultados de difusividade e parâmetros de acoplamento são $\eta = 46,70$, $\lambda_{11} = 0,193$, $\lambda_{22} = 0,110$, $\lambda_{12} = 0,075$ e $\lambda_{21} = 0,011$. Usando este modelo de ajuste, temos um campo crítico superior de aproximadamente 2400 Oe.

Em colaboração com o professor Dr. Milton Torickachivili foi feita a medida de suscetibilidade de corrente alternada (AC) em função a temperatura cujos resultados são mostrados na figura 30.

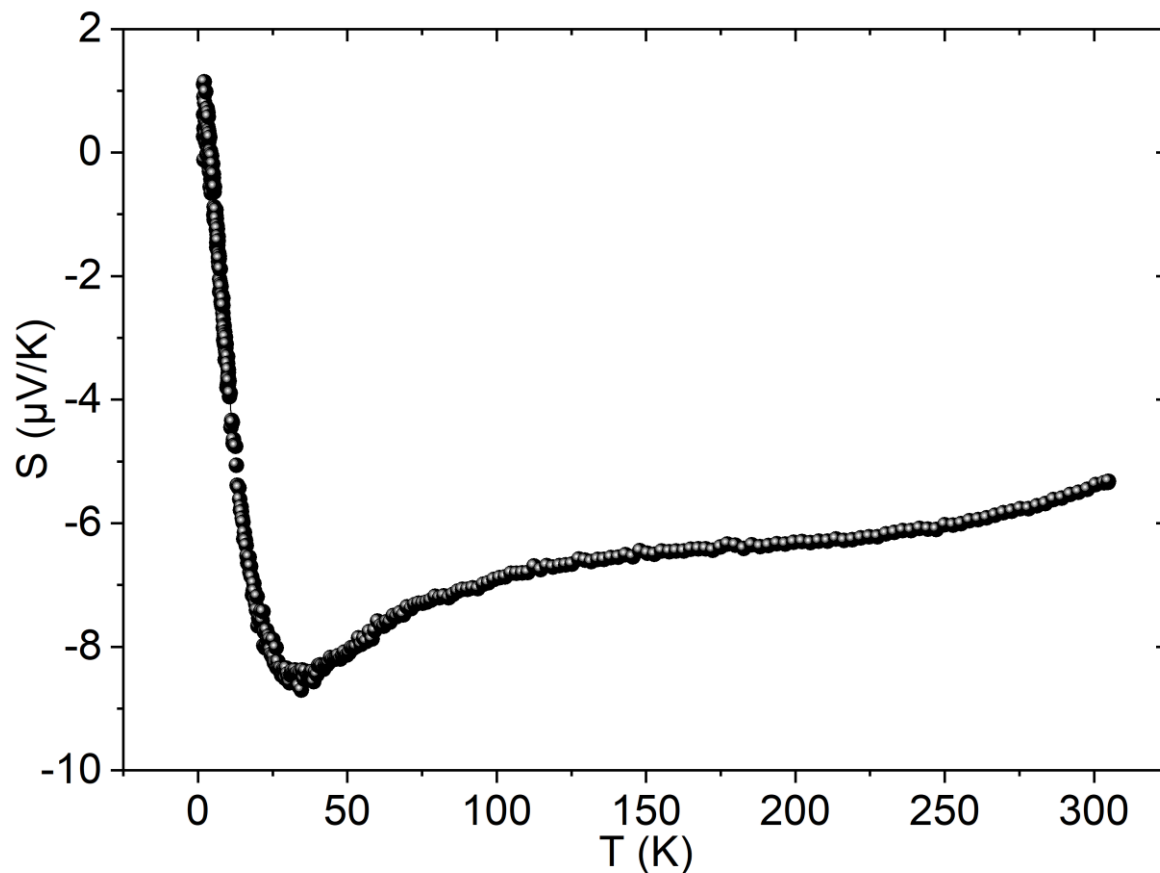
Figura 30 – Suscetibilidade AC em função da temperatura do monocristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$. As esferas vermelhas consistem na parte imaginária e as esferas pretas consistem na parte real.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 30 apresenta a suscetibilidade AC em função da temperatura. A suscetibilidade AC é complexa e obedece a relação $\chi = \chi' + i\chi''$, onde a componente real da suscetibilidade (χ') descreve a parte indutiva da magnetização e está associada, nos supercondutores, as correntes de blindagem na amostra. Já a componente imaginária (χ'') está associada a processos dissipativos no material. A transição observada na parte χ' significa uma transição supercondutora volumétrica, onde uma clara transição supercondutora pode ser observada com uma temperatura crítica em torno de 2,7 K. Outro resultado que pode indicar um comportamento volumétrico da transição supercondutora (bulk) é dado pelo coeficiente Seebeck que está mostrado na figura 31.

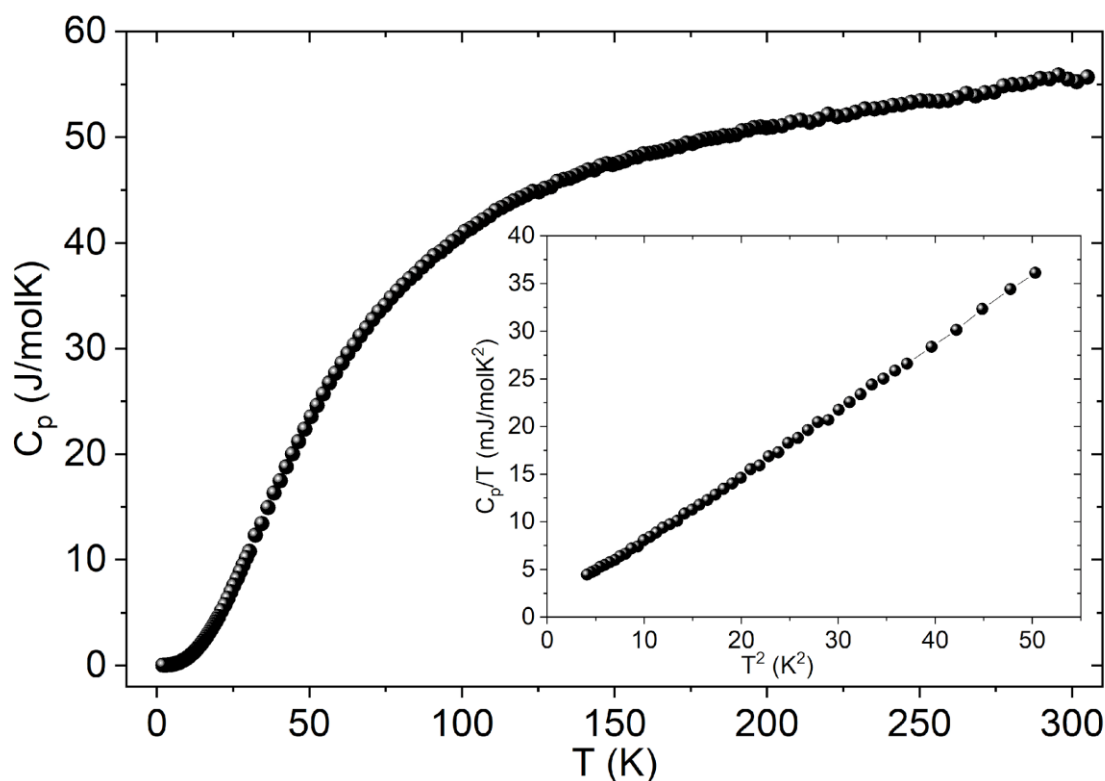
Figura 31 – Coeficiente Seebeck em função da temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor.

O coeficiente Seebeck transita para zero perto do T_c , indicando outra assinatura de um supercondutor volumétrico, a qual coincide com as outras medidas. Além disso, os valores negativos do coeficiente Seebeck na faixa de temperatura entre 2,0 e 300,0 K são característicos de um material de comportamento metálico que possui elétrons como portadores responsáveis pela condução, similar ao que foi observado no $\text{Cu}_x\text{ZrTe}_{2-y}$ (MACHADO *et al.*, 2017). Entretanto, quando feita a medida de calor específico nesse mesmo cristal não foi possível observar uma assinatura de transição supercondutora, e este resultado interessante está apresentado no detalhe da figura 32.

Figura 32 – Calor específico em função da temperatura do cristal de composição $\text{ZrTe}_{1,8}$, no intervalo de 2 a 300K. O inserto desta figura mostra C_p/T em função T^2 deste composto, no intervalo de temperatura entre 2 a 7 K.



Fonte: Elaborado pelo autor.

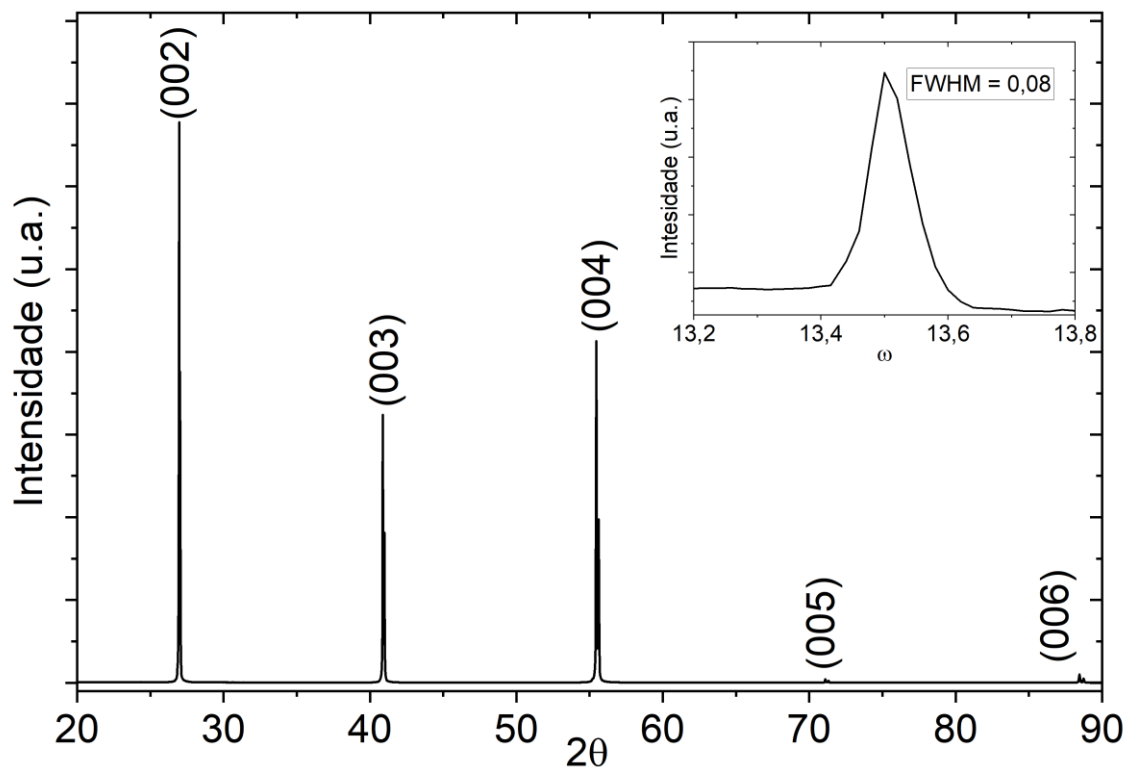
A figura 32 mostra a medida do calor específico em função da temperatura. O inserto da figura 32 mostra o comportamento do calor específico em função da temperatura e podemos observar que não existe salto na região da transição supercondutora, sugerindo que a transição não é volumétrica. Este resultado não está de acordo com as outras medidas apresentadas aqui, as quais sugerem que a transição observada é volumétrica. Esta ausência de gap na medida de calor específico não é um problema trivial e pode estar relacionada com as características de topologia não trivial neste composto. Independentemente desta discussão podemos usar a aproximação de Debye para inferir sobre algumas grandezas termodinâmicas deste composto. O ajuste na aproximação de Debye em baixa temperatura ($C_p/T = \gamma + \beta T^2$) revela um coeficiente eletrônico (constante de Sommerfeld) de $\gamma = 1,75 \text{ mJ/molK}^2$ e o coeficiente fonônico de aproximadamente $\beta = 0,627 \text{ mJ/molK}^4$. O coeficiente fonônico sugere uma temperatura de Debye para este composto de $\theta_D \cong 208\text{K}$. Estes valores nos permitem comparar o que ocorre com as intercalações de outros átomos neste material hospedeiro. Mas o importante destes resultados é que o comportamento multibanda apresentado na

figura 29 parece ser um comportamento intrínseco do composto ZrTe_2 . Agora faremos uma descrição mais detalhada do comportamento multibanda nestes novos compostos supercondutores. Em outras palavras, o comportamento de multibanda observado no composto com intercalação de níquel parece não ter influência da intercalação, ou seja, este comportamento vem do material hospedeiro. Motivados por isso, testamos outras intercalações e, começaremos nossa discussão com um outro elemento da mesma família do níquel. O elemento escolhido foi a platina cujos resultados discutiremos a seguir.

4.5 Monocristal de composição global Pt_xZrTe_2

Os monocristais de Pt_xZrTe_2 foram crescidos usando as mesmas condições mencionadas anteriormente. O resultado de difração de raios X é mostrado na figura 33.

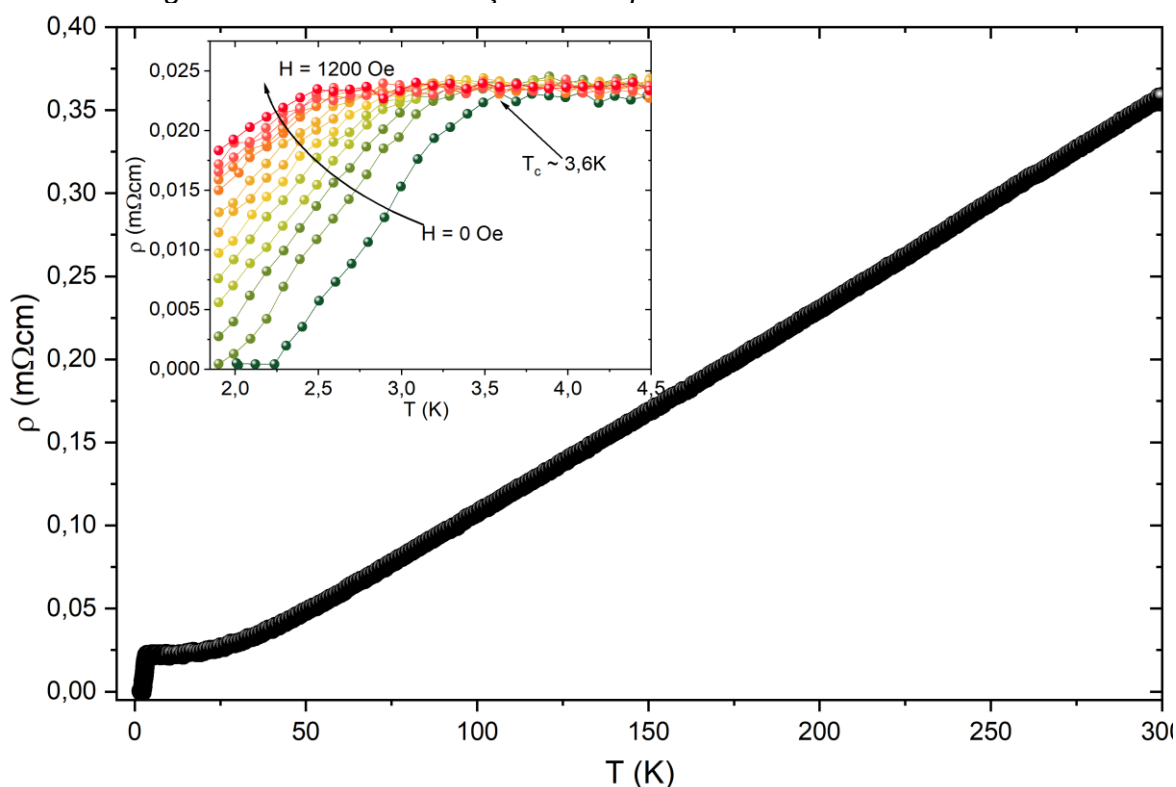
Figura 33 – Difração de raios X do monocristal Pt_xZrTe_2 . O *inserto da figura* mostra a Rocking Curve para o pico referente ao plano (002).



Fonte: Elaborada pelo autor

Os monocristais formados têm as dimensões de $7 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Com isso, foi feita a difração de raios X do monocristal revelando que este pertence ao protótipo CdI_2 . Podemos observar apenas a existência da família de picos (00l) do protótipo CdI_2 . O inserto dessa figura mostra a verredura ômega feita em torno do pico de reflexão (002). Esse resultado mostra uma largura a meia altura de apenas $0,08^\circ$ que revela a excelente qualidade cristalográfica do cristal obtido. Assim, mais uma vez essa nova técnica se mostra bastante viável para produção de monocristal de altíssima qualidade. Para analisar a composição química deste cristal foi feita a análise de EDS, o qual indica claramente que a estequiometria entre Zr e Te é de 1:2, conforme desejado, e que a concentração de platina deste cristal foi de 0,06. Este conjunto de resultados revela que esse monocristal possui uma excelente qualidade química e cristalográfica. Este cristal de composição global $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$ foi submetido a medidas de transporte elétrico pelo método das quatro pontas. A Figura 34 mostra a resistividade em função da temperatura do cristal de composição $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$.

Figura 34 – Resistividade em função da temperatura do monocristal $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$. O inserto mostra a magnetorresistência em função da temperatura.

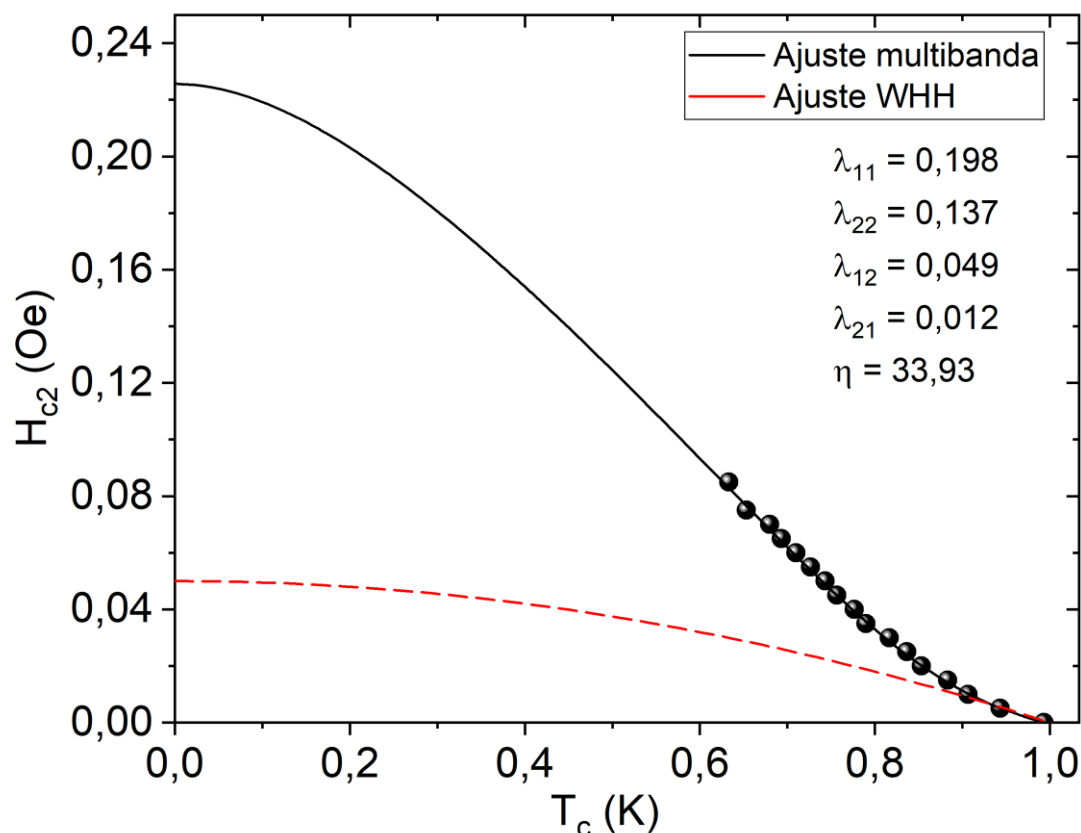


Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar nesta figura uma clara transição supercondutora com a temperatura crítica em aproximadamente 3,6 K. Este resultado sugere que o monocristal é um supercondutor volumétrico tendo em vista a percolação da corrente atingindo o estado de resistência nula. Entretanto, não foi observado nenhuma anomalia em altas temperaturas sugerindo alguma instabilidade CDW como ocorre no composto parente de composição Ni_xZrTe_2 . O inserto da Figura 34 apresenta a dependência da temperatura de transição supercondutora com campo magnético aplicado, onde o deslocamento da temperatura crítica para baixas temperaturas é típico de uma transição supercondutora.

Como discutido anteriormente, o diagrama de fases do comportamento de H_{c2} em função da temperatura reduzida pode ser construído usando os dados experimentais da magnetorresistência. Novamente o critério usado foi o onset da transição supercondutora, com o qual foi definido o campo crítico superior em função da temperatura reduzida, mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Diagrama do H_{c2} em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $Pt_{0,06}ZrTe_2$.

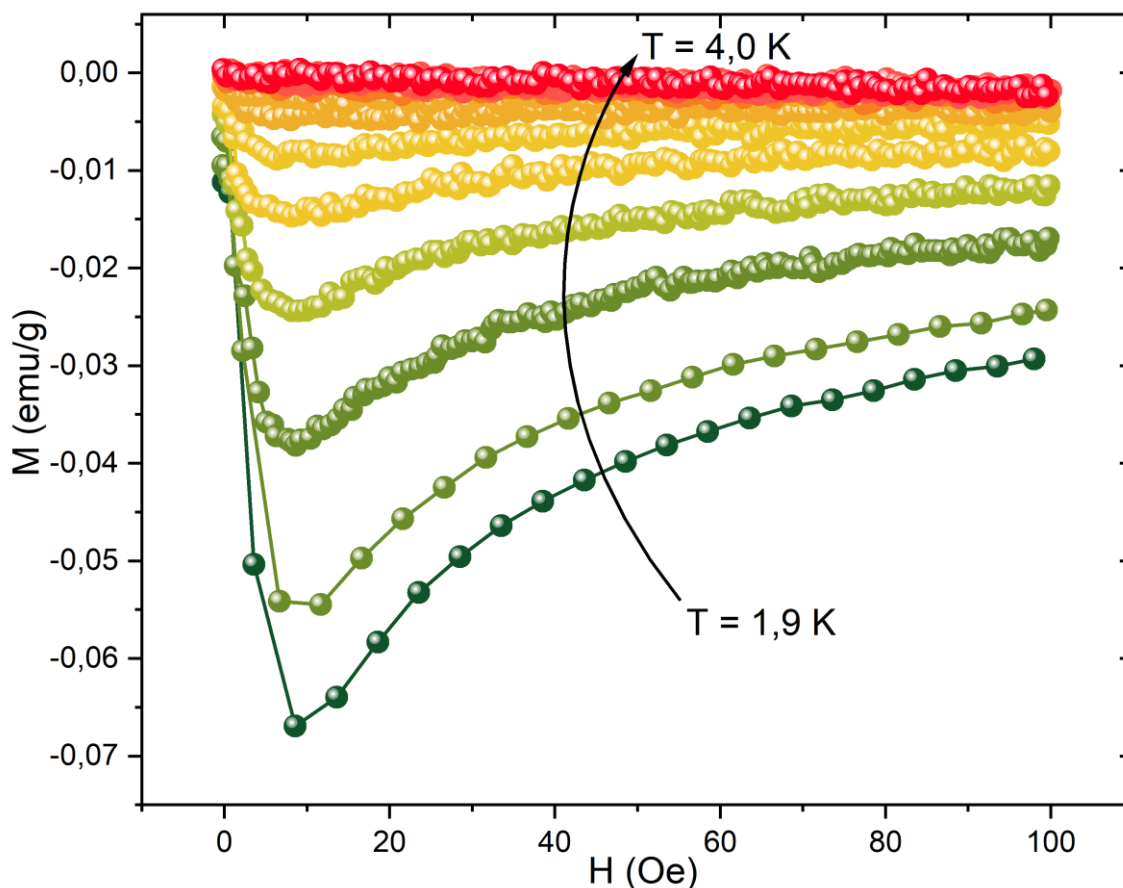


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 35 apresenta o comportamento do campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal $Pt_{0,06}ZrTe_2$. A estimativa de H_{c2} em zero Kelvin, feita através da teoria WHH no limite sujo (WERTHAMER *et al.*, 1966), é de 500 Oe. Mais uma vez este valor estimado é pouco realista, uma vez que o cristal ainda é supercondutor mesmo com maiores campos magnéticos aplicados. Nesta figura é fácil observar a forte divergência entre o ajuste estimado pelo modelo WHH e os resultados experimentais. Entretanto, os pontos experimentais do campo crítico superior se ajustam melhor usando o modelo proposto por Gurevich (2003), o qual é consistente com o observado pelo material hospedeiro discutido anteriormente. Os resultados de difusidade e parâmetros de acoplamento são $\eta = 33,93$, $\lambda_{11} = 0,198$, $\lambda_{22} = 0,137$, $\lambda_{12} = 0,049$ e $\lambda_{21} = 0,012$. Os valores de λ_{ij} sugerem que o comportamento multibanda pode estar vindo do acoplamento intrabanda que é uma ordem de grandeza maior. Portanto, usando este modelo temos que o valor de H_{c2} é em torno de 2250 Oe. Por sua vez, o campo crítico inferior (H_{c1}) pode ser obtido com base na parte linear da magnetização em função do campo magnético

aplicado. A Figura 36 apresenta a medida do momento magnético em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas, variando entre 1,9 K e 4 K.

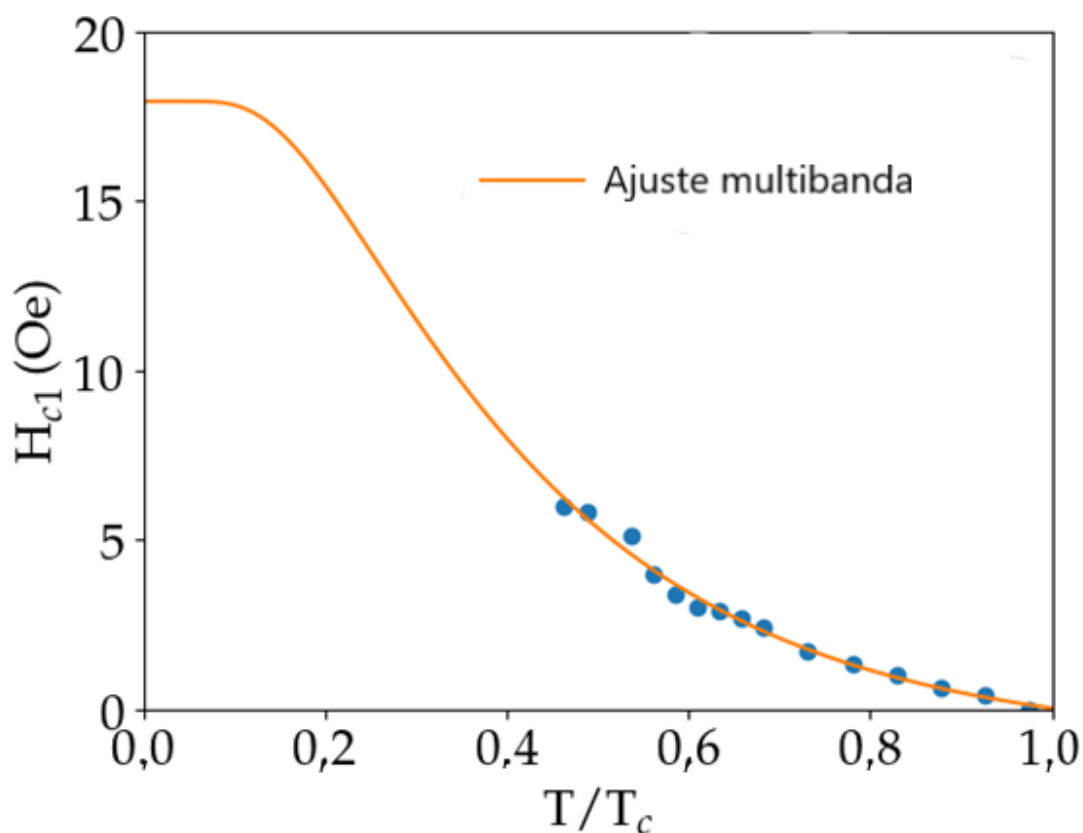
Figura 36 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando entre 1,9 K e 4 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como discutido anteriormente, podemos construir um diagrama de fases representando o comportamento do campo crítico inferior com a temperatura reduzida. O valor de H_{c1} de cada isoterma foi estimado a partir da fuga da linearidade na medida de magnetização em função do campo magnético aplicado. O critério usado foi $\Delta M = 10^{-3}$ (ABDEL-HAFIEZ *et al.*, 2013), com o qual podemos estimar os valores experimentais do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida. O resultado diverge do comportamento usual de estados supercondutores BCS de uma única banda. A Figura 37 apresenta o digrama de fases de H_{c1} versus a temperatura reduzida.

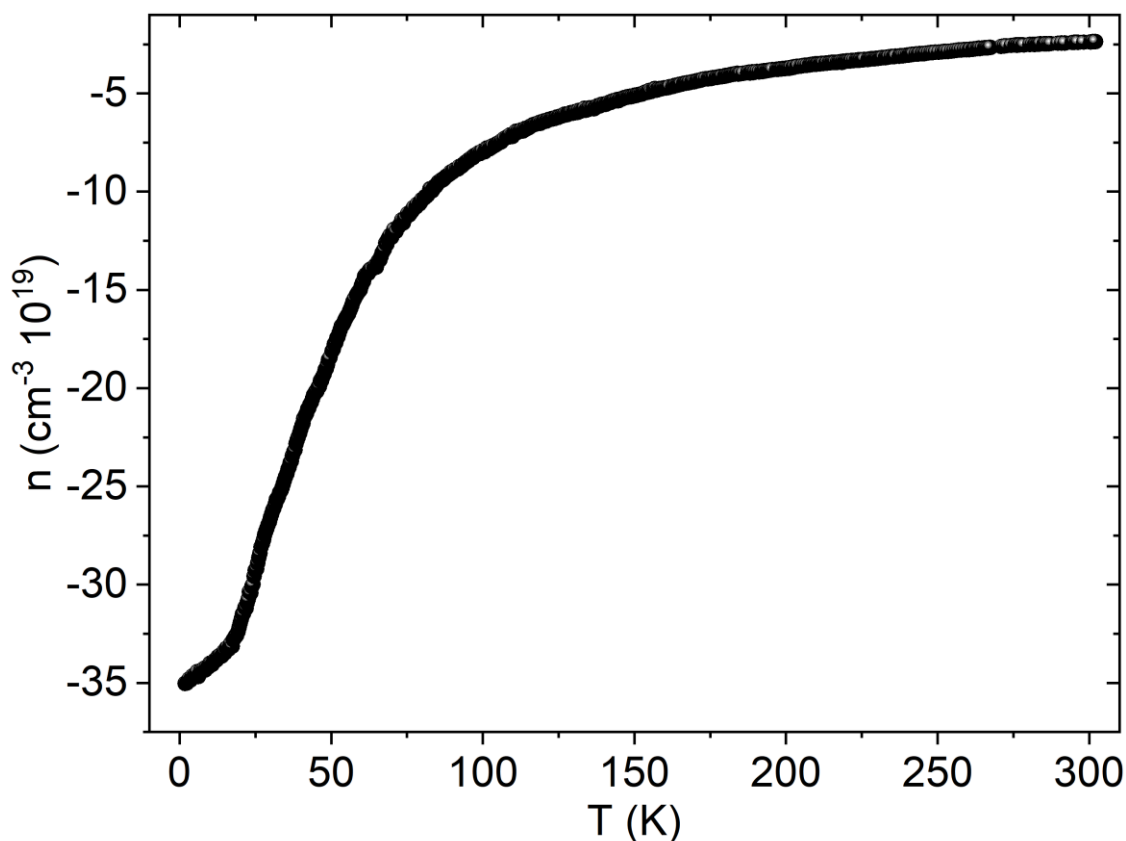
Figura 37 – Diagrama do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida do composto $\text{Pt}_{0,06}\text{ZrTe}_2$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Usando os dados experimentais definidos, observa-se uma divergência no comportamento de H_{c1} com a temperatura reduzida, que é melhor ajustado através do modelo de dois gaps supercondutores, obtendo, portanto, um melhor ajuste do comportamento do campo crítico inferior. Assim, usando a equação 1 podemos estimar os parâmetros de energia de cada gap que são $\Delta_s(0) = 0,246$ meV, $\Delta_L(0) = 1,438$ meV, e o parâmetro do peso da supercondutividade do gap $\Delta_s(0)$ que é $c = 0,046$. Com a equação 1, também é possível sinalizar que o valor de H_{c1} estimado em zero kelvin é aproximadamente 18 Oe. Assim, o comportamento apresentado na figura 35 sugere que o composto é um possível supercondutor multibanda. Essa hipótese é reforçada pelo fato de que o ajuste também é observado em alguns supercondutores aceitos como materiais supercondutores multibanda, como o $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (REN *et al.*, 2008), $\text{SmFeAsO}_{0,9}\text{F}_{0,1}$ (REN *et al.*, 2009). A concentração de portadores pode ser extraída das medidas de efeito Hall e esses resultados são mostrados na figura 38.

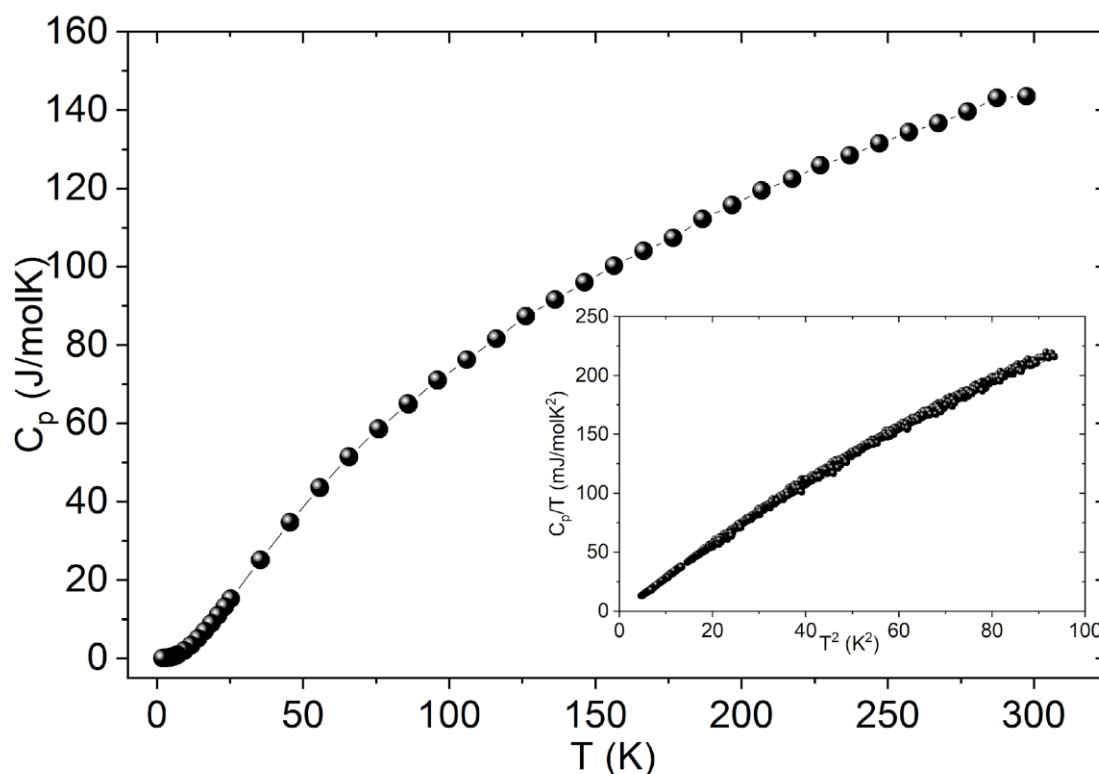
Figura 38 – Densidade de portadores em função da temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor

Nesta figura é mostrado o comportamento da densidade de portadores em função da temperatura. Novamente a forte dependência da densidade de portadores com a temperatura é uma assinatura de um comportamento multibanda, pois como dito anteriormente está associado a mais de um tempo de relaxação. Assim, esse comportamento também é observado nas outras intercalações. Entretanto, ao contrário do que ocorre com a intercalação com níquel os portadores majoritários são elétrons com uma densidade compatível em termos de ordens de grandeza. A figura 39 mostra a medida calorimétrica do intervalo de temperatura entre 2 e 300K.

Figura 39 – Calor específico em função da temperatura no intervalo de temperatura entre 2 e 300 K. O inserto desta figura mostra C_p/T em função T^2 , no intervalo de temperatura 2 e 15K.



Fonte: Elaborada pelo autor

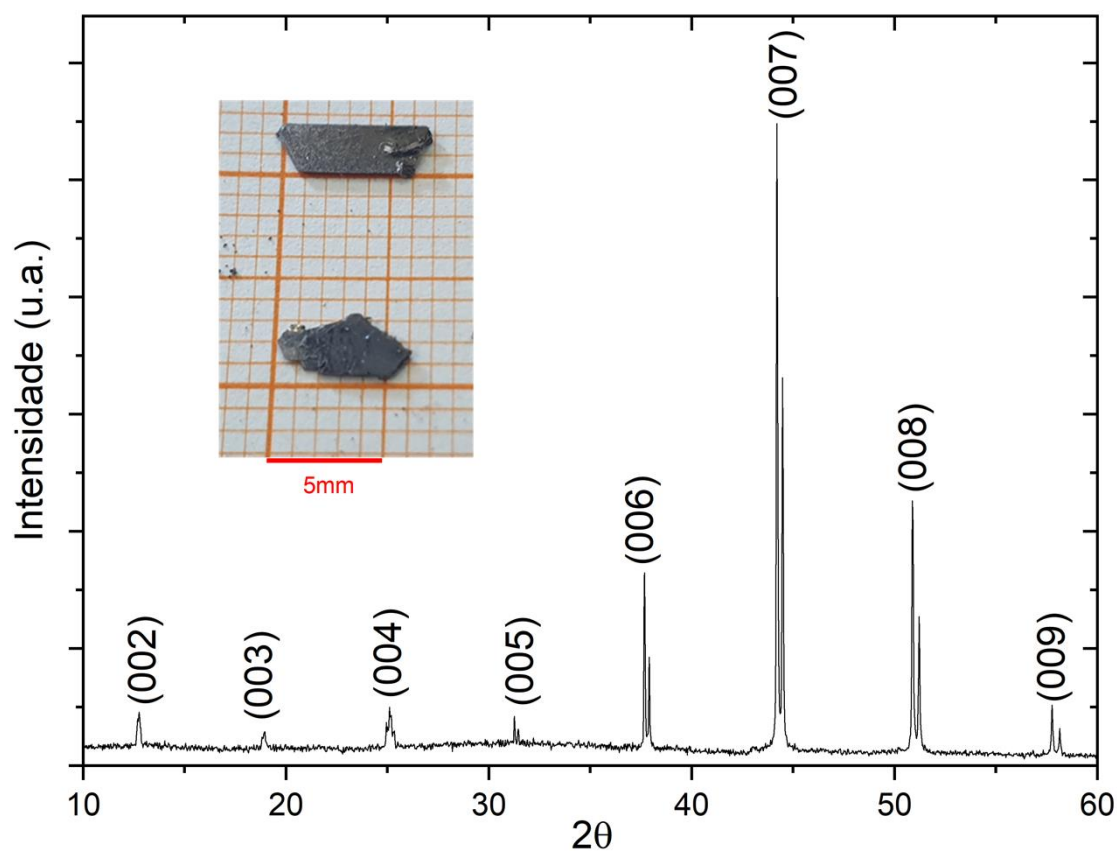
É possível observar na figura 39, que o comportamento é muito parecido ao observado no cristal de $ZrTe_{1,8}$. O inserto dessa figura mostra o comportamento do calor específico em baixa temperatura e pode-se observar que não existe nenhum salto no calor específico na região da transição supercondutora que foi discutida na medida da resistividade em função da temperatura (figura 34). Este comportamento também foi observado nos outros monocristais mostrados aqui nessa tese. Portanto, esse comportamento de multibanda está relacionado com o material hospedeiro e tem pouca influência com o intercalante. Embora não tenhamos observado na medida de calor específico o salto relativo à transição supercondutora, usamos a aproximação de Debye para avaliar a informação de alguns parâmetros importantes tais como o coeficiente fonônico, o coeficiente eletrônico e a temperatura de Debye para este composto. O ajuste na aproximação de Debye em baixa temperatura ($C_p/T = \gamma + \beta T^2$) revela um coeficiente eletrônico (constante de Sommerfeld) de $\gamma = 2,588 \text{ mJ/molK}^2$ e o coeficiente fonônico de aproximadamente $\beta = 0,968 \text{ mJ/molK}^4$. O coeficiente fonônico sugere uma temperatura de Debye para este composto de $\theta_D \cong 360 \text{ K}$. Podemos observar que

a intercalação de platina altera os valores do coeficiente fonônico e coeficiente eletrônico apresentados pelo composto matriz. O aumento do coeficiente eletrônico indica um aumento na densidade de estados no nível de Fermi provocado pela intercalação dos átomos de platina. Além do aumento na densidade de estados no nível de Fermi, a intercalação de platina também afeta significativamente o espectro de fônons revelado pelo aumento da temperatura de Debye de 208 K para o hospedeiro para 360 K com intercalação de platina. Entretanto, o curioso aqui é que embora os fônons sejam afetados pela intercalação a temperatura crítica não varia de forma significativa. Isto pode estar escondendo algum mecanismo que não seja todo dominado pela interação elétron-fônon, o que precisa ser melhor investigado. Por outro lado, foi mostrado que a intercalação de níquel produz um coeficiente eletrônico da ordem de $4,79 \text{ mJ/molK}^2$, o qual indica que o níquel aumenta de forma significativa a densidade de estados no nível de Fermi como sugerido pelo cálculo da estrutura de bandas apresentado neste trabalho. Porém, neste caso o espectro de fônons não muda significativamente pois a temperatura de Debye com intercalação de níquel é muito próxima do hospedeiro. Esse é, portanto, mais um indicativo que a transição supercondutora tenha um mecanismo diferente do mecanismo clássico elétron-fônon.

4.6 Monocristal de composição global Co_xZrTe_2

Os cristais de composição global Co_xZrTe_2 foram crescidos, a exemplo dos outros, pelo método ICVT. A figura 40 mostra o resultado de difração de raios X o qual revela mais uma vez somente picos da família (00/). O inserto dessa figura mostra uma fotografia de alguns cristais crescidos por este método.

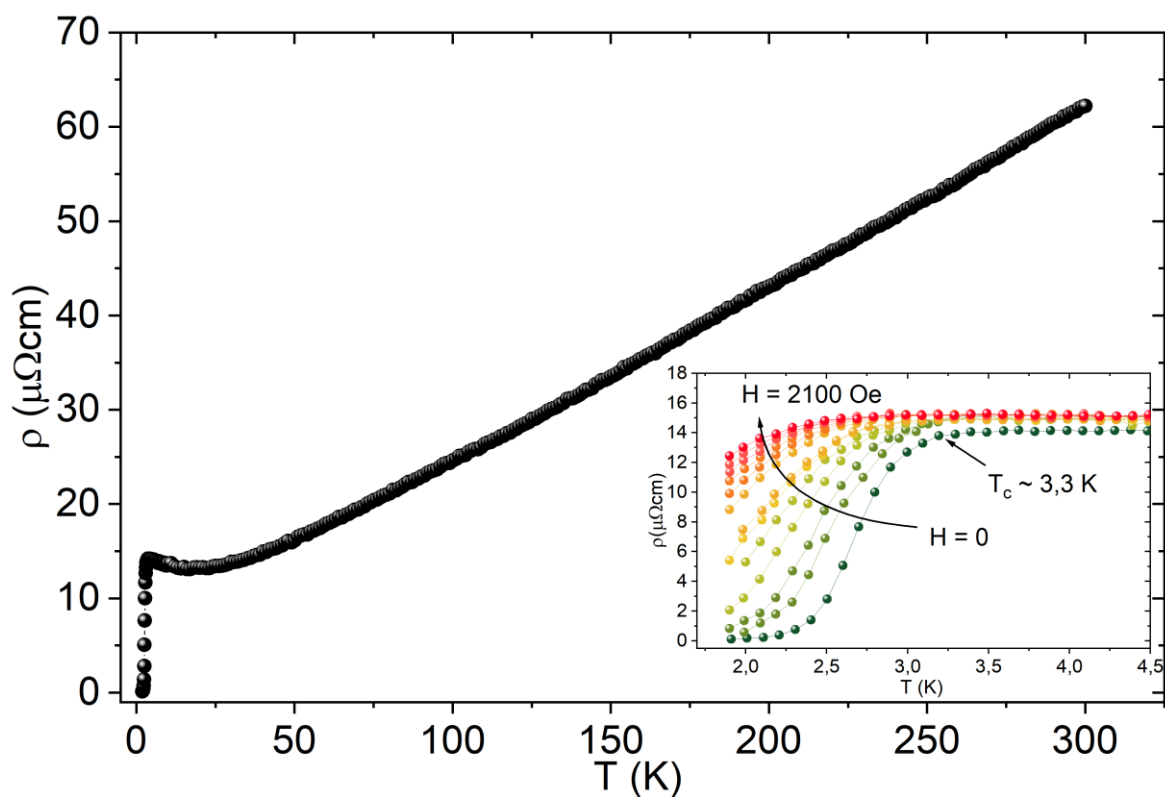
Figura 40 – Difração de raios X de um dos cristais de Co_xZrTe_2 obtidos pela técnica de CVT modificado. O inserto mostra a Fotografia de alguns cristais de Co_xZrTe_2 , pelo método ICVT



Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar no inserto da figura 40 que o monocristal obtido possui uma dimensão de $7,0 \times 3,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Para verificar a composição química destes cristais, uma análise de EDS foi feita no MEV, a qual indica claramente que a relação estequiométrica entre Zr e Te é 1:2. A concentração de cobalto é aproximadamente 0,08. O cristal de composição $\text{Co}_{0,08}\text{ZrTe}_2$ foi avaliado quanto às propriedades de transporte elétrico e os resultados são mostrados na Figura 41.

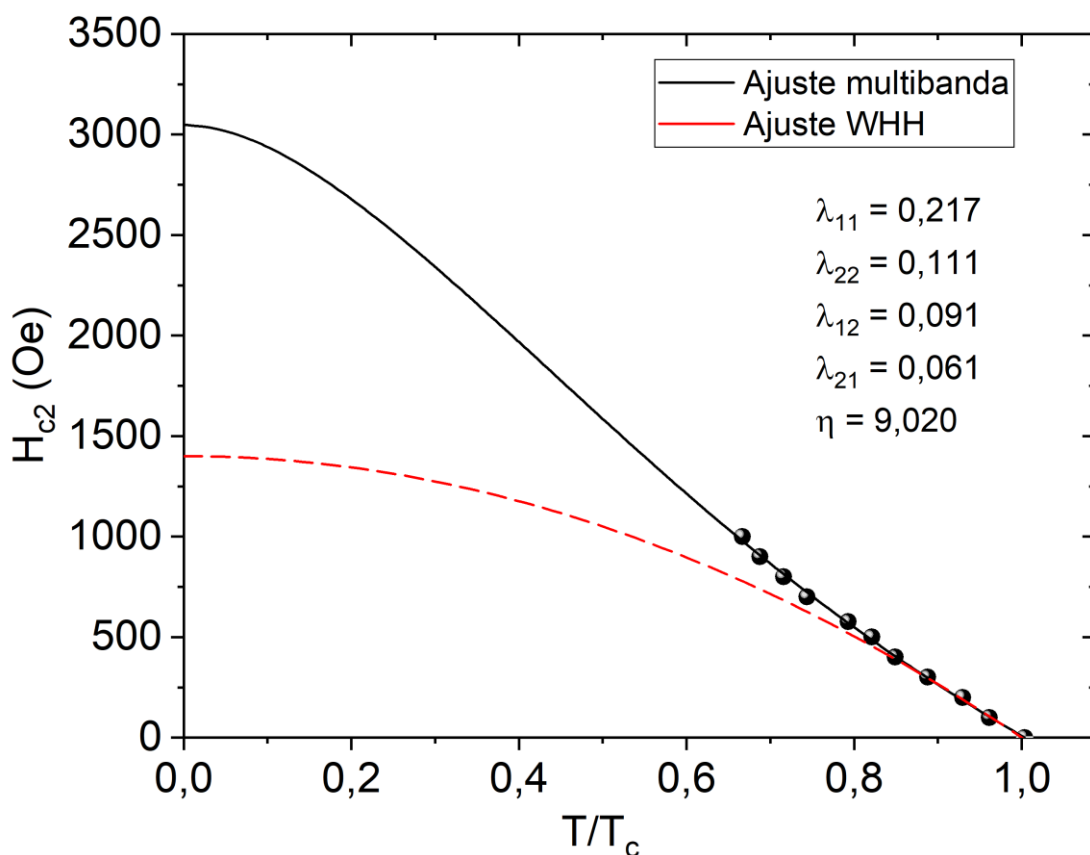
Figura 41 – Resistência em função da temperatura do monocristal de composição $\text{Co}_{0,08}\text{ZrTe}_2$. O inserto mostra a dependência da temperatura de transição supercondutora com o campo magnético aplicado.



Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar nesta figura uma clara transição supercondutora com uma temperatura crítica de aproximadamente 3,3 K. O inserto mostra o deslocamento da transição supercondutora em função do campo magnético aplicado, onde ocorre o deslocamento da temperatura crítica para baixas temperaturas, que é típico de uma transição supercondutora. Portanto, com essa medida podemos obter o campo crítico superior (H_{c2}). O critério usado foi o onset da transição supercondutora, com o qual foi definido o campo crítico superior em função da temperatura reduzida, mostrada na figura 42.

Figura 42 – Diagrama do campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{Co}_{0,08}\text{ZrTe}_2$



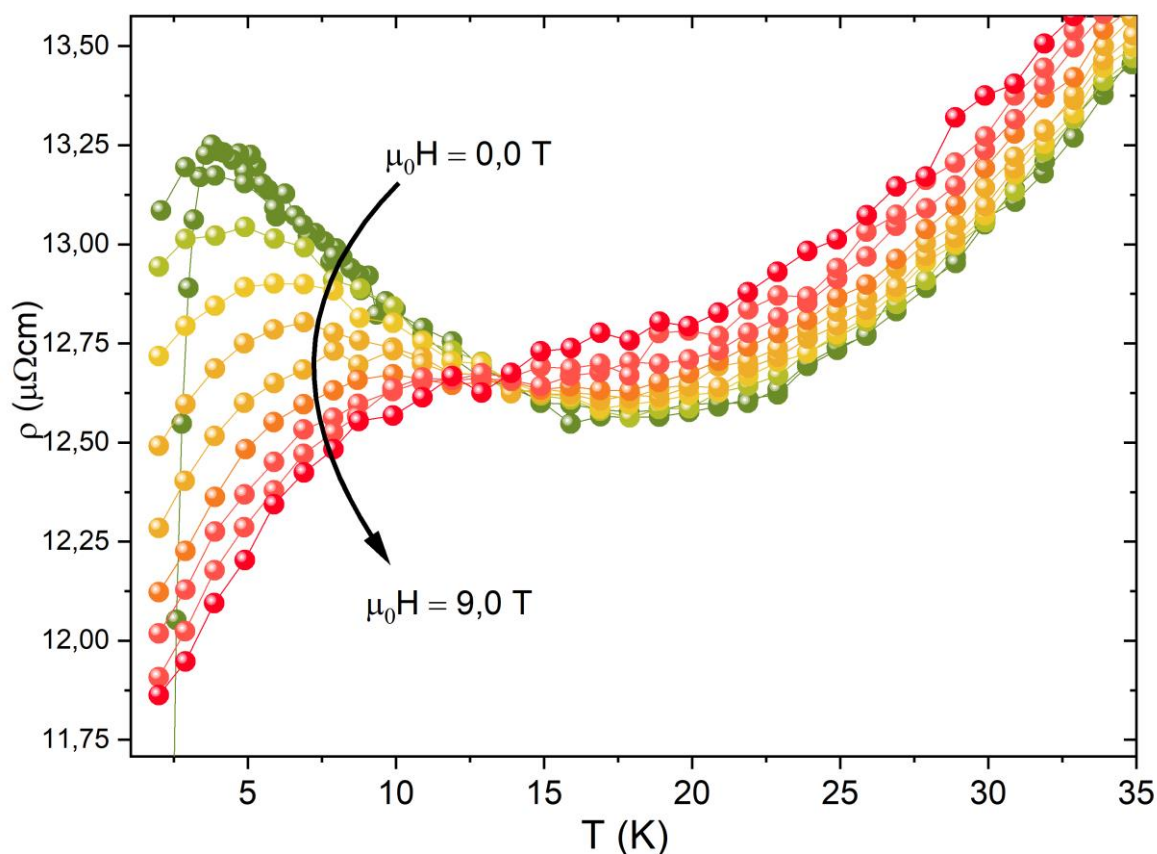
Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 42 mostra o comportamento do campo crítico superior em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $\text{Co}_{0,08}\text{ZrTe}_2$. Nesta figura é fácil observar a divergência entre o ajuste de um supercondutor convencional de uma única banda, representada pela linha vermelha tracejada na figura 42. Portanto, para obtermos um melhor ajuste com os pontos experimentais do H_{c2} foi usado o modelo proposto por Gurevich (2003). Este ajuste é a linha preta da figura 42. Os pontos experimentais são melhor ajustados com esse modelo de duas bandas supercondutoras. O valor de H_{c2} em zero Kelvin usando a equação 2 é de aproximadamente 3050 Oe. Os resultados de difusidade e parâmetros de acoplamento são $\eta = 9,02$, $\lambda_{11} = 0,217$, $\lambda_{22} = 0,111$, $\lambda_{12} = 0,02$ e $\lambda_{21} = 0,01$. Estes resultados mais uma vez são reflexos do comportamento multibanda do material hospedeiro como discutido anteriormente.

Entretanto, nenhuma anomalia que pudesse sugerir alguma instabilidade CDW é observada no comportamento da resistividade em função da temperatura.

O ponto que merece destaque aqui é uma transição metal-isolante nas proximidades de 13 K. Para campos superiores ao campo crítico superior retirado do ajuste proposto por Gurevich (2003) em torno de 3050 Oe, a resistividade passa a diminuir novamente com a intensidade do campo aplicado. Isso sugere um comportamento reentrante no material onde o aumento do campo “parece” catalisar a formação de um novo estado supercondutor com temperatura crítica próxima de 13 K. A origem deste tipo de comportamento reentrante não está ainda muito clara, mas um diagrama de fases em que um novo estado supercondutor esteja emergindo é uma hipótese razoável.

Figura 43 – Magnetoresistência em função da temperatura com campo magnético aplicado no intervalo entre 0 e $\mu_0 H = 9,0$ T.



Fonte: Elaborada pelo autor

Por fim, este comportamento precisa ser melhor investigado em trabalhos futuros utilizando técnicas que possam esclarecer o que realmente ocorre quando a transição tipo metal-isolante é suprimida com campos superiores a $\mu_0 H = 1,0$ T.

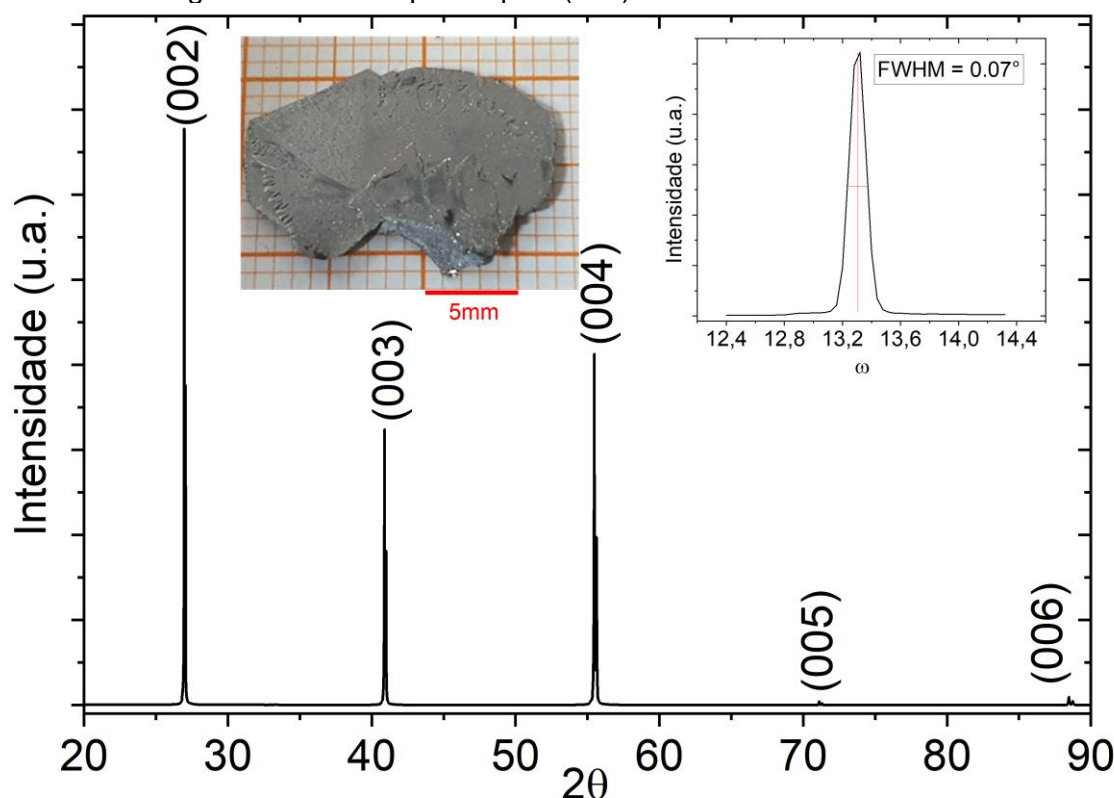
Estes estados supercondutores que estão emergindo com intercalação de metais de transição, são particularidades dos metais de transição? Para tentar

responder essa pergunta, em seguida discutiremos resultados que emergem da intercalação de terras raras.

4.7 Monocristal de composição global Dy_xZrTe_2

Os monocristais de composição Dy_xZrTe_2 foram obtidos usando o método ICVT, como discutido anteriormente. O resultado de difração de raios X é mostrado na figura 44. Mais uma vez e, como era esperado, apenas os picos da família (00/) podem ser observados. O inserto do lado direito dessa figura mostra a Rocking curve feita em cima do pico (002), o qual revela uma altura a meia altura de apenas $0,07^\circ$. Esse resultado mais uma vez é consistente com um cristal de alta qualidade cristalográfica.

Figura 44 – Difração de raios X do monocristal de composição Dy_xZrTe_2 . O inserto da figura mostra a rocking curve de $0,07^\circ$ para o pico (002).



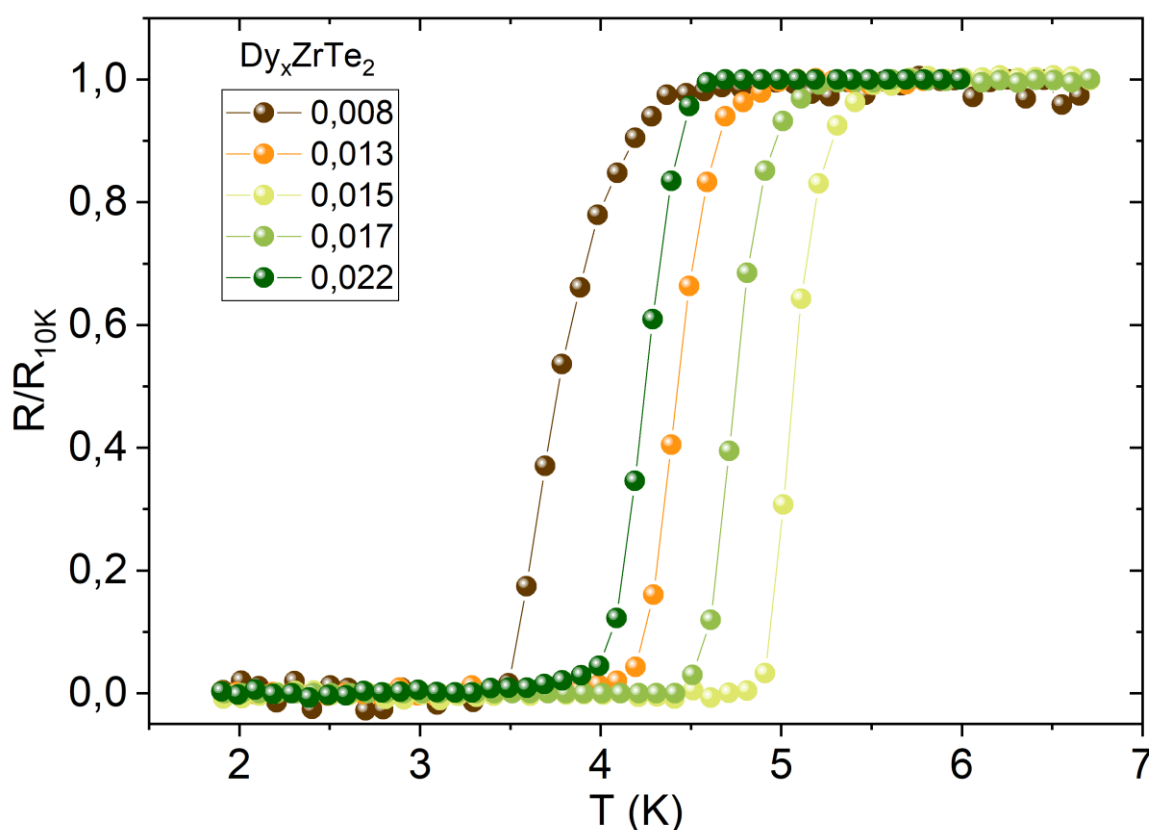
Fonte: Elaborada pelo autor

O inserto do lado esquerdo mostra uma fotografia do cristal crescido pelo método ICVT com comprimento médio de cerca de 17,0 mm. Ao contrário dos outros cristais com intercalação de metais de transição, nesse caso foi possível

controlar a concentração do intercalante (Dy) com os seguintes valores de x na composição global Dy_xZrTe_2 , 0,008; 0,013; 0,015; 0,017 e 0,022. Essas composições foram analisadas usando EDS e ICP.

A figura 45 mostra uma ampliação da medida de resistência elétrica em função da temperatura entre 1,8 e 10,0 K.

Figura 45 – Resistência normalizada com a resistência em 10K em função da temperatura e das diferentes intercalações de disprósio no ZrTe_2 .

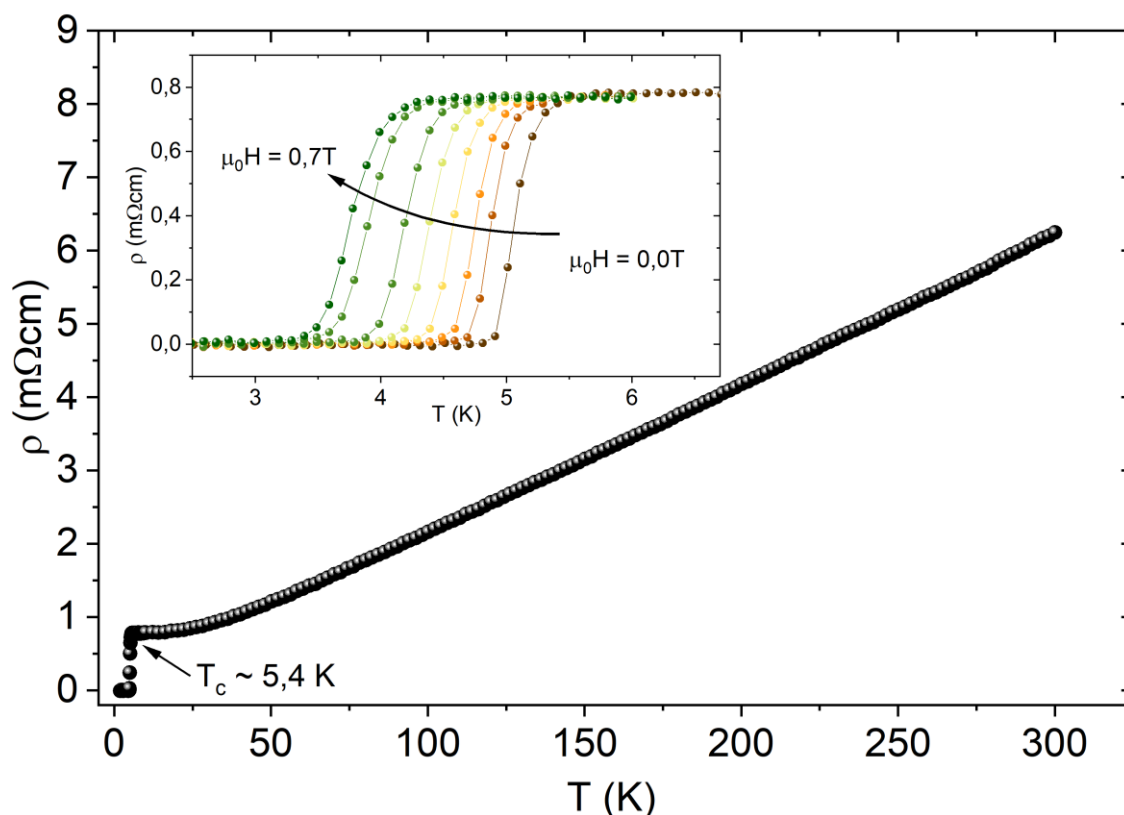


Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar a existência de uma composição ideal para maximizar a transição supercondutora, quando esse cristal tem composição de $\text{Dy}_{0,015}\text{ZrTe}_2$ com uma transição crítica supercondutora em aproximadamente 5,4 K. É importante destacar que esta é a maior temperatura crítica supercondutora observada neste trabalho. Esse resultado não deixa de ser surpreendente, pois disprósio é um átomo de terra rara magnético com temperatura de Curie próxima de 90,0 K e temperatura de Néel próxima de 180 K. Além do mais, a dependência da temperatura crítica com a concentração de disprósio sugere que exista uma espécie de domo. De fato, este tipo de comportamento foi observado em TiSe_2 intercalado com cobre. Isto

sugere que a supercondutividade está surgindo no limiar entre outra instabilidade tais como: magnética, fonônica ou CDW. Assim, pode existir uma espécie de criticalidade ou ponto crítico quântico como surgem nos chamados Heavy Fermions (KNEBEL *et al.*, 2006). Na tentativa de construir este domo, composições superiores a 0.03 não exibem supercondutividade, dando lugar à uma transição do tipo antiferromagnética. Por outro lado, um comportamento supercondutor filamentar pode ser observado nas proximidades de $x = 0,026$, coexistindo com um comportamento magnético cujo ordenamento parece ser antiferromagnético. Além disso, composições inferiores a 0,003 não apresentam supercondutividade. Assim, estes resultados sugerem que a composição que maximiza T_c é 0,015 com transição supercondutora perto de 5,4 K. De fato, o comportamento resistivo em função da temperatura mostra claramente esta transição supercondutora conforme mostra a figura 46.

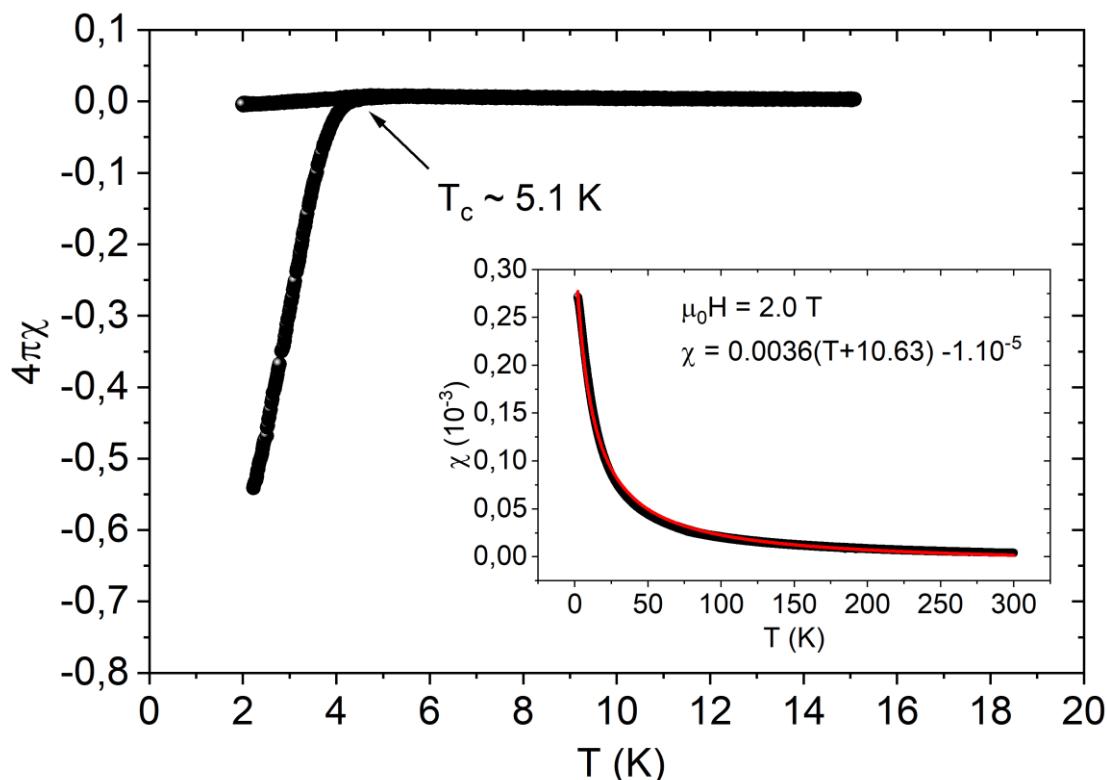
Figura 46 – Resistividade em função da temperatura mostrando uma transição para o estado de resistência nula a partir de 5,4 K. O inserto desta figura mostra a dependência da temperatura crítica de transição em função do campo magnético aplicado



Fonte: elaborado pelo autor

O material se comporta como metal sem nenhum sinal de anomalia que possa sugerir uma transição CDW, com uma transição supercondutora nas proximidades de 5,4 K. Como dito anteriormente, este é a maior temperatura crítica verificada neste trabalho.

Figura 47 – Suscetibilidade em função da temperatura do cristal $\text{Dy}_{0.015}\text{ZrTe}_2$. O inserto e suscetibilidade em função da temperatura com 2,0 T de campo magnético aplicado.



A figura 47 mostra o resultado de magnetização obtido para esta amostra. Nesta figura é possível observar uma transição supercondutora nas proximidades de 5,1 K indicada pela diferença entre os regimes ZFC e FC, consistente, portanto, com a transição supercondutora obtida por transporte. O inserto desta figura mostra o resultado da susceptibilidade magnética para campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 2,0$ T. Um comportamento do tipo Curie é facilmente observado neste inserto. Quando o inverso da susceptibilidade é plotado contra a temperatura, o intercepto da reta no eixo da temperatura ocorre em valores negativos. Este resultado sugere fortemente que o ordenamento é consistente com um ordenamento antiferromagnético. A linha vermelha representa um ajuste feito subtraindo a contribuição da cola juntamente com o suporte de amostras. Este

ajuste pode ser interpretado dentro da equação modificada de Curie-Weiss. Assim, usando a expressão $\chi = C/(T - T_c) + \chi_c$, podemos estimar a constante de Curie. Esta constante pode ser retirada do coeficiente angular do ajuste da recíproca da susceptibilidade ou calculada pela equação 9.

$$\chi = \frac{C}{(T + \theta_{cw})} \quad (9)$$

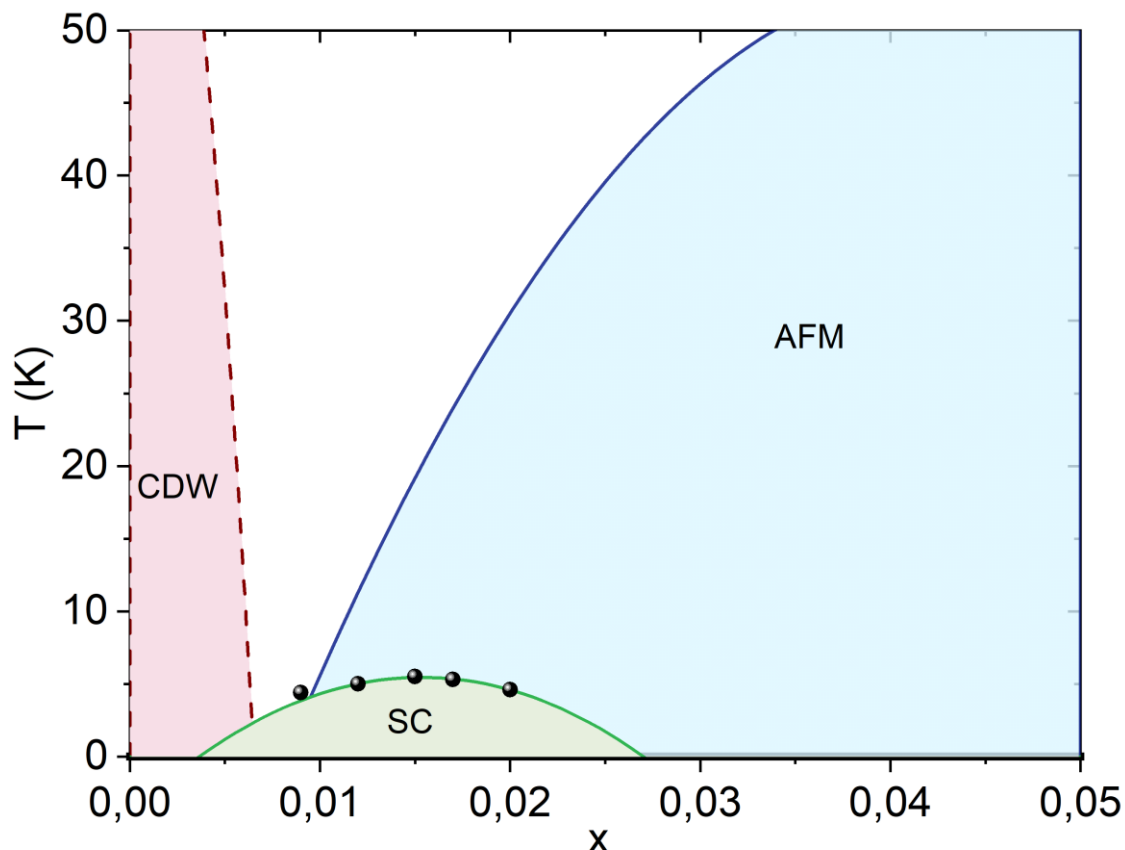
Onde C é a constante de curie, θ_{cw} é a temperatura Curie-Weiss e χ é suscetibilidade. Aqui estamos desprezando a contribuição do suporte e cola pois representam uma susceptibilidade de 10^{-5} , duas ordens de grandeza de magnitude inferior ao sinal do cristal.

A constante de Curie pode ser calculada pela equação 9. Nesta equação N é o número de átomos pelo volume da célula unitária, J o momento magnético total, g é o fator de Landé e μ_B é o magnéton de Bohr. Para o disprósio J e g são: 15/2 e 4/3 respectivamente.

$$C = \frac{NJ(J + 1)g^2\mu_B^2}{3k_B} \quad (10)$$

Colocando estes valores na equação 10, podemos calcular N que é cerca de $1,5 \times 10^{20}$ átomos de Dy por cm^3 . Esse valor redonda numa concentração de disprósio correspondente à estequiometria $\text{Dy}_{0,014}\text{ZrTe}_2$, consistente com as análises de ICP e EDS. Esse procedimento foi repetido para outras composições e assim, foi possível imaginar o diagrama de fases apresentado na figura 48.

Figura 48 – Diagrama de fases em função da composição da intercalação de disprósio no ZrTe_2



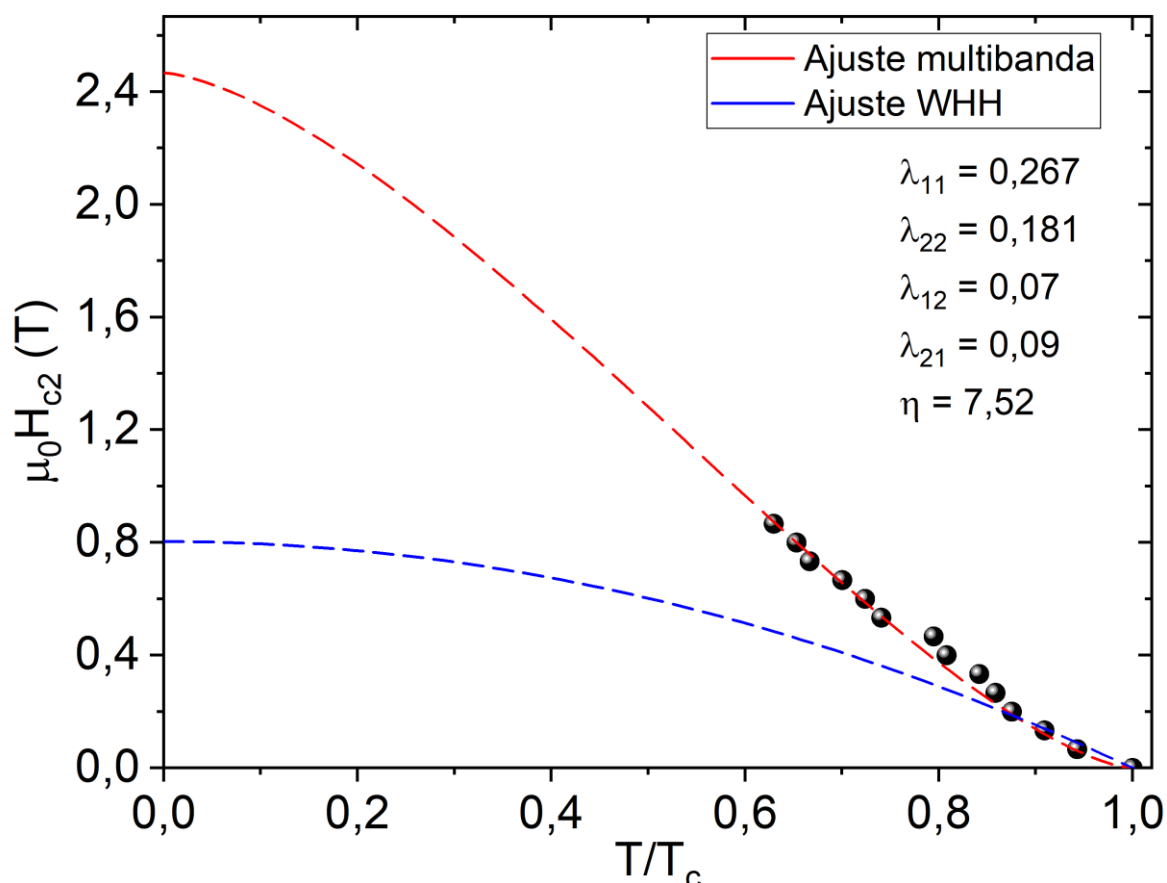
Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar na figura 48 que fica claro a coexistência não convencional da supercondutividade e antiferromagnetismo. Para cristais de composição acima de 0.03 de disprósio não foi observado a supercondutividade na resistividade e magnetização. No entanto, foi observado um comportamento típico de um material com ordenamento antiferromagnético com temperatura de Néel de aproximadamente 40 K.

Alguns artigos provam a existência de uma transição CDW no ZrTe_2 e não foi possível observar claramente a existência dessa anomalia para os cristais obtidos com essa intercalação e, por isso, é necessário tentar em trabalhos futuros realizar o crescimento de cristais com quantidade de intercalação menores do que foi obtido nesse trabalho. Portanto, a linha da transição CDW está pontilhado nesse sistema. Esse diagrama sugere que a formação de pares de Cooper é intermediada por uma flutuação magnética vinda do átomo de disprósio intercalado no composto matriz ZrTe_2 . Assim, acreditamos que a supercondutividade é não convencional nesse sistema.

A construção do diagrama de fases do campo crítico superior em função da temperatura reduzida também pode ser ajustada no cenário de um material multibanda conforme mostra a figura 49.

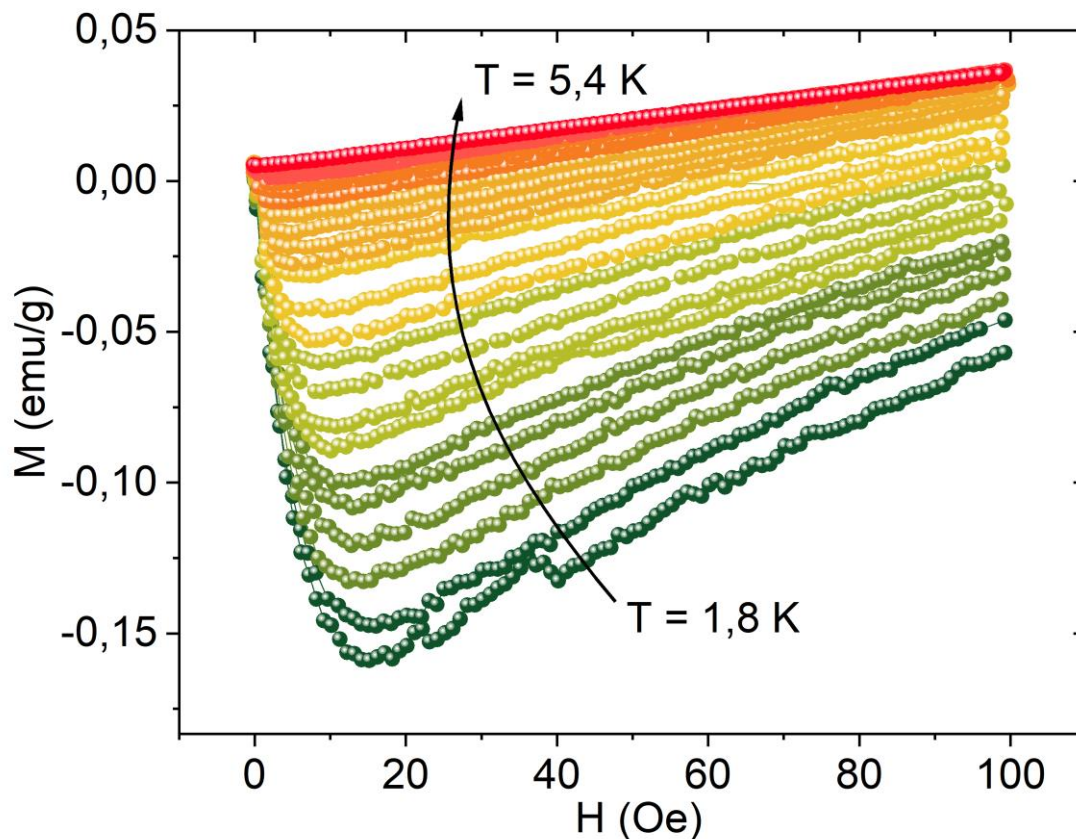
Figura 49 – Diagrama do H_{c2} em função da temperatura reduzida do monocristal de composição $Dy_{0,015}ZrTe_2$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Novamente a divergência de um supercondutor de um único gap é bastante evidente aqui. Pelo modelo de Gurevich (2003), usado neste trabalho, os coeficientes são: $\eta = 7,52$, $\lambda_{11} = 0,267$, $\lambda_{22} = 0,181$, $\lambda_{12} = 0,07$ e $\lambda_{21} = 0,09$. O valor de H_{c2} em zero Kelvin usando a equação 2 é de aproximadamente 3050 Oe. A Figura 50 apresenta a medida do momento magnético em função do campo magnético aplicado em diferentes isotermas, variando entre 1,9 K e 5,4 K.

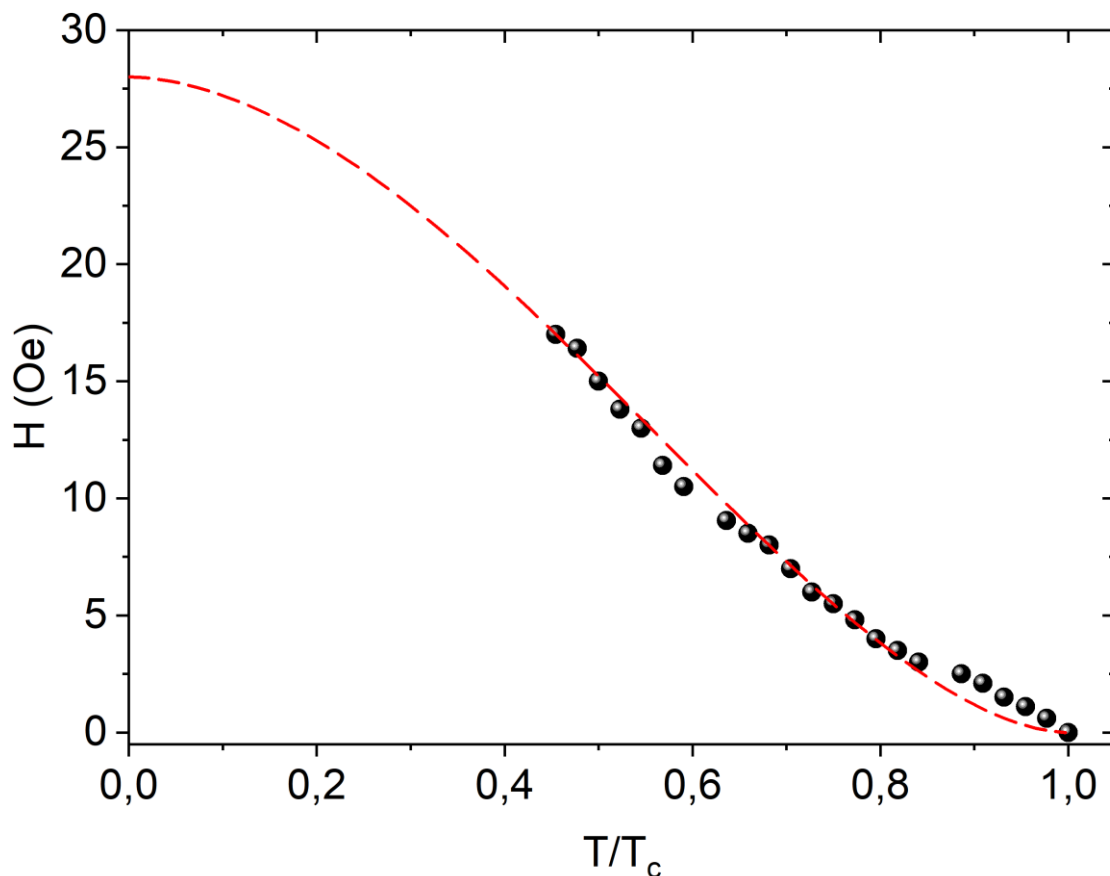
Figura 50 – Momento magnético em função do campo magnético aplicado em várias isotermas diferentes, variando entre 1,9 K e 5,4 K.



Fonte: Elaborada pelo autor

Como discutido anteriormente, podemos construir um diagrama de fases representando o comportamento do campo crítico inferior com a temperatura reduzida. O valor de H_{c1} de cada isoterma foi estimado a partir da fuga da linearidade na medida de magnetização em função do campo magnético aplicado. O critério usado foi $\Delta M = 10^3$ (ABDEL-HAFIEZ *et al.*, 2013). Com esse critério podemos estimar os valores experimentais do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida. O resultado diverge do comportamento usual de estados supercondutores BCS de uma única banda (BARDEEN, 1956). A Figura 51 apresenta o digrama de fases de H_{c1} versus a temperatura reduzida.

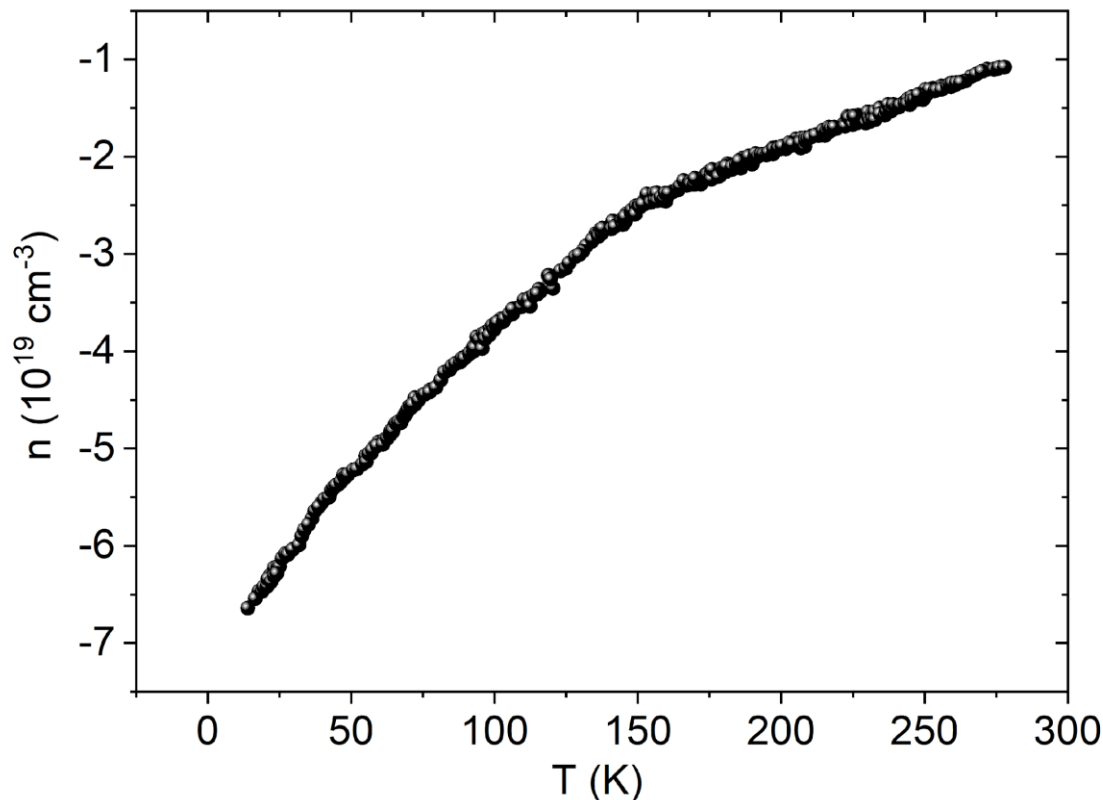
Figura 51 – Diagrama do campo crítico inferior em função da temperatura reduzida do composto $\text{Dy}_{0,015}\text{ZrTe}_2$.



Fonte: Elaborada pelo autor

Usando os dados experimentais definidos, observa-se uma divergência no comportamento de H_{c1} com a temperatura reduzida, que é melhor ajustado através do modelo de dois gaps supercondutores, obtendo, portanto, um melhor ajuste do comportamento do campo crítico inferior. Assim, usando a equação 1 podemos estimar os parâmetros de energia de cada gap que são $\Delta_s(0) = 0,306$ meV, $\Delta_L(0) = 1,788$ meV, e o parâmetro do peso da supercondutividade do gap $\Delta_s(0)$ que é $c = 0,066$. Com a equação 1 o valor de H_{c1} estimado em zero kelvin é aproximadamente 26 Oe. Esse conjunto de resultados é consistente com o fato que o comportamento multibanda é intrínseco do material hospedeiro e com pouca influência do átomo intercalante. Para estimar a densidade de portadores neste novo composto, o coeficiente Hall foi medido pelo método discutido no capítulo 3. Essas medidas são mostradas na figura 52, onde é mostrado a densidade de portadores em função da temperatura.

Figura 52 – Densidade de portadores em função da temperatura



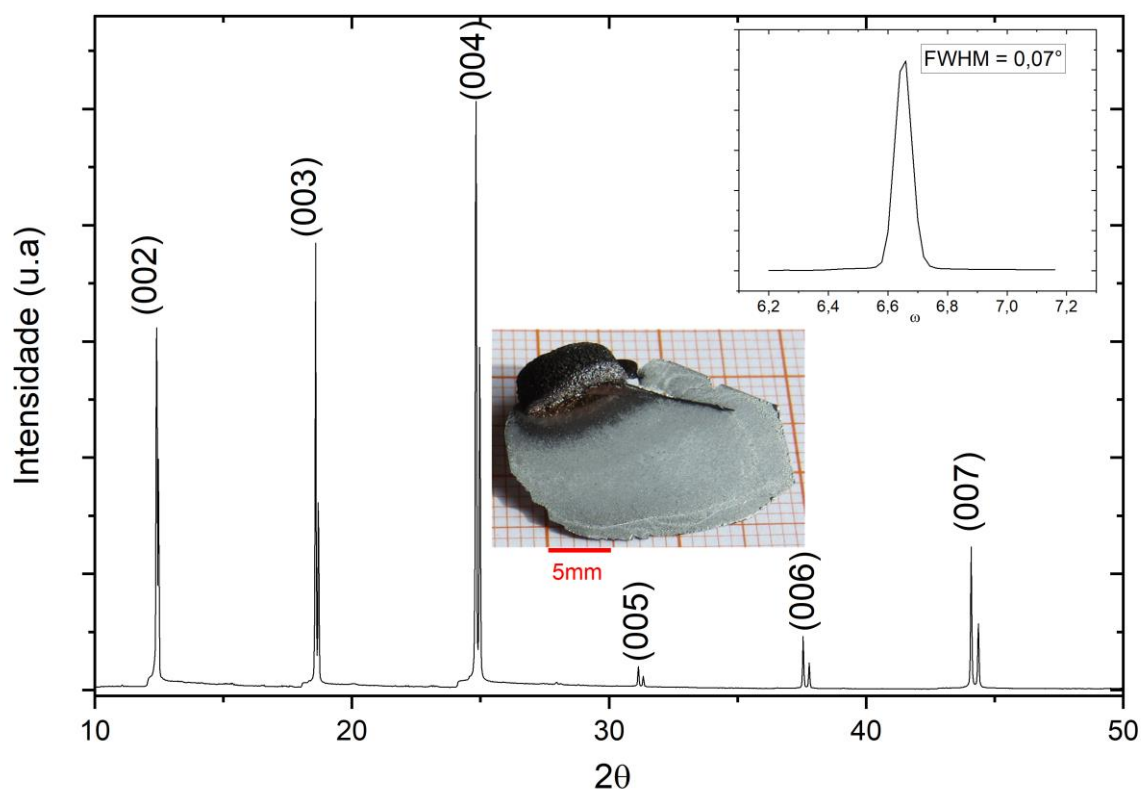
Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar na figura 52 que a densidade de portadores depende da temperatura e, portanto, consistente com o cenário de multibanda apresentado por outras medidas. Novamente nós acreditamos que este é um comportamento que vem do material hospedeiro. Em outras palavras, o intercalante tem influência apenas na densidade de portadores ou aumento da densidade de estados no nível de Fermi. Outra observação que merece destaque é que os portadores majoritários são elétrons assim como em platina, mas diferente da intercalação com níquel, onde os portadores majoritários são buracos.

4.8 Monocristal de composição global Gd_xZrTe_2

Este cristal foi crescido usando o método ICVT discutido anteriormente. A figura 53 mostra o resultado da difração de raios X desse cristal. Mais uma vez e a exemplo dos outros cristais, esse também cresce com orientação (00/).

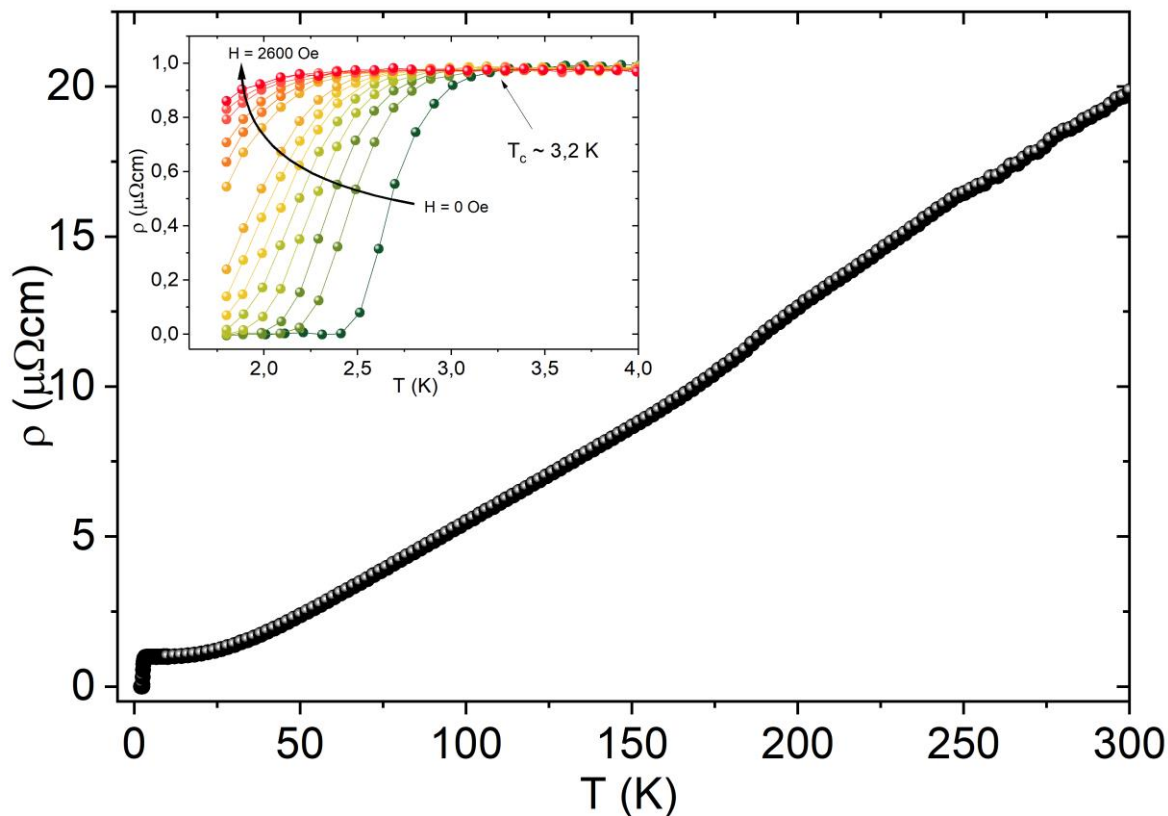
Figura 53 – Difratoograma de raios X do monocristal Gd_xZrTe_2 crescido pelo novo método CVT modificado.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

A alta qualidade cristalográfica é atestada com a Rocking curva mostrada no inserto superior da figura feita sobre o pico de reflexão (002). A largura a meia altura é de apenas $0,07^\circ$ a qual é representativa de um cristal de alta qualidade. O inserto inferior da figura mostra um cristal desse material com dimensões de $25,0 \times 15,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$. A análise de EDS por MEV indica que a estequiometria entre Zr e Te é de 1:2. A concentração de gadolínio na estequiometria global Gd_xZrTe_2 é de $x = 0,05$. O cristal de composição global $\text{Gd}_{0,05}\text{ZrTe}_2$ foi submetido a medida de transporte elétrico pela técnica padrão das quatro pontas. A Figura 54 apresenta a resistividade deste monocristal em função da temperatura no intervalo entre 2,0 e 300K.

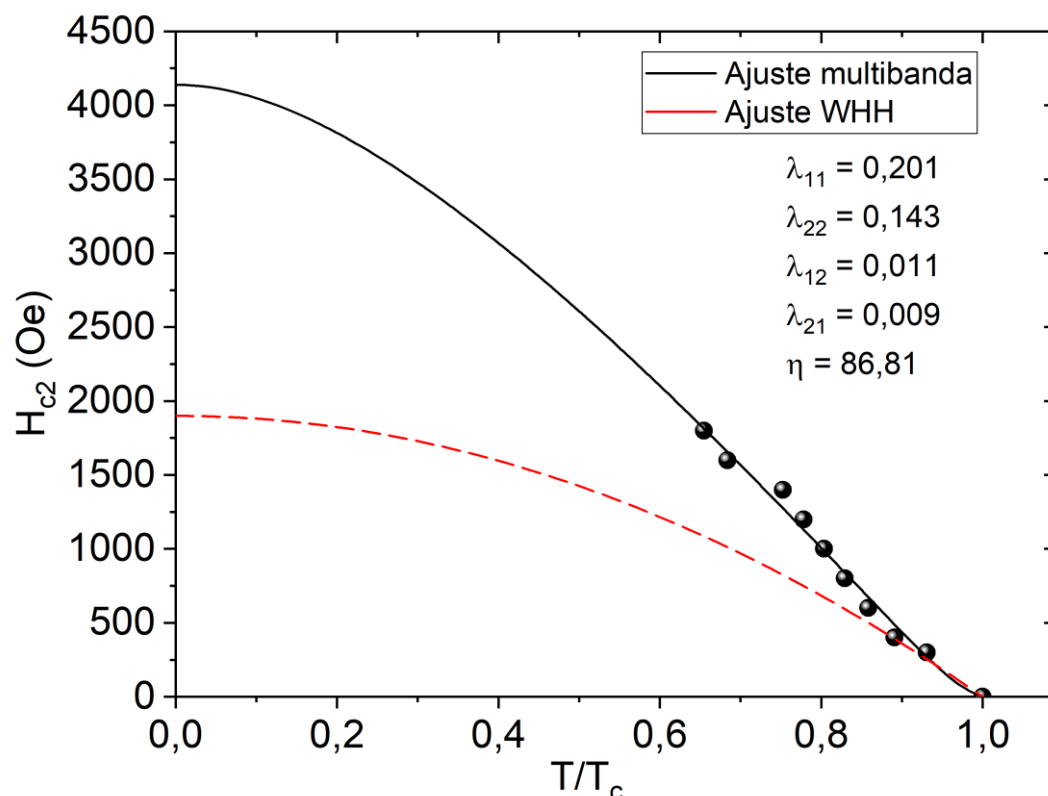
Figura 54 – Resistência elétrica em função da temperatura do monocristal de composição global $\text{Gd}_{0,05}\text{ZrTe}_2$. O inserto mostra a magnetorresistência em função da temperatura deste cristal.



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 54 mostra uma clara transição supercondutora com uma temperatura de transição de aproximadamente 3,2 K. O inserto desta figura apresenta a magnetorresistência em função da temperatura com campo magnético aplicado no intervalo entre 0 e 10000 Oe. O deslocamento da transição supercondutora em função do campo magnético aplicado mostra claramente que a transição supercondutora é volumétrica. Com esta medida de magnetorresistência é possível construir o diagrama de fases do comportamento do campo crítico superior (H_{c2}) em função da temperatura reduzida. A Figura 55 mostra o diagrama de fases do comportamento H_{c2} em função da temperatura reduzida deste cristal de composição $\text{Gd}_{0,05}\text{ZrTe}_2$. Nesta figura é fácil observar a forte divergência entre o ajuste com o campo crítico superior de 1800 Oe em zero kelvin, estimado pelo modelo WHH (WERTHAMER *et al.*, 1966), e os resultados experimentais.

Figura 55 – Diagrama do H_{c2} em função da temperatura reduzida do cristal de composição $Gd_{0,05}ZrTe_2$



Fonte: Elaborada pelo autor

Novamente o mesmo ajuste foi usado considerando o que foi proposto por Gurevich (2003). Novamente o comportamento multibanda é evidente conforme esperado considerando que este comportamento é intrínseco do material hospedeiro. Portanto, a intercalação de gadolínio induz supercondutividade no $ZrTe_2$ e as suas propriedades supercondutoras sugerem ter um comportamento multibanda assim como observado nos outros compostos da mesma família Ni_xZrTe_2 , Pt_xZrTe_2 e $Cu_{0,3}ZrTe_2$. Os resultados de difusidade e parâmetros de acoplamento são $\eta = 86,81$, $\lambda_{11} = 0,201$, $\lambda_{22} = 0,143$, $\lambda_{12} = 0,011$ e $\lambda_{21} = 0,009$. Usando este modelo de ajuste, temos um campo crítico superior de aproximadamente 4200 Oe.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho explorou de forma sistemática a intercalação de alguns metais de transição, bem como alguns átomos de terras raras no material hospedeiro ZrTe_2 . Ficou claro, ao longo deste trabalho, que todos os intercalantes são hábeis em induzir um comportamento supercondutor no material hospedeiro em questão (ZrTe_2). A natureza de supercondutor multibanda é na verdade intrínseca do material hospedeiro, constatada através de um cristal de ZrTe_2 com defeitos no sítio de telúrio. Para nosso conhecimento, esta é a primeira vez que a supercondutividade é observada em um semimetal de Dirac causada por defeitos. A intercalação com átomos de níquel induz um comportamento supercondutor nas proximidades de 4,5 K que coexiste com uma transição CDW nas proximidades de 280 K. Esta coexistência foi verificada por medidas de transporte e a transição CDW pode ser vista tanto no calor específico quanto nas medidas de efeito Hall. Este resultado é um exemplo raro dessa coexistência, levando em conta que ambas são instabilidades que competem pela mesma superfície de Fermi. A intercalação com disprósio mostra uma espécie de coexistência entre um ordenamento antiferromagnético e supercondutividade. A transição supercondutora em função da concentração de intercalante (Dy), mostra um comportamento do tipo domo e, portanto, este resultado sugere que os pares de Cooper surgem de algum tipo de flutuação magnética otimizada na composição $\text{Dy}_{0,015}\text{ZrTe}_2$, com temperatura crítica de 5,5 K. Esta é a temperatura crítica mais alta encontrada nesse trabalho e a supercondutividade deve ser não convencional. Outro resultado complementar não usual foi observado com a intercalação de cobalto. Para campos magnéticos moderados aplicados ao material a propriedade de transporte revela um deslocamento convencional da transição supercondutora. Entretanto, para campos superiores à $B = 1,0 \text{ T}$, os resultados sugerem que a transição metal-isolante ($T \sim 13,0 \text{ K}$), vai sendo frustrada e um comportamento consistente com supercondutividade vai sendo reestabelecido. Isso sugere que os pares de Cooper não têm coerência de fase nas proximidades desta transição ($T \sim 13,0 \text{ K}$). Para confirmar essa hipótese, outros cristais precisam ser crescidos e estudados com mais detalhes sob este ponto de vista. Medidas sob pressão estão em andamento e não ficaram prontos até o fechamento desta tese. Por fim, e não menos importante, um novo método de crescimento de cristais foi desenvolvido ao longo

deste trabalho, que chamamos de ICVT (Isothermal Chemical Vapor Transport) o qual permite o crescimento de cristais grandes e de alta qualidade química e cristalográfica. Este trabalho deu origem, até o momento, aos seguintes trabalhos publicados:

CORREA, L.E.; DE FARIA, L.R.; CARDOSO, R.S.; CHAIA, N.; DA LUZ, M.S.; TORIKACHVILI, M.S.; MACHADO, A.J.S. Growth of Pure and Intercalated ZrTe₂, TiTe₂ and HfTe₂ Dichalcogenide Single Crystals by Isothermal Chemical Vapor Transport. **Journal of Crystal Growth**, v. 595, p. 126819, 2022.

CORREA, L.E. FERREIRA, P.P.; DE FARIA, L.R.; DORINI, T.T.; DA LUZ, M.S.; FISK, Z.; TORIKACHVILI, M.S.; ELENO, T.F.; MACHADO A.J.S. Evidence for multiband superconductivity and charge density waves in Ni-doped ZrTe₂. **Journal of Alloy and Compounds**, v.907, p.164477, 2022.

Além desses artigos publicados, outros vêm sendo preparados e serão submetidos em breve como por exemplo: intercalação com Dy, deficiência em telúrio no ZrTe₂ e a intercalação com platina.

A tabela 1 resume os resultados encontrados neste trabalho. O ponto impactante e que ficaram sem resposta até o momento, foi a ausência de gap supercondutor nas medidas de calor específico. Esta ausência foi verificada em três laboratórios diferentes e pode ser uma manifestação da topologia não trivial desses materiais.

Tabela I – Resumo dos resultados obtidos neste trabalho até o momento

Composição	T_c onset (K)	H_{c1} (Oe)	H_{c2} (mT)	CDW (K)
ZrTe_{1,8}	3,2	24	24	-
Ni_{0,05}ZrTe₂	4,5	35	50.5	285
Pt_{0,06}ZrTe₂	3,6	18	22.2	Não observado
Co_{0,08}ZrTe₂	3,3	-	31	-
Dy_{0,015}ZrTe₂	5,4	30	240	-
Gd_{0,05}ZrTe₂	3,2	-	42	Não observado

Fonte: Elaborada pelo autor

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para a continuação do trabalho, faremos colaborações no sentido de complementar algumas medidas, das quais podemos citar: a) medida sobre pressão, que será feita em colaboração com o Prof. Dr. Milton Torickachivili da SDSU na California, b) medida termoelétrica, com o mesmo colaborador, c) medida de ARPES, no Brasil, em colaboração com o Prof. Dr. Fernando Garcia do Instituto de Física da USP, d) medida de difração de raios X em diferentes isothermas, com o mesmo colaborador, e) colaboração em cálculos eletrônicos de estrutura de bandas, com o Prof. Dr. Luiz Eleno, da EEL-USP, para compreender o comportamento destes monocristais.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HAFIEZ, M.; GE, J.; VASILIEV, A.N.; CHAREEV, D.A.; VAN DE VONDEL, J., MOSHCHALKOV, V.V.; SILHANEK, A.V. **Temperature dependence of lower critical field shows nodeless superconductivity in FeSe**. *Physical Review B*, v. 88, p. 174512, 2013.
- BALSEIRO, C.A.; FALICOV, L.M. Superconductivity and charge-density waves. **Physical Review B**, v. 20, p. 5557, 1979.
- BARDEEN; J. COOPER; L. N.; SCHRIEFFER, J.R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, p. 1175, 1957.
- BEENAKKER, C. Quantizing Majorana fermions in a superconductor. **Physical review letters**, p. 112, p. 070604, 2014.
- BHATTACHARYYA, A.; FERREIRA, P.P.; SANTOS, F.B.; ADROJA, D.T.; LORD, J.S.; CORREA, L.E.; MACHADO, A.J.S.; MANESCO, A.L.R.; ELENO, L.T.F. Two-band superconductivity with unconventional pairing symmetry in HfV_2Ga_4 . **Physical Review Research**, p. 2, v. 022001, 2020.
- BORISENKO, S. V.; KORDYUK, A.A.; ZABOLOTNYY, V.B.; INOSOV, D.S.; EVTUSHINSKY, D.; BUCHNER, B.; YARESKO, A.N.; VARYKHALOV, A.; FOLLATH, R.; EBERHARDT, W.; PATTHEY, L.; BERGER, H. Two energy gaps and Fermi-surface ‘arcs’ in NbSe_2 **Physical Review Letters**, v. 102, p. 166402, 2009.
- BOZORTH, R. M. The crystal structure of cadmium iodide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 20, p. 2232, 1922.
- BROAKNUN, E.; TANATAR, M.A.; PAGLIONE, J.; HAWTHORN, D.; RONNING, F.; HILL, R.W.; SUTHERLAND, M.; TAILLEFER, L.; SONIER, J.; HAYDEN, S.M.; BRILL, J.W. Heat Conduction in the Vortex State of NbSe_2 : Evidence for Multiband Superconductivity. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 11, p. 117003, 2003.
- BURKE, J.E., TURNBULL, D. Chemical Vapor transport. **Progress in Metal Physics**, v. 3, p. 220-244, 1952.
- CASTRO NETO, A.H. Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2D transition metal dichalcogenides. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 4382–4385, 2001
- CHAMOM, C.; JACKIW, R.; NISHIDA, Y.; PI, S.Y.; SANTOS, L. Quantizing Majorana fermions in a superconductor. **Physical Review B**, v. 81, p. 224515, 2010.

CHANG, J.; BLACKBURN, E.; HOLMES, A.T.; CHRISTENSEN, N.B.; LARSEN, J.; MESOT, J.; LIANG, R.; BONN, D.A.; HARDY, W.N.; WATENPHUL, A.; ZIMMERMANN, M.V.; FORGAN, E.M.; HAYDEN, S.M. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in YBa₂Cu₃O_{6.67}. **Nature Physics**, v. 8, p. 871, 2012.

CHARNUKHA, A.; PROPPER, D.; LARKIN, T.I.; SUN, D.L.; LI, Z.W.; LIN, C.T.; WOLF, T.; KEIMER, B.; BORIS, A.B. Spin-density-wave-induced anomalies in the optical conductivity of AFe₂As₂, (A = Ca, Sr, Ba) single-crystalline iron pnictides. **Physical Review B**, v. 88, p. 17450, 2013

CORREA, L.E.; DE FARIA, L.R.; CARDOSO, R.S.; CHAIA, N.; DA LUZ, M.S.; TORIKACHVILI, M.S.; MACHADO, A.J.S. Growth of Pure and Intercalated ZrTe₂, TiTe₂ and HfTe₂ Dichalcogenide Single Crystals by Isothermal Chemical Vapor Transport. **Journal of Crystal Growth**, v. 595, p. 126819, 2022.

CORREA, L.E.; FERREIRA, P.P.; DE FARIA, L.R.; DORINI, T.T.; DA LUZ, M.S.; FISK, Z.; TORIKACHVILI, M.S.; ELENO, L.T.F.; MACHADO, A.J.S. Evidence for multiband superconductivity and charge density waves in Ni-doped ZrTe₂. **Journal of alloy and Compounds**, v. 907, p. 164477, 2022.

DA LUZ, M. S.; DE CARVALHO JR, F.J.H.; DOS SANTOS, C.A.M.; SHIGUE, C.Y.; MACHADO A.J.S.; DA SILVA, R.R. Observation of asymmetric transverse voltage in granular high-T_c superconductors. **Physics C**, v. 419, p. 71-78, 2005.

DE LIMA, B.S.; CHAIA, N.; GRANT, T.W.; DE FARIA, L.R.; CANOVA, J.C.; DE OLIVEIRA, F.S. ABUD, F.; MACHADO, A.J.S. Large enhancement of the CDW resistivity anomaly and traces of superconductivity in imperfect samples of NbTe₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 226, p. 95-99, 2019.

DE LIMA, B.S.; DE CASSIA, R.R.; SANTOS, F.B.; CORREA, L.E.; GRANT, T.W.; MANESCO, A.L.R.; MARTINS, G.W.; ELENO, L.T.F.; TORIKACHVILLI, M.S.; MACHADO, A.J.S. Properties and superconductivity in Ti-doped NiTe₂ single crystals. **Solid State Communication**, v. 283, p. 27-31, 2018.

DUTTA, U.; MALAVI, P.S.; SAHOO, S.; JOSEPH, B.; KARMAKAR, S. Pressure-induced superconductivity in semimetallic 1T-TiTe₂ and its persistence upon decompression. **Physical Review B**, v. 87, p. 060503, 2018.

DUTTA, U. Solvable two-dimensional superconductors with -wave pairing. **Physical Review B**, p. 97, v. 060502, 2018

FERREIRA, P.P.; SANTOS, F.B.; MACHADO, A.J.S.; PETRILLI, H.M.; ELENO, L.T.F. Insights into the unconventional superconductivity in HfV₂Ga₄ and ScV₂Ga₄ from first-principles electronic-structure calculations. **Physical Review B**, v. 98, p. 045126, 2018.

FLETCHER, S.; THOMSON, M.; TRAN, T. Numerical analysis of 2D nucleation/growth/collision processes: Part I. Test of the Kolmogoroff—Avrami theorem. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 199, p. 241-247, 1986

FRAGKOS, S.; TSIPAS, P.; XENOGIANNOPOULOU, E.; PANAYIOTATOS, Y.; DIMOULAS, A. Type-III Dirac fermions in $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Te}_2$ topological semimetal candidate. **Journal of Applied Physics**, v. 129, p. 075104, 2021.

GANG, T.; YILMAZ, M.D.; ATAÇ, D.; BOSE, S.K.; STRAMBINI, E.; VELDEERS, A.H.; DE JONG, M.P.; HUSKENS, J.; VAN DER WIEL, W.G. Tunable doping of a metal with molecular spins. **Nature Nanotechnology**, v. 5, p. 232-236, 2012.

GUILLAMÓN, I.; SUDEROW, H.; VIEIRA, S.; CARIO, S.; DIENER, P.; RODIERE, P. Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS_2 . **Physical Letters A**, v. 101, p. 166407, 2008

GUREVICH, A. Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors. **Physical Review B**, v. 67, p. 184515, 2003.

HALL, E.H. On the "Rotational Coefficient" in Nickel and Cobalt. **Proceedings of the Physical Society London**, v. 4, p. 325–342, 1880.

HELL, C. Review of Theoretical and Computational Methods for 2D Materials Exhibiting Charge Density Waves. **Physical Review Letters**, v 119, p. 087003, 2017.

HUGHES, H.P.; SCARFE, J.A. Lineshapes in core-level photoemission from metals: III. Site-dependent screening in the charge density wave materials 1T- and 4H-TaS_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, p. 1457, 1996

KIM, H.; CHO, K.; TANATAR, M.A.; TAUFOUR, V.; KIM, S.K.; BUD'KO, S.L.; CANDIELD, P.C.; KOGAN, V.G.; PROZOROV, R. Self-Consistent Two-Gap Description of MgB_2 Superconductor. **Symmetry**, v.11, p. 1012, 2019.

KIM, M.-S.; SKINTA, J.A.; LEMBERGER, T.; KANG, W.N.; KIM, H.-J.; CHOI, E.-M.; LEE, S.-I. Reflection of a two-gap nature in penetration-depth measurements of MgB_2 film. **Physical Review B**, v. 66, p. 064511, 2002.

KITAKA, S.; AOKI, Y.; KASE, N.; SAKAKIBARA, T.; SAITO, T.; FUKAZAWA, H.; KOHORI, Y.; KIHOU, K.; LEE, C.; IVOU, A.; EISAKI, K.; SATO, N.K.; TSUTSUMI, Y.; MACHIDA, K. Thermodynamic Study of Nodal Structure and Multiband Superconductivity of KFe_2As_2 . **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 83, p. 013704, 2014.

KNEBEL, G.; AOKI, D.; BRAITHWAITE, D.; SALCE, B.; FLOUQUET, J. Coexistence of antiferromagnetism and superconductivity in CeRhIn_5 under high pressure and magnetic field. **Physical Review B**, v. 74, p.020501, 2006.

KOGAN, V.G.; MARTIN, C.; PROZOROV, R. Superfluid density and specific heat within a self-consistent scheme for a two-band superconductor. **Physical Review B**, v. 80, p. 014507, 2009.

KOGAR, A.; DE IA PENA, G.A.; LEE, S.; FANG, Y.; SUN, S.X.-L.; LIOI, D.B.; KARAPETROV, G.; FINKE.LSTEIN, K.D.; RUFF, J.P.C.; ABBMONTE, P.; ROSENKRANZ, S. Observation of a charge density wave incommensuration near

the superconducting dome in Cu_xTiSe_2 . **Physical Review Letters**, v. 118, p. 027002, 2017.

KOUWENHOVEN, L.; GLAZMAN, L. Revival of the Kondo effect. **Physics World**, v. 14, p. 33, 2001.

LENG, H.; PAULSEN, C.; HUANG, Y.K.; DE VIESSER, A. Type-I superconductivity in the Dirac semimetal PdTe_2 . **Physical Review B**, v. 96 p. 220506, 2017.

LIAN, C.S.; SI, C.; DUAN, W.H. Unveiling charge-density wave, superconductivity, and their competitive nature in two-dimensional NbSe_2 . **Nano Letters**, v. 18, p. 2924–9, 2018.

LIAN, C. S.; HEIL, C.; LIU, X.Y.; SI, C.; GIUSTINO, F.; DUAN, W.H. Coexistence of superconductivity with enhanced charge density wave order in the two-dimensional limit of TaSe_2 . **Journal Physical Chemical Letters**, v. 10, p. 4076–81, 2019.

MACHADO, A. J. S. BAPTISTA, N.P.; DE LIMA, B.S.; CHAIA, N.; GRANT, T.W.; CORREA, L.E.; RENOSTO, S.T.; SCARAMUSSA, A.C.; JARDIM, R.F.; TORIKACHVILLI, M.S.; AGUIAR, J.A.; CIGARROA, O.C.; ELENO, L.T.F.; FISK, Z. Evidence for topological behavior in superconducting $\text{Cu}_x\text{ZrTe}_{2-y}$. **Physical Review B**, v. 95, p. 144505, 2017.

MANZELI, S.; OCCHINNIKOV, D.; PASQUIER, D.; YAZYEV, O.V.; KIS, A. 2D transition metal dichalcogenides. **Nature Reviews Materials**, v. 2, p. 17033, 2017.

MASUI, T.; TAJIME, S. Normal state transport properties of MgB_2 . **Physical C**, v. 385, p. 91-97, 2003.

MCTAGGART, F.K.; WADSLEY, A.D. The sulphides, Selenides, and Tellurides of Titanium, Zirconium, Hafnium, and. I. Preparation and characterization. **An international journal for chemical science**, v. 11, p. 445-457, 1958.

METLUSHKO, V.; WELP, U.; THORUM KOSHELEV, A.; ARANSON, I.; GRABTREE, G.W.; CANFIELD, P.C. Anisotropic Upper Critical Field of $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ **Physical Review Letters**, v. 79, p. 1738, 1997.

MONCTON, D.E.; AXE, J.D.; DISALVO F. J. Study of superlattice formation in 2H-NbSe_2 and 2H-TaSe_2 by neutron scattering. **Physical Review Letters**, v. 34, p. 734–737, 1975.

MOUSTAFA, M.; ZANDT, T.; JANOWITZ, C.; MANZKE, R. Growth and band gap determination of the $\text{ZrS}_x\text{Se}_{2-x}$ single crystal series. **Physical Review B**, v.80, p. 35206, 2009.

MOROSAN, E.; ZANDBERGEN, H.W.; DENNIS, B.S.; BOS, J.W.G.; ONOSE, Y.; KLIMCZUK, T.; RAMIREZ, A.P.; ONG, N.P.; CAVA, R.J. Superconductivity in Cu_xTiSe_2 . **Nature Physics**, v. 2, p. 543-550, 2006.

MORRIS, R.C. Connection between Charge-Density Waves and superconductivity in NbSe₂. **Physcal Review Letters**, v. 34, p. 1164, 1975

MUN, E.; NI, N.; JARED, M.; CAVA, R.J.; AYALA, O.; MCDONALD, R.D.; HARRISON, N.; ZAPF, V.S. Anisotropic H_{c2} up to 92 T and the signature of multiband superconductivity in Ca₁₀(Pt₄As₈)((Fe_{1-x}Pt_x)₂As₂)₅. **Physical Review B**, v. 85, p. 100502, 2012.

MUTKA, H. Superconductivity in irradiated charge-density-wave compounds 2H-NbSe₂, 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂. **Physical Review B**, v. 28, p. 2855, 1983.

NAGAMATSU, U. J. NAHAGAWA, N.; MURANAKA, T.; ZENITANI, Y.; AKIMITSU, J. **Superconductivity at 39 K in magnesium diboride**. *Nature*, v. 410, p. 63-64, 2001.

NAIK, I.; RASTOGI, A. K. Charge density wave and superconductivity in 2H-and 4H-NbSe₂: a revisit. **Pramana**, v. 76, p. 957–63, 2011.

OKAZAKI, R.; KONCZYKOWSKI, M.; VAN DER BEEK, C.J.; KATO, T.; HASHIMOTO, K.; SHIMOZAWA, M.; SHISHIDO, H.; YAMASHITA, M.; ISHIKADO, M.; KITO, H.; IYO, A.; EISAKI, H.; SHAMOTO, S.; SHIBAUCHI, T.; MATSUDA, Y. et al. Lower critical fields and the anisotropy in PrFeAsO_{1-y} single crystals. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 470, p. S485- S486, 2010.

PATRIN, G.S.; BELETSKII, V.V.; VEIKANOV, D.A.; VOLKOV, N.V.; YURKIN, G.Y. Effect of cobalt impurity ions on the magnetic and electrical properties of iron monosilicide crystals. **Electronic Properties of Solid**, v.112, p. 303-309, 2011.

RAMANETI, R.; LODDER, J.C.; JANSEN, R. Kondo effect and impurity band conduction in Co:TiO₂ magnetic semiconductor. **Physical Review B**, v. 76, p. 195207, 2007.

REN, C. WANG, Z.S.; LUO, H.Q.; YANG, H.; SHAN, L.; WEN, H.H. Temperature dependence of the lower critical field H_{c1} in SmFeAsO_{0.9}F_{0.1} and Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ iron-arsenide superconductors. **Physical C**, v. 469, p. 599-605, 2009.

REN, C.; WANG, Z.S.; LUO, H.Q.; YANG, H.; SHAN, L.; WEN, H.H. Evidence for Two Energy Gaps in Superconducting Single Crystals and the Breakdown of the Uemura Plot. **Physical Review Letters**, v. 101, 2008.

RENOSTO, S. T.; CONSOLINE, H.; DOS SANTOS, C.A.M.; AGUIAR, J.A.; JUNG, S.-G.; VANACKEN, J.; MOSHCHALKOV, V.V.; FISK, Z.; MACHADO, A.J.S. Evidence of multiband behavior in the superconducting alloy Zr_{0.96}V_{0.04}B₂. **Physical Review B**, v. 87, p. 174502, 2013.

REZAEI, S.E.; ZEBARJADI, M.; ESFARJANI, K. Effect of exchange-correlation functional type and spin-orbit coupling on thermoelectric properties of ZrTe₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 302, p. 122414, 2021.

SHAO, D. F.; XIAO, R.C.; LU, W.J.; LV, H.Y.; LI, J.Y.; ZHU, X.B.; SUN, Y.P. Manipulating charge density waves in 1T-TaS₂ by charge-carrier doping: a first-principles investigation. **Physical Review B**, v. 94, p. 125126, 2016.

SAHOO, S.; DUTTA, U.; HARNAGEA, L.; SOOD, A.K.; KARMAKAR, S. Pressure-induced suppression of charge density wave and emergence of superconductivity in 1T-VSe₂. **Physical Review B**, v. 101, p. 014514, 2020.

SAQIB, H.; RAHMAN, S.; ZHAO, Y.; CAZORLA, C.; ERRANDONEA, D.; SUSILO, R.; ZHUANG, Y.; HUANG, Y.; CHEN, B.; DAI, N. Evolution of Structural and Electronic Properties of TiSe₂ under High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, p. 9859-9867, 2021.

SENTHIL, T.; FISHER, M. Quasiparticle localization in superconductors with spin-orbit scattering. **Physical Review B**, v. 61, p. 9690, 2000.

SEYFARTH, G.; BRISON, J.P.; MEASSON, M.-A.; FLOUQUET, J.; IZAWA, K.; MATSUDA, Y.; SUGAWARA, H.; SATO, H. Multiband Superconductivity in the Heavy Fermion Compound PrOs₄Sb₁₂. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 107004, 2005.

SHULGA, S. DRECHSLER, S.L.; FUCHS, G.; MULLER, K.H.; WINZER, K.; HEINECKE, M.; KRUG, K. Upper Critical Field Peculiarities of Superconducting YNi₂B₂C and LuNi₂B₂C. **Physical Review Letters**, v. 80, p. 1730-1733, 1998.

SINHA, I., MANDAL, R.K. Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 919925, 2011.

SIPOS, B.; KUSMARTSEVA, A.F.; AKRAP, A.; BERGER, H.; FOORÓ, L.; TITIS, E. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂. **Nature**, v. 7, p. 960-965, 2008.

SMAALEN, S. The peierls transition in low-dimensional electronic crystals. **Acta Crystallographica Section A**, v. 61, p. 51-61, 2005.

TIAN, Y.; GHASSEMI, N.; ROSS, J.H. Topological nodal line in ZrTe₂ demonstrated by nuclear magnetic resonance. **Physical Review B**, v. 102, p. 165149, 2020.

UGEDA, M.M.; BRADLEY, A.J.; ZHANG, Y.; ONISHI, S.; CHEN, Y.; RUAN, W.; OJEDA-ARISTIZABAL, C.; RYU, H.; EDMONDS, M.T.; TSAI, H.-Z.; RISS, H.; MO, S.-K.; LEE, D.; ZETTI, A.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X.; CROMMIE, M.F. Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂. **Nature Physics**, v. 12, p. 92-97, 2016.

VALLA, T.; FEDOROV, A.V.; JOHNSON, P.D.; GLANS, P.-A.; MCGUINNESS, C.; SMITH, K.E.; ANDREI, E.Y.; BERGER, H. Quasiparticle spectra, charge-density waves, superconductivity, and electron-phonon coupling in 2H-NbSe₂. **Physical Review Letters**, v. 92, p. 086401, 2004.

WANG, Y.; XIE, C.; LI, J.; DU, Z.; CAO, L.; HAN, Y.; ZU, L. ZHANG, H.; ZHU, H.; ZHANG, X.; XIONG, Y.; ZHAO, W. Weak Kondo effect in the monocrystalline transition metal dichalcogenide. **Physical Review B**, v. 103, p. 174418, 2021

WERTHAMER, N. R.; HELFAND, E.; HOHENBERG, P. C. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. **Physics Review**, v. 147, n. 1, p. 295-302, 1966.

WILSON, J.A. Concerning the semi metallic characters of TiS_2 and TiSe_2 . **Solid State Communications**, v. 22, p. 551-552, 1977.

XI, X.X. Two-band superconductor magnesium diboride. **Reports on Progress in Physics**, v. 71, p. 116501, 2008.

Xu, C.Q.; LI, B.; FENG, J.J.; JIAO, W.H.; LI, Y.K.; LIU, S.W.; ZHOU, T.X.; ZANKAR, R.; ZHIGADLO, D.; WANG, H.B.; HAN, Z.D.; YE, W.; ZHOU, W.; SHIROKA, T.; BISWAS, P.K.; XU, X.; SHI, Z.X. Two-gap superconductivity and topological surface states in TaOsSi . **Physical Review B**, v. 100, p. 134503, 2019.

ZEHEMAYER, M. A review of two-band superconductivity: materials and effects on the thermodynamic and reversible mixed-state properties. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, p. 043001, 2013.

ZHANG, B.; MUHAMMAD, Z.; WANG, P.; CUI, S.; LI, Y.; WANG, S.; WU, Y.; LIU, Z.; ZHU, H.; LIU, Y.; ZHANG, G.; LIU, D.; SONG, L.; SUN, Z. Electronic Structures of Cr-Intercalated ZrTe_2 Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, p. 16561-16567, 2020.

ZHAO, S.Z.; SONG, H.; HU, L.L.; XIE, T.; LIU, C.; LUO, H.Q.; JIANG, C.; ZHANG, X.; NIE, X.C.; MENG, J.; DUAN, Y.; LIU, S.; LIU, H.Y. Observation of soft Leggett mode in superconducting $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. **Physical Review B**, v. 102, p. 144519, 2020.

ZHAO, Y.; LIAN, C.; ZENG, S.; DAI, Z.; MENG, S.; NI, J. MgB_4 trilayer film: A four-gap superconductor. **Physical Review**, v. 101, p. 104507, 2020.